



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

**ANÁLISIS DE ESQUEMAS DE PROCESO COMBINADOS PARA EL**  
**MEJORAMIENTO DE CRUDO PESADO**

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

**PRESENTA**  
**JULIÁN ANDRÉS GARCÍA CÁRDENAS**

**TUTOR**  
**DR., JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**  
**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**CIUDAD DE MÉXICO, MAYO DE 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: **Ing. Montiel Maldonado Celestino**

Secretario: **Dr. Cuevas García Rogelio**

Vocal: **Dr. Muñoz Arroyo José Antonio**

1<sup>er</sup> Suplente: **Dr. Aguilar Escalante Rodolfo A.**

2<sup>do</sup> Suplente: **Dr. Ancheyta Juárez Jorge**

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Ciudad Universitaria UNAM, Av. Universidad 3000, Coyoacán, D.F.

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Gustavo A. Madero, D.F.

### **TUTOR DE TESIS**

**DR., JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**

---

**FIRMA**



*Esta tesis está dedicada a mis padres, Blanca Cecilia y Jorge Luis, a mis hermanos, Sandra, Claudia, Alex y Paula, y a mi novia Eliana*



# Agradecimientos

Quiero darle el agradecimiento a mi familia. A mis padres, Blanca Cecilia y Jorge Luis, quienes con su esfuerzo y su amor, siempre incentivaron en mi el hábito de aprender, y que posteriormente se convirtió en mi propósito de vida. A mis hermanos, Sandra, Claudia, Alex y Paula, que siempre me han apoyado en la cercanía o lejanía. Gracias por todo su amor y apoyo.

A mi novia Eliana, que llegó a mi vida en tiempos agitados en los cuales pensaba desistir de la vida académica, ayudaste a revivir esa pasión por la ciencia. Con tu apoyo incondicional, como colegas, enamorados, iniciamos una nueva etapa en nuestras vidas, un viaje aún no finalizado, del cual este documento es sólo una pequeña muestra. Gracias por todo, los diálogos, comprensión, regaños, música, cerveza, Te amo.

A Felipe y Mauricio “El buho”, en estos días, y después de todo lo vivido, podemos decir que con constancia y trabajo honesto, también se pueden cumplir los sueños, gracias por las noches de bohemia y de discusión sobre la academia y la ciencia, nuestra pasión.

A Rafael, Paula, Germán y Amparo, quienes con su amistad y compañía hicieron mi estadía en México mucho más placentera.

Al Dr. Jorge Ancheyta por aceptar ser mi tutor y al Dr. Rodolfo Aguilar por estar presente en todas las reuniones. Todas sus opiniones fueron valiosas.

A la UNAM, al Programa de Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería, a la facultad de Química, hacer parte de esta institución siempre será un orgullo, gracias por permitir haber tenido esta experiencia.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología - Conacyt, por su apoyo financiero.



## Resumen

De acuerdo a la tendencia mundial de intensificar la producción de crudo pesado, la cual genera mayores cantidades de residuo en las refinerías, en este trabajo se presentan análisis básicos desde el punto de vista técnico de los esquemas de procesos combinados basados en rechazo de carbono: desasfaltado-gasificación, desasfaltado-coquización retardada y desasfaltado-reducción de viscosidad, con el fin de determinar cuál podría generar el mayor rendimiento.

Para esto, se presentan métodos que se pueden aplicar de manera general para el análisis de los procesos, es decir, dichos modelos dependen de parámetros comúnmente disponibles en las unidades de proceso de mejoramiento y que arrojan predicciones dentro de los rangos reportados en la literatura.

---

## Abstract

According to the global tendency to intensify the production of heavy crude, which generates greater amounts of waste in refineries, this work presents basic analysis from the technical point of view of the combined process schemes based on carbon rejection: deasphalting-gasification, deasphalting-delayed coking and deasphalting-viscosity reduction, in order to determine which could generate the greatest performance.

For this, we present methods that can be applied in a general way for the analysis of the processes, that is, these models depend on commonly available parameters in the units of breeding process and that throw predictions within the ranges reported in the literature.



# Contenido

Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVI
Introducción	1
<b>1. Caracterización del residuo del crudo para la simulación de procesos</b>	<b>5</b>
1.1. Residuo de crudo	5
1.2. Propiedades del crudo	6
1.2.1. Análisis SARA	6
1.2.2. Fracciones del petróleo	8
1.2.3. Análisis proximal, último, de metales y residuo de carbón	9
1.3. Caracterización y predicción de propiedades del crudo	11
1.3.1. Distribución molar	11
1.3.2. Modelo termodinámico	15
1.3.3. Fracciones del petróleo	18
1.3.4. Contenido de carbón e hidrógeno	20
1.4. Conclusiones	23
<b>2. Desasfaltado con disolvente</b>	<b>25</b>
2.1. Descripción del proceso	25
2.1.1. Separación de fases residuo–disolvente	27
2.2. Modelo de desasfaltado	30
2.2.1. Modelo del equilibrio de fases residuo–disolvente	30
2.2.2. Proceso de desasfaltado en 1 etapa	31
2.2.3. Modelo del proceso de desasfaltado en $N$ etapas	36
2.3. Conclusiones	43
<b>3. Gasificación</b>	<b>45</b>
3.1. Descripción del proceso	45
3.2. Modelo del gasificador	46
3.2.1. Método de solución	51
3.3. Resultados del proceso de gasificación de residuo	52

3.4. Conclusiones . . . . .	60
<b>4. Procesos de desintegración térmica</b>	<b>61</b>
4.1. Descripción del proceso . . . . .	61
4.1.1. Mecanismo de la desintegración térmica . . . . .	63
4.2. Resultados del modelamiento de los procesos de desintegración térmica . . .	70
4.3. Conclusiones . . . . .	75
<b>5. Esquemas de proceso combinados</b>	<b>76</b>
5.1. Procesos combinados . . . . .	76
5.1.1. Desasfaltado-gasificación . . . . .	79
5.1.2. Desasfaltado-reducción de viscosidad . . . . .	80
5.1.3. Desasfaltado-coquización retardada . . . . .	83
5.2. Conclusiones . . . . .	86
<b>Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>87</b>
<b>A. Funciones de distribución</b>	<b>89</b>
A.1. Función de distribución gamma . . . . .	89
A.2. Función de distribución beta . . . . .	89
A.3. Momentos de la distribución . . . . .	90
A.4. Escalamiento de funciones de distribución . . . . .	90
A.5. Método de cuadratura . . . . .	92
<b>B. Teoría de la cadena rígida perturbada y termodinámica continua</b>	<b>97</b>
B.1. Energía de Helmholtz . . . . .	97
B.2. Reglas de mezclado . . . . .	100
B.3. Mezclas semi-discretas . . . . .	102
B.4. Coeficiente de fugacidad . . . . .	104
B.5. Factor de compresibilidad . . . . .	107
B.6. Parámetros de la ecuación de estado para varios hidrocarburos . . . . .	108
<b>C. Cálculo de la curva de destilación</b>	<b>111</b>
C.1. Con una función de distribución . . . . .	111
C.2. Con más de una función de distribución . . . . .	111
<b>D. Cálculo de la separación de fases crudo-solvente</b>	<b>113</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>120</b>

# Lista de figuras

0.1. Diagrama de flujo simplificado para el mejoramiento de crudo pesado . . . . .	2
1.1. Representación esquemática de moléculas de asfaltenos y resinas . . . . .	7
1.2. Ejemplo de una curva TBP . . . . .	9
1.3. Variación de C/H, H/C y % CCR . . . . .	10
1.4. Distribución molar para 2 mezclas continuas . . . . .	12
1.5. Métodos de cuadratura para la mezcla de la Figura 1.4(b) . . . . .	13
1.6. Distribución para la Figura 1.5(b) a diferentes puntos de cuadratura . . . . .	14
1.7. Distribuciones de peso molecular para la mezcla de la Tabla 1.4 . . . . .	15
1.8. $T_b$ y $\rho$ a 15,5 °C para saturados y aromáticos . . . . .	17
1.9. Curva de destilación y fracciones calculadas. . . . .	18
1.10. Curva de destilación con más de una función de distribución. . . . .	19
1.11. Relación C/H para clases de hidrocarburos . . . . .	21
2.1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de desasfaltado . . . . .	26
2.2. Representación esquemática de la mezcla en el crudo . . . . .	27
2.3. Envoltente de fases para el propano con PRSV . . . . .	29
2.4. Envoltente de fases para el propano con la PHTC modificada . . . . .	30
2.5. Curva de destilación y composición para un crudo dado por la Tabla 2.1. . . . .	32
2.6. Proceso de desasfaltado en 1 etapa con <i>n</i> -butano como disolvente . . . . .	33
2.7. Variación con la temperatura del rendimiento a DAO a diferentes relaciones de solvente . . . . .	34
2.8. variación de la calidad del aceite desasfaltado (DAO) . . . . .	35
2.9. Composición de las fracciones continuas de los productos para los resultados de la tabla 2.2 . . . . .	37
2.10. Composición de las fracciones continuas de los productos para los resultados de la tabla 2.3 . . . . .	38
2.11. Variación de la calidad y %DAO con el número de etapas en el proceso de desasfaltado . . . . .	40
2.12. Ejemplo del proceso de desasfaltado con solvente . . . . .	42
3.1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de gasificación . . . . .	46
3.2. $K$ calculadas para las principales reacciones en el proceso de gasificación . . . . .	48

3.3.	Diagrama de flujo esquemático de gasificación de residuo . . . . .	49
3.4.	Efecto de $T$ y $P$ sobre la conversión de carbono ( $x_C$ ) a $\frac{H_2O}{residuo}=0,3$ y $\frac{O_2}{residuo}=0,815$	53
3.5.	Efecto de $T$ y $P$ sobre la composición del gas. $\frac{H_2O}{residuo}=0,3$ y $\frac{O_2}{residuo}=0,815$ . .	54
3.6.	Efecto de $T$ y $P$ sobre el rendimiento de C a CO ( $Y_C$ ) a $\frac{H_2O}{residuo}=0,3$ y $\frac{O_2}{residuo}=0,815$	55
3.7.	Efecto de $\frac{H_2O}{residuo}$ y $\frac{O_2}{residuo}$ sobre $x_C$ y la producción de gas. $T=1600$ K, $P=70$ bar	56
3.8.	Efecto de $P$ a diferentes $\frac{O_2}{residuo}$ y $\frac{H_2O}{residuo}$ sobre $x_C$ , $T$ y la producción de CO .	57
3.9.	Efecto de $\frac{O_2}{residuo}$ sobre $x_C$ , $T$ , $Y_C$ y la composición de gas a $P=50$ bar y $\frac{H_2O}{residuo}=0,3$ .	58
3.10.	Efecto de $\frac{O_2}{residuo}$ sobre $x_C$ , $T$ , $Y_C$ y la composición de gas a $P=50$ bar y $\frac{O_2}{residuo}=0,85$ . . . . .	59
4.1.	Diagrama de flujo simplificado del proceso de reducción de viscosidad . . . . .	62
4.2.	Diagrama de flujo simplificado del proceso de coquización retardada. . . . .	63
4.3.	Trayectorias de reacción para las fracciones SARA en la desintegración térmica. . .	64
4.4.	Trayectorias de reacción para los agregados de asfaltenos en la desintegración térmica.	66
4.5.	Procesos de desintegración térmica a diferentes concentraciones del residuo a $400$ °C. . . . .	71
4.6.	Tiempo de inducción de coque a diferentes temperaturas y perfiles de concentración en el proceso de desintegración térmica a $420$ °C. . . . .	72
4.7.	Concentración de volátiles en los productos en el proceso de desintegración térmica a diferentes temperaturas. . . . .	73
4.8.	Perfiles de composición de coque en el proceso de desintegración térmica a diferentes temperaturas y productos en el proceso de coquización retardada.	73
4.9.	Procesos de desintegración térmica para un residuo con las propiedades y caracterización dadas por la Tabla <b>2.1</b> . . . . .	74
5.1.	Representación esquemática de los procesos combinados . . . . .	77
5.2.	Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-gasificación.	79
5.3.	Resultados del proceso de gasificación para los esquemas combinados desasfaltado-gasificación . . . . .	80
5.4.	Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-gasificación.	80
5.5.	Rendimiento de los productos para los esquemas combinados desasfaltado-Reducción de viscosidad y tiempo de inducción de coque . . . . .	81
5.6.	Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-coquización retardada. . . . .	83
5.7.	Rendimiento de los productos para el esquema combinado desasfaltado-coquización retardada (DOA) . . . . .	84
5.8.	Rendimiento de los productos para el esquema combinado desasfaltado-coquización retardada (DAO) . . . . .	85
B.1.	Hidrocarburos poliaromáticos . . . . .	110
B.2.	Densidad de hidrocarburos a $25$ °C . . . . .	110
B.3.	Densidad de hidrocarburos a $20$ °C . . . . .	110

---

<b>D.1.</b> Proceso de desasfaltado con disolvente en 1 etapa . . . . .	113
<b>D.2.</b> Proceso de desasfaltado con disolvente en $N$ etapas . . . . .	113
<b>D.3.</b> Algoritmo para el cálculo de la separación de fases líquido-líquido crudo- disolvente. . . . .	115
<b>D.4.</b> Algoritmo para el cálculo del proceso de desasfaltado en una etapa . . . . .	116
<b>D.5.</b> Esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash para el procesos de desas- faltado: <i>I</i> Residuo; <i>II</i> Solvente; <i>III</i> DAO; <i>IV</i> DOA . . . . .	117
<b>D.6.</b> Algoritmo de cálculo para el proceso de desasfaltado en $N$ etapas según el esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash . . . . .	118
<b>D.7.</b> Algoritmo de cálculo para el proceso de desasfaltado en 2 etapas según el esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash . . . . .	119

# Lista de tablas

1.1.	Variación del análisis SARA en el crudo . . . . .	6
1.2.	Intervalos típicos de destilación de fracciones en petróleo . . . . .	8
1.3.	Valores típicos de análisis elemental en el crudo . . . . .	9
1.4.	Fracciones de crudo y parámetros para la función de distribución . . . . .	14
1.5.	Datos para Figura 1.10 . . . . .	20
1.6.	Fracciones calculadas de la Figura 1.10 . . . . .	20
1.7.	Cálculo de la relación C/H . . . . .	22
2.1.	Propiedades del residuo de análisis <sup>†</sup> . . . . .	32
2.2.	Producto DAO en desasfaltado con <i>n</i> -butano a R=12 . . . . .	37
2.3.	Producto DAO en desasfaltado con propano a R=12 . . . . .	38
2.4.	Especificaciones de las torres en etapas para %DAO ≈ 27 . . . . .	39
2.5.	Especificaciones de las torres en etapas para simulación . . . . .	40
2.6.	Comparación de la operación de desasfaltado con 5 etapas y 1 etapa de separación a diferentes temperaturas . . . . .	41
3.1.	Principales reacciones en el proceso de gasificación . . . . .	47
3.2.	Propiedades de un residuo para el proceso de gasificación . . . . .	52
4.1.	Modelo de reacciones en serie para el proceso de desintegración térmica . . . . .	67
4.2.	Parámetros cinéticos para el modelo de reducción de viscosidad. . . . .	70
5.1.	Especificaciones en el desasfaltado para los procesos combinados . . . . .	78
5.2.	Propiedades del producto DAO en los procesos de desasfaltado de la Tabla 5.1	78
5.3.	Propiedades del producto DOA en los procesos de desasfaltado de la Tabla 5.1	78
B.1.	Parámetros $a_m$ , $b_m$ , $c_m$ y $d_m$ . . . . .	99
B.2.	Parámetros moleculares de fluido puro . . . . .	108
B.3.	Constantes para la ecuación B.83 . . . . .	109
B.4.	Constantes para la ecuación B.84 . . . . .	109
B.5.	Constantes para la ecuación B.85 . . . . .	109

# Introducción

Alrededor del mundo hay fuentes muy grandes de crudo pesado y crudo extra pesado, cuya extensión y localización son bien conocidas. La Agencia Internacional de Energía (AIE)<sup>1</sup> estima que hay reservas por 6 billones de barriles [1]. Esto, y el descenso en las reservas mundiales de crudo convencional hacen necesario su extracción.

El crudo pesado se caracteriza por tener densidad alta (gravedad API<sup>2</sup> baja) y viscosidad alta (resistencia al flujo) comparado con el crudo convencional. El Consejo Mundial del Petróleo<sup>3</sup> implementó la definición de crudos pesados como aquellos que tienen una viscosidad libre de gas entre 100 cP y 100000 cP a la temperatura del reservorio original y entre 10 y 20 grados API [2].

Los principales problemas que presenta el crudo pesado debido a sus propiedades son la movilidad baja a través del reservorio, el transporte costoso y difícil desde la plataforma al suelo y a las refinerías, y la consecuente capacidad baja de procesamiento [3]. Lo anterior hace que el crudo pesado posea un valor económico bajo. Es por esto que es obligatorio realizar procedimientos de mejoramiento al crudo pesado para buscar mayores beneficios durante la producción y refinamiento.

El procesamiento de crudo pesado en las refinerías presenta un contenido alto de residuo en las unidades de destilación atmosférica y de vacío, cerca del 40 % del total del crudo procesado [4]. A esta corriente de proceso es que apuntan todos los procesos de mejoramiento (Figura 0.1). En la actualidad existen algunos procesos para el mejoramiento de crudo pesado. Los principales procesos están basados en tecnologías de rechazo del carbono y de adición de hidrógeno [5]. El objetivo de estos procesos es incrementar la relación hidrógeno-carbono y reducir el alto contenido de residuo que tiene el crudo pesado.

El rechazo del carbono es uno de los primeros tipos de procesos de conversión aplicados a la industria del petróleo, y ha sido usado desde 1913. Por ejemplo, en los procesos de coquización los hidrocarburos pesados se calientan a presión alta en tanques grandes hasta que alcanzan su ruptura térmica para formar productos de tamaño molecular menor con un punto de ebullición más bajo. Al mismo tiempo, algunas de estas moléculas reaccionan entre sí para formar otras incluso más grandes que las originales, dando origen al coque. Es decir, el proceso de coquizado transfiere hidrógeno de moléculas más pesadas a moléculas más

---

<sup>1</sup>*International Energy Agency (IEA)*

<sup>2</sup>De las siglas en inglés *American Petroleum Institute*

<sup>3</sup>*World Petroleum Council (WPC)*

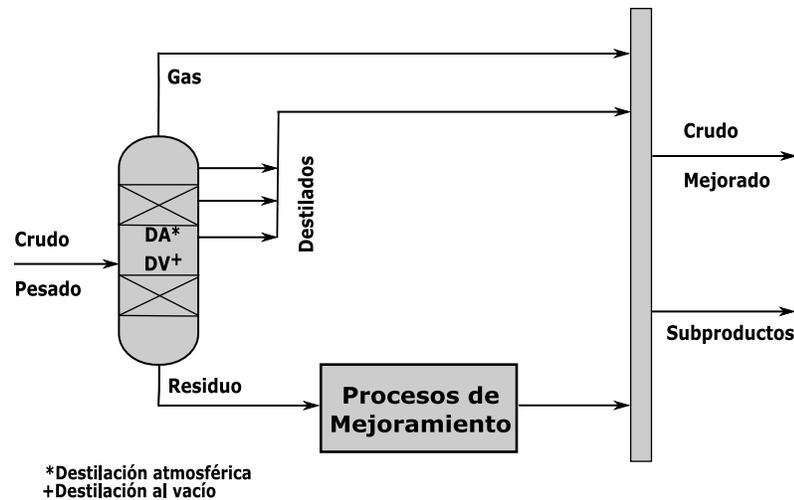


Figura 0.1 Diagrama de flujo simplificado para el mejoramiento de crudo pesado

ligeras, resultando en la producción de carbono [6]. Las tecnologías de rechazo de carbono en general presentan costos de inversión bajos siendo la de coquización la más económica [7].

Las tecnologías de adición de hidrógeno mejoran el crudo pesado adicionando hidrógeno e incrementando la relación hidrógeno-carbono de los productos, reduciendo su densidad y aumentando su valor y utilidad. Estas tecnologías dan rendimientos altos y un mayor valor comercial que las tecnologías de rechazo del carbono, pero requieren una inversión más grande y una gran cantidad de gas natural para producir el hidrógeno requerido, además de trabajar a condiciones severas para que se den las reacciones involucradas [8].

Los procesos de mejoramiento de crudo pesado actualmente utilizados son los de reducción de viscosidad (VB<sup>4</sup>), desasfaltado con disolvente (SDA<sup>5</sup>), coquización retardada (DC<sup>6</sup>), gasificación (GF<sup>7</sup>), desintegración catalítica fluida de residuos (RFCC<sup>8</sup>), hidroprocesamiento en lecho fijo (FBR<sup>9</sup>), hidrodésintegración en lecho fluidizado (EBR<sup>10</sup>), reactor en fase dispersa (SPR<sup>11</sup>) [5, 9].

Una opción atractiva para alcanzar el máximo beneficio es combinar varias tecnologías. Es decir, usar más de un proceso de mejoramiento de crudo pesado, en donde los beneficios de cada proceso se unen y mediante un esquema de proceso integrado se alcanzan mayores beneficios que con el uso de un solo proceso.

Las combinaciones más promisorias incluyen los procesos siguientes: desasfaltado con disolvente, reducción de viscosidad, coquización retardada, gasificación, hidrodésintegración e

<sup>4</sup> *Visbreaking*

<sup>5</sup> *Solvent deasphalting*

<sup>6</sup> *Delayed coking*

<sup>7</sup> *Gasification*

<sup>8</sup> *Resid fluid catalytic cracking*

<sup>9</sup> *Fixed bed hydroprocessing/Hydrocracking*

<sup>10</sup> *Ebullated-bed hydrocracking*

<sup>11</sup> *Slurry phase reactor*

hidrotratamiento. Algunas combinaciones ya han sido reportadas y probadas comercialmente, mientras que otras sólo han sido propuestas y están bajo evaluación [10].

La tendencia mundial es ir hacia la producción de crudo pesado debido a sus grandes reservas y a la disminución de las reservas del crudo ligero. Esto contrasta con los reportes en la literatura, ya que no han sido presentados análisis técnicos y económicos amplios de los esquemas de procesos combinados, y sólo hay para algunos casos particulares. Es necesario entonces realizar análisis más detallados para tomar la decisión de cuál puede ser la mejor tecnología para un determinado crudo pesado, esto dependerá de las propiedades del crudo, del objetivo en relación a la calidad del crudo mejorado, de los precios del petróleo y de la demanda de producto [11].

De acuerdo a lo anterior, el **objetivo principal** de este trabajo es la de presentar el análisis de diferentes esquemas de procesos combinados basados en rechazo de carbono, con el fin de determinar cuál genera el mayor beneficio; las combinaciones evaluadas son desasfaltado-gasificación, desasfaltado-coquización retardada y desasfaltado-reducción de viscosidad.

Sin embargo, para alcanzar dicho objetivo no se intenta cuantificar la exactitud de los modelos usados comparando casos específicos, es decir, tomando alguna serie de datos experimentales de proceso, sino que se presentan métodos que se pueden aplicar de manera más o menos general para el análisis de los procesos de mejoramiento y que arrojan predicciones dentro de los rangos reportados en la literatura. Lo anterior se justifica debido al hecho de que en la práctica las propiedades del crudo alimentado a las refinerías siempre presentan variaciones, inclusive cuando se extrae de un mismo pozo, y así, los residuos obtenidos siempre tendrán características diferentes. Por lo tanto, en este trabajo se tiene en cuenta que los modelos usados representen con un buen grado de aproximación las propiedades de la mezcla compleja del residuo de crudo y las características de operación de cada proceso, es decir, que los modelos dependan de parámetros comúnmente disponibles en las unidades de proceso, para que en una posterior aplicación, con el uso de datos experimentales específicos del tipo de crudo y proceso se pueda realizar una sintonización del modelo.

## Estructura de la tesis

El trabajo está dividido en 6 capítulos donde se presenta por separado el estudio de cada uno de los procesos, los esquemas de proceso combinados y la comparación entre ellos.

En el capítulo 1 se describen los métodos de caracterización del residuo necesarios para la simulación de cada uno de los procesos. Además, para el cálculo de las propiedades del residuo de crudo se muestra un modelo basado en la termodinámica molecular conjuntamente con termodinámica continua para tratar la mezcla compleja de residuo.

En el capítulo 2 se reporta el proceso de desasfaltado y se mencionan las diferentes aproximaciones encontradas en la literatura que pueden ser útiles para su modelamiento. Se presenta un modelo de equilibrio líquido-líquido para simular el proceso utilizando el modelo termodinámico presentado en el capítulo 1. Por último se muestran ejemplos de cómo con esta aproximación es posible calcular el comportamiento de fases completo de la mezcla y

cuantificar su separación.

En el capítulo 3 se detalla el proceso de gasificación y una aproximación basada en el equilibrio químico para modelar las reacciones complejas que ocurren, y el posterior análisis del proceso.

En el capítulo 4 se presentan los procesos de desintegración térmica: coquización retardada y reducción de viscosidad. Se realiza una descripción breve de los procesos y los modelos para su simulación. El modelo para coquización retardada está basado en correlaciones para cuantificar el rendimiento de productos y el de reducción de viscosidad es un modelo cinético basado en las transformaciones que sufre el residuo en cada uno de los productos.

En el capítulo 5 se presentan los diferentes esquemas de procesos combinados y se muestran cuales pueden ser mejores desde el punto de vista técnico.

Por último, se enlistan las conclusiones y recomendaciones derivadas de la investigación.

# Capítulo 1

## Caracterización del residuo del crudo para la simulación de procesos

En este capítulo se presentan los métodos de caracterización del residuo necesarios para la simulación de los procesos de mejoramiento: desasfaltado con disolvente, gasificación, reducción de viscosidad y coquización retardada. También se presenta una ecuación de estado basada en la termodinámica molecular conjuntamente con termodinámica continua para el cálculo de las propiedades del residuo.

### 1.1. Residuo de crudo

El término residuo se refiere a los fondos de la torre de destilación atmosférica (residuo de crudo atmosférico<sup>1</sup>) o los fondos de la torre de destilación al vacío (residuo de crudo de vacío<sup>2</sup>) y que posee temperaturas de ebullición superiores a 343 °C (residuo atmosférico) y 538 °C<sup>3</sup> (residuo de vacío) [13], es decir, es el crudo que queda una vez que se remueven los compuestos volátiles. Esta es la fracción pesada del crudo y es la que contiene concentraciones altas de azufre, nitrógeno y metales [8, 11].

El petróleo contiene en el orden de un millón de diferentes moléculas sin una unidad molecular repetitiva, y ya que el número posible de isómeros se aumenta con el incremento del peso molecular, muchas de estas sustancias existen en el residuo, son las llamadas macromoléculas del petróleo [14]. Así, el residuo es una mezcla compleja de miles de componentes de peso molecular alto y el tratar de identificar cada sustancia tiene poco sentido y es una tarea imposible. Debido a esto, es muy difícil expresar la composición de la mezcla y el cálculo de sus propiedades para la simulación de procesos. Por lo tanto, para representar las propiedades del residuo es conveniente agruparlo en clases o conjuntos de macromoléculas

---

<sup>1</sup> *Atmospheric reduced crude* (ARC)

<sup>2</sup> *Vacuum reduced crude* (VRC)

<sup>3</sup> Tradicionalmente se tomaba de 566 °C para el residuo de vacío [11, 12], sin embargo, debido a las condiciones de operación especiales que se deben tener en el laboratorio para obtener destilados a esta temperatura se modificó esta definición.

químicamente similares, conocer su análisis elemental y de metales, etc., y con esto aproximar su desempeño en los procesos de refinación.

En la literatura se puede encontrar información de diferentes métodos para caracterizar el residuo, así como también datos de diferentes tipos de crudo y residuo [4, 8, 9, 11, 14–22]. En las siguientes secciones se presentarán las de mayor utilidad para la realización de esta investigación.

## 1.2. Propiedades del crudo

### 1.2.1. Análisis SARA

El análisis SARA agrupa sustancias de propiedades químicamente similares y proporciona el porcentaje de cada uno de estos. El análisis SARA da la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes en el residuo. En la Tabla 1.1 se puede ver el intervalo de variación de estas fracciones en el crudo y en el residuo [18].

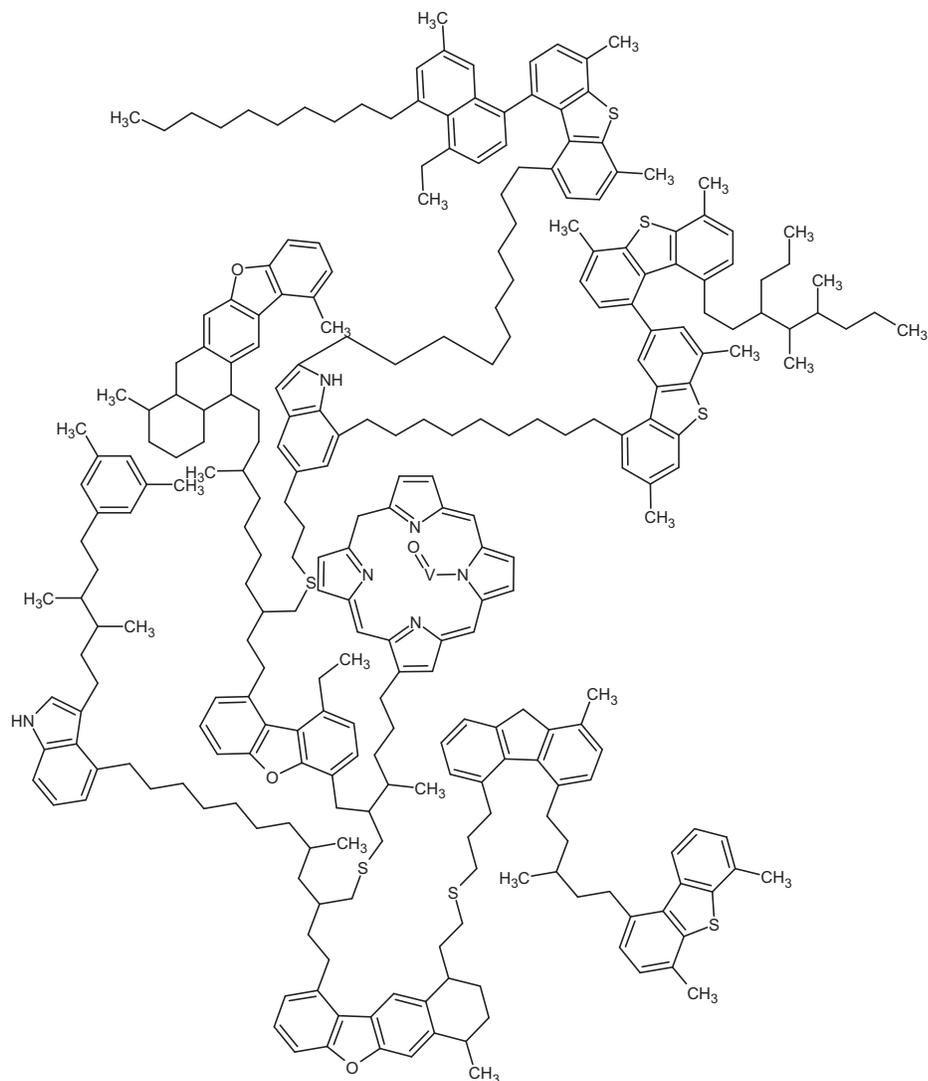
Tabla 1.1 Variación del análisis SARA en el crudo

	Asfaltenos %Peso	Resinas %Peso	Aceites <sup>±</sup> %Peso
Extra ligero	0 - <2	0,05 - 3	-
Ligero	<0,1 - 12	3 - 22	67 - 97
Pesado	11 - 25	14 - 39	24 - 64
Extra pesado	15 - 40	-	-
Residuo	15 - 30	25 - 40	<49

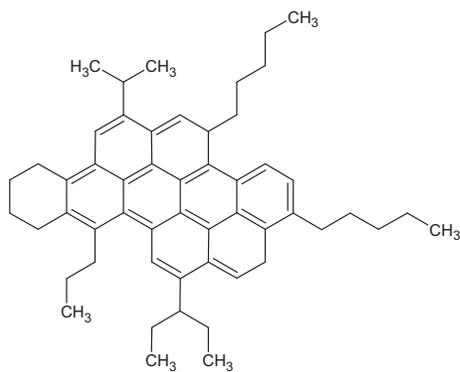
<sup>±</sup>Saturados y Aromáticos

Los saturados y aromáticos se componen de hidrocarburos no polares tales como parafinas de cadenas lineales o ramificadas, naftenos y aromáticos, de peso molecular medio, mientras que las resinas y asfaltenos están compuestos de sustancias polares, poliaromáticos o anillos aromáticos fusionados de alto peso molecular. Las resinas son menos polares y de menor peso molecular que los asfaltenos. En las resinas y asfaltenos se encuentran los heteroátomos y los metales del crudo [18, 23]. En la Figura 1.1 se puede ver la representación esquemática de moléculas de asfaltenos y resinas [18].

La definición más común para los asfaltenos y resinas está dada en términos de sus propiedades de solubilidad: insolubles en n-alcanos desde propano, n-butano, n-pentano y de peso molecular mayor, pero solubles en aromáticos (benceno o tolueno). Así, al utilizar propano se precipitan tanto los asfaltenos y resinas, pero si se utiliza un disolvente como n-heptano se precipitan los asfaltenos y menor cantidad de resinas [18, 23].



(a) Asfalteno



(b) Resina

Figura 1.1 Representación esquemática de moléculas de asfaltenos y resinas

Según el análisis SARA se pueden inferir algunas propiedades importantes del residuo. Por ejemplo, a medida que aumenta el contenido de resinas y asfaltenos, el residuo posee densidad, aromaticidad y polaridad altas, mientras que si el contenido de saturados y aromáticos es mayor, estas propiedades tienen valores más bajos [13]. Existen diferentes técnicas experimentales para determinar el análisis SARA [16, 17]. Cuando no está disponible este análisis experimental, es posible aproximarlos mediante los métodos presentados en este capítulo.

### 1.2.2. Fracciones del petróleo

La forma más común de caracterizar el crudo es en sus diferentes fracciones, que equivalen a los intervalos de temperaturas de ebullición reales de sus componentes. Esta caracterización es muy importante y es necesaria para establecer en los procesos de refinería la cantidad y calidad de los productos recuperables de un crudo y así determinar si estos satisfacen económicamente los requerimientos del mercado. El número de cortes o fracciones pueden variar de acuerdo a las necesidades, desde 4 hasta 24 o más [11–13, 16, 17]. En la Tabla 1.2 se reportan 9 fracciones que proporcionan la base para una evaluación moderadamente profunda [13].

Tabla 1.2 Intervalos típicos de destilación de fracciones en petróleo

Intervalos de destilación TBP <sup>‡</sup> (°C)	Destilados	
IBP*-71	Nafta ligera	Gasolina
71-177	Nafta media	
177-204	Nafta pesada	
204-274	Turbosina	Destilados intermedios
274-316	Querosina	
316-343	Gasóleo ligero primario	
343-454	Gasóleo ligero de vacío	Gasóleos de carga a FCC <sup>±</sup>
454-538	Gasóleo pesado de vacío	
>538	Residuo de vacío	

<sup>‡</sup> True boiling point. \* Initial boiling Point. <sup>±</sup> Fluid catalytic cracking.

Para establecer estos cortes se debe realizar un análisis TBP para hallar una curva de destilación. Dicho procedimiento experimental se puede encontrar en [16, 17]. Este análisis consiste en separar una muestra de crudo en sus fracciones o cortes con un alto grado de separación a presión atmosférica, los intervalos de temperaturas de ebullición son pequeños, por lo que estas fracciones son frecuentemente tratadas como componentes que tienen un único punto de ebullición, temperaturas y presiones críticas además de otras propiedades de compuestos puros. Un ejemplo del resultado de este análisis se puede ver en la Figura 1.2 de donde se obtienen las cantidades de cada una de las fracciones de la Tabla 1.2 [17].

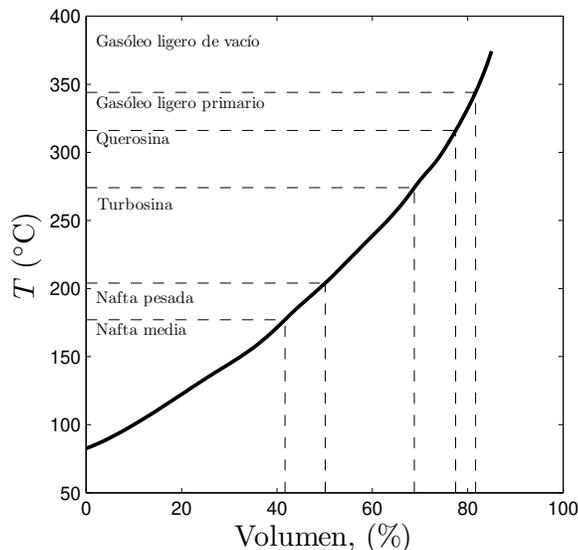


Figura 1.2 Ejemplo de una curva TBP

### 1.2.3. Análisis proximal, último, de metales y residuo de carbón

El análisis proximal o de Weende da el porcentaje de humedad, de materia volátil y de cenizas del crudo. En la materia volátil se encuentran todos los hidrocarburos del petróleo y en las cenizas se encuentran los metales presentes en el crudo. El análisis último o elemental, da los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre presentes en el material volátil. El análisis de contenido de metales, por lo general, da la cantidad de Vanadio y Níquel, que son los metales más comunes en el crudo, sin embargo, también pueden estar presentes otros metales. En la Tabla 1.3 se puede ver el intervalo de variación de estos elementos en el crudo [4].

Tabla 1.3 Valores típicos de análisis elemental en el crudo

	%Peso
C	83,0-87,0
H	10,0-14,0
S	0,05-6,0
N	0,10-2,0
O	0,05-1,5
Ni y V	10-1000 ppm

El residuo de carbón es la tendencia para formar depósitos de carbón bajo condiciones de temperatura alta y en condiciones de atmósfera inerte, es decir, depósitos de coque. Este valor es elevado en crudos pesados y se concentra en el residuo, propiedad que es muy importante para las refinerías en todos sus procesos de desintegración. Este puede ser expresado como

residuo de carbón Ramsbottom ( $\text{RCR}^4$ ), residuo de carbón Conradson ( $\text{CCR}^5$ ) y residuo de micro carbón ( $\text{MCR}^6$ ). Numéricamente los valores para CCR y MCR son los mismos. Algunas veces el valor del residuo de carbón puede ser dado como contenido de carbón residual ( $\text{RCC}^7$ ) el cual es normalmente el mismo que MCR y CCR.

En la Figura 1.3 se observa el intervalo de variación de estas propiedades para algunas materias primas en la refinación [4].

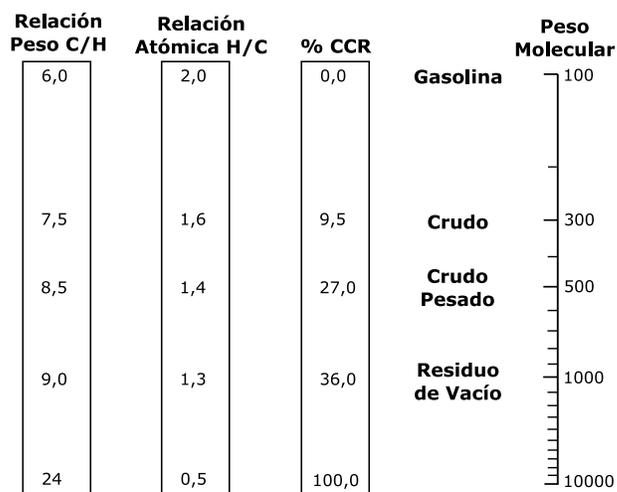


Figura 1.3 Variación de C/H, H/C y % CCR

El nitrógeno, oxígeno, azufre y los metales están presentes en el crudo por lo general en las macromoléculas del petróleo, por lo que la naturaleza del proceso de obtención de residuo, destilación en la cual no hay rompimiento de moléculas, establece que generalmente todos los heteroátomos están concentrados en el residuo<sup>8</sup>. El nitrógeno y azufre deben ser removidos del crudo ya que la producción de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) puede ser importante durante la refinación, además del potencial dañino que tienen si están presentes en los productos finales. Los metales también deben ser removidos del crudo para su refinación ya que envenenan los catalizadores utilizados para remover el nitrógeno y el azufre, así como los utilizados en el proceso de desintegración catalítica.

<sup>4</sup>Ramsbottom Carbon Residue

<sup>5</sup>Conradson Carbon Residue

<sup>6</sup>Micro Carbon Residue

<sup>7</sup>Residual Carbon Content

<sup>8</sup>Una excepción es el azufre, que usualmente es el único heteroátomo presente en las fracciones ligeras del crudo

## 1.3. Caracterización y predicción de propiedades del crudo

En esta sección se presentan los métodos que se trabajaron en esta investigación para calcular las propiedades del residuo para la correcta simulación de procesos.

### 1.3.1. Distribución molar

Como se describió, el residuo es una mezcla de cientos de sustancias cuya composición es indefinida y el número exacto de sustancias no puede ser identificado, por lo que un problema clave para mezclas de estas características es representar la composición a través de algún procedimiento estadístico o alguna técnica de agrupamiento.

El problema de la representación de la composición puede ser independiente del modelo molecular para el cálculo de las propiedades de la mezcla. Frecuentemente con modelos simples se puede representar la termodinámica molecular de mezclas de muchos componentes pero los resultados se ajustan poco a datos experimentales debido a la representación inadecuada de la composición [24]. En la referencia [17] se describen las técnicas más empleadas para la caracterización de la composición del residuo.

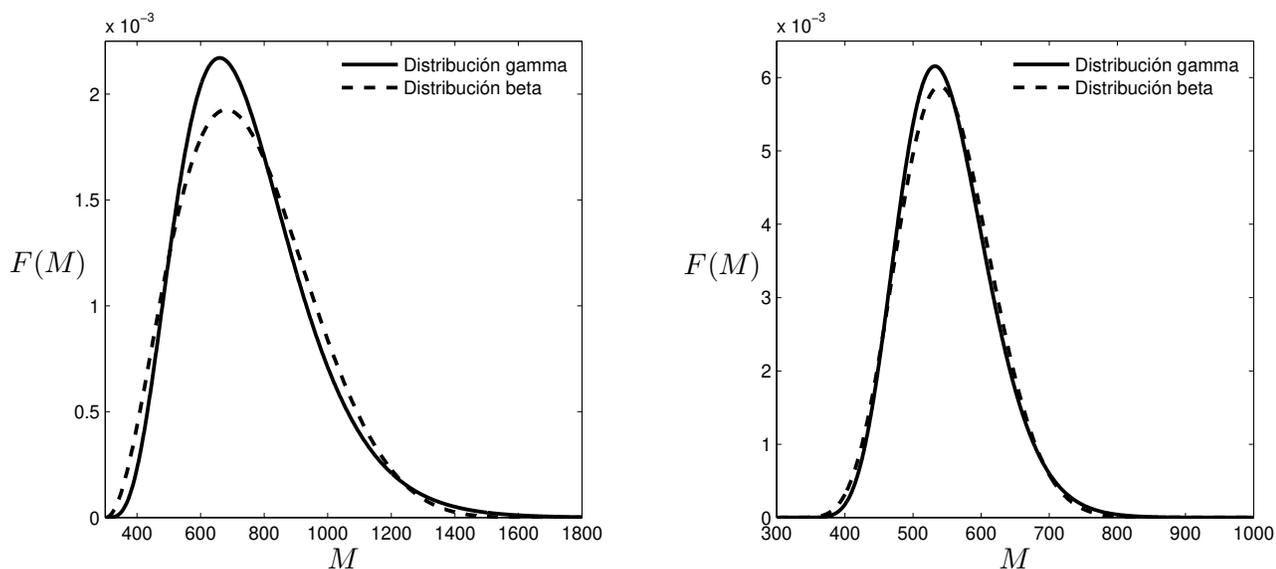
Lo más común es que la composición del residuo se base en el método de pseudo-componentes o en funciones de distribución molar. En diferentes estudios se muestran las ventajas de la utilización de cada uno de estos [16, 17, 24, 25]. En este trabajo se utilizará la técnica de distribución molar para caracterizar la composición de la mezcla del residuo ya que presenta algunas ventajas sobre el método de pseudo-componentes: las más importantes es que no hay selección arbitraria de componentes para caracterizar la mezcla y el tiempo de cómputo en el cálculo de propiedades es menor al utilizar funciones de distribución [24, 26, 27].

Con esta técnica se supone que la mezcla está compuesta por un número infinito de sustancias, es decir, se puede caracterizar por una función continua. A la mezcla que se representa de esta forma se conoce también como una mezcla continua y la caracterización de la composición por este método se le conoce como termodinámica continua. Se puede pensar en este método como el límite del método de pseudo-componentes.

Para describir la composición se busca una variable distribuida y una función que describa como se distribuye esa variable. De manera general puede ser una función de más de una variable distribuida, sin embargo, se toma el caso más simple y el más reportado en la literatura donde una variable distribuida es suficiente para caracterizar la mezcla. La variable más común para tomar como variable distribuida es el peso molecular,  $M$ , ya que las demás variables pueden ser relacionadas con ésta, de allí el nombre de distribución molar. La distribución molar debe cumplir la ecuación de normalización:

$$\int_M F(M) dM = 1 \tag{1.1}$$

La función de distribución es una distribución de probabilidad continua. En la literatura se han presentado estudios de cuales funciones de probabilidad representan mejor el crudo [17,28]. En este trabajo se utilizarán dos funciones de probabilidad reportadas en la literatura: la distribución gamma y la beta<sup>9</sup>.



(a)  $\bar{M} = 750$ ,  $\sigma_M^2 = 40500$ ,  $\gamma = 300$ ,  $M_m = 1800$

(b)  $\bar{M} = 550$ ,  $\sigma_M^2 = 4464$ ,  $\gamma = 300$ ,  $M_m = 1100$

Figura 1.4 Distribución molar para 2 mezclas continuas

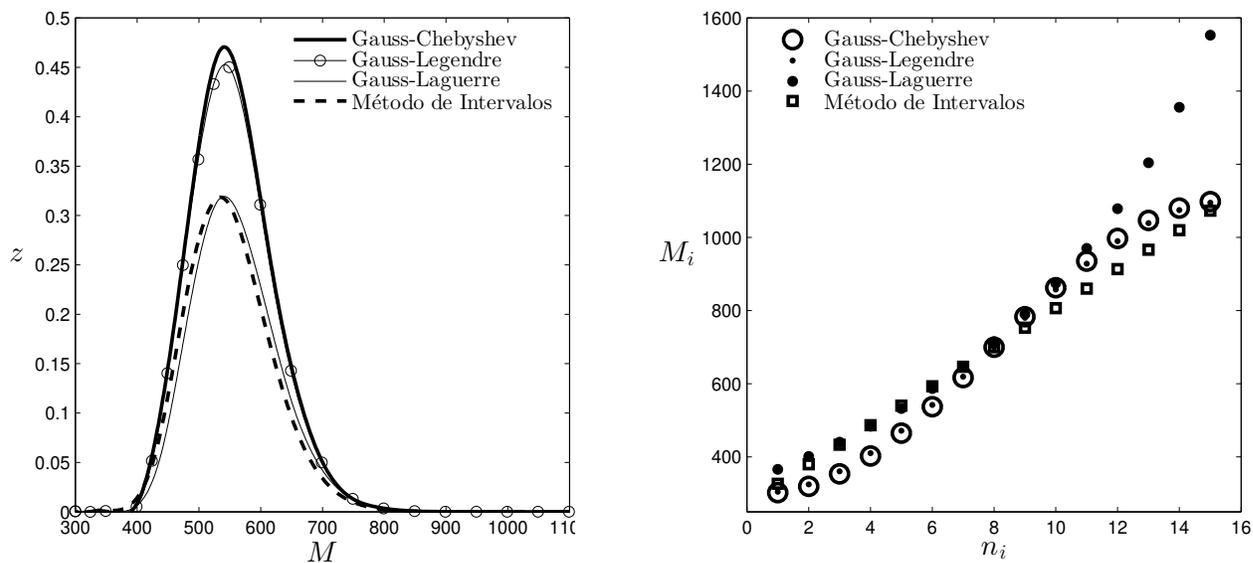
Como un ejemplo, en la Figura 1.4 se muestran las funciones de distribución para dos mezclas continuas donde se observa que las funciones de distribución obtenidas son muy similares. En general, la función de probabilidad que se utiliza es la que mejor ajusta con datos experimentales, por lo que no hay una generalizada. Los datos más utilizados son de análisis de temperaturas reales de ebullición TBP [17], y los de espectrometría de masas de campo de ionización [22], sin embargo también se pueden usar datos de cualquier propiedad para ajustar los parámetros de la distribución, como densidad o precipitación de asfaltenos [29] por ejemplo.

Al obtener los parámetros de la distribución molar se puede calcular la composición de la mezcla continua con la ecuación de normalización 1.1 mediante un método de cuadratura<sup>10</sup>. La sumatoria de la composición en cada punto de cuadratura debe ser igual a 1 por lo que se asemeja a la condición en mezclas discretas,  $\sum_i z_i = 1$ , y por lo tanto se puede tratar a cada punto de cuadratura como un pseudo-componente.

En la Figura 1.5 se muestra la comparación de la distribución molar calculada de una mezcla continua por varios métodos de cuadratura y los pesos moleculares en cada punto de

<sup>9</sup>En el apéndice A se presenta el tratamiento matemático que se realiza con las funciones de probabilidad gamma y beta para hallar la distribución molar  $F(M)$ .

<sup>10</sup>En el apéndice A se presentan diferentes métodos de cuadratura para caracterizar la composición de una mezcla continua.



(a) Método de cuadratura

(b) Puntos de cuadratura

Figura 1.5 Métodos de cuadratura para la mezcla de la Figura 1.4(b)

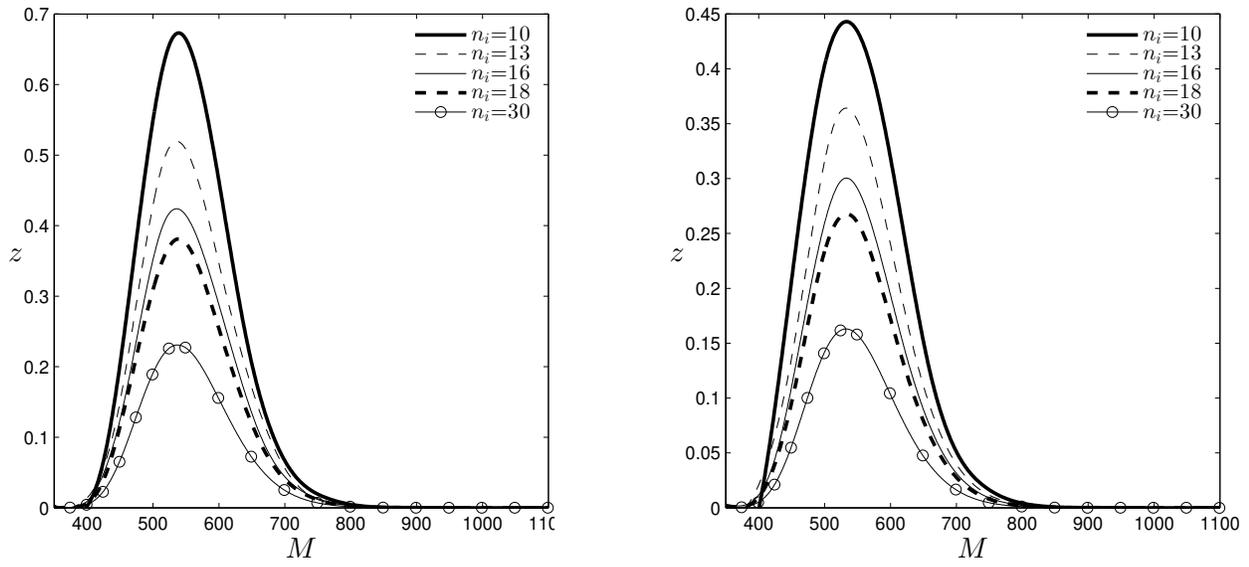
cuadratura. Para la construcción de la Figura 1.5(a) se utilizaron 15 puntos de cuadratura y el método *spline* para interpolar entre los puntos de cuadratura. Se puede observar que las composiciones calculadas varían según el método de cuadratura (Figura 1.5(a)), sin embargo todos cumplen con la ecuación de normalización 1.1. En la Figura 1.5(b) se nota que los puntos de cuadratura son distribuidos de una manera más o menos uniforme en el intervalo de la distribución y los pesos moleculares en los puntos de cuadratura son muy similares para todos los métodos de cuadratura excepto para el método de Gauss-Laguerre que presenta pesos moleculares más elevados en el final de la distribución<sup>11</sup>.

En la Figura 1.6 se observa que la composición calculada de la distribución cambia según el número de puntos de cuadratura pero en todos los casos siempre cumpliendo con la ecuación de normalización 1.1; éste es un comportamiento general para todos los métodos de cuadratura.

De las Figuras 1.5 y 1.6 se concluye que no hay un método generalizado para caracterizar la composición, ya que según el método de cuadratura y el número de puntos los resultados de composición varían debido a que siempre deben cumplir con la ecuación de normalización 1.1. Lo recomendable es realizar un análisis variando la función de probabilidad, el método de cuadratura y el número de puntos de cuadratura, para encontrar la combinación que mejor ajuste con los datos experimentales de la mezcla continua.

Con las funciones de distribución es posible caracterizar mezclas más complejas. Por ejemplo, una mezcla continua se puede caracterizar agrupando clases de sustancias químicamente

<sup>11</sup>El método de Gauss-Laguerre estrictamente está definido en un intervalo semi-infinito, por lo que al utilizarlo con la distribución gamma el parámetro  $M_m$  no es necesario a diferencia de los otros métodos de cuadratura presentados que están definidos en intervalos finitos. Ver Anexo A.



(a) Cuadratura de Gauss-Legendre

(b) Método de Intervalos

Figura 1.6 Distribución para la Figura 1.5(b) a diferentes puntos de cuadratura

similares, y cada una de estas clases caracterizarla por una función de distribución [27]. En este caso, la ecuación de normalización es:

$$\sum_{i=1}^n \eta^{(i)} \int_{M^{(i)}} F^{(i)}(M^{(i)}) dM^{(i)} = 1 \quad (1.2)$$

Donde  $n$  es el número de clases y  $\eta$  es la composición molar de la clase  $i$ . Es decir, para una clase  $i$ , caracterizada con una función de distribución  $F(M)$ , el lado izquierdo de la ecuación 1.1 es igual a  $\eta^{(i)}$ .

Como un ejemplo, en la Tabla 1.4 se muestran datos de diferentes fracciones del crudo [17, 22, 25], y en la Figura 1.7 la construcción de sus funciones de distribución [17, 25].

Tabla 1.4 Fracciones de crudo y parámetros para la función de distribución

	$\bar{M}$	$\alpha$	$\gamma$	$M_m$	%P
Condensado	60	1	16	1600	100,0
Destilado (370-535°C)	400	5	200	800	40,29
Destilado (535-675°C)	550	14	300	1100	23,66
Residuo (>675°C)	900	28	400	1600	36,05

Para la construcción de la Figura 1.7 se tomaron dos mezclas continuas, el condensado donde se utiliza la ecuación 1.1, y otra compuesta de las otras fracciones. Para la segunda mezcla continua se utiliza entonces la ecuación 1.2. Para todas las fracciones se utiliza la función de distribución gamma y el método de cuadratura de Gauss-Legendre.

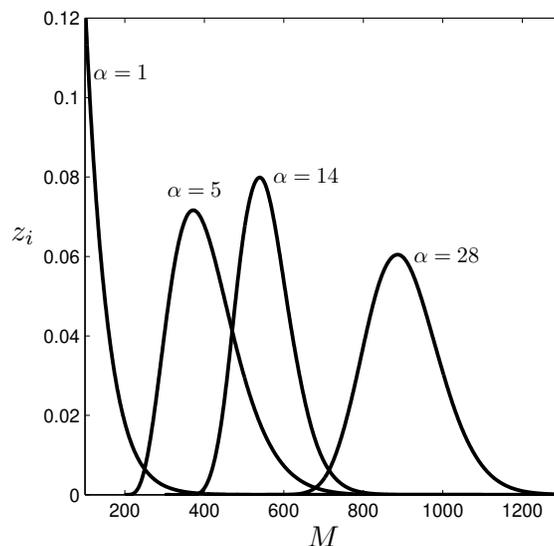


Figura 1.7 Distribuciones de peso molecular para la mezcla de la Tabla 1.4

El método anterior es una buena forma de caracterizar la composición del residuo para aproximar mejor sus propiedades, ya que, se puede tratar al residuo como una mezcla de sustancias similares (por ejemplo el análisis SARA) con composiciones e intervalos de pesos moleculares diferentes y que por lo tanto poseen distribuciones diferentes en la mezcla.

Por último, mediante la ecuación 1.3 es posible aproximar algunas propiedades de la mezcla a partir de las propiedades individuales de cada pseudo-componente (puntos de cuadratura):

$$\Pi = \sum_i \int_{M^{(i)}} \eta^{(i)} \Pi_i(M^{(i)}) F^{(i)}(M^{(i)}) dM^{(i)} \quad (1.3)$$

La propiedad global de la mezcla es la integración de esta propiedad como función de la variable distribuida ponderada por la función de distribución. Esta ecuación es general para un crudo caracterizado con más de una función de distribución y es similar a una regla de mezclado común.

### 1.3.2. Modelo termodinámico

El cálculo de las propiedades del residuo es muy importante ya que de una buena predicción de éstas dependen los resultados obtenidos en la simulación de procesos. En general, el cálculo de las propiedades de una mezcla parte de la predicción correcta de las propiedades de sus componentes, y con reglas de mezclado apropiadas, según la composición de sus componentes, aproximar sus propiedades.

La naturaleza compleja de los componentes del residuo, como ya se ha mencionado, hacen que la predicción de sus propiedades no sea una tarea fácil. En la literatura se puede encontrar diferentes métodos para el cálculo de las propiedades de los componentes del petróleo y

sus mezclas, y van desde correlaciones hasta ecuaciones de estado [16]. En la presente investigación se utiliza una ecuación de estado basada en la termodinámica molecular la cual es una modificación de la teoría de la cadena rígida perturbada<sup>12</sup> [30, 31]. Las principales razones para utilizar esta ecuación es que a densidades bajas da un segundo coeficiente virial razonable y a densidad muy baja se reduce a un gas ideal, para densidades altas es prácticamente idéntica a la teoría de Prigogine-Flory-Patterson para polímeros líquidos y es aplicable a mezclas de fluidos con diferencias grandes en tamaño y forma, además que difieran en la magnitud y naturaleza de sus fuerzas intermoleculares [32], todas estas características están presentes en el residuo. Por lo tanto, dicha ecuación presenta una mejor predicción de la fase líquida para moléculas de gran tamaño, es decir peso molecular elevado, con respecto a las ecuaciones de estado cúbicas del tipo *Peng-Robinson* o *Soave-Redlich-Kwong*, que son las más utilizadas para la predicción de propiedades de mezclas de hidrocarburos, incluyendo los crudos pesados y sus residuos.

Los parámetros de la ecuación de estado para las sustancias puras se expresan como una función del peso molecular y se dan para diferentes clases de hidrocarburos, específicamente para 3 clases de hidrocarburos que son componentes del residuo: saturados, aromáticos y poliarómicos [33, 34]. En esta investigación se realizó un re-ajuste de estos parámetros para mejorar la predicción de las temperaturas de ebullición normal ( $T_b$ ) y densidades de líquido ( $\rho$ ) para estas clases de hidrocarburos con las que se caracteriza el residuo en este trabajo: saturados, aromáticos y poliarómicos. Esto se realiza ya que casi todas las propiedades de los componentes del petróleo se pueden relacionar con su temperatura de ebullición normal y densidad, a 15,5 °C o 25 °C por ejemplo, por lo que su buena predicción es muy importante para la simulación de procesos. Los datos experimentales fueron tomados de [16, 35].

El ajuste se hace resolviendo el problema de mínimos cuadrados no lineal:

$$\min_{\mathbf{X}} f(\mathbf{X}) = \sum_i^n \left( \frac{T_{b_i,exp} - T_{b_i,cal}}{T_{b_i,exp}} \right)^2 + \sum_i^n (\rho_{i,exp} - \rho_{i,cal})^2 \quad (1.4)$$

Donde  $T$  está en K y  $\rho$  en g/cm<sup>3</sup>.  $\mathbf{X}$  es el vector de variables a ajustar: las constantes para calcular los parámetros de las sustancias puras para la ecuación de estado para cada clase de hidrocarburo<sup>13</sup>. En total son 7 variables a ajustar por cada clase de hidrocarburo. Como un ejemplo, en la Figura 1.8 se muestra el cálculo de la temperatura de ebullición normal y densidad para hidrocarburos saturados y aromáticos<sup>14</sup>.

En la Figura 1.8 se observa que para los saturados, las dos series de parámetros dan una buena predicción de las temperaturas de ebullición normal, sin embargo, para la densidad,

---

<sup>12</sup>En el apéndice B se realiza una descripción completa de esta ecuación para sustancias puras y para mezclas. También se muestra como se puede usar conjuntamente con termodinámica continua utilizando un método de cuadratura, es decir, cuando se caracteriza la composición de una mezcla con una función de distribución.

<sup>13</sup>Ver las ecuaciones B.83, B.84 y B.85 del apéndice B

<sup>14</sup>En el apéndice B se muestran más ejemplos para estas clases de hidrocarburos y para los hidrocarburos poliarómicos

con los parámetros originales hay una ligera desviación a pesos moleculares altos, que con los parámetros ajustados se puede corregir. Para los aromáticos, en ambos casos, temperaturas de ebullición y densidad, hay una mejor predicción con los parámetros ajustados.

En general, todas las propiedades de los componentes del petróleo se pueden expresar en función del peso molecular, por lo tanto es de gran utilidad representar la composición de la mezcla mediante una función de distribución molar para el cálculo de sus propiedades en la simulación de procesos. Entonces, la base para el cálculo de las propiedades se puede decir que es caracterizar la mezcla con una función de distribución y el cálculo de la temperatura de ebullición y densidad en los puntos de cuadratura.

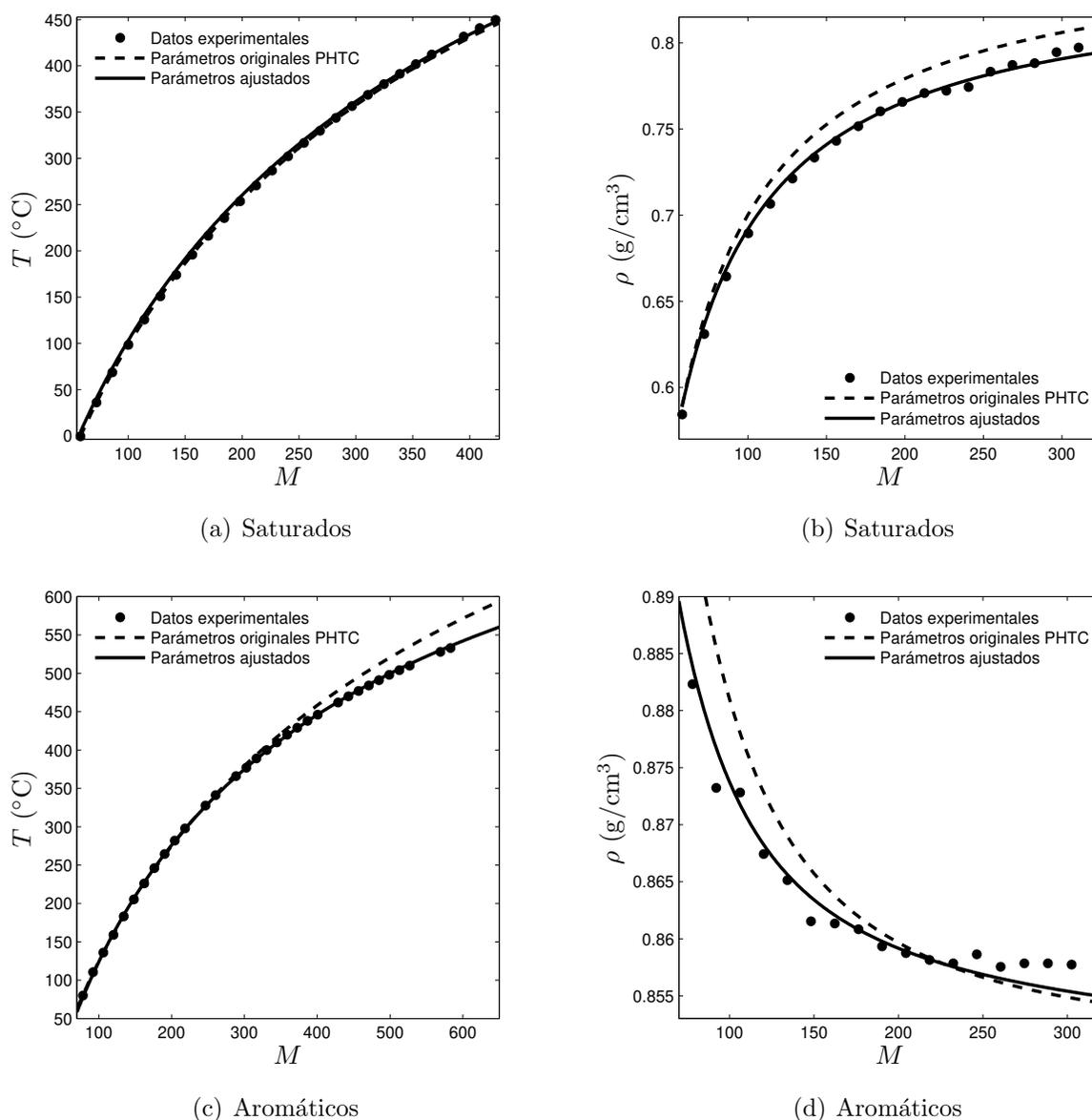


Figura 1.8  $T_b$  y  $\rho$  a 15,5 °C para saturados y aromáticos. (PHCT: *Perturbed Hard Chain Theory*)

### 1.3.3. Fracciones del petróleo

Cuando no se cuenta con datos TBP para un crudo, la cantidad de cada una de sus fracciones se puede calcular caracterizándolo mediante una función de distribución. El éxito de esta aproximación es contar con datos de temperaturas de ebullición y densidad en un amplio intervalo de pesos moleculares de las sustancias que componen el crudo. En la literatura se pueden encontrar extensas bases de datos de estas propiedades [35,36], sin embargo, para sustancias de pesos moleculares altos estos datos son escasos y es necesario calcularlos por algún método. Se ve entonces la utilidad de poseer un buen método termodinámico para la predicción de estas propiedades.

En la Figura 1.9 se muestra un par de ejemplos del cálculo de las curvas de destilación para dos tipos de crudo<sup>15</sup>.

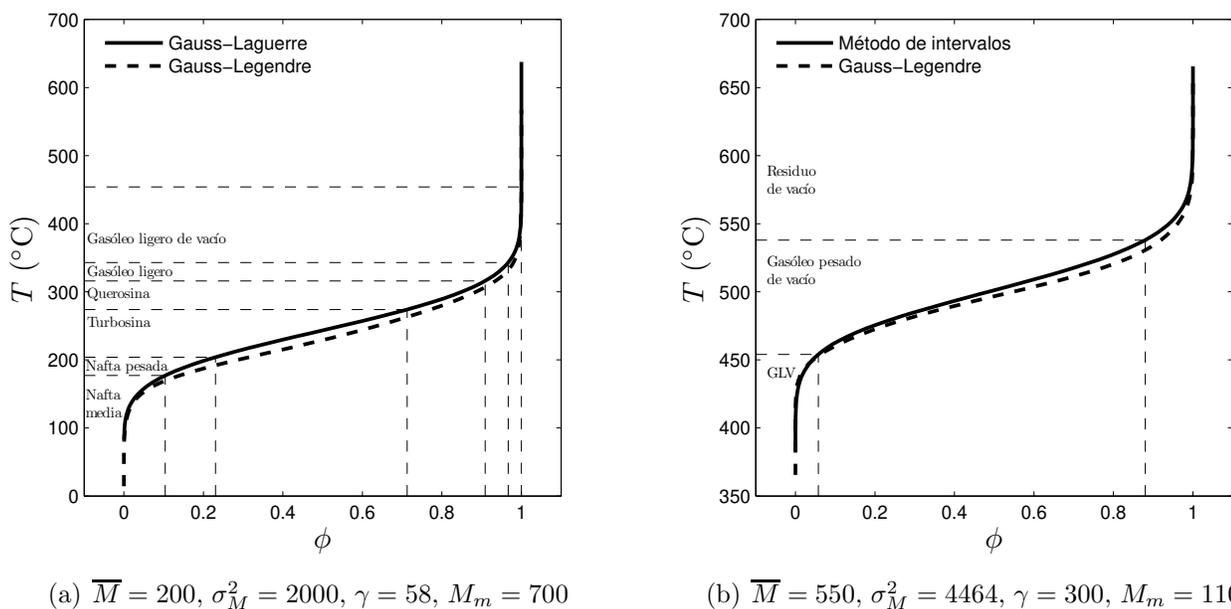
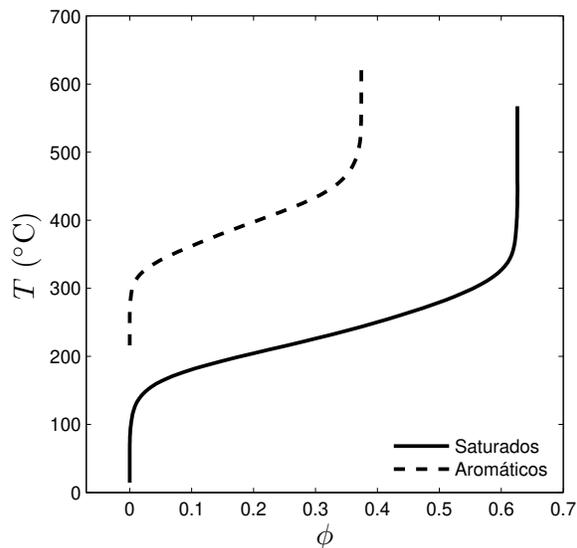


Figura 1.9 Curva de destilación y fracciones calculadas.

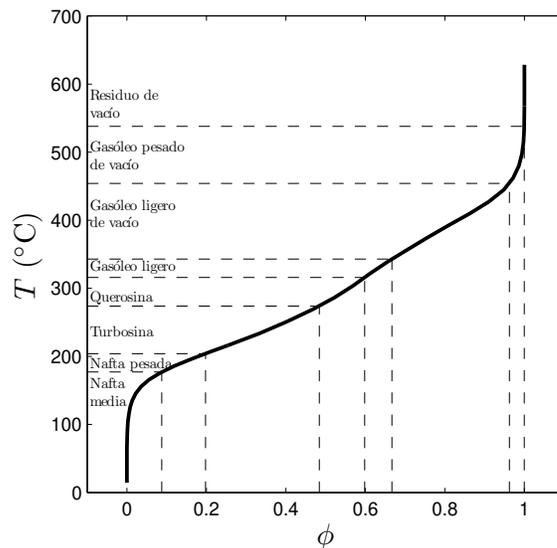
En esta Figura también se muestran los resultados de las fracciones según el intervalo de temperaturas de ebullición. Además, se comparan los resultados obtenidos con 2 diferentes métodos de cuadratura. Se observa que aunque la caracterización de la composición varía de acuerdo al método (ver Figura 1.5), los resultados obtenidos son muy similares. Si se utilizan más puntos de cuadratura (para todos los casos se utilizaron 10 puntos de cuadratura) las curvas obtenidas serán iguales, por lo que el método con que se realice la curva de destilación para hallar las fracciones no tiene influencia en los resultados. En estos ejemplos se supuso que los componentes en la mezcla continua son saturados y con sus propiedades se construyó la curva de destilación. Sin embargo, es posible caracterizar una mezcla con más de una función de distribución, donde cada función de distribución se asocia a una clase de sustancias. En

<sup>15</sup>El método para calcular la curva de destilación se presenta en el apéndice C

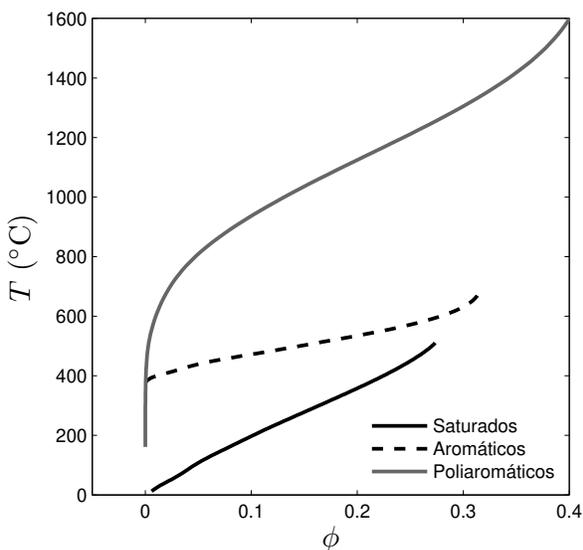
la Figura 1.10 se muestran 2 ejemplos de este tipo. En la Tabla 1.5 se presentan los datos para la construcción de esta Figura. En las Figuras 1.10(a) y 1.10(c) se presentan las curvas de destilación para cada clase de sustancia ponderadas por su composición y en las Figuras 1.10(b) y 1.10(d) se presentan las curvas de destilación global para cada ejemplo. En cada ejemplo se muestra la fracción según el intervalo de temperaturas de ebullición.



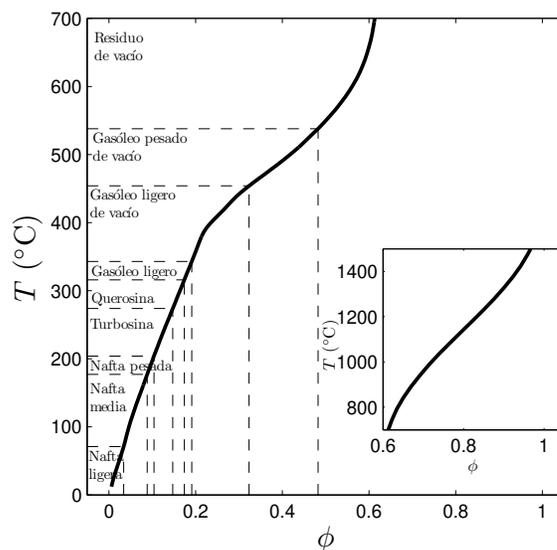
(a) Curvas de destilación individual



(b) Curva de destilación total



(c) Curvas de destilación individual



(d) Curva de destilación total

Figura 1.10 Curva de destilación con más de una función de distribución.

Un resultado importante de este método de caracterización es que se calcula el porcentaje de cada clase de sustancia en cada fracción, por lo que es posible una mejor predicción

Tabla 1.5 Datos para Figura 1.10

Figura 1.10(a)					
Clase de sustancias	$\gamma$	$M_m$	$\bar{M}$	$\sigma_M^2$	%P
Saturados	58	700	200	2000	60
Aromáticos	150	900	350	4464	40
Figura 1.10(b)					
Saturados	58	550	200	20000	23
Aromáticos	300	1300	550	30000	27
Poliaromáticos	100	1450	750	80000	50

de las propiedades de cada una de estas fracciones según su intervalo de temperaturas de ebullición. Como un ejemplo de esto, en la Tabla 1.6 se muestran los valores de las fracciones volumétricas para cada fracción en las mezclas de las Figura 1.10 y la composición promedio de cada una de las clases de sustancias que componen cada fracción.

Se puede concluir entonces que con este método al caracterizar un crudo con varias clases de sustancias y cada una con una función de distribución molar, según el análisis SARA por ejemplo, se puede aproximar la variación de la composición SARA en cada fracción, y en general de cada clase de sustancia. Lo que es muy valioso para la correcta simulación de procesos que depende de una buena aproximación de las propiedades de las sustancias involucradas en los procesos físicos y químicos que tienen lugar en estos, que directamente están relacionados con la composición de las sustancias involucradas.

Tabla 1.6 Fracciones calculadas de la Figura 1.10

Fracción (%)	Figura 1.10(a) y (b)			Figura 1.10(c) y (d)			
	$\phi_t$	$\phi_{sat}$	$\phi_{aro}$	$\phi_t$	$\phi_{sat}$	$\phi_{aro}$	$\phi_{poliaro}$
Nafta ligera	0,01	100,00	0,00	3,40	100,00	0,00	0,00
Nafta media	8,73	100,00	0,00	5,44	100,00	0,00	0,00
Nafta pesada	11,02	100,00	0,00	1,56	100,00	0,00	0,00
Turbosina	28,63	99,76	0,24	4,33	99,98	0,00	0,02
Querosina	11,43	89,39	10,61	2,67	99,93	0,00	0,07
Gasóleo ligero primario	6,86	41,06	58,94	1,70	99,89	0,00	0,11
Gasóleo ligero de vacío	29,55	4,20	95,80	13,29	77,84	21,74	0,42
Gasóleo pesado de vacío	3,72	0,00	100,00	15,55	56,24	42,76	1,00
Residuo de vacío	0,05	0,00	100,00	52,06	0,71	21,50	77,79

### 1.3.4. Contenido de carbón e hidrógeno

Existen diferentes métodos para calcular de forma aproximada el análisis elemental y el residuo de carbón de un crudo. En este trabajo se utilizan los métodos reportados en [16].

Para el cálculo de la relación en peso C/H para un componente se tiene:

$$C/H = 8,7743 * 10^{-10} T_b^{-0,98445} \rho_r^{-18,2753} e^{7,176 * 10^{-3} T_b + 30,06242 \rho_r - 7,35 * 10^{-3} T_b \rho_r} \quad (1.5)$$

Donde  $T_b$  es la temperatura de ebullición normal en K y  $\rho_r$  es la densidad relativa de la sustancia a 15,5 °C con respecto al agua. A 15,5 °C el agua posee una densidad de 0,999 g/cm<sup>3</sup>.

En la Figura 1.11 se muestra una comparación de los valores calculados para la relación C/H con la ecuación 1.5 y de acuerdo a la fórmula molecular para sustancias saturadas ( $C_nH_{2n+2}$ ), sustancias aromáticas (grupo fenilo enlazado a un radical alquilo, en este caso  $(C_6H_5)-(CH_2)_n-CH_3$ ) y para hidrocarburos poliaromáticos.

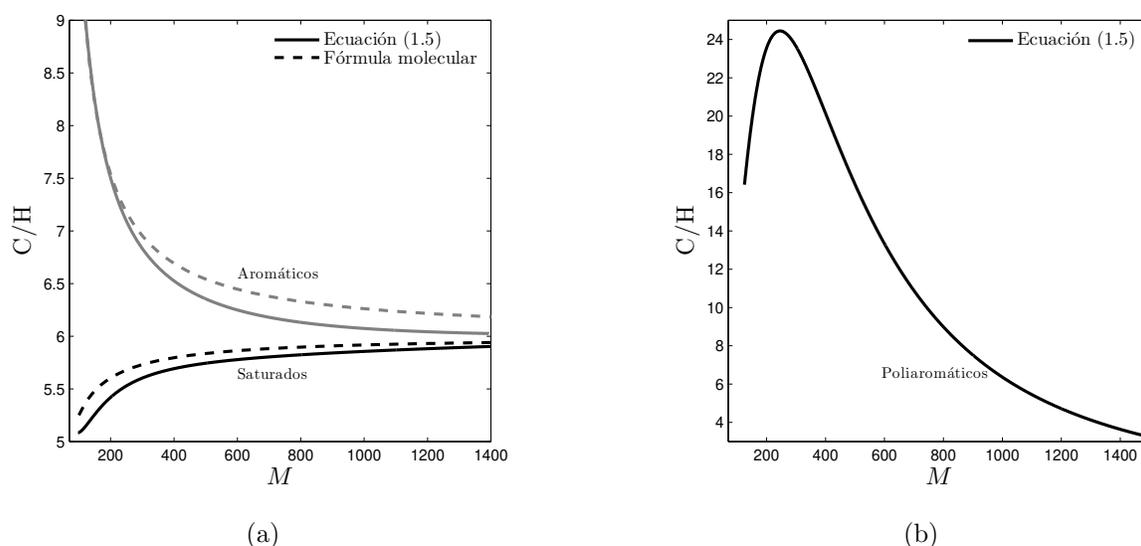


Figura 1.11 Relación C/H para clases de hidrocarburos

Se observa que la ecuación 1.5 da una buena predicción de la relación C/H para sustancias saturadas y aromáticas y se puede esperar que para sustancias con características similares su predicción sea buena; sin embargo para sustancias poliaromáticas, las sustancias de las cuales se componen los asfaltenos, la predicción no es buena. En la literatura se encuentra que para las fracciones asfálticas la relación C/H varía en el intervalo de 8-10 y debido a que no se tiene una fórmula molecular genérica para este tipo de sustancias su determinación es experimental [18]. En esta investigación cuando sea necesario el valor de la relación C/H para la fracción asfáltica su valor se tomará constante e igual a 8,5.

Para el cálculo del residuo de carbón se puede usar la siguiente correlación:

$$\%CCR = 148,7 - 86,96HC \quad (1.6)$$

Donde HC es la relación atómica de hidrógeno a carbono, la cual se puede calcular con:  $HC = 11,9147/(C/H)$ .

Para calcular la relación en peso C/H para un crudo en este estudio se utiliza la ecuación 1.3. Es decir, el crudo se caracteriza con una o más clases de sustancias y funciones de distribución y al utilizar un método de cuadratura, se calcula la ecuación 1.5 en cada punto de cuadratura para después realizar la integración en todo el intervalo de pesos moleculares. Con el método de caracterización de la composición por un método de cuadratura que se presenta en el apéndice A, la ecuación 1.3 es similar a una regla de mezclado para sustancias discretas, ya que es una sumatoria de los valores de C/H por la composición en cada punto de cuadratura. Las temperaturas de ebullición y las densidades de los compuestos puros se calculan con el modelo termodinámico presentado en 1.3.2.

Comúnmente se utilizan temperaturas de ebullición promedio para el crudo [16]; por ejemplo la temperatura de ebullición normal de sus componentes ponderada por su fracción:  $T_{bx} = \sum_i x_i T_{b_i}$ , donde la fracción puede ser molar, volumétrica o en peso; o la temperatura promedio de la curva de destilación del crudo a los porcentajes de volumen destilado de 10, 30, 50, 70 y 90:  $T_p = \frac{T_{10}+T_{30}+T_{50}+T_{70}+T_{90}}{5}$ . Esta última se utiliza cuando se desconoce la composición de los componentes. Así, con esta temperatura promedio y la densidad del crudo se aproximan sus propiedades.

En la Tabla 1.7 se muestra un ejemplo de los valores calculados de C/H para las mezclas de las Figuras 1.9(a), 1.9(b), 1.10(b) y 1.10(d) con la ecuación 1.3 y el método de temperaturas promedio.

Tabla 1.7 Cálculo de la relación C/H

Figura 1.9(a) <sup>‡</sup>		Figura 1.9(b) <sup>†</sup>	
Método	C/H	Método	C/H
Gauss-Laguerre	5,40	Intervalos	5,76
Gauss-Legendre	5,40	Gauss-Legendre	5,76
$T_{bx}^{\ddagger} = 528,24^{\pm}(528,23)^* \text{ K}$	5,43(5,43)	$T_{bx}^{\ddagger} = 783,1^*(783,2)^* \text{ K}$	5,76(5,76)
$T_p = 517,13^{\pm}(506,10)^* \text{ K}$	5,45(5,47)	$T_p = 774,8^*(770,0)^* \text{ K}$	5,77(5,77)
Figura 1.10(b) <sup>⊗</sup>		Figura 1.10(d) <sup>⊙</sup>	
Método	C/H	Método	C/H
Gauss-Legendre	5,76	Gauss-Legendre	6,51
$T_{bx}^{\ddagger} = 570,6^* \text{ K}$	5,83	$T_{bx}^{\ddagger} = 743,1^* \text{ K}$	18,4
$T_p = 566,0^* \text{ K}$	5,84	$T_p = 924,3^* \text{ K}$	13,5

<sup>‡</sup> $\rho = 0,7656 \text{ g/cm}^3$ . <sup>†</sup> $\rho = 0,8126 \text{ g/cm}^3$ . <sup>⊗</sup> $\rho = 0,7982 \text{ g/cm}^3$ . <sup>⊙</sup> $\rho = 1,0493 \text{ g/cm}^3$ . Calculadas por el método presentado en el apéndice B, PHTC y mezcla continua,  $n = 15$ . Todos los métodos de cuadratura dan el mismo valor. <sup>‡</sup>Temperatura promedio molar. <sup>±</sup>Calculada con cuadratura Gauss-Laguerre. <sup>\*</sup>Calculada con cuadratura Gauss-Legendre. <sup>\*</sup>Calculada con el método de intervalos.

Para las Figuras 1.9(a) y 1.9(b) los valores calculados por la ecuación 1.3 por cualquiera de los métodos de cuadratura es igual; el valor calculado utilizando la temperatura media molar es muy similar a los anteriores, en este caso, la temperatura media molar calculada utilizando ambos métodos de cuadratura son prácticamente iguales, como se espera, por lo

tanto los valores de C/H calculado con temperatura media molar con ambos métodos de cuadratura son iguales. Por último, el valor calculado utilizando temperatura promedio de la curva de destilación es casi igual que al utilizar temperatura media molar; sin embargo, las temperaturas promedios calculadas con ambos métodos de cuadratura difieren en unos pocos grados debido a que las curvas de destilación calculadas por los dos métodos presentan una leve diferencia (ver Figuras 1.9(a) y 1.9(b)).

Los valores calculados para la Figura 1.10(b) son muy similares, siendo los calculados por el método de temperaturas promedio casi iguales. Finalmente, los valores calculados para la figura 1.10(d) difieren todos entre sí, el valor de 6,51 para C/H fue calculado usando 8,5 para la fracción asfáltica y los otros usando la ecuación 1.5 para mostrar las diferencias encontradas. En este caso, el valor de 6,51 se considera el más apóximado.

Se puede concluir de los resultados anteriores, que cuando la mezcla tenga un intervalo de temperaturas de ebullición relativamente pequeño, se puede utilizar cualquiera de los métodos ya que dará una buena aproximación, esto se observa para las mezclas de las Figuras 1.9(a), 1.9(b) y 1.10(b), donde el intervalo de temperatura en la curva de destilación no supera los 600 °C y una temperatura promedio se puede utilizar; y para mezclas que posean intervalos de temperatura en la curva de destilación grandes, el uso de temperaturas promedio conlleva un error en el cálculo, y aunque el uso de la ecuación 1.5 también conlleva un error al utilizarla con sustancias de peso molecular elevado, sustancias que incrementan el intervalo de temperatura en la curva de destilación, el uso de la ecuación 1.3 es recomendado frente al método de temperaturas promedio, ya que es una ponderación de los valores para todos los componentes (puntos de cuadratura) por su composición.

Para el cálculo de los heteroátomos y metales del crudo no hay correlaciones altamente recomendadas, por lo que para la simulación de procesos se tomarán valores típicos del residuo. El error al utilizar estas suposiciones para el desarrollo de las simulaciones de los procesos es muy pequeño ya que el contenido de estas sustancias en el crudo es muy bajo comparado con el contenido de carbono e hidrógeno, por lo que su influencia en el cálculo de las propiedades se puede omitir.

## 1.4. Conclusiones

Aunque no es posible determinar todas las propiedades de un crudo con los parámetros presentados en este capítulo para predecir totalmente su desempeño en la refinación, son importantes porque indican propiedades promedio del crudo y sus productos y quizás por eso son los primeros métodos a utilizar para examinar el crudo.

Así, en este capítulo se presentaron los métodos que se utilizaron en esta investigación para caracterizar el residuo, la alimentación, a cada uno de los procesos de mejoramiento para su correcta simulación: desasfaltado, gasificación, reducción de viscosidad y coquización retardada.

Primero, se estudió la caracterización de la composición del crudo y su residuo por el

método de distribución molar utilizando el método de cuadratura gaussiana, es decir, tratar esta mezcla como una mezcla continua, y se mostraron las propiedades más importantes de cada método. Se mostró como caracterizar una mezcla con varias funciones de distribución molar y como aproximar propiedades utilizando la distribución molar.

Segundo, se presentó el modelo termodinámico para la predicción de propiedades del residuo que se utilizó en esta investigación, una ecuación de estado basada en la teoría de la cadena rígida perturbada modificada, y la forma de utilizarla cuando se usa con mezclas continuas. Para esta ecuación se realizó además un re-ajuste de los parámetros para el cálculo de los parámetros moleculares del fluido puro para una mejor predicción de temperaturas de ebullición normal y densidades de líquido para las sustancias saturadas, aromáticas y poliaromáticas, en un intervalo amplio de pesos moleculares.

Tercero, conjuntamente con la distribución molar y el modelo termodinámico, se presentó un método para calcular la curva de destilación de un crudo caracterizado con una o más funciones de distribución y una o más clases de sustancias. Con esto, es posible calcular la composición de las fracciones del crudo según su intervalo de temperaturas de ebullición y la composición promedio de las clases de sustancias que conforman cada fracción con lo que se puede hacer una mejor predicción de las propiedades del crudo.

Por último, se presenta un método para calcular la relación en peso C/H y el % CCR utilizando la ecuación de estado, distribución molar y método de cuadratura.

# Capítulo 2

## Desasfaltado con disolvente

En este capítulo se realiza una breve descripción del proceso de desasfaltado. Se presenta una aproximación para el cálculo de los rendimientos del proceso por medio del equilibrio líquido-líquido disolvente-residuo, utilizando una ecuación de estado basada en la teoría de la cadena rígida perturbada conjuntamente con termodinámica continua.

### 2.1. Descripción del proceso

El proceso de desasfaltado con disolvente es el único proceso de mejoramiento de residuo que se lleva a cabo por un proceso físico. Es un proceso de extracción que separa el residuo en fracciones ligeras y pesadas debido a la diferencia de solubilidad de éstas en un disolvente. El disolvente utilizado comúnmente es un hidrocarburo ligero como propano, *n*-butano, *i*-butano, *n*-pentano, *n*-hexano o *n*-heptano. En los procesos existentes en las refinerías lo más usual es que el disolvente sea una mezcla de propano y butano [9, 14].

Este proceso ha sido usado por más de 50 años para separar fracciones pesadas de crudo más allá del límite de la destilación comercial a bajo costo. En la literatura se puede encontrar información amplia de los procesos comerciales existentes en cuanto al diagrama de flujo de proceso, condiciones técnicas de los equipos, tipo de disolventes utilizados, intervalos de sus condiciones de operación y rendimientos alcanzados [4, 9, 11, 14, 37].

En general, el proceso consiste en alimentar el residuo y el disolvente a una torre de extracción por etapas. Se realiza una mezcla entre el residuo y una cantidad de disolvente antes del ingreso a la torre de extracción para mejorar la fluidez del residuo disminuyendo su viscosidad. Debido a la diferencia de solubilidades de los componentes del residuo y el disolvente, ocurre la separación de los componentes ligeros y pesados del residuo. En el domo de la columna sale una mezcla de los componentes ligeros, comúnmente llamado aceite desasfaltado (DAO<sup>1</sup>) y disolvente, y en los fondos sale una mezcla de los componentes más pesados (DOA<sup>2</sup>) o asfaltenos y resinas y disolvente. Después, el disolvente es recuperado de

---

<sup>1</sup>De sus siglas en inglés, *Deasphalted Oil*

<sup>2</sup>De sus siglas en inglés, *Deoiling asphalt*

estas dos corrientes frecuentemente por una separación supercrítica para ser recirculado. Un diagrama simplificado del proceso se muestra en la figura 2.1 [9].

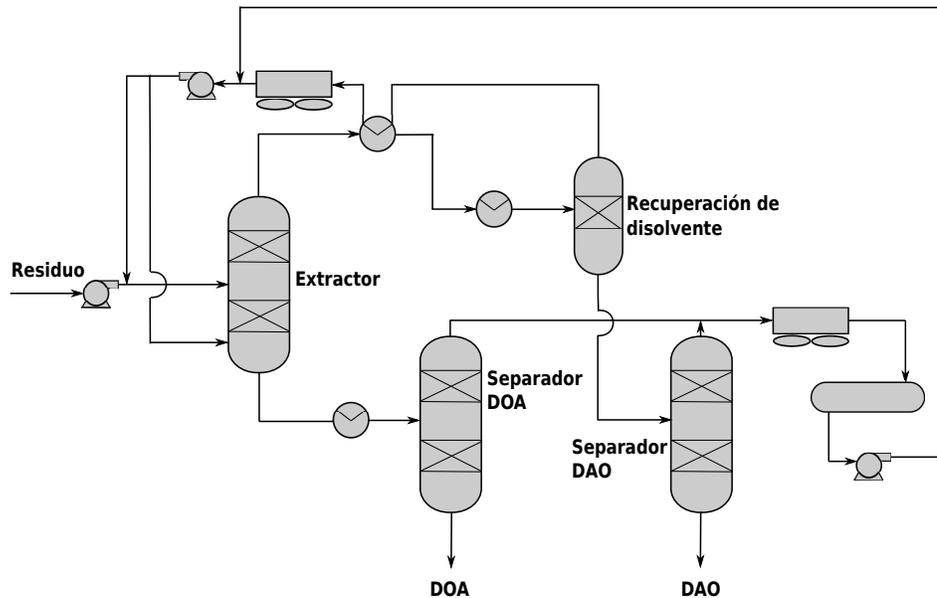


Figura 2.1 Diagrama de flujo simplificado del proceso de desasfaltado

La relación de disolvente a residuo es alta, y varía normalmente entre 6 y 13 a 1 en volumen. En la columna de extracción se mantiene un gradiente de temperatura que disminuye desde el domo a los fondos. La temperatura en el domo es cercana a la temperatura crítica del disolvente y en los fondos tiene valores mínimos de hasta 35 °C. Este gradiente se debe principalmente a 2 razones: la solubilidad de las fracciones más pesadas del residuo en el disolvente disminuye con el aumento de la temperatura, por lo que en el domo se llega a separaciones altas, y la temperatura en los fondos se mantiene en esos valores ya que por debajo de éstos el residuo es altamente viscoso. La presión en la torre se fija para asegurar régimen en fase líquida de acuerdo al gradiente de temperatura que se utilice en la columna, por lo tanto el límite de temperatura de operación es la temperatura crítica del disolvente [9, 14].

Las especificaciones de la torre de extracción varían de acuerdo al proceso de desasfaltado, sin embargo, lo habitual es que sea una torre en etapas ya que una empacada presenta dificultades en su operación debido a la viscosidad del fluido de trabajo [9].

El DAO tiene una relación H/C mayor, con muy poca cantidad de heteroátomos y metales y con residuo de carbón menor con respecto al residuo, y se puede utilizar en los procesos posteriores de refinamiento y que involucran catalizadores para obtención de combustible, por ejemplo en las unidades de hidroprocesamiento y desintegración catalítica. El DOA con las características contrarias al DAO, se puede utilizar en procesos de gasificación o coquización retardada, por ejemplo. Una de las mayores ventajas del proceso de desasfaltado es que es posible separar la mayor cantidad de heteroátomos y metales que posee el residuo en el DOA, por lo que es una de las principales razones para la utilización del proceso de desasfaltado en las refinerías.

### 2.1.1. Separación de fases residuo–disolvente

Las sustancias del residuo que poseen miscibilidad parcial con hidrocarburos de peso molecular bajo son las resinas y asfaltenos. Estos no se separan de los saturados presentes en el crudo o en el residuo ya que debido a su polaridad se asocian formando agregados de moléculas, y junto con los saturados y aromáticos forman una emulsión estable. En la Figura 2.2 se muestra la representación de la mezcla de aceite, resinas y asfaltenos [23].

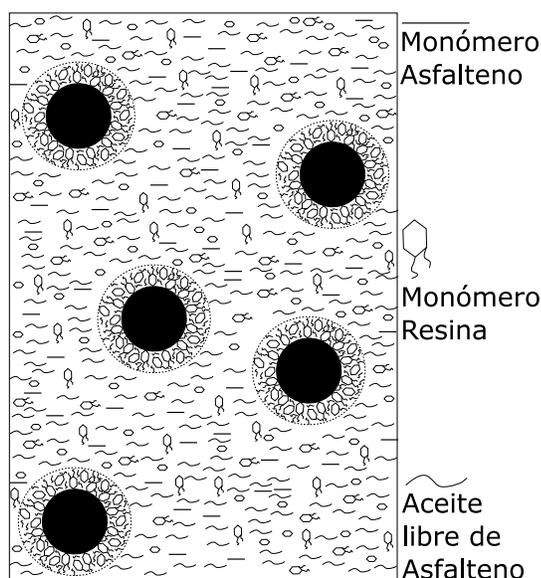


Figura 2.2 Representación esquemática de la mezcla en el crudo

Las moléculas asociadas pueden tener pesos moleculares desde 800 a 50000 e incluso más altos. Entonces, la naturaleza compleja del residuo no sólo se debe a las miles de sustancias que lo componen, sino también a la interacción molecular que hay entre los diferentes grupos de estas sustancias. De aquí que sea muy importante el método con que se caracteriza su composición y el método termodinámico para calcular sus propiedades.

Al cambiar las condiciones termodinámicas del crudo (temperatura, presión o composición), la mezcla se torna inestable y precipitan los asfaltenos y resinas. El estudio de la estabilidad del crudo es muy importante y ha sido estudiada desde hace muchos años para el tratamiento del crudo en el aseguramiento de flujo en tuberías o en unidades de proceso. El proceso de desasfaltado con disolvente es la precipitación de asfaltenos, y aunque hay amplios estudios sobre precipitación, para abordar el proceso de desasfaltado estos estudios no son suficientes debido a que en los estudios de precipitación el objetivo principal es encontrar las condiciones en las cuales se torna inestable un crudo con una determinada composición (análisis SARA) al agregar una cantidad de disolvente a temperatura y presión dada, determinando la cantidad total de precipitado, pero en general en estos estudios no se cuantifican las dos fases, una fase rica en disolvente y una parte liviana del crudo y una segunda fase rica en la parte más pesada del crudo con algo de disolvente. Así, con los datos de precipitación no se consigue estudiar el comportamiento termodinámico completo de mezclas

residuo-disolvente, lo que es fundamental para el estudio del proceso de desasfaltado.

En la literatura se pueden encontrar varios modelos termodinámicos para el estudio de la precipitación<sup>3,4</sup>, correlaciones, modelos de actividad, ecuaciones de estado cúbicas y del tipo SAFT<sup>5</sup>, ya que no hay un modelo termodinámico general para representar el comportamiento de fases de mezclas residuo-disolvente.

Los modelos termodinámicos se enfocan en los equilibrios sólido-líquido y líquido-líquido. Los modelos de equilibrio sólido-líquido siguen la formulación común para este tipo de problemas [23, 40], donde los parámetros más importantes son la temperatura y entalpía de fusión, que para el caso de los asfaltenos se ajustan con los datos de precipitación. Los modelos de equilibrio líquido-líquido son los más estudiados ya que permiten tratar la no-idealidad de la mezcla residuo-disolvente con diferentes modelos de actividad o ecuaciones de estado. Los modelos de actividad más utilizados son los de solución regular y simplificaciones de la teoría de Flory-Huggins [41–53]. En estos modelos el parámetro más importante es el parámetro de solubilidad de Flory, así, además de los estudios ya mencionados también se pueden encontrar investigaciones para el cálculo de este parámetro del crudo [14, 54–59]. Esta teoría sólo se puede aplicar al equilibrio líquido-líquido a bajas temperaturas [32], y para su extensión el modelo se modifica empíricamente, obteniéndose en muchos casos un buen ajuste con datos de precipitación, sin embargo, debido a estas modificaciones no se puede generalizar a todos los crudos. Además, el cálculo del equilibrio con este modelo es muy sensible al valor del parámetro de solubilidad; se ha encontrado que el cálculo del equilibrio de fases es sensible hasta en la quinta cifra decimal del valor de este parámetro [60], por lo que la incertidumbre de los cálculos puede ser elevada. Los modelos de actividad como Van Laar, NRTL<sup>6</sup>, UNIFAC<sup>7</sup> [36], etc., por ejemplo, y sus modificaciones [61], también han sido estudiados para el cálculo de la precipitación de asfaltenos, sin embargo, el método más común es que sea por medio de solución regular. Por último, en estos modelos no se incluye la influencia de la presión, de acuerdo con la teoría del tratamiento de líquidos por medio de modelos de actividad, por lo que su aplicación llega a ser limitada en el proceso de desasfaltado ya que las presiones utilizadas son elevadas.

Otro tipo de modelo bastante estudiado en la literatura y que presenta un buen ajuste con los datos de precipitación es el equilibrio líquido-líquido por medio de ecuaciones cúbicas de estado, *Peng-Robinson* y *Soave-Redlich-Kwong* [29, 62, 63]. Se pueden encontrar en la literatura varias modificaciones del modelo de ecuación de *Peng-Robinson* para tener en cuenta la asociación de las sustancias del crudo [64, 65], adicionando nuevos parámetros ajustables sin una mejora sustancial de la predicción de la precipitación. En este tipo de modelos, las restricciones para su utilización no se toman en cuenta: no son adecuados para

---

<sup>3</sup>En estos estudios, como se mencionó antes, suponen que se obtiene una segunda fase pura de asfaltenos, sin embargo, en esencia pueden ser aplicados al desasfaltado realizando las modificaciones necesarias para predecir la separación de 2 fases

<sup>4</sup>Hay otras aproximaciones del tipo cinético [38, 39] que para el interés de este trabajo no son aplicables.

<sup>5</sup>De sus siglas en inglés, *Statistical Associating Fluid Theory*

<sup>6</sup>De sus siglas en inglés, *Non-Random Two Liquid*

<sup>7</sup>De sus siglas en inglés, *UNiversal Functional Activity Coefficient*

modelar la fase líquida y por lo tanto, la separación de 2 fases líquidas, y así, estos modelos se ajustan a los datos de precipitación debido a los parámetros ajustables. Como un ejemplo de esto, en la Figura 2.3 se muestra la envolvente de fases del propano, disolvente comúnmente usado en el desasfaltado, calculada con la ecuación de estado de *Peng-Robinson-Stryjek-Vera* (PRSV).

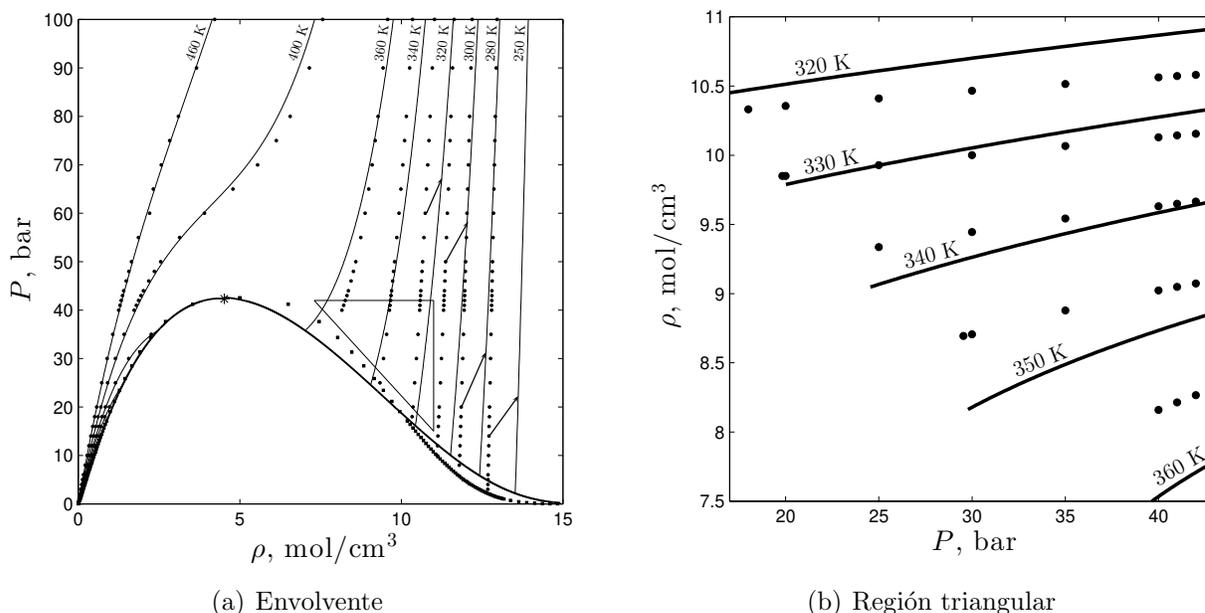


Figura 2.3 Envolvente de fases para el propano con PRSV

Para todas las Figuras, los puntos (●) son datos experimentales y fueron tomados de [66,67]

En la Figura 2.3 la zona triangular cerrada indica la región donde se lleva a cabo el proceso de desasfaltado. Se observa que la predicción de la ecuación de estado de PRSV no es buena en esta zona, y en general para toda la zona de líquido comprimido. A medida que la molécula es más grande y más compleja (saturados de mayor peso molecular, aromáticos o anillos aromáticos fusionados, por ejemplo), la predicción de las propiedades con ecuaciones cúbicas es muy pobre. Es por esto que en el caso del proceso de desasfaltado y en la precipitación de asfaltenos, debido a la complejidad de la mezcla y las sustancias involucradas, estas ecuaciones no son adecuadas para modelar el comportamiento de la mezcla.

Los modelos más sofisticados para tratar la fase líquida son los modelos de tipo molecular. La ecuación de estado SAFT ha sido aplicada a este tipo de sistemas [46,68,69]. También se ha estudiado la aplicación conjunta de la teoría SAFT y la teoría de McMillan-Mayer [32,64] para tener en cuenta los agregados de moléculas como micelas [70,71]. Estos modelos son los que se acercan más a la naturaleza del crudo, sin embargo, también en estos casos, es necesario obtener algunos parámetros de interacción ajustables, por lo que no son totalmente predictivos.

De acuerdo a lo anterior, en esta investigación se utiliza un modelo de la familia de

las ecuaciones de estado moleculares para predecir la separación de fases en el proceso de desasfaltado: la PHTC modificada<sup>8</sup>, ya que es adecuada para tratar el comportamiento de la fase líquida, moléculas de gran tamaño y mezclas altamente asimétricas. Como un ejemplo, en la Figura 2.4 se muestra de nuevo la envolvente de fases del propano calculada con la PHTC en donde la zona triangular cerrada indica la región donde se lleva a cabo el proceso de desasfaltado.

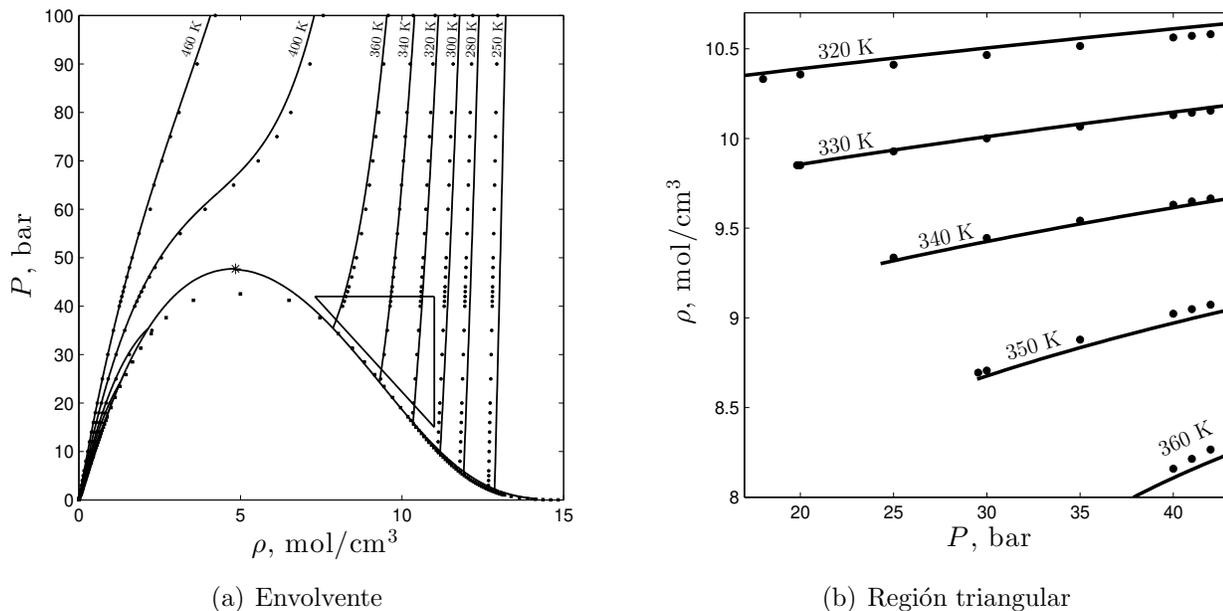


Figura 2.4 Envolvente de fases para el propano con la PHTC modificada  
Para todas las Figuras, los puntos (●) son datos experimentales y fueron tomados de [66,67]

Se observa que la predicción de la ecuación de estado es buena en casi toda la envolvente y específicamente en la zona de líquido comprimido en la región triangular de interés en el proceso de desasfaltado. Además, con la PHTC modificada hay una buena predicción de las propiedades de las sustancias puras<sup>9</sup>.

## 2.2. Modelo de desasfaltado

### 2.2.1. Modelo del equilibrio de fases residuo–disolvente

En las referencias [41, 63, 72–75] se pueden encontrar datos de rendimientos del proceso (%DAO) y la calidad del producto con disolventes propano y *n*-butano a diferentes temperatura y relaciones de disolvente, y aunque estos resultados son específicos para cada residuo de acuerdo a sus propiedades, los resultados encontrados para otros tipos de residuo deben ser similares.

<sup>8</sup>ver sección 1.3.2 y apéndice B

<sup>9</sup>Ejemplo de esto se puede ver en las figuras 2.7, B.1, B.2, B.3 para sustancias de mayor peso molecular y más complejas como saturados, aromáticos y poliaromáticos

Para modelar la separación de fases de la mezcla residuo-disolvente se usa un modelo de separación líquido-líquido:

$$x_i^I \hat{\phi}_i^I = x_i^{II} \hat{\phi}_i^{II} \quad (2.1)$$

La fase *I* es la fase rica en disolvente y aceite liviano (DAO) y la fase *II* es la fase rica en aceite pesado (DOA) y disolvente. El algoritmo de convergencia para el cálculo de la separación de fases se detalla en el apéndice D.

En este trabajo se proponen dos aproximaciones para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de la mezcla por la PHTC. Primero, se propone calcular la energía de Helmholtz residual por la ecuación 2.2, es decir, aproximar el término de perturbación por  $a^{pert} \approx a^{df}$ .

$$a^r \approx a^{ref} + a^{df} \quad (2.2)$$

En este caso, esta aproximación se justifica debido a las condiciones del proceso de desasfaltado, donde la mezcla es líquida y se encuentra a presiones elevadas (líquido comprimido); en este caso,  $F \approx 1$  (función de interpolación entre los límites de baja y alta densidad dada por la ecuación (B.16)) en el término de perturbación (ecuación (B.3)). La segunda aproximación es calcular los parámetros  $a_{ij}^m$  en el término  $a^{df}$  como:

$$a_{ij}^{(m)} = c_i T_{ij}^{*m} r_j d_{ij}^3 \frac{N_{av}}{\sqrt{2}} \quad (2.3)$$

Donde:

$$T_{ij}^* = (T_i^* T_j^*)^{1/2} \quad (2.4)$$

Con  $T^*$  dada por la ecuación (B.5). Los valores para algunas sustancias están dados en la Tabla B.6 y por la ecuación (B.85). Con esta aproximación los únicos parámetros de ajuste son los parámetros de interacción binaria  $k_{i(j)}$  y  $k_{j(i)}$  evitándose la utilización de un parámetro de ajuste adicional, que con el modelo original serían los  $\epsilon/k$  para cada sustancia. Con esta aproximación lo que se quiere evitar es que el modelo tenga muchos parámetros, ya que la disponibilidad de datos experimentales para su ajuste es mínima.

El modelo de separación líquido-líquido presentado en esta sección es la base para el modelo del proceso de desasfaltado de las próximas secciones, ya que éste se modela como un proceso de extracción líquido-líquido por etapas, donde cada etapa está en equilibrio de fases dado por la ecuación (2.1).

### 2.2.2. Proceso de desasfaltado en 1 etapa

El modelo y algoritmo de convergencia para el cálculo del proceso de desasfaltado en 1 etapa se detalla en el apéndice D.

Para demostrar la utilidad de la termodinámica continua conjuntamente con la PHTC en el modelamiento del proceso de desasfaltado y su análisis, se toma un residuo con características normalmente encontradas en unidades de proceso [4, 8, 9, 14, 18, 72].

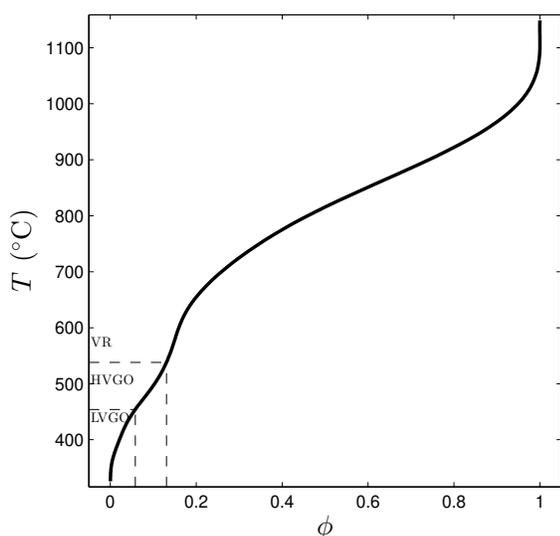
Tabla 2.1 Propiedades del residuo de análisis<sup>‡</sup>

$\rho$ (15,6 °C)	1026,7 kg/m <sup>3</sup>		
°API	6,04		
Analisis SARA (%wt)			
Saturados	10		
Aromáticos	27		
Resinas	23		
Asfaltenos	40		
CCR - (C/H)	22,62 - (8,22)		
Impurezas (ppm)			
Vanadio	150		
Níquel	100		
Hierro	50		
Azufre	2		
Nitrógeno	0,6		

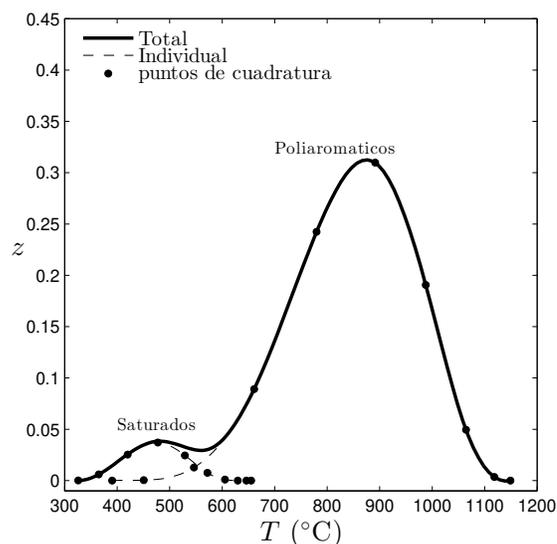
  

	Saturados	Poliaromáticos
% Peso	10	90
$\bar{M}$	490	500
$\sigma_M^2$	12500	7500
$\gamma$	250	200
$M_m$	1050	750

<sup>‡</sup>Las propiedades  $\rho$ , °API, CCR y relación C/H fueron calculadas con los métodos del capítulo 1 según la caracterización de la composición con el análisis SARA y las funciones de distribución. Los valores para las impurezas fueron tomadas de la literatura.



(a) Curva de destilación



(b) Caracterización de la composición

Figura 2.5 Curva de destilación y composición para un crudo dado por la Tabla 2.1.

La caracterización de su composición se realiza por medio de dos funciones de distribución beta, una para las sustancias saturadas y otra para los poliaromáticos (por simplicidad, se asume que en esta clase se encuentran las sustancias aromáticos, resinas y asfaltenos). Sus propiedades y los parámetros de las funciones de distribución se muestran en la Tabla 2.1. En este caso, el número de puntos de cuadratura es igual para cada función de distribución (10 puntos de cuadratura). Con esto, la curva de destilación calculada y la caracterización

de su composición por medio del método de Gauss-Legendre se muestran en la Figura 2.5.

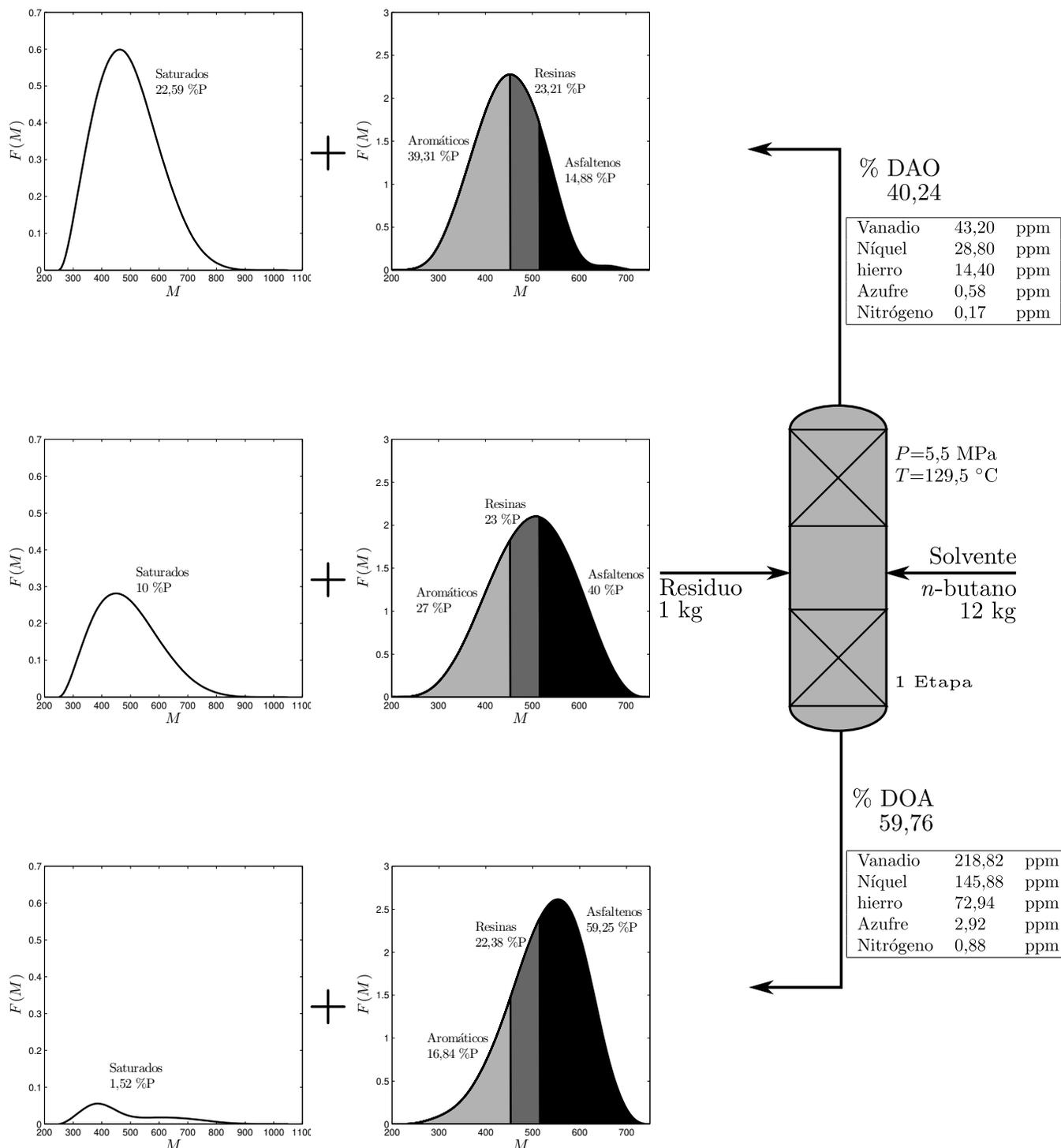


Figura 2.6 Proceso de desasfaltado en 1 etapa con *n*-butano como disolvente

En la Figura 2.6 se presentan los resultados de la separación alcanzada usando *n*-butano como disolvente. Se observa que con este método es posible estimar las funciones de distri-

bución de pesos moleculares de los productos, en este caso, las funciones de distribución de las sustancias saturadas y las sustancias poliaromáticas. Con relación al residuo, en el aceite desasfaltado la composición de saturados aumenta y la de poliaromáticos decrece, y en la fase asfáltica, la composición de saturados es baja y la de poliaromáticos alta. Lo anterior se ve representado en cada una de las funciones de distribución de las sustancias saturadas y poliaromáticas en el residuo, las fases DAO y DOA y su área ( $\int F(M)dM$ ).

También es posible estimar la separación alcanzada de las impurezas (heteroátomos) en cada una de las fases. Para realizar el balance de impurezas se supone que en su totalidad se encuentran en la fracción de asfaltenos y su separación es proporcional a las masas obtenidas de asfaltenos en ambas fases con respecto a la alimentación, por lo tanto, como se observa en la Figura 2.6, la fase DAO tiene una menor cantidad de impurezas con respecto al residuo, mientras que el DOA tiene una concentración elevada.

En la Figura 2.7 se muestran el rendimiento (%DAO) calculado de la extracción del residuo con los disolventes *n*-butano y propano a diferentes relaciones de disolvente (R) y temperaturas.

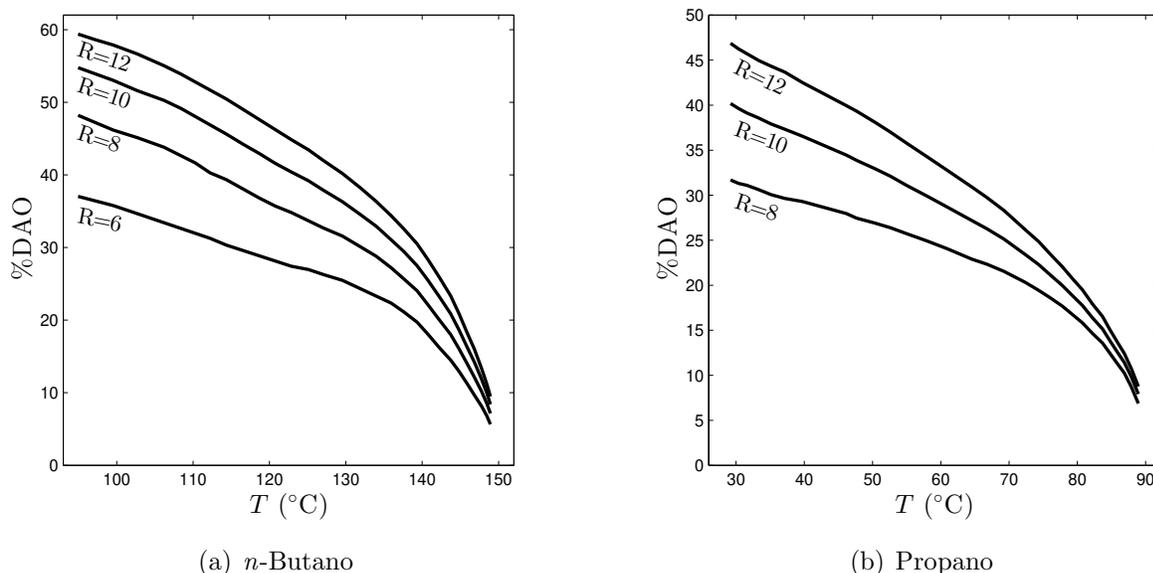
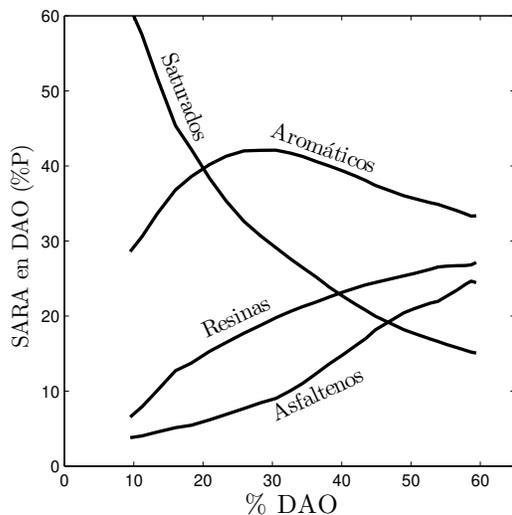


Figura 2.7 Variación con la temperatura del rendimiento a DAO a diferentes relaciones de solvente a  $P=5,5$  MPa

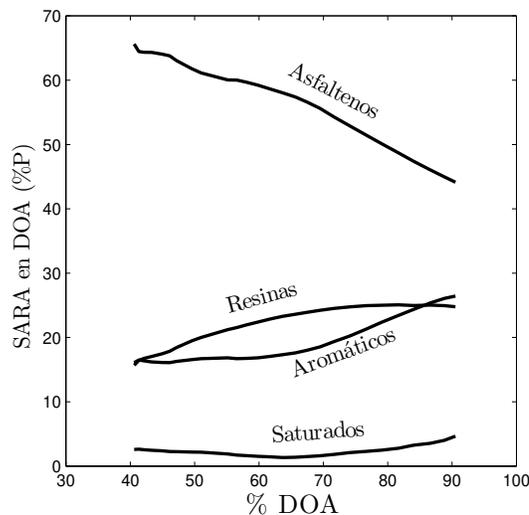
El %DAO es mayor para *n*-butano que para propano debido a que los poliaromáticos son más insolubles en este último disolvente y hay un grado de separación mayor (se obtiene mayor cantidad de fase asfáltica). Además, el %DAO decrece con la temperatura con una tendencia a cero cercana a la temperatura crítica del disolvente<sup>10</sup>, es decir, también el modelo termodinámico predice satisfactoriamente el hecho de que la solubilidad de los

<sup>10</sup>La temperatura crítica del *n*-Butano es de 152  $^{\circ}\text{C}$  y la del Propano es de 94  $^{\circ}\text{C}$

poliaromáticos decrece con el aumento de la temperatura y es mínima en temperaturas cercanas a la temperatura crítica del disolvente. En todos los casos, a mayor relación de disolvente, mayor es el % DAO.



(a) SARA en DAO



(b) SARA en DOA

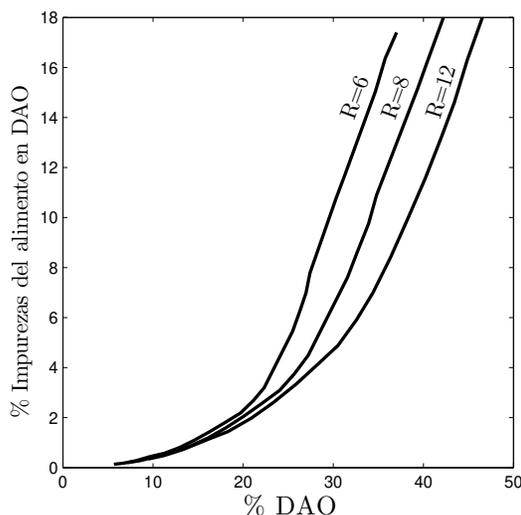
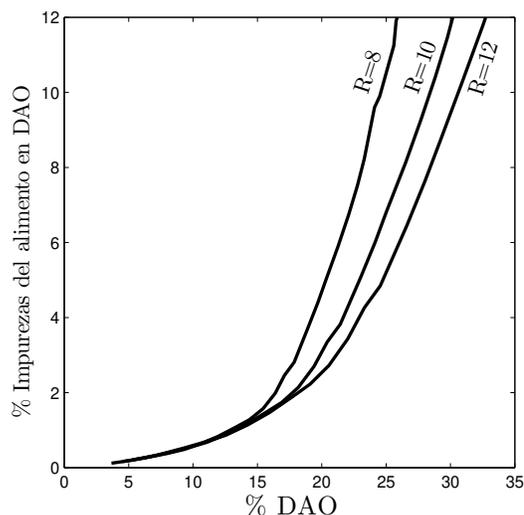
(c) Heteroátomos en DAO (*n*-butano)(d) Heteroátomos en DAO (*n*-propano)

Figura 2.8 variación de la calidad del aceite desasfaltado (DAO). Fracciones SARA en el DAO y el DOA con disolvente *n*-butano a  $R=12$  y  $P=5,5$  MPa en (a) y (b).

En la Figura 2.8 se muestra como varía el contenido de las fracciones SARA y el porcentaje de heteroátomos en el DAO y el DOA para los disolventes *n*-butano y propano. Se observa que a medida que decrece el % DAO su calidad aumenta, presenta mayor concentración de saturados y aromáticos, mientras las resinas y asfaltenos disminuyen; como consecuencia, lo mismo sucede con el % heteroátomos presentes en el DAO, su porcentaje

es menor a medida que se obtiene menos DAO. Para el DOA, a medida que se incrementa la cantidad de fase asfáltica, se observa que la cantidad de saturados siempre se mantiene baja, el contenido de aromáticos y resinas crece ligeramente y los asfaltenos bajan, aunque su composición siempre es elevada, por lo que la cantidad de heteroátomos presentes en esta fase será alta.

En las Tablas **2.2** y **2.3** y las Figuras **2.9** y **2.10** se muestran resultados más detallados de los productos obtenidos para el desasfaltado del residuo estudiado con los disolventes *n*-butano y propano.

Se puede observar de los resultados anteriores que la calidad del DAO aumenta con el incremento de la temperatura, no sólo porque presenta una mayor proporción de las sustancias más ligeras del residuo, sino porque la cantidad de impurezas decrece. Además, utilizando propano como disolvente se obtiene un DAO de mayor calidad.

En general, todos los resultados anteriores están de acuerdo con lo reportado en la literatura y los valores calculados son muy similares [41, 63, 72–75], por lo que el modelo de proceso en 1 etapa de equilibrio implementado para predecir la separación de fases y predecir el proceso de desasfaltado es satisfactorio.

Según los resultados anteriores, en donde todos los cálculos mostrados en esta sección corresponden a procesos de desasfaltado en una etapa, se observa que al obtener un % DAO entre 25-35 %, que son los intervalos típicos reportados en la literatura para los procesos de desasfaltado, la calidad del DAO obtenido es apropiado, con porcentajes de impurezas menores del 15 % y composición alta en saturados y aromáticos y baja en resinas y asfaltenos con respecto al residuo, sin embargo, para aprovechar mejor el comportamiento de fases entre el residuo y el disolvente descrito por los cálculos anteriores y obtener un DAO de mejor calidad, en la literatura se reporta que en los procesos industriales éste es un proceso que se realiza en un equipo por etapas con un gradiente de temperatura en la torre, donde la temperatura en el domo es mayor y va decreciendo gradualmente (como se mencionó en la sección 2.1).

Además, el uso de un proceso por etapas evita el uso de temperaturas altas para alcanzar rendimientos altos y calidades altas en el DAO, ya que un proceso por etapas incrementa la separación de los componentes debido al gradiente de concentraciones de las corrientes en contacto.

### 2.2.3. Modelo del proceso de desasfaltado en $N$ etapas

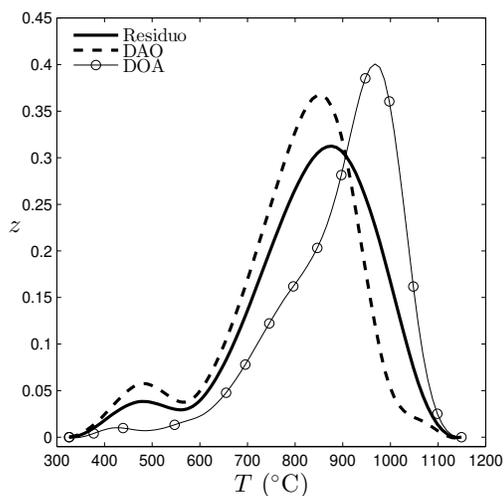
El equipo más usado para el proceso de desasfaltado son los contactores de disco giratorio o RDC<sup>11</sup> [9]. Este equipo presenta unas características de flujo complejas y por lo tanto su modelamiento es bastante complicado, por lo que se propone usar un modelo simple pero que tenga en cuenta las características principales del proceso: en etapas, con un gradiente de temperatura y que sea a contracorriente.

---

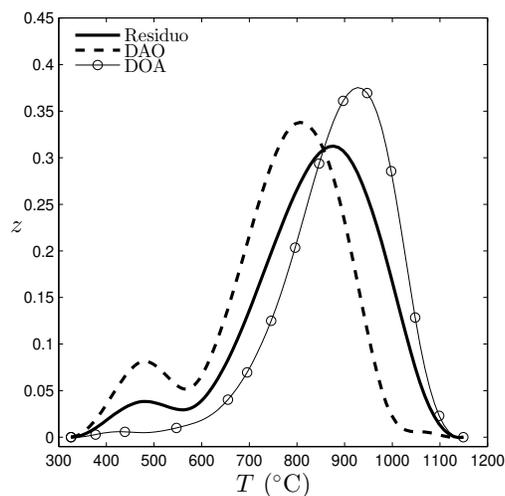
<sup>11</sup>De sus siglas en inglés: *rotating disc contactor*

Tabla 2.2 Producto DAO en desasfaltado con *n*-butano a R=12

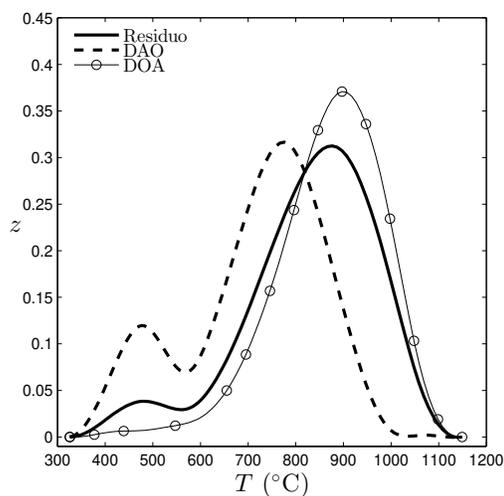
	%	$T$ (°C)	°API	%Peso				Impurezas (ppm)					CCR
				S	A	R	A	Vanadio	Níquel	Hierro	Azufre	Nitrógeno	
DAO	59,00	96,05	8,21	15,13	33,31	26,95	24,62	78,36	52,24	26,12	1,05	0,31	20,68
DOA	41,00		2,99	2,63	16,36	16,14	64,88	236,89	157,93	78,97	3,16	0,95	25,66
DAO	40,24	129,50	11,21	22,59	39,31	23,21	14,88	43,20	28,80	14,40	0,58	0,17	17,79
DOA	59,76		2,67	1,52	16,84	22,39	59,25	218,82	145,88	72,94	2,92	0,88	26,14
DAO	24,97	142,84	15,59	33,54	41,81	17,26	7,39	18,43	12,29	6,14	0,25	0,07	13,18
DOA	75,03		3,02	2,16	20,61	24,84	52,39	192,21	128,14	64,07	2,56	0,77	25,92
DAO	10,00	148,80	26,28	60,07	29,15	6,93	3,85	5,76	3,84	1,92	0,08	0,02	-0,88
DOA	90,00		3,96	4,45	26,35	24,84	44,39	159,07	106,04	53,02	2,12	0,63	25,08



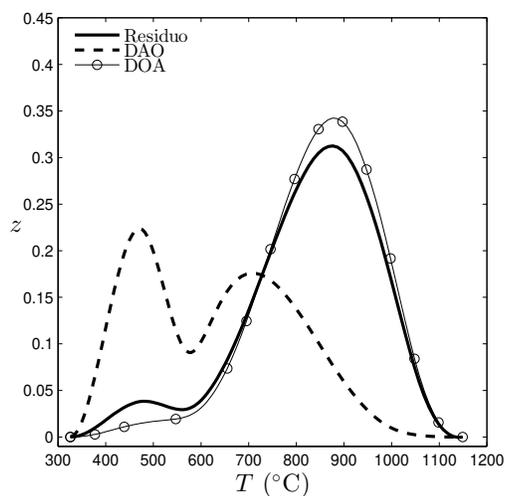
(a) 96,05 °C



(b) 129,50 °C



(c) 142,84 °C

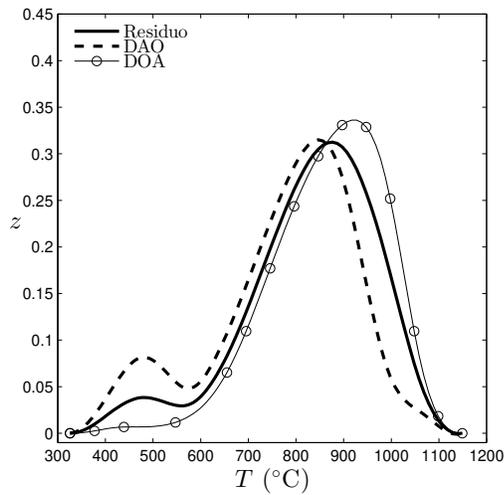


(d) 148,80 °C

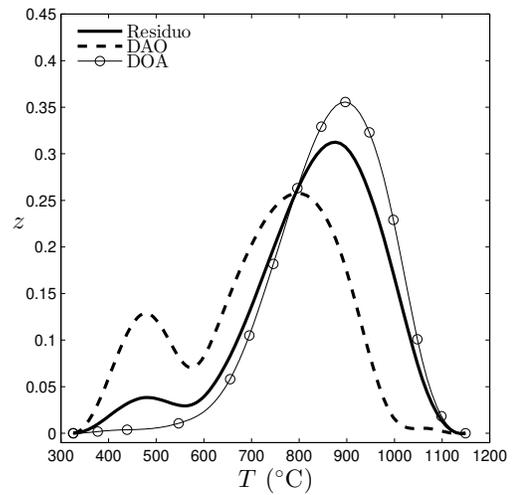
Figura 2.9 Composición de las fracciones continuas de los productos para los resultados de la tabla 2.2

Tabla 2.3 Producto DAO en desasfaltado con propano a R=12

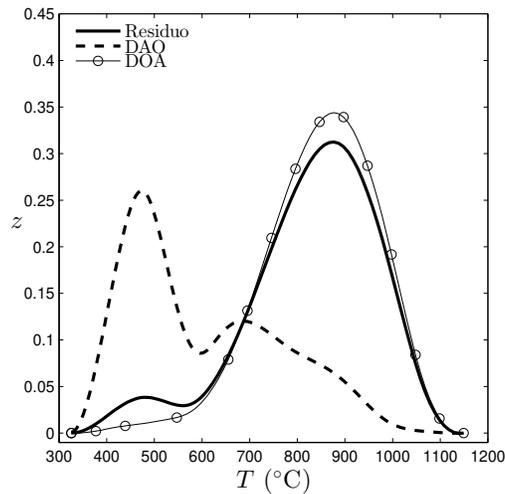
	%	T (°C)	°API	%Peso				Impurezas (ppm)					CCR
				S	A	R	A	Vanadio	Níquel	Hierro	Azufre	Nitrógeno	
DAO	40,16	46,00	10,87	22,26	31,77	23,10	22,87	66,67	44,45	22,22	0,89	0,27	17,61
DOA	59,84		2,89	1,77	23,30	22,66	52,27	192,55	128,37	64,18	2,57	0,77	26,04
DAO	25,02	74,10	16,75	36,92	35,11	17,07	10,91	25,81	17,21	8,60	0,34	0,10	11,37
DOA	74,98		2,65	1,01	23,44	24,88	50,67	188,10	125,40	62,70	2,51	0,75	26,37
DAO	10,38	88,10	30,90	71,65	19,75	4,87	3,73	3,96	2,64	1,32	0,05	0,02	-8,18
DOA	89,62		3,4	2,86	27,59	25,12	44,43	161,84	107,89	53,95	2,16	0,65	25,67



(a) 46,00 °C



(b) 74,10 °C



(c) 88,10 °C

Figura 2.10 Composición de las fracciones continuas de los productos para los resultados de la tabla 2.3

Así, se implementa un modelo en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash [76] para simular un equipo por etapas para el proceso de desasfaltado. El modelo detallado del proceso y el algoritmo de cálculo utilizado se presentan en el apéndice D. Para esto, se supone que la alimentación de residuo siempre será en la etapa número  $N - 1$  y la alimentación de disolvente en la etapa 1, con  $N$  el número de etapas y enumeradas desde el fondo al domo.

Ya que las especificaciones de los equipos industriales en cuanto al número de etapas y las condiciones de temperatura no son mencionadas en la literatura, sólo los reportes del rendimiento y calidad del DAO alcanzado, en los cuales el %DAO generalmente varía entre 25-35 y su calidad medida en gravedad API entre 15-20 [41, 63, 72–75], se presentan dos ejemplos usando *n*-butano como disolvente en una relación de alimentación de 12:1:

- Manteniendo el %DAO  $\approx 27$  fijo, se evalúa la calidad del DAO con la variación del número de etapas.
- Manteniendo un gradiente de temperatura entre la primera y última etapa de 20 grados, se evalúa el %DAO y su calidad con la variación del número de etapas.

Para el primer ejemplo, de acuerdo al número de etapas, se varía la temperatura de éstas para alcanzar la especificación del %DAO. En la Tabla 2.4 se muestran las especificaciones de las torres y la calidad del DAO alcanzada.

Tabla 2.4 Especificaciones de las torres en etapas para %DAO  $\approx 27$

	$N$					%DAO	°API	%Peso			
	1	2	3	4	5			S	A	R	A
$T$ (°C)	138	143				27,29	16,49	35,79	41,26	16,23	6,79
	125	130	135			26,99	16,36	36,24	30,63	20,10	13,04
	120	125	130	135		27,18	16,50	36,60	30,51	19,96	12,93
	115	120	125	130	135	27,16	16,56	36,76	30,49	19,91	12,89

Se observa que la calidad del DAO obtenido es muy similar para todos los casos, la gravedad API y el porcentaje de saturados no presenta variación significativa, lo mismo que las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos para un número de etapas mayor que 2. Cuando se usan dos etapas, la fracción de asfaltenos y resinas son menores que para un número mayor de etapas, sin embargo, la temperatura en las etapas debe ser mayor que para los otros casos. Con respecto a esto, la temperatura del domo no debe ser muy cercana a la temperatura crítica del disolvente ya que cuando la temperatura de extracción se aproxima a la temperatura crítica del disolvente el %DAO cae rápidamente y es menos soluble en el disolvente, como se mostró en análisis anteriores, lo que ocasiona que sea difícil mantener una operación en estado estable en esas condiciones [74]. Por lo anterior, aunque la opción de usar 2 etapas podría ser atractiva, operacionalmente puede que no sea la mejor opción.

De lo anterior se puede concluir que el número de etapas no influye demasiado en la calidad del DAO obtenido si se desea alcanzar un rendimiento igual a DAO, sin embargo, debido a restricciones operativas del proceso el número de etapas debe ser mayor que 2.

Para el segundo ejemplo, las condiciones de temperatura se eligieron para abarcar casi la totalidad del intervalo estudiado en el equilibrio de fases de la Figura 2.7(a) pero teniendo en cuenta que la temperatura del domo sea moderada, es decir, no muy cercana a la temperatura crítica del disolvente como se mencionó antes. Las especificaciones de las torres evaluadas y la calidad del DAO obtenido se muestran en la Tabla 2.5 y en la Figura 2.11.

Tabla 2.5 Especificaciones de las torres en etapas para simulación

	$N$					%DAO	°API	%Peso			
	1	2	3	4	5			S	A	R	A
$T$ (°C)	115	135				39,54	12,17	24,80	43,47	20,98	10,75
	115	125	135			28,17	15,64	34,32	32,46	20,45	12,77
	115	122	128	135		27,64	16,25	35,92	31,26	20,06	12,76
	115	120	125	130	135	27,16	16,56	36,76	30,49	19,91	12,89

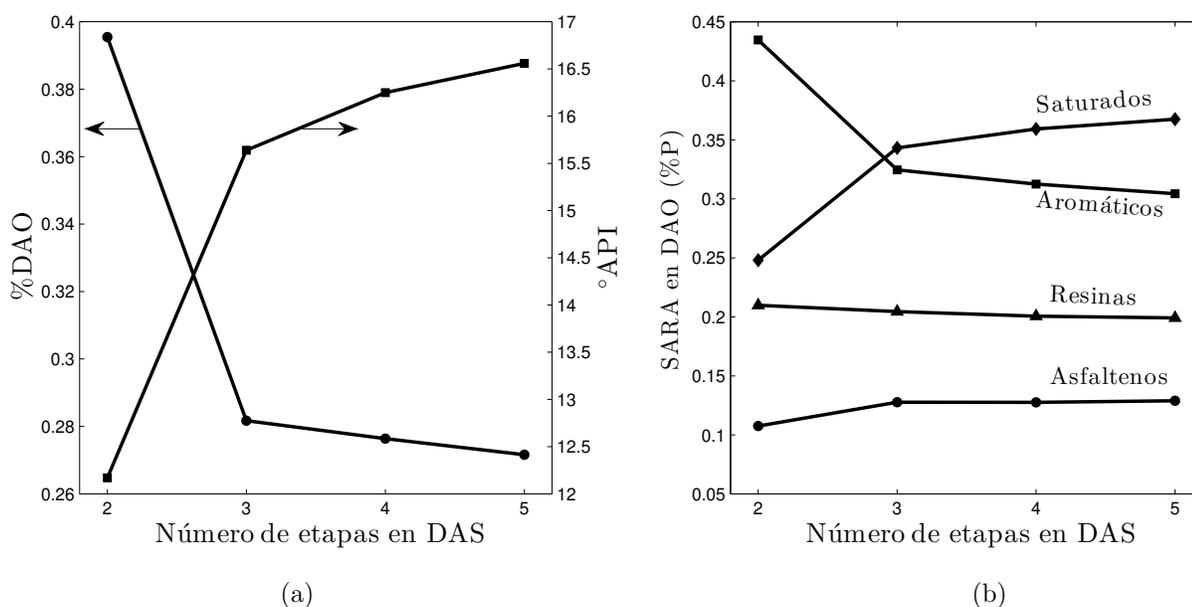


Figura 2.11 Variación de la calidad y %DAO con el número de etapas en el proceso de desasfaltado.

Los resultados obtenidos de la variación de la calidad y el %DAO con el número de etapas indican que hay un incremento considerable en la calidad del DAO cuando se utilizan más de 2 etapas, aunque el %DAO disminuye. Además, la calidad y el %DAO obtenido con el uso de más de tres etapas muestra una tendencia a alcanzar un nivel donde no presenta cambio y en este caso, con un número máximo de 5 etapas se obtiene un DAO que más allá de estas etapas no incrementará significativamente su calidad. Las fracciones de resinas y asfaltenos presentan una leve variación con el incremento en el número de etapas usadas, mientras que la fracción de saturados se incrementa y la de aromáticos disminuye, por lo

que el DAO obtenido es de mejor calidad a medida que se incrementa el número de etapas. Los valores obtenidos para el %DAO y la calidad con un número de 5 etapas está dentro del intervalo reportado en la literatura para las operaciones comerciales, por lo que el modelo implementado para estimar la calidad y el %DAO en una operación por etapas se puede considerar como una buena aproximación.

En la Tabla 2.6 se muestra la comparación del %DAO y la calidad obtenida si el proceso se realizara a una sola etapa a cada una de las temperaturas de las etapas en la torre con  $N=5$ .

Tabla 2.6 Comparación de la operación de desasfaltado con 5 etapas y 1 etapa de separación a diferentes temperaturas

	$N$					%DAO	°API	%Peso			
	1	2	3	4	5			S	A	R	A
$T$ (°C)	115					50,02	9,3	17,81	35,76	25,59	20,84
	120					46,70	9,8	19,11	36,76	24,90	19,22
	125					43,52	10,45	20,73	38,04	24,19	17,04
	130					39,83	11,30	22,83	39,45	23,08	14,65
	135					35,37	12,49	25,81	40,95	21,58	11,66
	115	120	125	130	135	27,16	16,56	36,76	30,49	19,91	12,89

Se observa que el %DAO es mayor cuando se supone una sola etapa de operación pero la calidad es considerablemente mejor (refiriéndose a la gravedad API y caracterización SARA) cuando se opera en etapas, lo que justifica su uso teniendo en cuenta que el DAO se va a usar en procesos posteriores de conversión donde la calidad de este es un parámetro importante.

Por último, en la Figura 2.12 se muestra las especificaciones completas de los productos en un proceso de desasfaltado con  $N=5$  etapas. Se observa que en el DAO se encuentran casi en su totalidad las sustancias saturadas del residuo, además tiene poca concentración de asfaltenos con respecto al residuo; el DOA tiene una concentración elevada de asfaltenos y muy poca cantidad de saturados; las concentraciones de resinas son similares en ambas fases a las del residuo mientras las concentraciones de los aromáticos es un poco mayor en el DAO y menor en el DOA con respecto al residuo.

Con lo anterior, se puede concluir que el uso del proceso de desasfaltado para el pretratamiento del residuo para obtener un aceite más ligero y con cantidades bajas de asfaltenos y por lo tanto, con menor cantidad de impurezas, con el objetivo de usarlo en otras unidades de procesamiento es una buena opción en las refinerías.

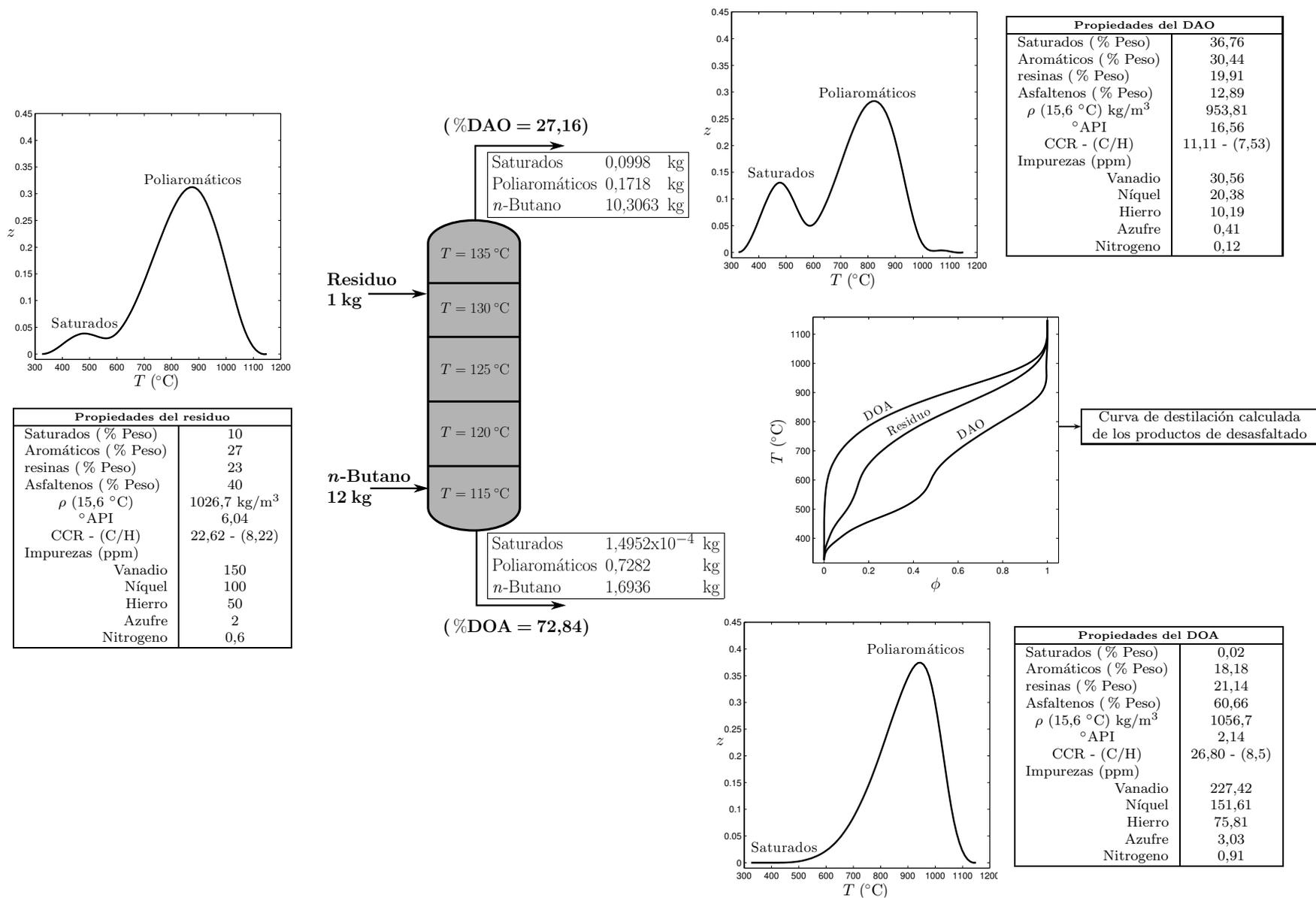


Figura 2.12 Ejemplo del proceso de desasfaltado con solvente

## 2.3. Conclusiones

En este capítulo se presentó e implementó un método de cálculo del equilibrio residuo-disolvente basado en el equilibrio líquido-líquido usando termodinámica continua conjuntamente con una ecuación de estado del tipo molecular (PHTC), con el cual se predice satisfactoriamente todos los comportamientos esperados para la separación de la mezcla según las referencias a este proceso en la literatura. Es así como las simplificaciones propuestas en el cálculo de los coeficientes de fugacidad por medio de la PHTC pueden considerarse válidas.

También, se presentó e implementó de forma satisfactoria un método en pseudo contra-corriente de Hunter-Nash para modelar el tipo de equipos industriales que se operan en los procesos de desasfaltado obteniéndose resultados similares a los reportados en la literatura.

Finalmente, aunque el comportamiento de la mezcla residuo-disolvente será diferente en cada caso de estudio debido a la naturaleza específica de cada residuo, la metodología desarrollada en este capítulo puede ser aplicada en todos los casos ajustando sólo los parámetros de interacción binaria de la PHTC ( $k_{i(j)}$  y  $k_{j(i)}$ ) o de la ecuación de estado usada para representar adecuadamente las propiedades del residuo.



# Capítulo 3

## Gasificación

En este capítulo se realiza la descripción general del proceso de gasificación y se presenta un método para la simulación del proceso basado en el equilibrio químico de las principales reacciones involucradas.

### 3.1. Descripción del proceso

Aunque el primer reporte de un proceso de gasificación data de 1792 [77], en la industria del petróleo su uso es relativamente nuevo. La primera planta de gasificación con coque como materia prima formalmente reconocida empezó a funcionar en 1995 [78], y desde entonces es una tecnología que ha mostrado ser una opción de aprovechamiento de las fracciones extra-pesadas de una refinería, en la mayoría de casos coque, sin embargo, en este tipo de proceso también es posible utilizar como materia prima asfalto o residuo de vacío directamente [77–80]. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama simplificado del proceso de gasificación en una refinería.

La gasificación es un proceso para convertir materiales ricos en carbono en gas de síntesis ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  principalmente), mediante la reacción del carbono con oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, o una mezcla de estos gases a temperaturas de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  o superiores. Una vez que el material es convertido a los productos gaseosos, las sustancias indeseables como compuestos azufrados y ceniza pueden ser removidos del gas. A diferencia del proceso de combustión, el cual trabaja con exceso de aire, el proceso de gasificación opera a condiciones sub-estequiométricas, generalmente 35 % o menos del  $\text{O}_2$  teórico requerido para combustión completa. El gas de síntesis puede ser utilizado para generar electricidad y calor o como materia prima para la síntesis de químicos, combustibles líquidos, u otros combustibles tales como Hidrógeno [77]. Específicamente en la refinería los productos derivados del gas de síntesis incluyen vapor, Hidrógeno, electricidad, químicos (metanol, amoníaco, etc.), y combustibles líquidos por síntesis de Fisher-Tropsch, etc. Otra de las ventajas de la utilización de la gasificación de residuo o coque, es que sus productos poseen baja cantidad de impurezas, y que principalmente están en forma de  $\text{H}_2\text{S}$  y metales en las cenizas, los cuales se pueden

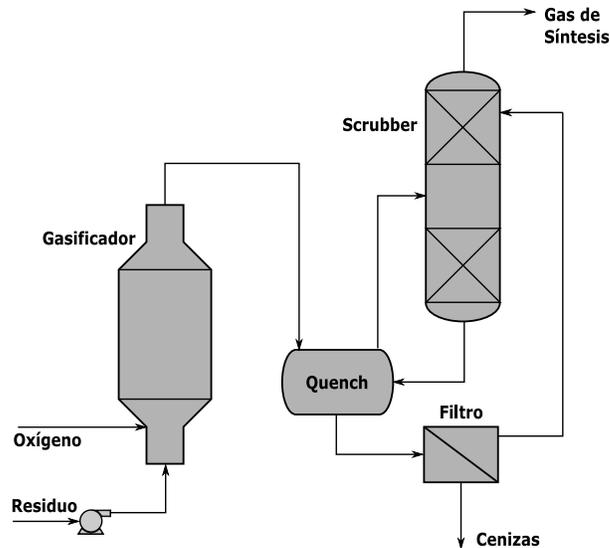


Figura 3.1 Diagrama de flujo simplificado del proceso de gasificación

separar fácilmente [77].

En la literatura se pueden encontrar estudios amplios del proceso de gasificación de diversas materias primas y las diferentes tecnologías y configuraciones de gasificadores para obtener la mayor cantidad de gas de síntesis de acuerdo al material rico en carbón utilizado como materia prima [77, 78, 81–85].

## 3.2. Modelo del gasificador

La materia prima sufre tres tipos de transformaciones químicas: volatilización y pirólisis o desintegración térmica de la materia prima, oxidación o combustión de los productos de la pirólisis, y reducción o reacción entre los productos de la pirólisis y combustión. Estos tres procesos ocurren de manera simultánea, aunque los dos primeros ocurren casi de manera instantánea al ingreso del gasificador, por lo que la composición del gas de síntesis es dada por el nivel de conversión en la etapa de reducción. Así, el proceso de gasificación se puede analizar como un proceso en dos etapas, una primera etapa de pirólisis y combustión y una segunda etapa de reducción. Las principales reacciones en el proceso de gasificación se presentan en la Tabla 3.1 [77, 82, 83].

En la etapa de pirólisis el carbón es el sólido que consiste de material orgánico e inorgánico y posee una concentración de carbono más alta que la materia prima, en este caso el residuo, y los gases pueden incluir  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_6$  y en menor medida hidrocarburos como acetileno, olefinas, aromáticos y alquitrán. Por lo tanto pueden ocurrir otras reacciones como la combustión de metano, reacción de sulfuro de hidrógeno con el dióxido de carbono, producción de  $NO_x$ , y amoníaco, sin embargo, debido a la baja concentración de oxígeno, de metano, de sulfuro de hidrógeno y de amoníaco, éstas no son

Tabla 3.1 Principales reacciones en el proceso de gasificación

Pirólisis	Residuo $\rightarrow$ Carbón + Gases
Combustión	$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$
	$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$
	$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
	$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$
Reacción de metanación	$C_{(s)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_{4(g)}$
Reacción de <i>Boudouard</i>	$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$
Reformado con vapor	$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$
	$C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 2H_{2(g)}$
	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$
	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$

importantes.

Un modelo comúnmente utilizado para la simulación del proceso de gasificación tiene en cuenta el equilibrio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso para calcular la producción y composición del gas de síntesis [82, 83]. Las reacciones de pirólisis y de combustión son irreversibles, mientras que las reacciones de metanación, de *Boudouard* y de reformado con vapor son reacciones de equilibrio. Al realizar un análisis de independencia lineal de las reacciones reversibles de la Tabla 3.1, sólo 5 son independientes, así, la composición del gas de síntesis está dada por el equilibrio simultáneo de las reacciones:



En este trabajo se utilizó para el cálculo del equilibrio la ecuación (3.6) que relaciona la definición de la constante de equilibrio por las actividades de las sustancias y su relación con la temperatura por la ecuación de *Van 't Hoff*. Es necesario entonces calcular la constante de equilibrio de las reacciones 3.1 a 3.5. Partiendo de [40]:

$$K \equiv \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^o}{RT}\right) \quad (3.6)$$

El cálculo de la constante de equilibrio se realiza mediante la energía de Gibbs de reacción usando el procedimiento presentado en la referencia [40]. Para todas las sustancias involucradas en estas reacciones las constantes para el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante, energías de gibbs de formación y entalpías de formación se tomaron de la referencia [35]. En la Figura 3.2 se muestra el cálculo de las constantes de equilibrio y su variación con respecto a la temperatura.

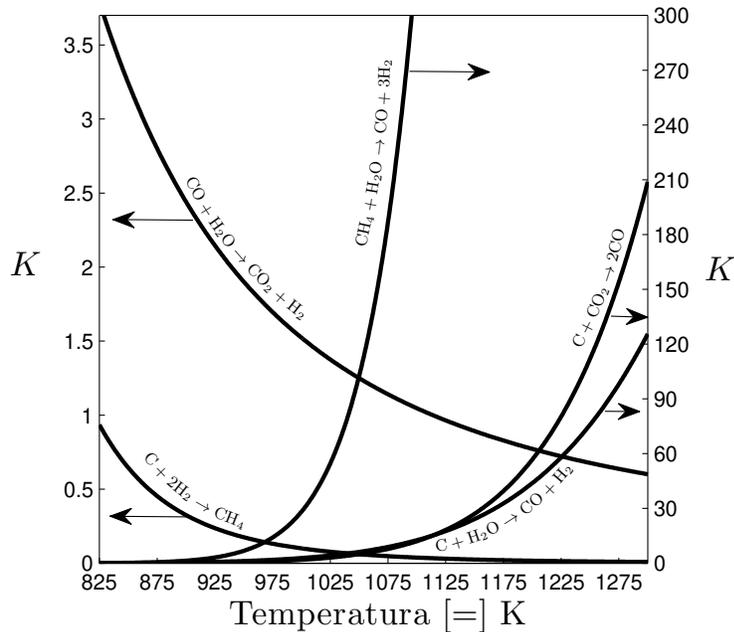
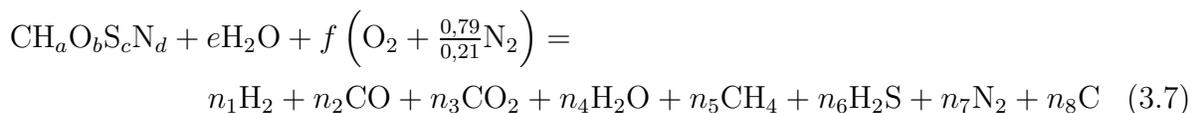


Figura 3.2  $K$  calculadas para las principales reacciones en el proceso de gasificación

Se observa que la producción de monóxido de carbono e Hidrógeno se favorecen a temperaturas altas, mientras que la producción de metano se favorece a temperaturas más bajas; sin embargo, a temperaturas bajas es posible tener residuos de carbón que no reacciona y ya que el objetivo del proceso de gasificación es producir la mayor cantidad de hidrógeno, monóxido de carbono y metano (los gases más importantes por su utilización como combustible o materia prima en la síntesis de combustibles líquidos), con la menor producción de carbono, el proceso de gasificación siempre se opera a temperaturas altas a pesar de tener una influencia negativa en la producción de metano.

En esta trabajo se implementó una modificación de las rutinas de cálculo presentadas en [83,86–88] para el cálculo de las composiciones del gas de síntesis utilizando el equilibrio de las reacciones involucradas. El proceso de gasificación de residuo se puede representar con el diagrama de la Figura 3.3. Para representar el proceso de gasificación y realizar el balance de materia se plantea la siguiente ecuación:



Donde  $\text{CH}_a\text{O}_b\text{S}_c\text{N}_d$  es la representación química o fórmula condensada del residuo obtenida de la composición elemental libre de cenizas y humedad.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son las relaciones molares H/C, O/C, S/C y N/C respectivamente.  $e$  es la relación molar  $\text{H}_2\text{O}$ /residuo incluyendo la humedad del residuo y  $f$  es la relación molar de aire u oxígeno a residuo según se alimente aire u oxígeno puro. Las moles del residuo se calculan según la masa total alimentada de residuo y la fórmula condensada en base libre de cenizas calculada del análisis elemental.

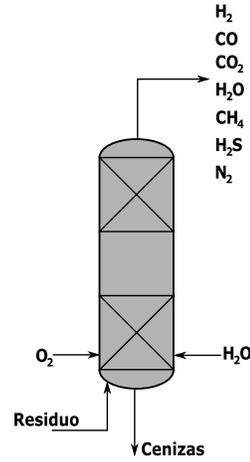


Figura 3.3 Diagrama de flujo esquemático de gasificación de residuo

El balance de materia es entonces:

$$(\mathbf{n} - \mathbf{n}_o)^T \mathbf{M} = 0 \quad (3.8)$$

Donde  $\mathbf{M}$  es la matriz atómica:

$$\begin{array}{c}
 \text{Residuo} \\
 \text{O}_2 \\
 \text{N}_2 \\
 \text{H}_2\text{O} \\
 \text{H}_2 \\
 \text{CO} \\
 \text{CO}_2 \\
 \text{CH}_4 \\
 \text{H}_2\text{S} \\
 \text{C}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{C} \\
 \text{H} \\
 \text{O} \\
 \text{S} \\
 \text{N}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 1 & a & b & c & d \\
 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\
 0 & 2 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
 1 & 4 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 2 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{bmatrix}
 = \mathbf{M} \quad (3.9)$$

Y  $\mathbf{n}$  y  $\mathbf{n}_o$  son los vectores del número de moles finales e iniciales de las sustancias respectivamente:

$$\mathbf{n} = [n_{\text{residuo}}, n_{\text{O}_2}, n_{\text{N}_2}, n_{\text{H}_2\text{O}}, n_{\text{H}_2}, n_{\text{CO}}, n_{\text{CO}_2}, n_{\text{CH}_4}, n_{\text{H}_2\text{S}}, n_{\text{C}}]^T \quad (3.10)$$

La relación del balance de materia y el equilibrio de las reacciones está dado por la actividad de las sustancias,  $a_i$ , y es calculada de la definición [40]:

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (3.11)$$

La fugacidad es calculada de  $\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$ . Si se toma como estado de referencia la sustancia pura como gas ideal a 1 bar, la fugacidad en el estado estándar,  $f_i^o$ , es igual a 1 bar. Para el

cálculo del coeficiente de fugacidad,  $\hat{\phi}_i$ , se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson [36] y las constantes críticas para todas las sustancias fueron tomadas de [35].

Para el carbono, la actividad puede ser calculada de la relación [86]:

$$a_C = \exp\left(\frac{v_C(P - P_o)}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Para el volumen molar del carbón se tomó un valor de densidad de  $\rho_C = 2,26 \text{ g/cm}^3$ .

Hasta aquí es posible realizar el cálculo de un gasificador isotérmico; sin embargo en la práctica lo más común es operación adiabática. Para esto es necesario tener en cuenta el balance de energía en el gasificador. El balance de energía para el sistema es:

$$\dot{H}_{ent} = \dot{H}_{sal} + \dot{Q} \quad (3.13)$$

Donde  $\dot{Q}$  es la pérdida de calor a los alrededores y la entalpía de las corrientes se calculan como una mezcla ideal:  $\mathbf{n}^T \mathbf{h}$ , donde  $\mathbf{h}$  es el vector de entalpías de las sustancias:

$$\mathbf{h} = [h_{\text{residuo}}, h_{\text{O}_2}, h_{\text{N}_2}, h_{\text{H}_2\text{O}}, h_{\text{H}_2}, h_{\text{CO}}, h_{\text{CO}_2}, h_{\text{CH}_4}, h_{\text{H}_2\text{S}}, h_C]^T \quad (3.14)$$

y la entalpía de cada sustancia se calcula de:

$$h = \Delta h_f^o + \int_{T_R}^T C_p dT \quad (3.15)$$

La temperatura de las corrientes de entrada para todos los casos se fijó igual a 25 °C. Datos para el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante y entalpías de formación se tomaron de [35]. Para el cálculo de la entalpía de formación del residuo se plantea la reacción de combustión completa del residuo (en base seca) con alimentación estequiométrica de oxígeno 3.16:



y por la ley de *Hess* se calcula la entalpía de formación del residuo:

$$\Delta h_{f,\text{CH}_a\text{O}_b\text{S}_c\text{N}_d}^o = \text{LHV} + \Delta h_{f,\text{CO}_2}^o + \frac{a}{2}\Delta h_{f,\text{H}_2\text{O}}^o + c\Delta h_{f,\text{SO}_2}^o + d\Delta h_{f,\text{NO}}^o \quad (3.17)$$

LHV es el calor de combustión de la reacción 3.16 y corresponde al valor bajo de calentamiento<sup>1</sup>. El LHV puede ser calculado si se conoce el valor alto de calentamiento HHV<sup>2</sup>, que es el calor liberado por la combustión completa y estequiométrica del combustible más el calor liberado por la condensación del agua producida en dicha combustión. En este caso

<sup>1</sup>De sus siglas en ingles: *Low Heating Value*

<sup>2</sup>De sus siglas en ingles: *High Heating Value*

se supone que durante la combustión todo el hidrógeno contenido en el residuo se convierte en agua (3.16). El LHV se calcula entonces de 3.18:

$$\text{LHV} = \left( \text{HHV} - 9 \frac{(\%H)}{100} \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \right) PM_{\text{Residuo}} \quad (3.18)$$

El peso molecular del residuo se calcula de la formula condensada  $\text{CH}_a\text{O}_b\text{S}_c\text{N}_d$ . Para el cálculo de HHV existe un amplio número de correlaciones que utilizan la composición elemental del combustible [89], particularmente la correlación 3.19 se puede usar con el residuo:

$$\begin{aligned} \text{HHV} = & 349,1(\%C) + 1178,3(\%H) - 103,4(\%O) \\ & + 100,5(\%S) - 15,1(\%N) - 21,1(\%Cenizas) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Donde HHV está en kJ/kg. Con las ecuaciones 3.17, 3.18 y 3.19 se calcula entonces el calor de formación del residuo.

### 3.2.1. Método de solución

Los datos de entrada son el análisis elemental del residuo, los flujos de residuo, aire o oxígeno y agua, y la presión de operación. Además, si se supone condición de operación no adiabática la temperatura de salida o el flujo de calor  $\dot{Q}$ . Por el contrario, si se supone condición de operación adiabática, la temperatura de salida es otra variable adicional.

Según la descripción del proceso de gasificación, el modelo se puede resolver en dos etapas (ver sección 3.2): Una primera etapa donde ocurren las reacciones con el carbón (reacciones 3.1, 3.2 y 3.3), y una segunda etapa donde ocurren las reacciones de reducción en la fase gas (reacciones 3.4 y 3.5). Así, en la primera etapa se determina la cantidad de carbono que reacciona y en la segunda se determina la composición del gas de síntesis.

En la primera etapa se puede definir una conversión de carbono con base a 1 mol de alimentación de residuo (ver ecuación 3.7):

$$x_C = n_2 + n_3 + n_5 \quad (3.20)$$

A continuación se describe el método de solución para un gasificador no adiabático y adiabático.

#### a) Modelo no adiabático

##### Etapa I. Se calcula la conversión de carbono.

Se resuelve el sistema de ecuaciones no lineal:

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = 0 \quad (3.21)$$

donde:  $\mathbf{X} = [n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8]^T$  y  $\mathbf{f} = [\mathbf{f}_{\text{BM}}^T \mathbf{f}_{\text{eq}}^T]^T$ .  $\mathbf{f}_{\text{BM}}$  son los 5 balances elementales (ver ecuación 3.2) y  $\mathbf{f}_{\text{eq}}$  son las 3 relaciones de equilibrio de las reacciones 3.1, 3.2 y 3.3. La etapa I es un sistema no lineal de 8 ecuaciones con 8 incógnitas; se utiliza el método Newton-Raphson para su solución.

## Etapa II. Se calcula la composición del gas de síntesis.

Se resuelve el sistema de ecuaciones no lineal:

$$\mathbf{f}(\mathbf{X}) = 0 \quad (3.22)$$

donde:  $\mathbf{X} = [n_1, n_2, n_3, n_4, n_5]^T$  y  $\mathbf{f} = [\mathbf{f}_{\text{BM}}^T \mathbf{f}_{\text{eq}}^T]^T$ .  $\mathbf{f}_{\text{BM}}$  son los 3 balances elementales para C, H y O (ver ecuación 3.2) ya que el S y el N son inertes en esta etapa; y  $\mathbf{f}_{\text{eq}}$  son las 2 relaciones de equilibrio de las reacciones 3.4 y 3.5. La etapa II es un sistema no lineal de 5 ecuaciones con 5 incógnitas; se utiliza un método Newton-Raphson para su solución.

## b) Modelo adiabático

En este caso, la temperatura del gasificador es desconocida. La solución del modelo de gasificador es:

### Paso 1. Se soluciona el modelo del gasificador no adiabático.

Se supone una temperatura del gasificador y con ésta, se soluciona el modelo no adiabático.

### Paso 2. Cálculo del balance de energía del gasificador.

Con los flujos de las sustancias calculadas en el **paso 1** se resuelve el balance de energía (ecuación 3.13) para la temperatura; en este caso  $\dot{Q} = 0$ . Se utiliza un Newton-Raphson para esto. Si la temperatura calculada es igual a la supuesta en el **paso 1**, esta es la solución, de lo contrario, se supone otra temperatura y se regresa al **paso 1**. La suposición de la nueva temperatura se realiza también por el método de Newton-Raphson.

## 3.3. Resultados del proceso de gasificación de residuo

A continuación se presentan los principales resultados para el proceso de gasificación de un residuo con las propiedades y caracterización dadas por la Tabla 2.1 y con el análisis proximal y último presentado en la Tabla 3.2 [14].

Tabla 3.2 Propiedades de un residuo para el proceso de gasificación

(a) Análisis proximal (%P)			(b) Análisis último (%P)				
Volátiles	Humedad	Cenizas	C	H	O	S	N
99,04	0,0	0,96	82,86	10,01	0,21	6,16	0,76

En la Figura 3.4 se muestra el efecto de la temperatura y presión sobre la conversión de carbono con relaciones de oxígeno y agua al alimento fijas ( $\frac{O_2}{\text{residuo}}$  y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}$  en peso).

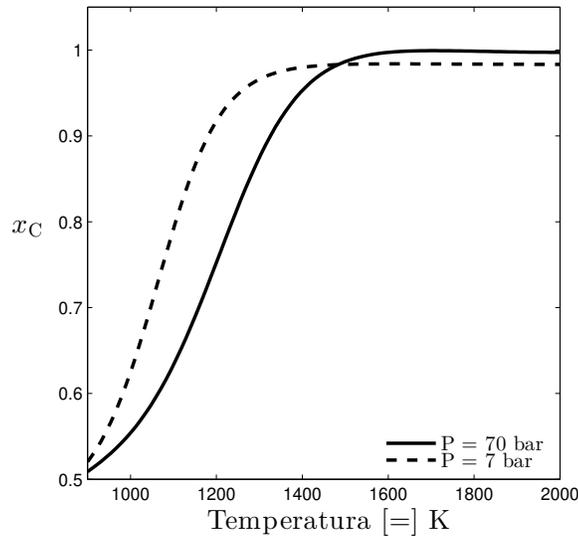


Figura 3.4 Efecto de  $T$  y  $P$  sobre la conversión de carbono ( $x_C$ ) a  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=0,3$  y  $\frac{O_2}{\text{residuo}}=0,815$

Como se esperaba, y de acuerdo al equilibrio de las reacciones involucradas, a temperaturas altas se favorece la conversión de carbono; para las dos presiones evaluadas los niveles de conversión son elevados, aunque a presiones altas los niveles de conversión son mayores y prácticamente igual a 1, por lo que para procesos isotérmicos las temperaturas y presiones elevadas son adecuadas para alcanzar niveles de conversión altos.

En la Figura 3.5 se muestra la variación de la composición (molar y en peso) de los gases de salida a las condiciones de la Figura 3.4. En general, la variación de las composiciones es similar para las condiciones de temperatura y presión estudiadas, donde la producción del gas de síntesis se favorece a temperaturas altas. Observando las Figuras 3.5(a) y (c) (los perfiles de composición molar) se encuentra que las composiciones del gas de salida son altas en Hidrógeno y monóxido de carbono y muy bajas en las otras sustancias a temperaturas altas, y a presiones moderadas este comportamiento es más marcado; sin embargo, al examinar los perfiles en base en peso (Figuras 3.5(b) y (d)), por la diferencia en pesos moleculares de las sustancias, a temperaturas altas el gas de salida tendrá una composición en monóxido de carbono mucho mayor que las otras sustancias, siendo la composición de Hidrógeno el segundo valor de importancia pero con porcentajes esperados de  $\pm 6$  % en peso. De aquí, podemos definir un parámetro de rendimiento ( $Y_C$ ), que relaciona la cantidad de carbono presente en el monóxido de carbono con referencia a la cantidad alimentada al proceso de gasificación y que proviene del residuo. Este parámetro es muy conveniente ya que el CO por cantidad e importancia es el principal compuesto producido. Así,  $Y_C$  es igual a:

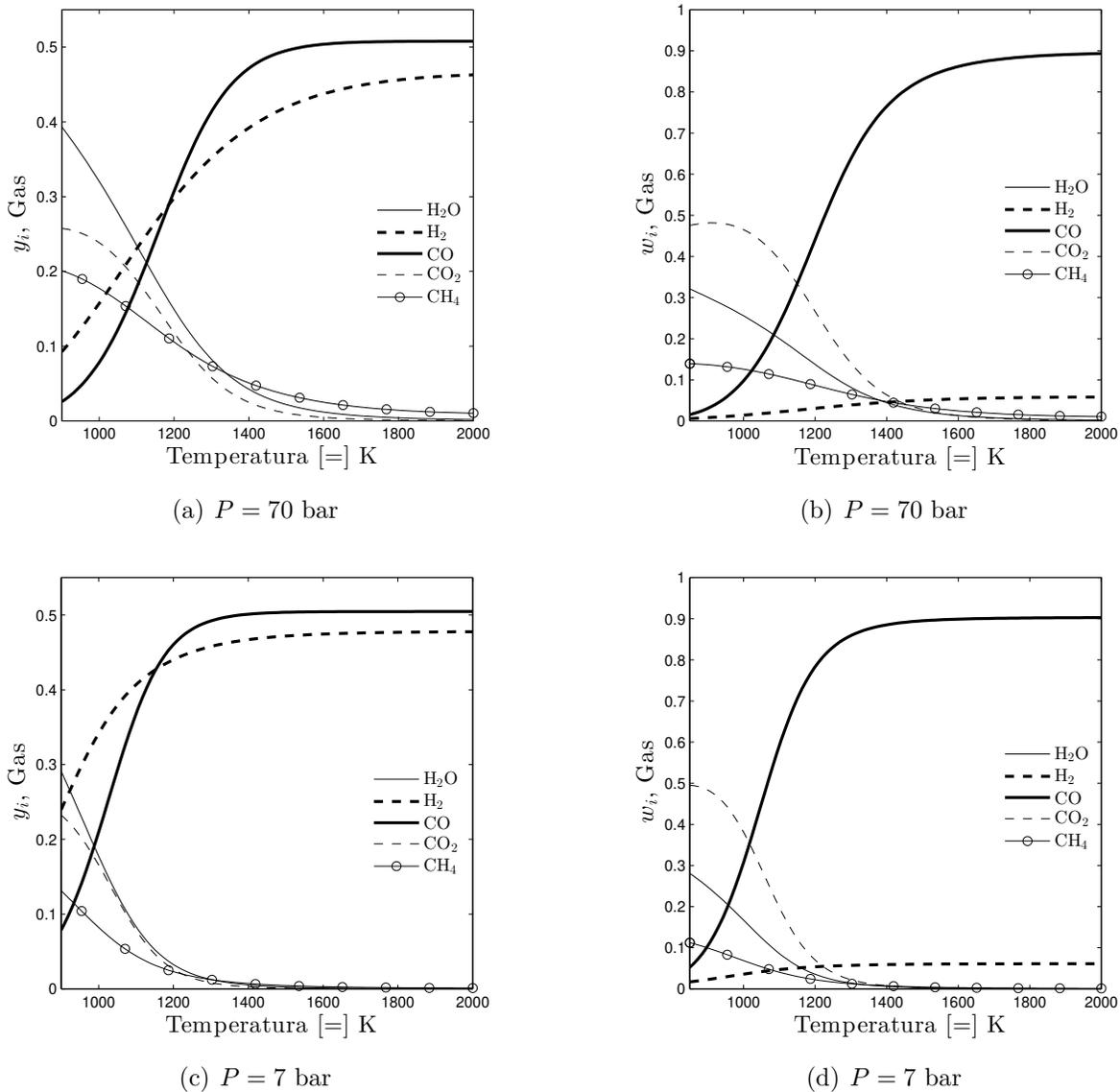


Figura 3.5 Efecto de  $T$  y  $P$  sobre la composición del gas.  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{residuo}}=0,3$  y  $\frac{\text{O}_2}{\text{residuo}}=0,815$

$$Y_C = \frac{\text{Masa de carbono en CO producido}}{\text{Masa de carbono en el residuo}} \times 100 \quad (3.23)$$

En la Figura 3.6 se muestra la variación de  $Y_C$  para las condiciones de la Figura 3.4. Se observa, como se esperaba de los resultados anteriores, que el rendimiento de carbono del residuo a monóxido de carbono se incrementa con la temperatura, es un poco mayor a presiones moderadas, y es muy próximo a 1 a temperaturas elevadas.

Así, en los procesos de gasificación se opta por temperaturas altas de operación y presiones aunque moderadas, mayores que la atmosférica para asegurar conversiones elevadas de carbono y composiciones altas de monóxido de carbono, con algo de hidrógeno y muy poca

cantidad de otras sustancias; es decir, una producción elevada de CO, importante materia prima para otros procesos de transformación en la refinería o como combustible.

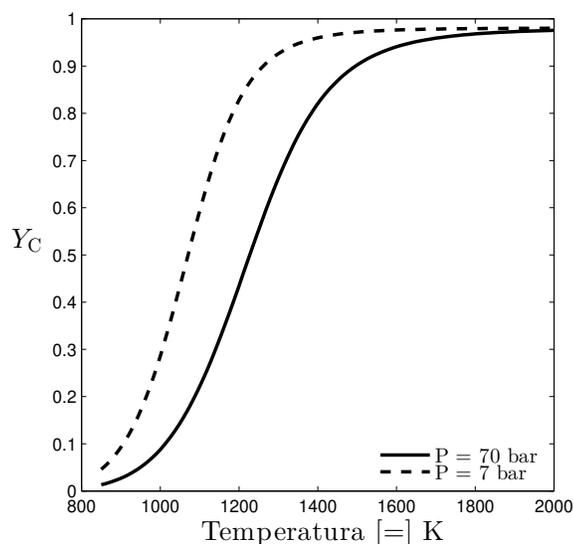


Figura 3.6 Efecto de  $T$  y  $P$  sobre el rendimiento de C a CO ( $Y_C$ ) a  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=0,3$  y  $\frac{O_2}{\text{residuo}}=0,815$

En la Figura 3.7 se muestra la influencia del oxígeno y el agua en el proceso de gasificación. Se observa que en ambos casos, cuando se incrementa la relación de oxígeno y agua se incrementa la conversión de carbono (Figuras 3.7(a) y (b)), sin embargo, se necesitan relaciones más altas de oxígeno para alcanzar conversiones de carbono de 1, mientras que con relaciones bajas de agua ya se alcanza este nivel de conversión. La eficiencia de carbono a CO tiene un comportamiento similar a la conversión de carbono cuando se incrementa la relación de oxígeno, y es máxima cuando la conversión es 1, mientras que cuando la relación de agua se incrementa, la eficiencia se incrementa hasta un máximo para después decaer; este cambio de comportamiento en la eficiencia sucede cuando la relación de agua toma valores cercanos para el cual se alcanza conversión 1. Además, en ambos casos la composición del gas de síntesis es mayoritariamente monóxido de carbono, y de acuerdo a lo anterior, con valores máximos cuando la eficiencia es máxima (Figuras 3.7(b) y (d)). Así, con relaciones bajas de agua y altas de oxígeno, que aseguren conversión de carbono de 1 y en el caso de oxígeno estequiométricamente más bajas para evitar condiciones de combustión completa, se alcanzarán las eficiencias máximas de carbono en el residuo a CO en el producto.

Los ejemplos anteriores corresponden a gasificadores en régimen no adiabático, y aunque en la práctica estos son operados adiabáticamente, su análisis es pertinente para ver la influencia de las condiciones de operación más importantes en los gasificadores. En las figuras 3.8 y 3.9 se muestra la influencia de la presión y las relaciones de alimentación de agua y oxígeno sobre la temperatura y la producción del gas de síntesis en un gasificador adiabático.

A relaciones fijas de agua y oxígeno cuando se incrementa la presión, siempre se incrementa la temperatura (Figuras 3.8 (a)).

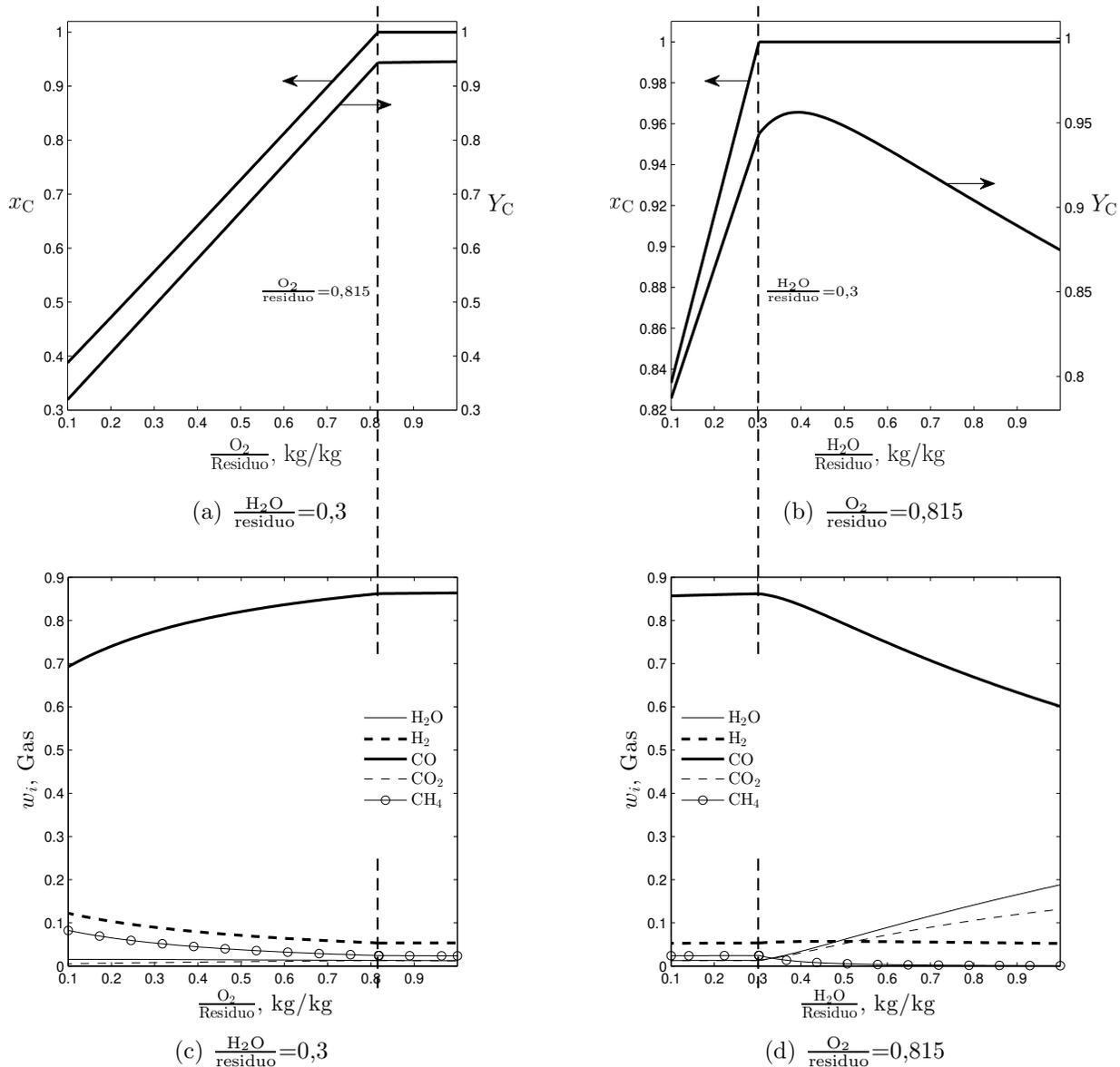


Figura 3.7 Efecto de  $\frac{H_2O}{residuo}$  y  $\frac{O_2}{residuo}$  sobre  $x_C$  y la producción de gas.  $T=1600 \text{ K}$ ,  $P=70 \text{ bar}$

Se observa además que hay una influencia mayor de la relación de agua sobre la temperatura, alcanzado temperaturas más bajas a relaciones altas de agua. Para oxígeno, esta influencia es un poco menor, donde a relaciones bajas de oxígeno además de una relación mayor de agua, la temperatura es menor de acuerdo a la Figura 3.8(a). Como en el caso isotérmico, a relaciones bajas de oxígeno no se alcanza conversión completa de carbono, mientras que para relaciones de agua menores ya se alcanza conversiones de 1 (Figura 3.8(b)). El rendimiento de carbono a monóxido de carbono, a medida que se incrementa la presión a relaciones de oxígeno y agua fijas siempre disminuye (Figura 3.8(c)), sin embargo, el rendimiento siempre es mayor a relaciones altas de oxígeno y menores de agua, pero que garanticen conversión completa de carbono. En la Figura 3.8 (d) se observa que la composición del gas de síntesis no se ve muy afectada con el incremento de la presión; sin embargo,

la composición de monóxido de carbono decrece ligeramente con el aumento en la presión.

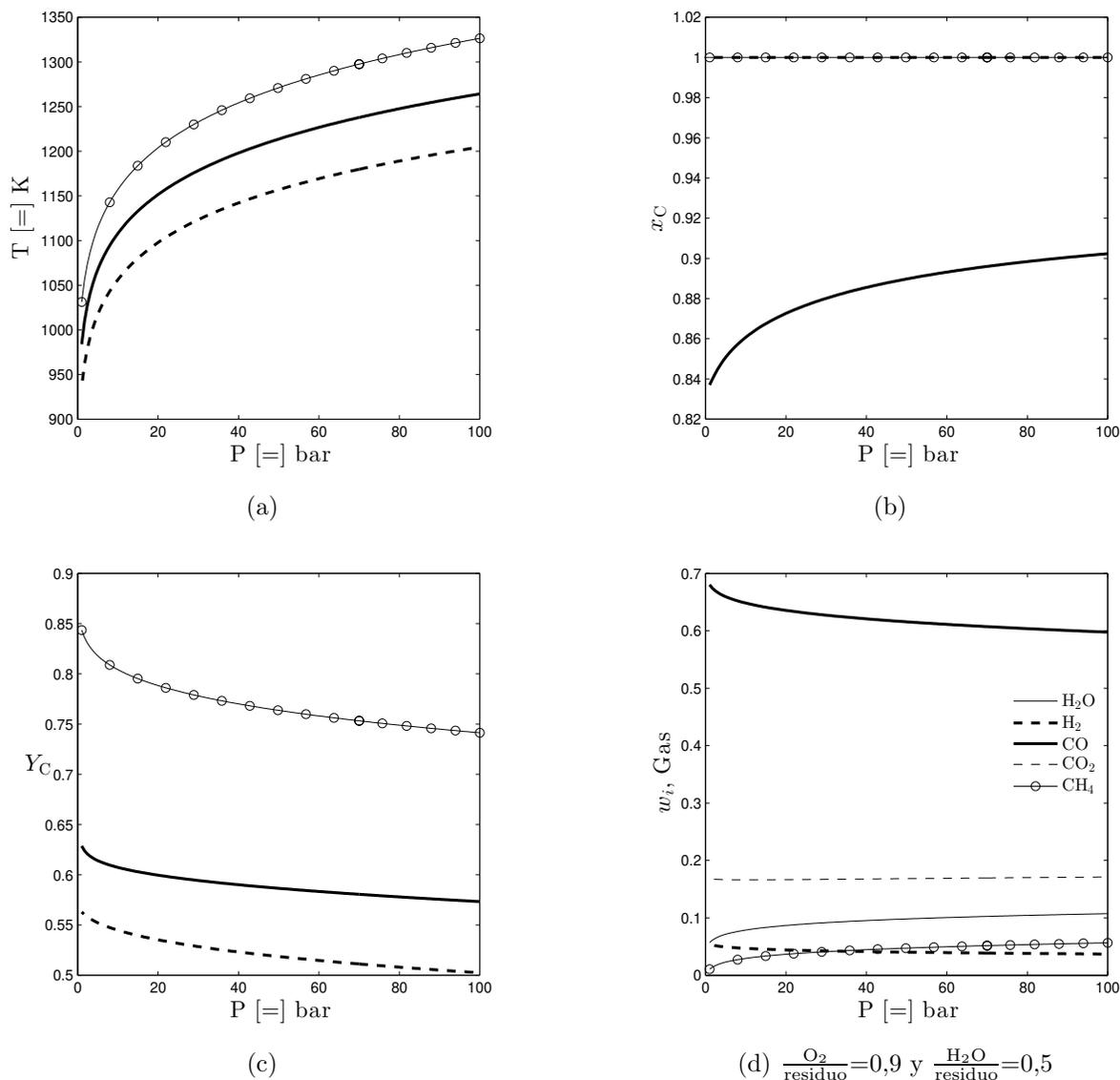


Figura 3.8 Efecto de  $P$  a diferentes  $\frac{O_2}{\text{residuo}}$  y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}$  sobre  $x_C$ ,  $T$  y la producción de CO. (—○—)  $\frac{O_2}{\text{residuo}}=0,9$  y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=0,5$ ; (---)  $\frac{O_2}{\text{residuo}}=0,9$  y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=1$ ; (—)  $\frac{O_2}{\text{residuo}}=0,75$  y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=0,5$  para (a), (b) y (c).

En las Figuras 3.9 y 3.10 se aprecia mejor la influencia de las relaciones de oxígeno y agua en la operación adiabática.

A medida que se incrementa la relación de oxígeno, se incrementa la temperatura, la conversión de carbono y el rendimiento de carbono a CO (Figuras 3.9(a), (b) y (c)); en este caso, con relaciones cercanas a 1 se obtienen los valores máximos de conversión y rendimientos elevados. En la Figura 3.9(d) se aprecia como la composición del gas de síntesis se enriquece en CO a medida que crece la relación de oxígeno obteniéndose a relaciones altas,

composiciones muy bajas de las otras sustancias.

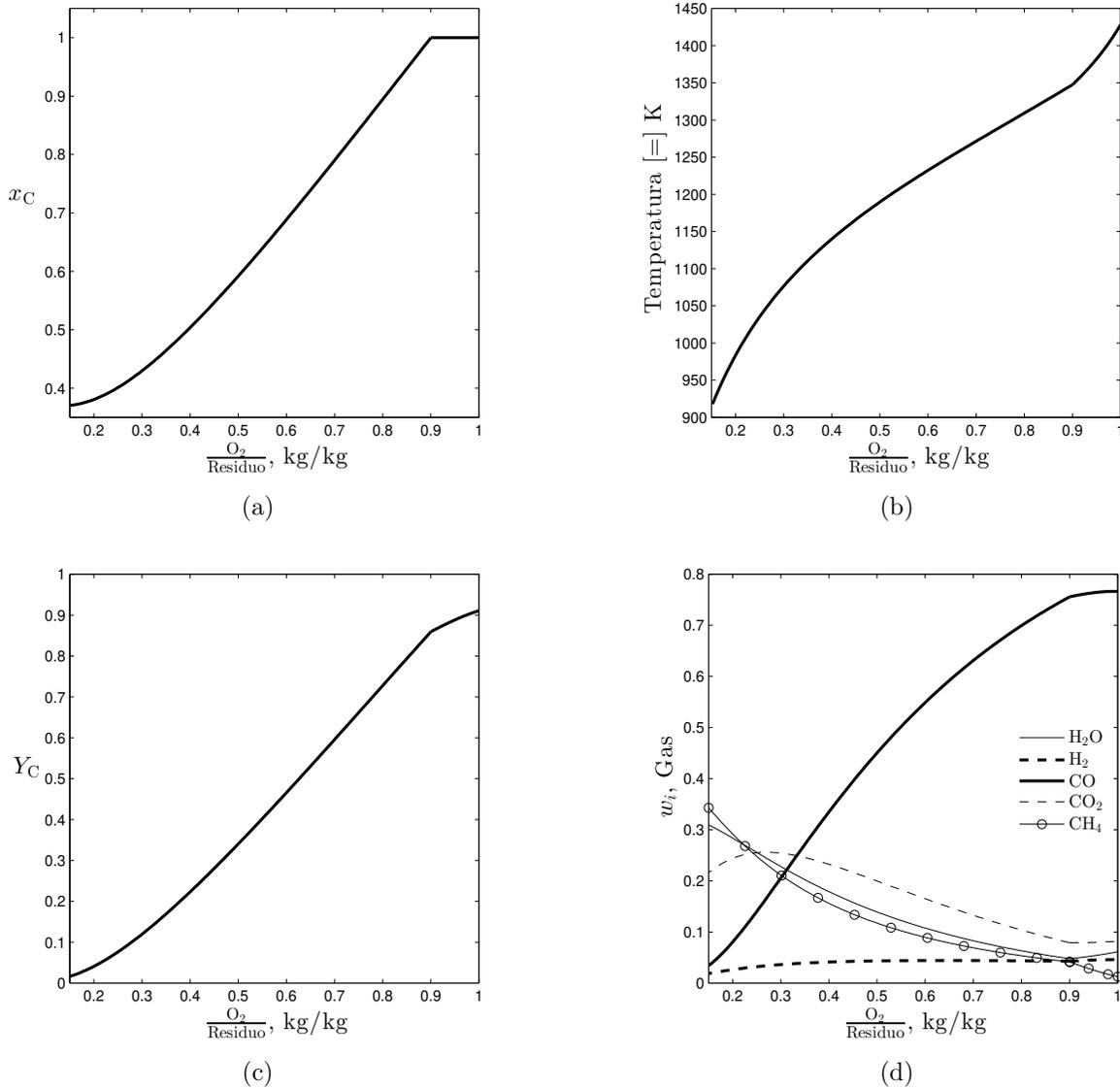


Figura 3.9 Efecto de  $\frac{O_2}{\text{residuo}}$  sobre  $x_C$ ,  $T$ ,  $Y_C$  y la composición de gas a  $P=50$  bar y  $\frac{H_2O}{\text{residuo}}=0,3$ .

En cuanto a la variación de la relación de agua, a medida que se incrementa, la conversión de carbono aumenta alcanzado la máxima conversión a valores bajos de esta relación (Figura 3.10(a)), disminuye la temperatura de operación del proceso adiabático (Figura 3.10(b)) y la eficiencia de carbono a CO, a relaciones bajas sube hasta alcanzar un máximo para después decaer a medida que se incrementa la relación (Figura 3.10(c)). Una consecuencia de lo anterior es la variación de la composición del gas de síntesis a medida que se incrementa la relación de agua (Figura 3.10(d)), la concentración máxima de CO se alcanza a valores bajos de la relación de agua.

Según lo anterior, como se analizó en el caso isotérmico, las mejores condiciones de ope-

ración en un gasificador es operarlo a presiones moderadas pero mayores que la atmosférica (20-30 bar), relaciones bajas de agua y altas de oxígeno (que aseguren conversión completa de carbono y en el caso de oxígeno relaciones estequiométricamente más bajas para evitar condiciones de combustión completa).

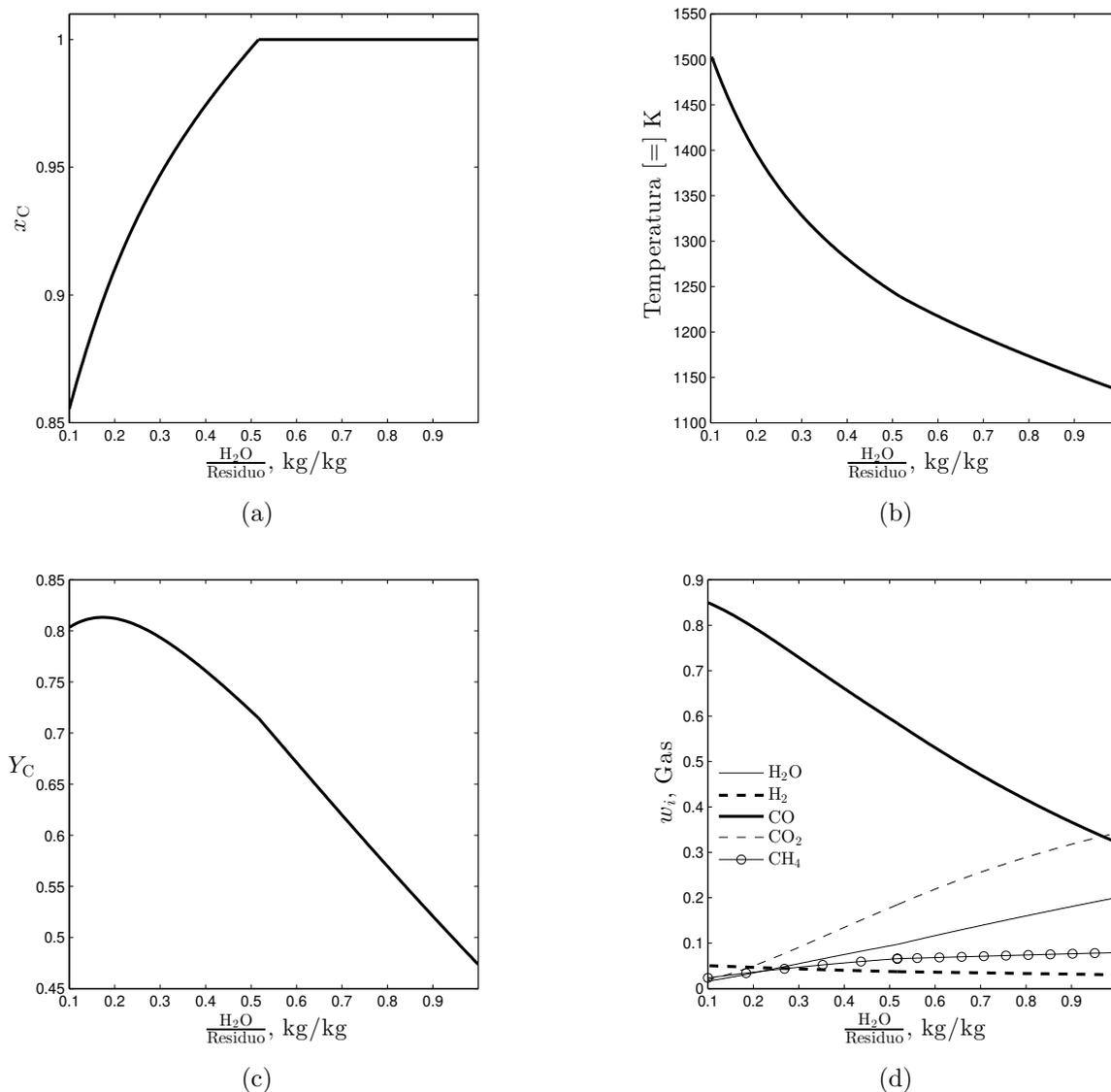


Figura 3.10 Efecto de  $\frac{O_2}{residuo}$  sobre  $x_C$ ,  $T$ ,  $Y_C$  y la composición de gas a  $P=50$  bar y  $\frac{O_2}{residuo}=0,85$ .

Experimentalmente se ha encontrado que sólo parte del agua en el sistema contribuye a las reacciones, por lo que una cantidad de agua es inerte en el modelo de equilibrio; esto se debe a muchos factores entre los que están la reactividad del carbón (coque), el tamaño de partícula, diseño del equipo y tiempos de residencia [77, 82]. Diversos trabajos donde implementan modelos de equilibrio para gasificadores introducen un término para corregir

esto, sin embargo, es un término empírico y particular a cada caso [86, 88]. Para tener en cuenta este efecto, es necesario implementar un modelo más riguroso para el gasificador donde incluya la transferencia de masa y calor y un modelo cinético para las reacciones involucradas. Sin embargo, para el objetivo de esta investigación, estos resultados sirven como base para el análisis de este proceso.

### **3.4. Conclusiones**

En este capítulo se presentó un modelo basado en el equilibrio químico para analizar el proceso de gasificación. Se encontró que a presiones moderadas, relaciones altas de oxígeno y bajas de agua se favorece la producción de gas de síntesis.

Además, el comportamiento que se observa en cada una de las Figuras de este capítulo va a ser similar para cualquier tipo de residuo en un proceso de gasificación y sólo presentará algunas variaciones según su análisis elemental.

# Capítulo 4

## Procesos de desintegración térmica

En este capítulo se realiza una breve descripción de los procesos de desintegración térmica, coquización retardada y reducción de viscosidad, y se presenta un modelo para su simulación comúnmente utilizado, perteneciente al tipo de agrupamiento o *lumping* temprano [14].

### 4.1. Descripción del proceso

La desintegración térmica del residuo se efectúa a temperaturas entre 400 a 530 °C para obtener productos líquidos más ligeros y coque. En el proceso de reducción de viscosidad los productos líquidos son altamente olefínicos, aromáticos y tienen contenido alto de azufre, por lo que requieren un hidropocesamiento para mejorar sus propiedades, mientras que en el proceso de coquización que se opera a tiempos de residencia mucho mayores que en el proceso de reducción de viscosidad para la generación de coque, los productos líquidos y gaseosos poseen características similares al proceso de reducción de viscosidad excepto que con un contenido de azufre más bajo debido a que la mayor cantidad queda en el coque [9,11,14,37].

Como se describió en la sección 2.1.1 las resinas y asfaltenos (poliaromáticos) forman agregados de moléculas que rodeados de las sustancias de menor peso molecular crean una emulsión estable; en los procesos de desintegración térmica se incrementan las sustancias de menor peso molecular (olefínicos) y se induce la generación de compuestos aromáticos y poliaromáticos de mayor peso molecular (coque) con tiempos de residencia altos, por lo que la estabilidad del residuo disminuye. Es por esto que en el proceso de reducción de viscosidad para inhibir la generación de coque y no afectar la estabilidad del aceite y evitar la precipitación de asfaltenos se opera a tiempos de residencia bajos limitando la conversión, mientras en el proceso de coquización retardada el principal objetivo es la generación de coque por lo que el tiempo de residencia es mayor.

El proceso de reducción de viscosidad, utilizado originalmente para reducir la viscosidad del residuo para las aplicaciones del aceite combustible pesado, convierte sólo lo suficiente para obtener 20 a 30 % de líquidos más livianos. Por sus limitaciones a la conversión este proceso de mejoramiento es el menos utilizado [11, 14]. En la Figura 4.1 se muestran

los diagramas de flujo simplificado de los 2 tipos de procesos de reducción de viscosidad existentes.

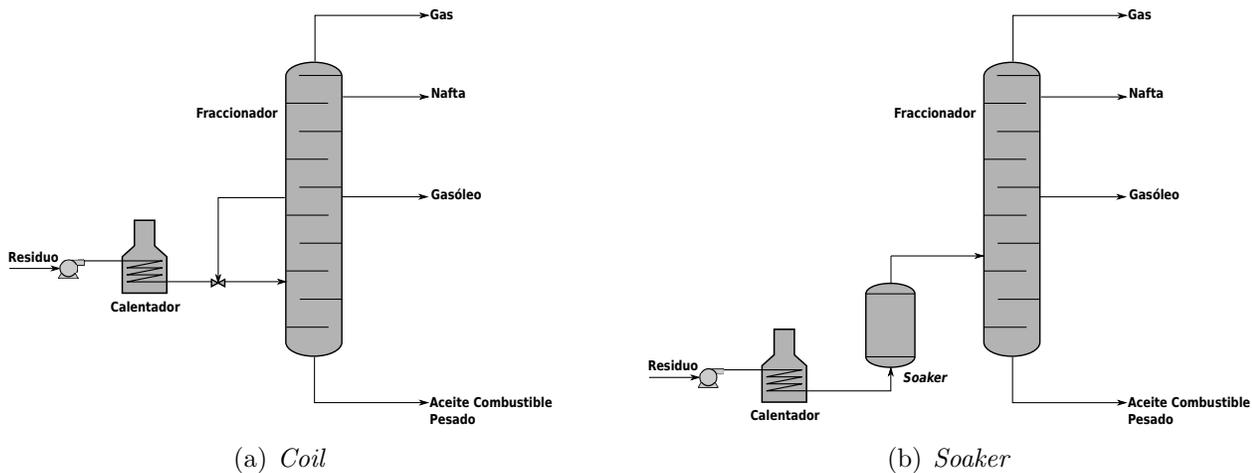


Figura 4.1 Diagrama de flujo simplificado del proceso de reducción de viscosidad

La carga ingresa a un calentador y se calienta a la temperatura deseada. En el proceso *coil* la temperatura de salida del calentador es entre 473 a 500 °C, mientras que en el proceso *soaker* la temperatura de salida del calentador es más baja, entre 424 y 443 °C. El tiempo de reacción en el proceso *coil* es de 1 a 3 minutos y en el proceso *soaker* el tiempo de residencia es mayor ya que la corriente de salida del horno pasa a través de otro tanque donde sigue la reacción por más tiempo. En ambos casos, para inhibir la reacción de desintegración la corriente de salida es enfriada por contacto directo con gasóleo o por los fondos de la torre. La presión es un parámetro importante de diseño y varía de 5170 kPa para fase líquida y de 690 a 2070 kPa para procesos con 20 a 40 % de vaporización a la salida del horno.

Para los dos procesos, los rendimientos de los productos y sus propiedades son similares, pero la operación del proceso *soaker* con temperaturas más bajas en el horno tiene la ventaja de menor consumo de energía, sin embargo, debido a un mayor tiempo de residencia antes del enfriamiento hacen que la formación de coque en cantidades pequeñas sea inevitable, lo que es una desventaja con respecto al proceso *coil*.

Las propiedades de los productos varían con la conversión y las características de la materia prima, sin embargo, algunas propiedades, como el índice de cetano y el número de octano son muy cercanos a las cantidades del alimento, y otras, como la densidad y viscosidad del gasóleo son relativamente independientes tanto de la conversión y las propiedades de la materia prima [11].

El proceso de coquización retardada es el proceso de conversión de residuo más común. En la Figura 4.2 se muestra un diagrama simplificado [14]. Consiste de un calentador seguido de dos tanques altos aislados. El residuo caliente proveniente del horno es alimentado al fondo de uno de los tanques donde el coque se acumula mientras los líquidos volátiles y gases salen por el tope del tanque al fraccionador. Cuando el coque llena el tanque, el residuo caliente es alimentado al fondo del otro tanque mientras el coque es enfriado para ser removido.

El coque es retirado del proceso para su utilización en otros procesos en la refinería como gasificación, y el producto líquido es usualmente reciclado al coquizador después de remover los productos líquidos más ligeros en el fraccionador. Estos productos son utilizados en otros procesos de conversión en la refinería para obtener combustibles de mayor calidad. Existen tres tipos de procesos de coquización: retardada, fluida y *flexicoker*, siendo el proceso de coquización retardada el más utilizado [11, 14].

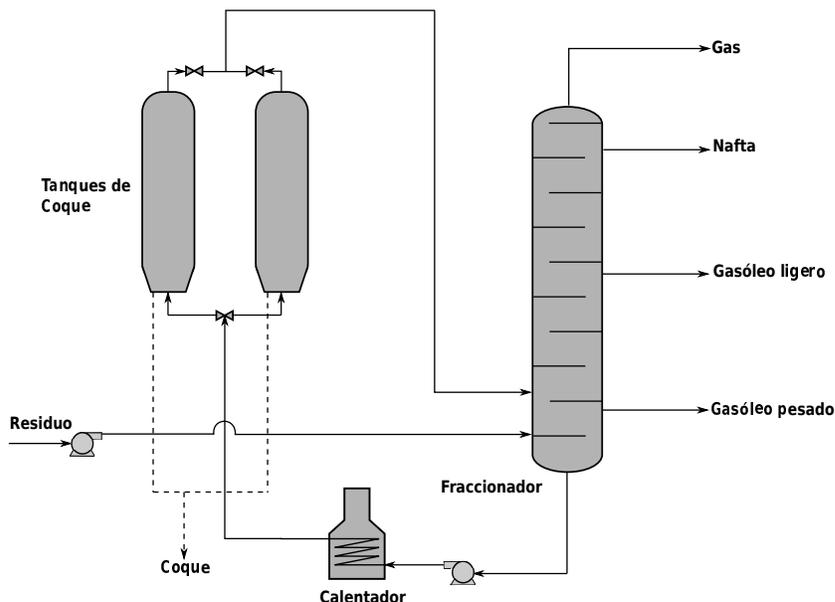


Figura 4.2 Diagrama de flujo simplificado del proceso de coquización retardada.

El coque posee bajo contenido de hidrógeno, alto contenido de heteroátomos y alto contenido de residuo de carbón conradson. Recientemente se ha dicho que este tipo de proceso debe ser llamado de rechazo de veneno de catalizadores más que de rechazo de carbón, ya que en todos los casos, el objetivo es mejorar la calidad de los líquidos para un posterior procesamiento catalítico, además, en muchos casos el contenido de carbón del residuo, el coque y el producto líquido son similares [14].

En la literatura hay extensas revisiones sobre los procesos de desintegración térmica, reducción de viscosidad y coquización retardada, en cuanto a las especificaciones, condiciones de operación y rangos de variación de los productos obtenidos [6, 9, 11, 14, 90].

#### 4.1.1. Mecanismo de la desintegración térmica

Un diagrama esquemático de las trayectorias de reacción según las fracciones SARA se muestran en la Figura 4.3 [9].

Debido a las temperaturas de proceso manejadas (menores de 500 °C) se supone que las reacciones ocurren principalmente en la fase líquida. El fenómeno físico de la desintegración térmica de hidrocarburos es por medio de un mecanismo de radicales libres en el cual se pueden distinguir 3 etapas de reacción principales [91, 92]:

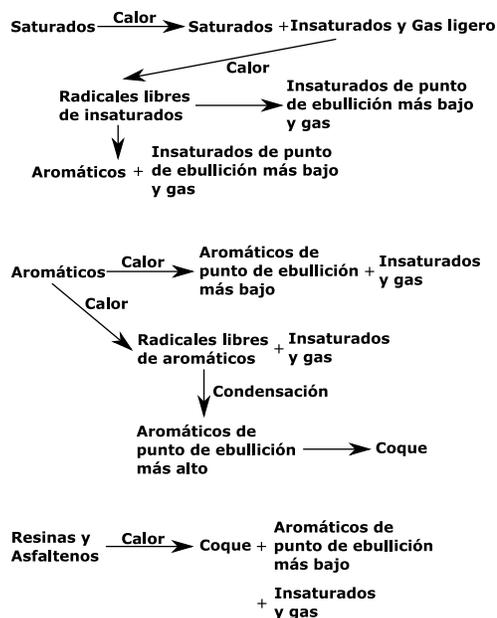


Figura 4.3 Trayectorias de reacción para las fracciones SARA en la desintegración térmica.

1. Reacciones de iniciación:  $S_n \rightarrow R_r^\bullet + R_{n-r}^\bullet$ .
2. Reacciones de propagación:
  - a) Reacciones de descomposición de radicales:  $R_n^\bullet \rightarrow O_r + R_{n-r}^\bullet$ .
  - b) Reacciones de abstracción de hidrógeno (H-abstracciones):  
 $R_n^\bullet + R_m^*H \rightarrow R_nH + R_m^*$ .
  - c) Reacciones de isomerización de radicales:  $i-R_n^\bullet \rightarrow j-R_n^\bullet$ .
3. Reacciones de terminación:  $R_n^\bullet + R_m^\bullet \rightarrow S_{n+m}$ .

En la etapa de iniciación ocurren las reacciones de desintegración de moléculas a radicales, en la etapa de terminación ocurren las reacciones de formación de las fracciones pesadas y productos como el coque y en la descomposición de radicales las de formación de los productos olefínicos.

Por ejemplo, para el proceso de desintegración térmica para una molécula lineal de 8 carbonos, suponiendo que los radicales producidos en la etapa de iniciación se descomponen inmediatamente por las reacciones de isomerización, descomposición y abstracción, es decir, los radicales no interactúan entre sí o con otras moléculas del residuo, el número de reacciones es de 54. Es por esto que el modelamiento de este tipo de procesos es una tarea compleja debido a la cantidad y complejidad de las sustancias que forman las fracciones del petróleo y que hacen que el número de reacciones involucradas sea enorme y la identificación de las trayectorias de reacción para cada compuesto requiere de una alta capacidad de procesamiento. Así, un cierto grado de simplificación es necesario.

En general, el objetivo en este tipo de modelos es reducir siempre el número de componentes por agrupamiento o *lumping* y consiste en caracterizar el residuo en grupos de sustancias de acuerdo a características estructurales y funcionales y en estos grupos, pseudo-componentes que los representan para proponer sus trayectorias de reacción. Se puede identificar dos aproximaciones para el agrupamiento [93]:

- **Agrupamiento temprano:** Esta aproximación consiste en seleccionar grupos o *lumps* de acuerdo a los cortes de destilación (gas, nafta, gasóleo, etc.) o de acuerdo a grupos de sustancias por consideraciones funcionales (saturados, olefinas, poliaromáticos, etc.), y en cada uno de estos uno o varios pseudo-componentes para proponer trayectorias de reacción. La mayoría de modelos cinéticos encontrados en la literatura para la desintegración térmica pertenecen a este tipo, [94–96] son algunos ejemplos.

El agrupamiento basado sobre este tipo de análisis reduce considerablemente el número de componentes y puede ser usado para generar un modelo cinético con pocos parámetros. El problema con este tipo de modelos es que frecuentemente depende de la composición de la materia prima convertida, y en este caso, es necesario tener un banco de datos experimentales amplio para obtener una serie de parámetros cinéticos dependientes de la composición de la materia prima. Además, siempre que se intente refinar el modelo subdividiendo los grupos el número de constantes cinéticas se incrementa y será necesario más información experimental.

- **Agrupamiento tardío:** En esta aproximación se seleccionan primero una serie de pseudo-componentes para generar una red completa de etapas elementales de acuerdo al mecanismo de radicales libres para después, con algunas suposiciones por ejemplo de conversión completa de productos intermedios, o de descomposición completa de radicales arriba de una cierta longitud de cadena, presentar un modelo compacto de reacciones para la transformación de los pseudo-componentes. Así, el modelo arroja grupos o *lumps* de reacciones. Las constantes cinéticas para cada una de las reacciones son calculadas a partir de los principios de la cinética termoquímica por lo que no dependen de la naturaleza de la materia prima, sin embargo, para representar de manera aproximada todas las transformaciones ocurridas es necesario tomar una gran cantidad de pseudo-componentes que representen las características de la materia prima, por ejemplo hasta 450 pseudo-componentes para generar hasta 1600 reacciones en el caso del proceso de reducción de viscosidad [97]. Este tipo de modelos requiere de una gran cantidad de procesamiento. En [92, 97–99] se presentan en detalle la implementación de este tipo de modelos.

Entonces, si los objetivos del análisis del proceso de desintegración térmica es investigar rutas de transformación o formación de algunas sustancias, los modelos de agrupamiento tardío son los más adecuados, mientras si lo que se quiere es estudiar de forma aproximada los rendimientos del proceso para análisis básico de procesos, los modelos de agrupamiento temprano son más útiles.

Cuando se estudian los procesos de desintegración térmica por separado, en los modelos para el proceso de reducción de viscosidad debido a las bajas conversiones en que se opera para evitar la precipitación de asfaltenos por lo general (tanto de agrupamiento temprano y tardío), se omiten las reacciones de los compuestos de tipo poliaromáticos que generan sustancias de mayor peso molecular como el coque, así, solo se toma la transformación de sustancias saturadas y aromáticos a compuestos de menor peso molecular y compuestos olefínicos. Con esta simplificación es posible encontrar en la literatura una gran variedad de modelos cinéticos del tipo de agrupamiento temprano que permiten calcular rendimientos del proceso de una forma aproximada y que son bastante útiles para el análisis de procesos. Sin embargo, ya que el modelo no tiene en cuenta la formación de sustancias más pesadas, calcular el tiempo donde se precipitan los asfaltenos y comienza la formación de coque, una variable muy importante en el análisis de los procesos de reducción de viscosidad, se debe realizar por otros medios que generan una dificultad adicional al tener que aproximar por algún método parámetros para predecir la estabilidad del residuo. En este caso, parámetros de solubilidad, el valor de peptización o del xileno equivalente, son los parámetros más usados.

Para los procesos de coquización retardada se debe tener en cuenta la transformación de las sustancias más pesadas y poliaromáticos a coque, por lo que los modelos de agrupamiento tardío son más complejos que en el caso de reducción de viscosidad. Para este tipo de procesos los modelos más comunes que se encuentran en la literatura son del tipo de agrupamiento temprano.

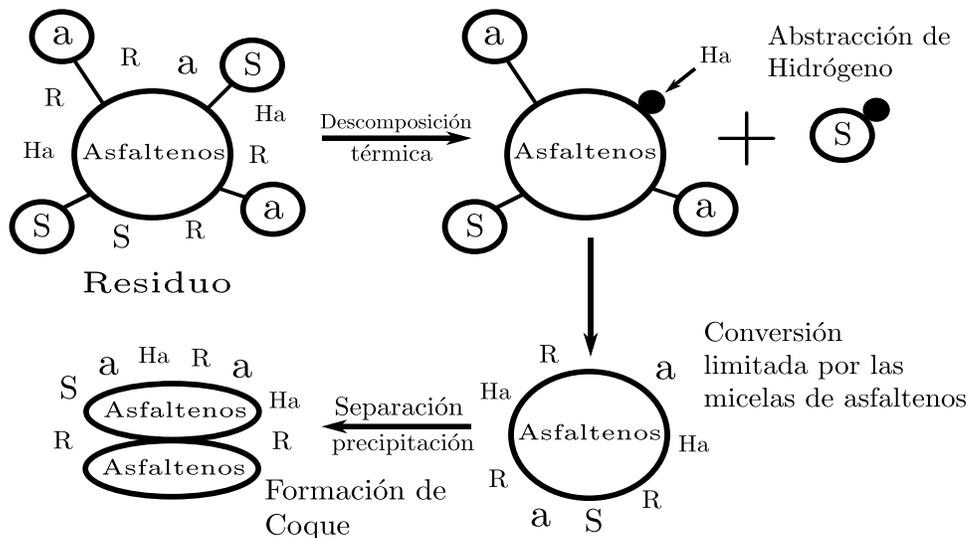


Figura 4.4 Trayectorias de reacción para los agregados de asfaltenos en la desintegración térmica. **Asfaltenos:** agregados aromáticos de asfaltenos estables térmicamente. **a:** anillo aromático pequeño ligado a un grupo o molécula. **S:** saturado ligado a un grupo o molécula. **R:** Resina. **Ha:** Hidroaromáticos.

Consecuentemente, para los objetivos de esta investigación para el análisis de los procesos de desintegración térmica los modelos de agrupamiento temprano son los más adecuados. Se usa un modelo de transformación simple que intenta describir los dos tipos de procesos en un

solo modelo y que además depende de pocos parámetros. En la Figura 4.4 (Adaptado de [14]), se representa la trayectoria simplificada de transformación de agregados de asfaltenos para producir coque y sustancias de menor peso molecular. Esta trayectoria está de acuerdo con la Figura 4.3 y la descripción de los pasos de reacción más importantes por el mecanismo de radicales libres. Trayectorias similares se pueden construir para saturados, hidroaromáticos, etc., pero sin la producción de asfaltenos y coque.

Debido a la temperatura las moléculas menos estables térmicamente: saturados, aromáticos de peso molecular bajo, hidroaromáticos y las ligadas a los asfaltenos, se rompen y generan los radicales por los cuales se lleva a cabo las demás transformaciones: abstracciones, isomerizaciones, etc. Aquí, simultáneamente se generan moléculas de peso molecular bajo, y asfaltenos de mayor peso molecular; en este caso, en la reacción la conversión de moléculas asfálticas esta limitada por su estabilidad térmica en los agregados. Sin embargo, las concentraciones de los asfaltenos crecen, y las de moléculas de bajo peso molecular decrecen, generando inestabilidad en el aceite, hasta que se precipitan los asfaltenos. Aquí, las reacciones siguen para producir coque, generando que la concentración de asfaltenos baje, y la de coque aumente.

La descripción anterior se representa por medio del sistema de dos reacciones en serie presentadas en la Tabla 4.1 [14]. Con las dos reacciones de primer orden, el balance para las especies  $M^+$  y  $A^+$  es (ecuaciones 4.1 y 4.2):

Tabla 4.1 Modelo de reacciones en serie para el proceso de desintegración térmica

$M^+ \xrightarrow{k_M} mA^+ + (1-m)V$	$M^+$ : Maltenos no reaccionados, %wt
	$M^*$ : agregados de maltenos, %wt
	$A^+$ : Asfaltenos no reaccionados, %wt
	$A^*$ : Agregados de asfaltenos, %wt
	$V$ : Volátiles, %wt
$A^+ \xrightarrow{k_A} aA^* + bM^* + (1-a-b)V$	Coque: %wt
	$S_L$ : Límite de solubilidad
Límite de solubilidad, $A_{\max}^* = S_L(M^+ + M^*)$	$A_{\max}^*$ : Agregado máximo de asfaltenos que pueden ser mantenidos en solución
$A_{EX}^* = A^* - A_{\max}^*$	$A_{EX}^*$ : Agregados de asfaltenos en exceso más allá del límite de solubilidad
$A_{EX}^* \xrightarrow{\infty} \text{Coque}$	$k_M$ : Constante de velocidad de primer orden para la termólisis de maltenos, $\text{min}^{-1}$
	$k_A$ : Constante de velocidad de primer orden para la termólisis de asfaltenos, $\text{min}^{-1}$
	$m, a, b$ : Coeficientes estequiométricos

$$\frac{dM^+}{dt} = -k_M M^+ \quad (4.1)$$

$$\frac{dA^+}{dt} = mk_M M^+ - k_A A^+ \quad (4.2)$$

Integrando 4.1 y 4.2 se llega a:

$$M^+ = M_o e^{-k_M t} \quad (4.3)$$

$$A^+ = A_o + \left( \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} - A_o \right) (1 - e^{-k_A t}) - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} (1 - e^{-k_M t}) \quad (4.4)$$

Por estequiometría es posible realizar los otros balances. Para los volátiles V, que se producen por las dos reacciones se tiene:

$$V^I = (1 - m)(M_o - M^+) \quad (4.5)$$

Los volátiles que se producen por la descomposición de los maltenos y:

$$V^{II} = (1 - a - b)(A^{+(I)} + A_o - A^+) \quad (4.6)$$

Los volátiles que se producen por la descomposición de los asfaltenos.  $A^{+(I)}$  son los alfaltenos producidos por la descomposición de los maltenos:

$$A^{+(I)} = m(M_o - M^+) = mM_o(1 - e^{-k_M t}) \quad (4.7)$$

Reemplazando se llega a:

$$V = V^I + V^{II} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} &= \left( 1 - m + m(1 - a - b) \frac{k_A}{k_A - k_M} \right) M_o (1 - e^{-k_M t}) \\ &\quad + (1 - a - b) \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Los agregados de maltenos son productos de la descomposición de los asfaltenos. Por la estequiometría:

$$M^* = b(A^{+(I)} + A_o - A^+) \quad (4.10)$$

$$= b \left[ \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) + \frac{mk_A M_o}{k_A - k_M} (1 - e^{-k_M t}) \right] \quad (4.11)$$

La composición de maltenos es entonces:

$$M = M^* + M^+ \quad (4.12)$$

$$= M_o + b \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) + M_o \left( \frac{bk_A}{k_A - k_M} - 1 \right) (1 - e^{-k_M t}) \quad (4.13)$$

Durante el periodo de inducción de coque todos los asfaltenos permanecen en solución, es decir,  $A^* < S_L M$ . Por la estequiometría:

$$A^* = a(A^{+(I)} + A_o - A^+) \quad (4.14)$$

$$= a \left[ \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) + \frac{mk_A M_o}{k_A - k_M} (1 - e^{-k_M t}) \right] \quad (4.15)$$

La composición de asfaltenos durante el periodo de inducción de coque es entonces:

$$A = A^+ + A^* \quad (4.16)$$

$$= A_o - (1 - a) \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) + mM_o \left( \frac{ak_A - k_M}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_M t}) \quad (4.17)$$

Después del periodo de inducción de coque los asfaltenos en solución son:

$$A^* = S_L(M^+ + M^*) \quad (4.18)$$

Así, la composición de asfaltenos después del periodo de inducción de coque es:

$$A = A_o + S_L M_o - (1 - bS_L) \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) - M_o \left( \frac{S_L k_A (1 - mb) + k_M (m - S_L)}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_M t}) \quad (4.19)$$

El coque producido es entonces:

$$\text{Coque} = A_{\text{prod}}^* - A_{\text{sln}}^* = A_{\text{prod}}^* - S_L(M^+ + M^*) \quad (4.20)$$

$$= (a - bS_L) \left( A_o - \frac{mk_M M_o}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_A t}) - S_L M_o + M_o \left( \frac{amk_A + S_L(k_A - k_M - mbk_A)}{k_A - k_M} \right) (1 - e^{-k_M t}) \quad (4.21)$$

Cuando el tiempo de reacción tiende a infinito,  $t \rightarrow \infty$ , los porcentajes de producto esperados son:

$$V_\infty = 100 - (a + b)(A_o + mM_o) \quad (4.22)$$

$$M_\infty = b(A_o + mM_o) \quad (4.23)$$

$$A_\infty = bS_L(A_o + mM_o) \quad (4.24)$$

$$\text{Coque}_\infty = (a - bS_L)(A_o + mM_o) \quad (4.25)$$

Así, con 4.9, 4.13, 4.17, 4.19 y 4.21 se pueden estimar las composiciones de los productos de los procesos de desintegración térmica, volátiles, maltenos, asfaltenos durante y después del periodo de inducción y coque. En este caso, los productos volátiles son los productos

líquidos destilables. Además, con las ecuaciones 4.22-4.25 se pueden estimar los productos de los procesos de desintegración, si se lleva a cabo las reacciones con tiempos de residencia elevados, que es lo usual en las unidades de proceso de coquización retardada.

La principal desventaja de este modelo, como en todos los modelos de agrupamiento temprano como se mencionó antes, es que se debe tener una serie de parámetros para cada residuo, además de que al englobar todas las sustancias en 4 *lumps*, maltenos, asfaltenos, volátiles y coque se pierde información para inferir las propiedades de los productos, sin embargo, por ser un modelo simple y que depende de pocos parámetros ( $S_L$ ,  $k_M$ ,  $k_A$ ,  $m$ ,  $a$  y  $b$ ), es muy útil para realizar un análisis básico de los procesos de desintegración térmica.

## 4.2. Resultados del modelamiento de los procesos de desintegración térmica

Cada residuo exhibe propiedades diferentes, por lo que es necesario obtener los parámetros del modelo para cada proceso, sin embargo, para realizar un análisis básico de los procesos de desintegración térmica se pueden tomar valores típicos reportados en la literatura para este tipo de modelo. En la referencia [14] se presentan algunas series de parámetros para diferentes residuos. Para el análisis de los procesos se toman los parámetros presentados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Parámetros cinéticos para el modelo de reducción de viscosidad.

$m$	0,302
$a$	0,602
$b$	0,108
$S_L$	0,362
$k_{A0}$	$7,6006 \times 10^9$
$k_{M0}$	$3,1674 \times 10^{12}$
$E_A$	35,3188
$E_M$	44,2795
<hr/>	
$k_i = k_{i0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	
$E_i$ [kcal/mol], $i=A,M$	

El parámetro de solubilidad  $S_L$  estrictamente depende de la temperatura, y presenta un comportamiento similar al descrito en el capítulo 2, decrece con el aumento de la temperatura. En este caso, por simplicidad, se toma constante debido al intervalo de temperaturas estudiadas.

En la Figura 4.5 se presenta la composición esperada de los productos de desintegración térmica a 400 °C y a diferentes concentraciones de asfaltenos en el residuo alimentado. En los productos, la concentración de maltenos decrece y la de los volátiles aumenta; para los

asfaltenos durante el periodo de inducción, si la concentración de asfaltenos en el residuo es menor a 35 %P aproximadamente, su concentración aumenta hasta la desestabilización de la mezcla líquida de productos, después, su concentración decrece ya que de estas moléculas de asfaltenos se genera el coque; por otro lado, si la concentración de asfaltenos en el residuo de alimento es mayor que 35 %P, su concentración en los productos siempre decrece, y en mayor grado a partir del momento en que se genera el coque.

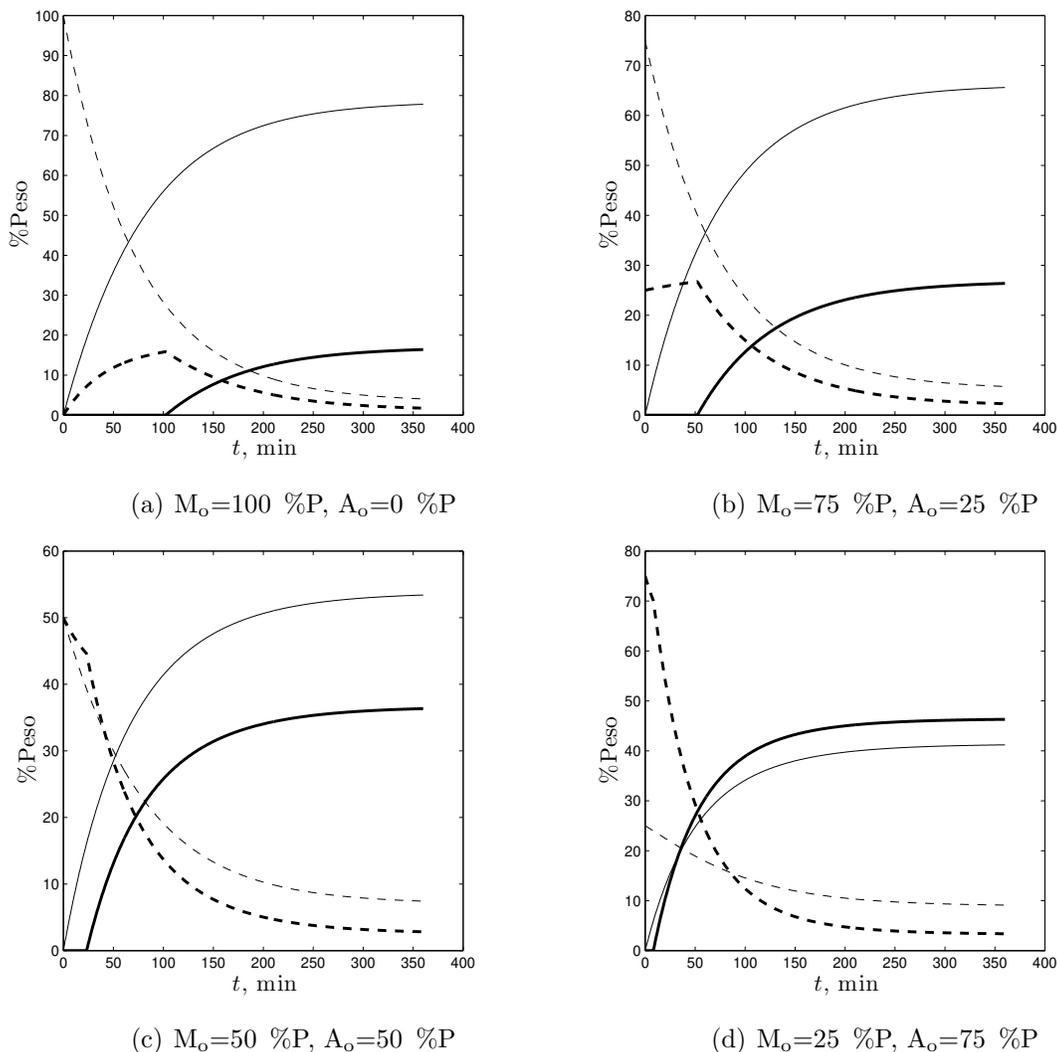


Figura 4.5 Procesos de desintegración térmica a diferentes concentraciones del residuo a 400 °C. (---) Maltenos, (—) Volátiles, (-.-) Asfaltenos, (—) Coque.

Como era esperado, se observa también que el tiempo de inducción de coque disminuye cuando la concentración de asfaltenos en el residuo alimentado al proceso de desintegración aumenta; lo mismo sucede cuando se aumenta la temperatura de desintegración. Esto se puede ver mejor en la Figura 4.6(a). Aunque el parámetro  $S_L$  es constante en el modelo, los resultados predicen el comportamiento del proceso de desintegración térmica; esto ya que en todos los casos el tiempo de inducción debería ser menor a medida que se incrementa

la temperatura, esto de acuerdo con la variación de la solubilidad de los asfaltenos con la temperatura (decrece con el aumento de la temperatura). Sin embargo, el comportamiento predicho por el modelo es satisfactorio para el análisis de los procesos, por lo que se demuestra su utilidad a pesar de su simplicidad.

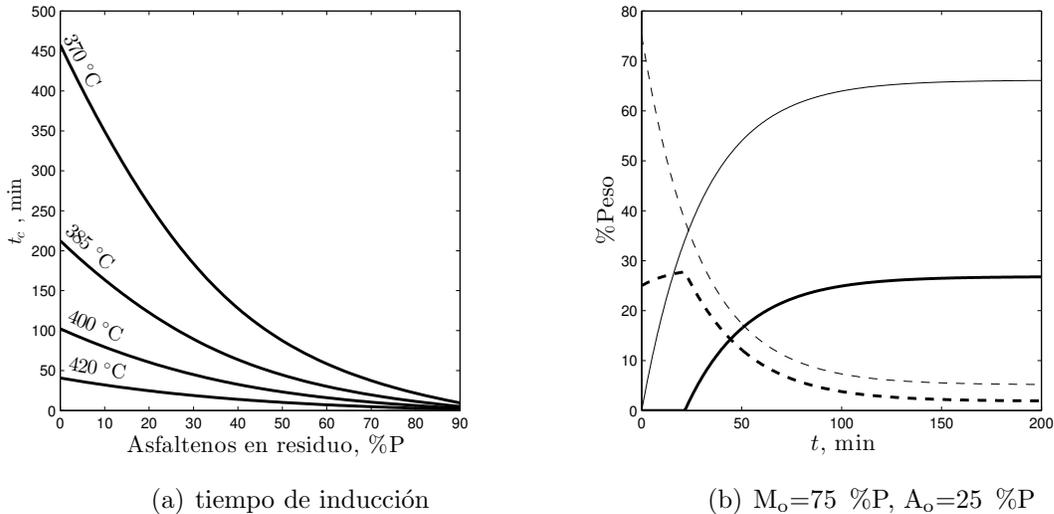


Figura 4.6 Tiempo de inducción de coque a diferentes temperaturas (a) y perfiles de concentración en el proceso de desintegración térmica a 420 °C (b). (---) Maltenos, (—) Volátiles, (---) Asfaltenos, (—) Coque.

Los perfiles de concentración cuando se incrementa la temperatura son similares a los de la Figura 4.5, según sea la concentración de residuo, aunque el tiempo de inducción de coque y el tiempo donde las concentraciones no presentan variación se alcanzará más rápido. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 4.6(b), que es el ejemplo de la Figura 4.5(b) a una mayor temperatura.

En los ejemplos anteriores se puede observar que para el proceso de reducción de viscosidad, que se opera dentro del tiempo de inducción de coque, se obtiene 20 a 30 % de líquidos más livianos, que son los valores reportados en la literatura para la operación de estas unidades. En la Figura 4.7 se observa la composición esperada de los volátiles a diferentes temperaturas a una concentración dada de asfaltenos en el residuo. En este caso, según la literatura, el porcentaje de gas obtenido en el proceso de reducción de viscosidad es de 1-5 %, por lo que el porcentaje estimado con el modelo para los productos volátiles (líquidos y gases) está dentro de los valores reportados en la literatura.

En la Figura 4.8(a) se muestra la variación de la composición de coque a diferentes temperaturas a una composición de residuo dada. Se observa que a temperaturas mayores se alcanzará el tope de producción de coque más rápido. Para temperaturas bajas, el tiempo de residencia debe ser muy alto para alcanzar este nivel de producción. En la Figura 4.8(b) se observa la composición esperada de los productos en el proceso de coquización retardada, es decir, cuando el tiempo de residencia es elevado (ecuaciones 4.22-4.25); en este caso, los

valores valores estimados para la producción de coque en el intervalo de concentraciones de asfaltenos en el residuo de 15-50 (%) son aproximados a los valores reportados en la literatura para materias primas con estas concentraciones.

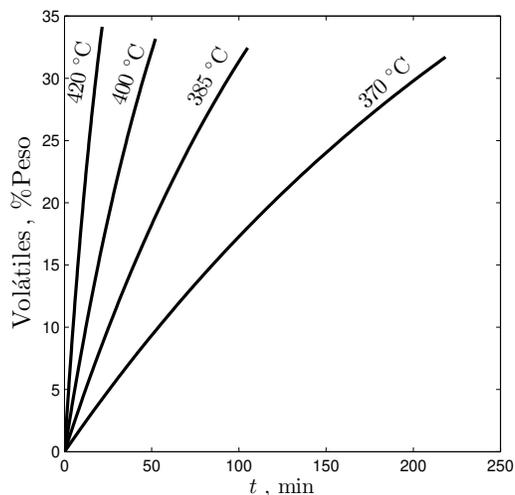
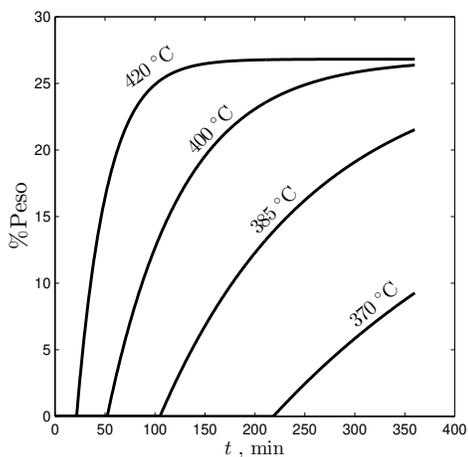
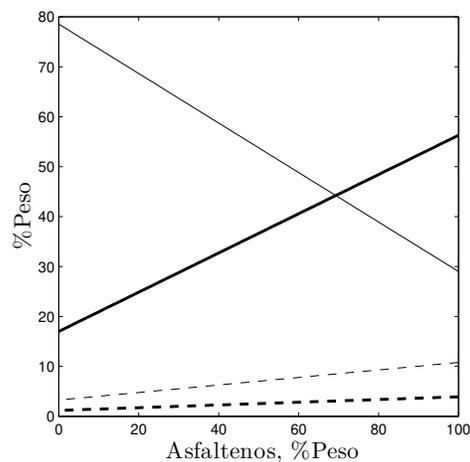


Figura 4.7 Concentración de volátiles en los productos en el proceso de desintegración térmica a diferentes temperaturas.  $M_o=75$  %P,  $A_o=25$  %P



(a) Composición de coque.



(b) Productos en la coquización retardada

Figura 4.8 Perfiles de composición de coque en el proceso de desintegración térmica a diferentes temperaturas (a) y productos en el proceso de coquización retardada ( $t \rightarrow \infty$ ) (---) Maltenos, (—) Volátiles, (---) Asfaltenos, (—) Coque (b).  $M_o=75$  %P,  $A_o=25$  %P

De lo anterior, se puede concluir que con el modelo, aunque sencillo, proporciona valores aproximados de rendimientos a productos de los procesos de desintegración térmica, por lo que es útil para el análisis básico de este tipo de procesos.

Como un último ejemplo, para un residuo con las propiedades y caracterización dadas por la Tabla 2.1 se presenta el porcentaje de producto esperado en los procesos de desintegración térmica en la Figura 4.9.

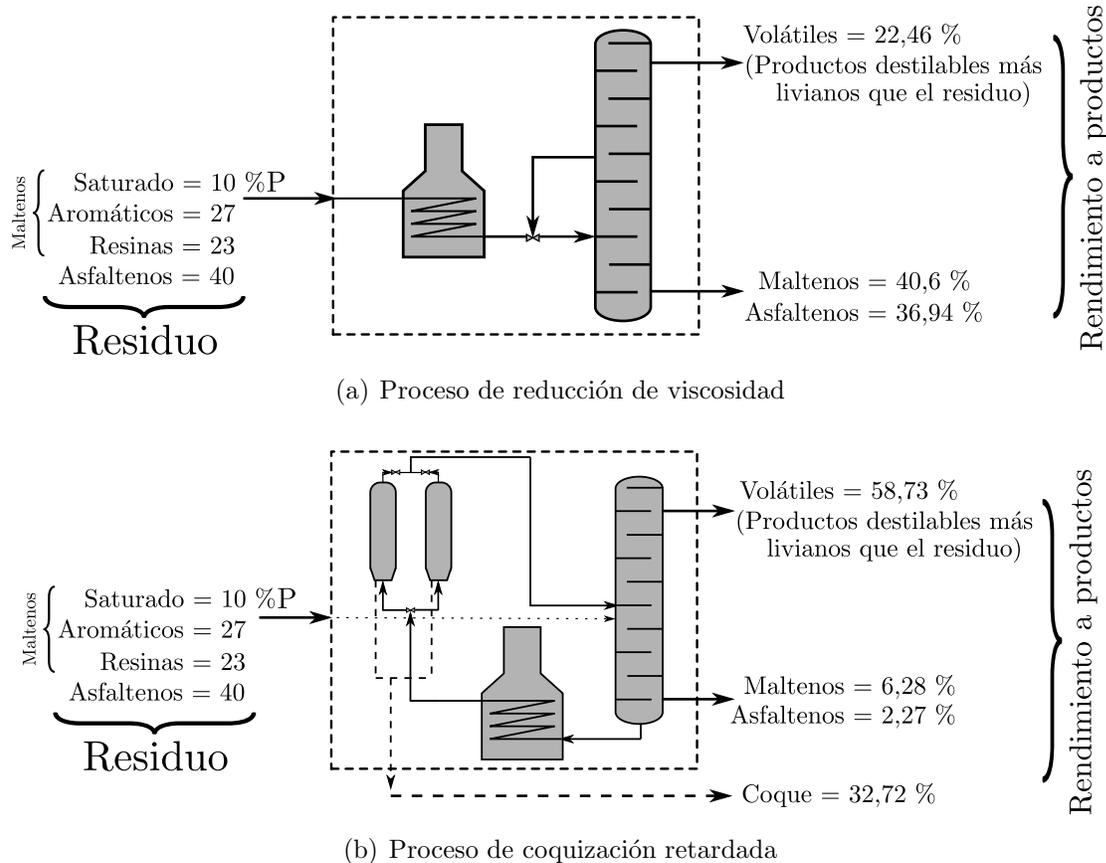


Figura 4.9 Procesos de desintegración térmica para un residuo con las propiedades y caracterización dadas por la Tabla 2.1.

En ambos casos la temperatura es de 410 °C. En el proceso de reducción de viscosidad el tiempo de inducción de coque es de  $t_c=21,23$  min. Ya que el objetivo es generar aceites más ligeros que se puedan usar en otros procesos de transformación, para las características del residuo, se podría decir que el proceso de coquización retardada presenta ventajas con respecto al de reducción de viscosidad, ya que se obtiene un rendimiento elevado de líquidos destilables y el porcentaje de aceite pesado residual es poco, además, genera un porcentaje alto de coque; mientras el proceso de reducción de viscosidad, por el alto contenido de asfaltenos del residuo y para evitar la precipitación de asfaltenos y la posterior generación de coque, se limita la conversión del residuo al tiempo de inducción de coque, por lo que se obtiene un porcentaje bajo de líquidos destilables y un elevado porcentaje de aceite pesado residual con un porcentaje elevado de asfaltenos (47,64 %P de asfaltenos en esta corriente).

### 4.3. Conclusiones

En este capítulo se presentó una descripción general de los procesos de desintegración térmica: reducción de viscosidad y coquización retardada, y se mostró una aproximación que permite modelar los dos procesos de desintegración para obtener fácilmente los valores para los rendimientos de los productos en los procesos, así como estimar el tiempo de inducción de coque. Los resultados obtenidos son similares a los reportados en la literatura por lo que el modelo es satisfactorio para un análisis básico de los procesos de desintegración térmica.

Lamentablemente con este tipo de modelos, de agrupamiento temprano, no se tiene la suficiente información en los productos para estimar sus propiedades de una forma aproximada, sin embargo, con la estimación de los rendimientos de los productos en el proceso es suficiente para los análisis en este trabajo.

# Capítulo 5

## Esquemas de proceso combinados

En este capítulo finalmente se muestran los resultados del modelamiento de los esquemas de procesos combinados basados en rechazo de carbono: las combinaciones evaluadas son desasfaltado-gasificación, desasfaltado-coquización retardada y desasfaltado-reducción de viscosidad, tomando como base de análisis el residuo presentado en la Tabla **2.1** para inferir el desempeño de los esquemas combinados. En los capítulos previos se presentaron todas las herramientas para el modelamiento de los procesos. En el capítulo 1 se presentaron los métodos para el cálculo de propiedades y en los capítulos 2, 3 y 4 además de las descripciones de cada uno de los procesos, los métodos de cálculo para obtener los rendimientos de cada uno de ellos.

### 5.1. Procesos combinados

De los capítulos anteriores se puede establecer que el proceso primario para el mejoramiento del residuo es el desasfaltado, ya que es un proceso de separación física con disolventes abundantes en refinería y que genera un aceite liviano con bajo contenido de asfaltenos, y por lo tanto con bajo contenido de impurezas, y un aceite pesado con alto contenido de asfaltenos y la mayor cantidad de impurezas presentes en el residuo. Entonces, tomando como proceso primario de mejoramiento el proceso de desasfaltado, y de acuerdo a las propiedades de sus productos, se puede pensar en realizar las combinaciones con los procesos de gasificación, coquización retardada y reducción de viscosidad. En la Figura **5.1** se presentan una serie de combinaciones posibles de los procesos de mejoramiento en una refinería de acuerdo a los anteriores comentarios.

El DOA, un aceite pesado con baja gravedad API, elevado contenido de asfaltenos, impurezas, %CCR y relación C/H alta, es propicio para ser materia prima a los procesos de coquización retardada y gasificación.

En el caso del proceso de desasfaltado-coquización retardada, los productos son el coque, que tiene diferentes usos en la industria, el aceite liviano (con bajo contenido de impurezas) que se usa en otros procesos de transformación en la refinería y una cantidad baja de

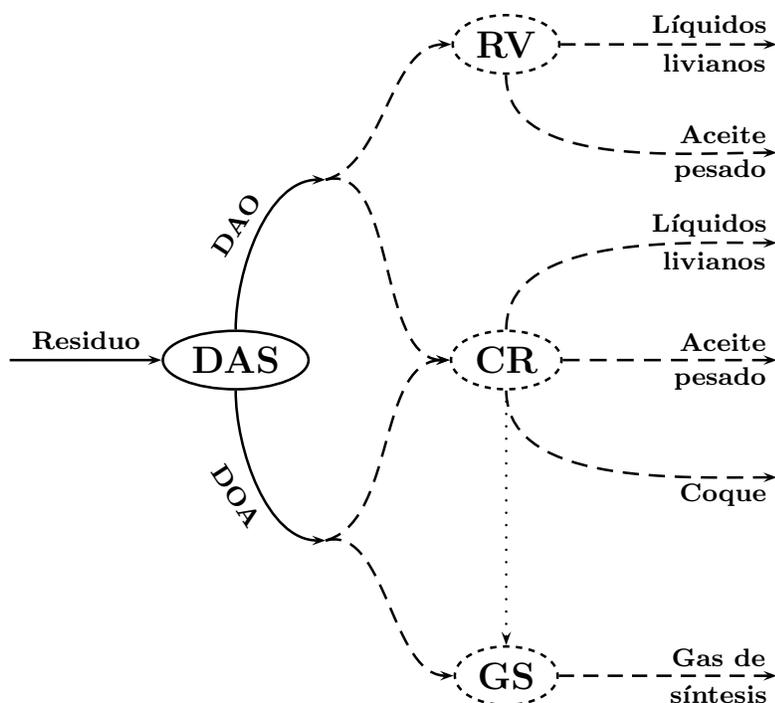


Figura 5.1 Representación esquemática de los procesos combinados. **DAS**: Desasfaltado. **RV**: Reducción de viscosidad. **GS**: Gasificación. **CR**: Coquización retardada. **DAO**: Aceite Desasfaltado. **DOA**: Fracción pesada. Las líneas punteadas (---) indican las posibles rutas del proceso

aceite pesado residual. En este caso, se puede tener una medida del rendimiento del proceso combinado tomando la cantidad de productos utilizables (coque y aceites livianos). Para el caso del proceso de desasfaltado-gasificación, el producto, gas de síntesis, se puede usar como combustible o como materia prima para otros procesos de transformación dentro de la refinería (por ejemplo en el proceso de Fischer-Tropsch), por lo que el rendimiento del proceso combinado puede ser medido tomando la cantidad de  $H_2$  y  $CO$  producido en el proceso.

Otro caso, no estudiado aquí, sería alimentar el DOA a un proceso de coquización retardada y el coque obtenido de este, usarlo como materia prima en un proceso de gasificación para obtener gas de síntesis.

El aceite desasfaltado DAO, con propiedades contrarias al DOA, un aceite más liviano que el residuo y con mayor gravedad API, bajo contenido de asfaltenos e impurezas, es propicio para ser materia prima a los procesos de reducción de viscosidad o coquización retardada. En el caso del proceso desasfaltado-reducción de viscosidad, los productos son el aceite liviano (con bajo contenido de impurezas) que se usa en otros procesos de transformación en la refinería y el aceite pesado residual. En este caso, también se puede establecer una medida del rendimiento del proceso combinado tomando la cantidad de productos utilizables (aceites livianos). Otra posible alternativa, dependiendo de la cantidad de asfaltenos presentes en el DAO, es usar el proceso de desasfaltado-coquización retardada con el DAO, usando el

hecho de que el DAO es más liviano que el DOA y el porcentaje de livianos obtenidos de alimentarlo a un proceso de coquización retardada será mayor que alimentando el DOA, aunque el porcentaje de coque obtenido será menor.

Para el proceso primario en los procesos combinados, el proceso de desasfaltado, se usan diferentes especificaciones (número de etapas y sus temperaturas) con *n*-butano como solvente en una relación de alimentación a residuo de 12. Las especificaciones se muestran en la Tabla 5.1. A cada uno de los procesos de desasfaltado se alimenta un residuo caracterizado con las propiedades mostradas en la Tabla 2.1. Los resultados de las simulaciones según el modelo presentado en el capítulo 2 se presentan en las Tablas 5.2 y 5.3 donde se detallan las propiedades de los productos obtenidos, las más importantes y necesarias para el modelamiento de los procesos de mejoramiento: gasificación, coquización retardada y reducción de viscosidad.

Tabla 5.1 Especificaciones en el desasfaltado para los procesos combinados

	N				
	1	2	3	4	5
T (°C)	115				
	115	135			
	115	125	135		
	115	122	128	135	
	115	120	125	130	135

Tabla 5.2 Propiedades del producto DAO en los procesos de desasfaltado de la Tabla 5.1

N	%	°API	%Peso				%CCR	C/H	Metales (ppm)
			S	A	R	A			
0		6,04	10	27	23	40	22,62	8,22	300,00
1	50,02	9,30	17,81	35,76	25,59	20,84	19,64	8,03	156,29
2	39,54	12,17	24,80	43,47	20,98	10,75	17,04	7,87	80,63
3	28,17	15,64	34,32	32,46	20,45	12,77	12,35	7,60	95,79
4	27,64	16,25	35,92	31,26	20,06	12,76	11,55	7,55	95,69
5	27,16	16,53	36,76	30,44	19,91	12,89	11,11	7,53	96,65

Tabla 5.3 Propiedades del producto DOA en los procesos de desasfaltado de la Tabla 5.1

N	%	°API	%Peso				%CCR	C/H	%Peso				Metales (ppm)
			S	A	R	A			C	H	S	N	
0		6,04	10	27	23	40	22,62	8,22	89,15110	10,84860	2,00x10 <sup>-4</sup>	1,00x10 <sup>-4</sup>	300,00
1	49,98	2,88	2,18	16,61	19,64	61,58	25,85	8,43	89,39998	10,59973	2,17x10 <sup>-4</sup>	6,65x10 <sup>-5</sup>	461,83
2	60,45	2,22	0,32	17,27	20,47	61,95	26,67	8,49	89,46280	10,53691	2,22x10 <sup>-4</sup>	6,65x10 <sup>-5</sup>	464,58
3	71,83	2,29	0,46	18,03	20,96	60,55	26,61	8,49	89,45798	10,54174	2,21x10 <sup>-4</sup>	6,64x10 <sup>-5</sup>	454,15
4	72,36	2,17	0,10	18,14	21,10	60,66	26,76	8,50	89,47015	10,52956	2,22x10 <sup>-4</sup>	6,67x10 <sup>-5</sup>	454,94
5	72,84	2,14	0,02	18,18	21,14	60,66	26,80	8,50	89,47274	10,52697	2,22x10 <sup>-4</sup>	6,67x10 <sup>-5</sup>	454,93

En las secciones siguientes se presentarán algunos resultados del modelamiento de los procesos combinados que proporcionan un análisis básico para entender el desempeño de las combinaciones y su posible implementación.

### 5.1.1. Desasfaltado-gasificación

En la Figura 5.2 se muestra una representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-gasificación.

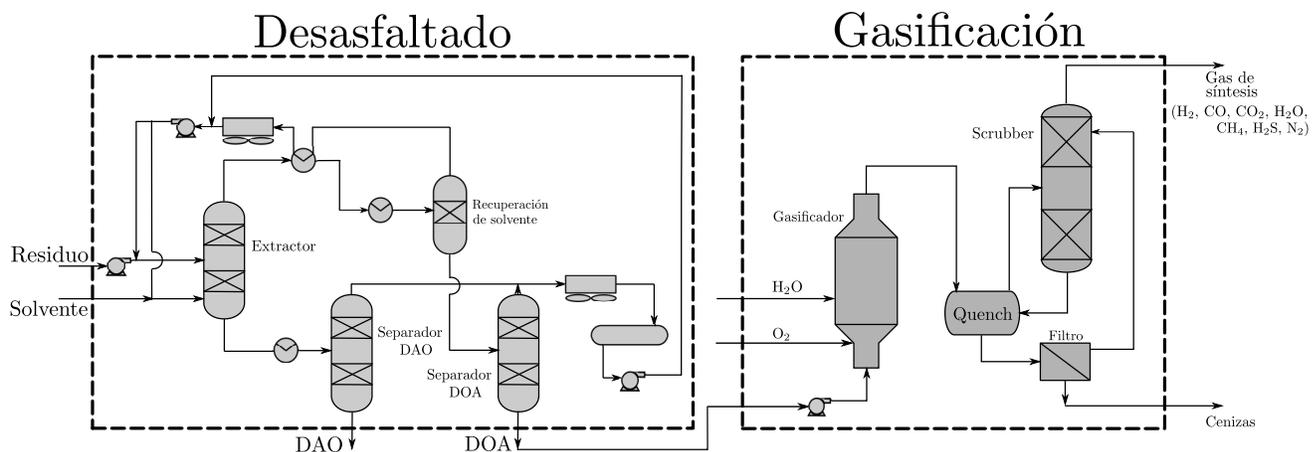


Figura 5.2 Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-gasificación.

El DOA proveniente del proceso de desasfaltado (Tabla 5.3) se alimenta al proceso de gasificación. En el proceso de gasificación la presión es de 30 bar y las relaciones de oxígeno y agua a materia prima alimentada de 0,95 y 0,35 respectivamente, condiciones en las cuales según el análisis del Capítulo 3 se obtienen conversiones máximas de carbón y altos rendimientos de CO en el gas de síntesis. En el proceso de gasificación se supone que la totalidad de los metales del DOA se obtienen como cenizas. Los resultados del proceso de gasificación, según el modelo presentado en el Capítulo 3, se muestran en la Figura 5.3.

En todos los casos la conversión de carbono fue de 1. Se observa que hay una variación en el rendimiento de carbono a CO si se alimenta residuo (0 etapas en la Figura 5.3) o DOA al proceso de gasificación, obteniéndose mayor rendimiento al alimentar DOA, sin embargo, no hay variación apreciable en el rendimiento alcanzado entre los DOA estudiados. Además, en la Figura 5.3(b) se puede observar que el gas de síntesis no presenta gran variación con respecto al tipo de DOA alimentado. Lo anterior se puede entender mejor observando las propiedades del DOA alimentado dependiendo de las condiciones del proceso de desasfaltado (Tabla 5.3), ya que las propiedades del DOA obtenido son similares para todos los casos. Por último, se observa que la temperatura del gasificador se incrementa ligeramente a medida que se incrementan el número de etapas.

En general, se puede esperar este comportamiento para los procesos combinados de desasfaltado-gasificación ya que las propiedades del DOA no presentarán grandes variaciones con respecto a las condiciones de operación del proceso de desasfaltado, debido a que en el DOA siempre se encontrarán las sustancias más pesadas con propiedades similares (Poliaromáticos), obteniéndose para esta fracción independiente del origen, análisis elementales muy similares.

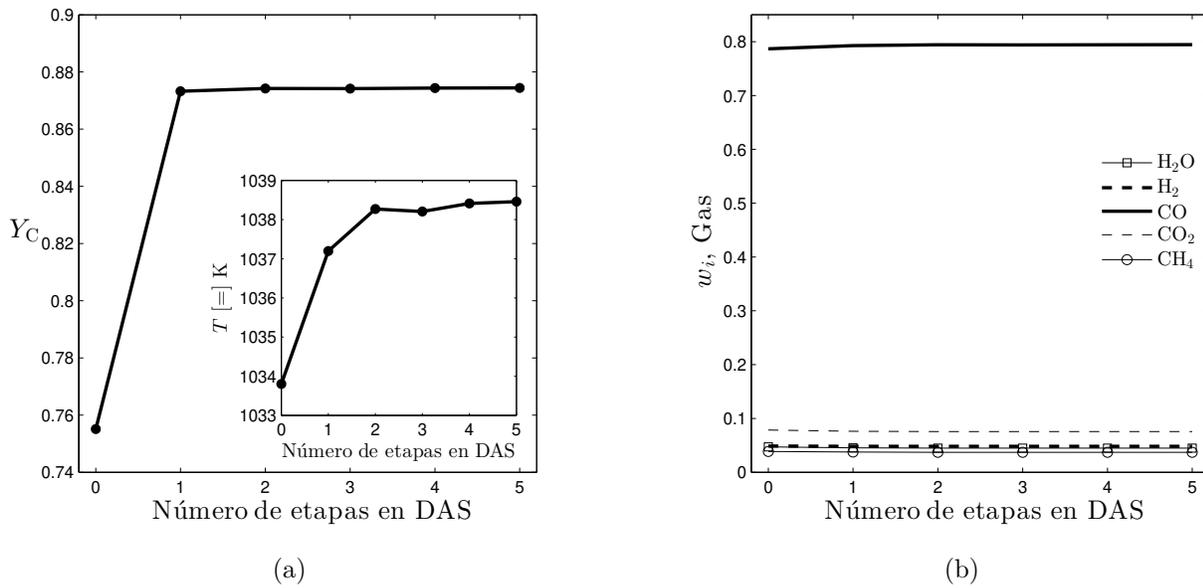


Figura 5.3 Resultados del proceso de gasificación para los DOA de la Tabla 5.3 en los esquemas combinados desasfaltado-gasificación.

Para los procesos evaluados, en todos los casos, el gas de síntesis tiene composiciones altas de  $\text{CO}$  con pocas cantidades de las otras sustancias, por lo que se puede utilizar como combustible o materia prima en otros procesos de refinamiento de crudo, además, al alimentar DOA se alcanzara un incremento en el rendimiento de  $\pm 15\%$  con relación a un caso en el que solo se alimentara el residuo, por lo que un posible proceso combinado desasfaltado-gasificación en principio será beneficioso.

### 5.1.2. Desasfaltado-reducción de viscosidad

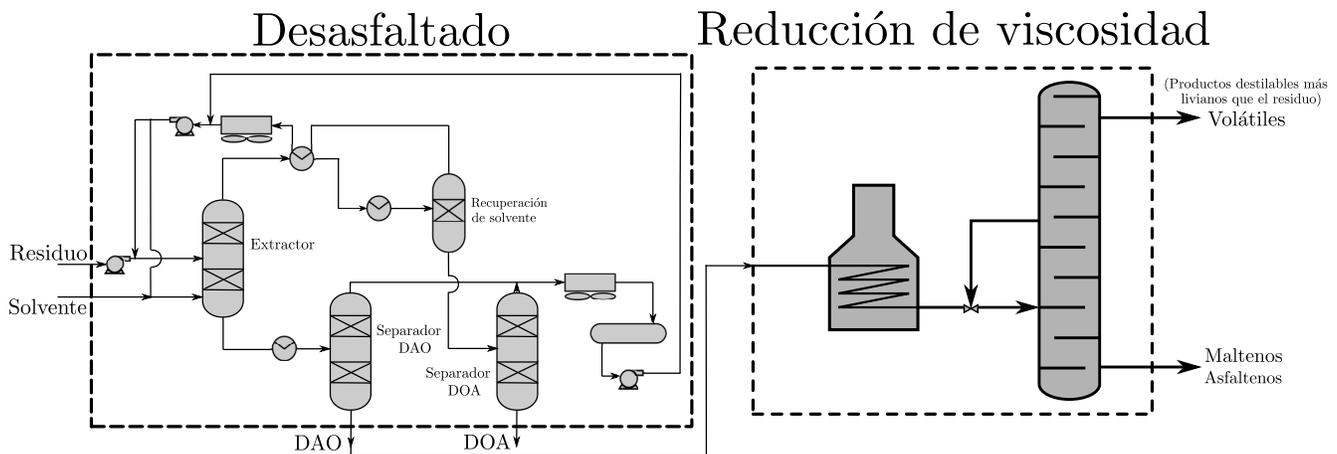
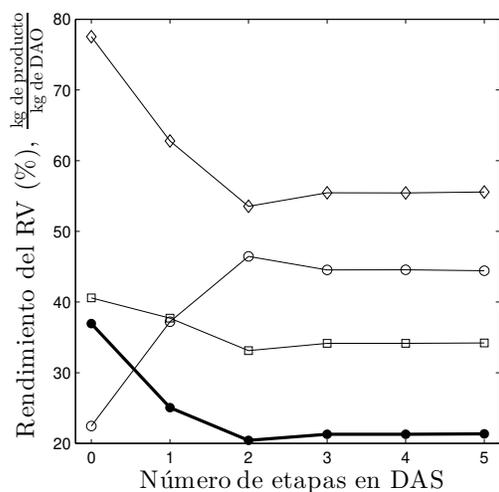


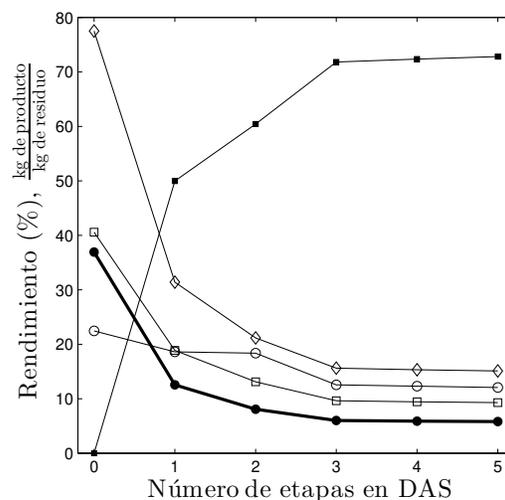
Figura 5.4 Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-gasificación.

En la Figura 5.4 se muestra una representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-reducción de viscosidad.

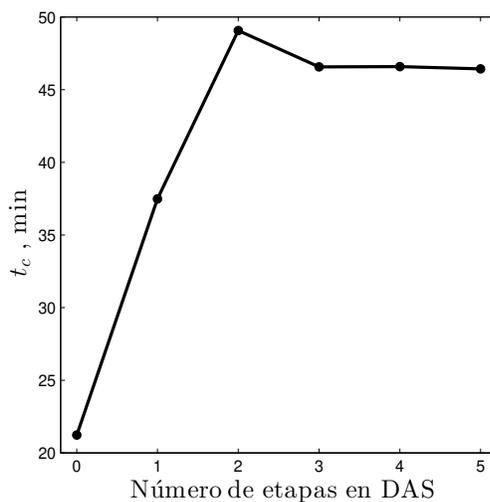
El DAO proveniente del proceso de desasfaltado (Tabla 5.2) se alimenta al proceso de reducción de viscosidad. El proceso de reducción de viscosidad se realiza a 410 °C y dentro del tiempo de inducción de coque dependiendo de la concentración de asfaltenos del DAO. Los resultados del proceso de reducción de viscosidad según el modelo presentado en el Capítulo 4 se muestran en la Figura 5.5.



(a) Rendimiento de productos en RV



(b) Rendimiento de productos en el proceso global



(c) Tiempo de inducción de coque en RV

Figura 5.5 Rendimiento de los productos en el proceso de reducción de viscosidad para los DAO de la Tabla 5.2 para los esquemas combinados desasfaltado-reducción de viscosidad (—○—) Volátiles, (—□—) Maltenos, (—●—) Asfaltenos, (—◇—) aceite pesado total residual (Maltenos+asfaltenos) y (—■—) DOA (a) y (b) y tiempo de inducción de coque (c).

De la Figura 5.5(a) se observa que a medida que se incrementa la calidad del DAO, el cual es directamente proporcional al número de etapas usadas en el proceso de desasfaltado, el porcentaje de volátiles (gas y líquidos destilables en el proceso de reducción de viscosidad) aumenta en los productos, obteniéndose para DAOs provenientes de procesos de desasfaltado con número de etapas mayores que uno, porcentaje de volátiles casi el doble de lo que se obtiene si se alimenta solo residuo al proceso de reducción de viscosidad, además, la fracción de maltenos disminuye en los productos casi en el mismo porcentaje en que se producen los volátiles, ya que los últimos son producidos mayoritariamente por los maltenos. Con respecto a los asfaltenos, debido a la naturaleza del proceso de desintegración térmica (según lo analizado en el Capítulo 4), el porcentaje de asfaltenos en los productos del proceso de desintegración será mayor que en el alimento para materias primas con concentraciones bajas de asfaltenos debido a la inducción de coque en los procesos de desintegración térmica, por lo que los productos obtenidos de los DAO tendrán cantidades un poco superiores de asfaltenos, sin embargo, debido a la conversión baja en los procesos de reducción de viscosidad, el incremento en los asfaltenos en los productos está entre 5-10 % (Lo anterior se puede observar mejor en la cantidad de asfaltenos en el DAO, Tabla 5.2, y el porcentaje de asfaltenos esperado en el proceso de reducción de viscosidad Figura 5.5(a)). De lo anterior, se puede esperar que las propiedades del producto del proceso de reducción de viscosidad mejoren bastante con respecto al alimento, por la cantidad de volátiles producidos.

Lo anterior se puede ver mejor de la siguiente forma, si se alimentara solo residuo (60 % maltenos - 40 % asfaltenos) a la unidad de reducción de viscosidad, se obtendrá un producto con 40,6 % maltenos, 36,9 % asfaltenos y 22,5 % de volátiles, mientras que si se alimenta un DAO proveniente de un proceso de desasfaltado en 5 etapas (87,1 % maltenos - 12,9 % asfaltenos) se obtendrá un producto con 34,2 % maltenos, 21,3 % asfaltenos y 44,5 % de volátiles; con lo que las propiedades de los productos mejorarán considerablemente con respecto al alimento. Es decir, para un DAO de un proceso de desasfaltado se puede obtener casi el 50 % en volátiles, por lo que el proceso combinado desasfaltado-reducción de viscosidad puede ser atractivo.

Ya que los productos del proceso de reducción de viscosidad se pueden obtener por separado, aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos) y volátiles, se puede estimar el rendimiento del proceso combinado a cada uno de los productos, el cual se muestra en la Figura 5.5(b). En general, se observa que el rendimiento a los productos de reducción de viscosidad disminuyen a medida que se incrementa el número de etapas en el proceso de desasfaltado, aunque con número de etapas mayores que 1 el rendimiento es similar, esto ya que el %DAO obtenido es menor cuando se incrementa el número de etapas en el proceso de desasfaltado (ver Figura 2.11(a)) y el contenido de asfaltenos en DAO es similar en todos los casos (ver Tabla 5.2). Por ejemplo, si se alimentara solo residuo (60 % maltenos - 40 % asfaltenos) a la unidad de reducción de viscosidad se obtendrían 77,5 % de aceite pesado residual y 22,5 % de volátiles, mientras si se alimenta el DAO del proceso de desasfaltado de ese residuo, globalmente se obtendrá solo 15,1 % de aceite residual, 12,1 % de volátiles y 72,8 % DOA; en este caso, se obtiene menor cantidad de volátiles pero se reduce significativamente la

cantidad de aceite pesado residual.

Así, aunque la cantidad que se puede obtener de volátiles del DOA crece con su calidad, el rendimiento global de volátiles disminuye debido a la variación del %DAO con su calidad en el proceso de desasfaltado.

### 5.1.3. Desasfaltado-coquización retardada

En la Figura 5.6 se muestra una representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-coquización retardada.

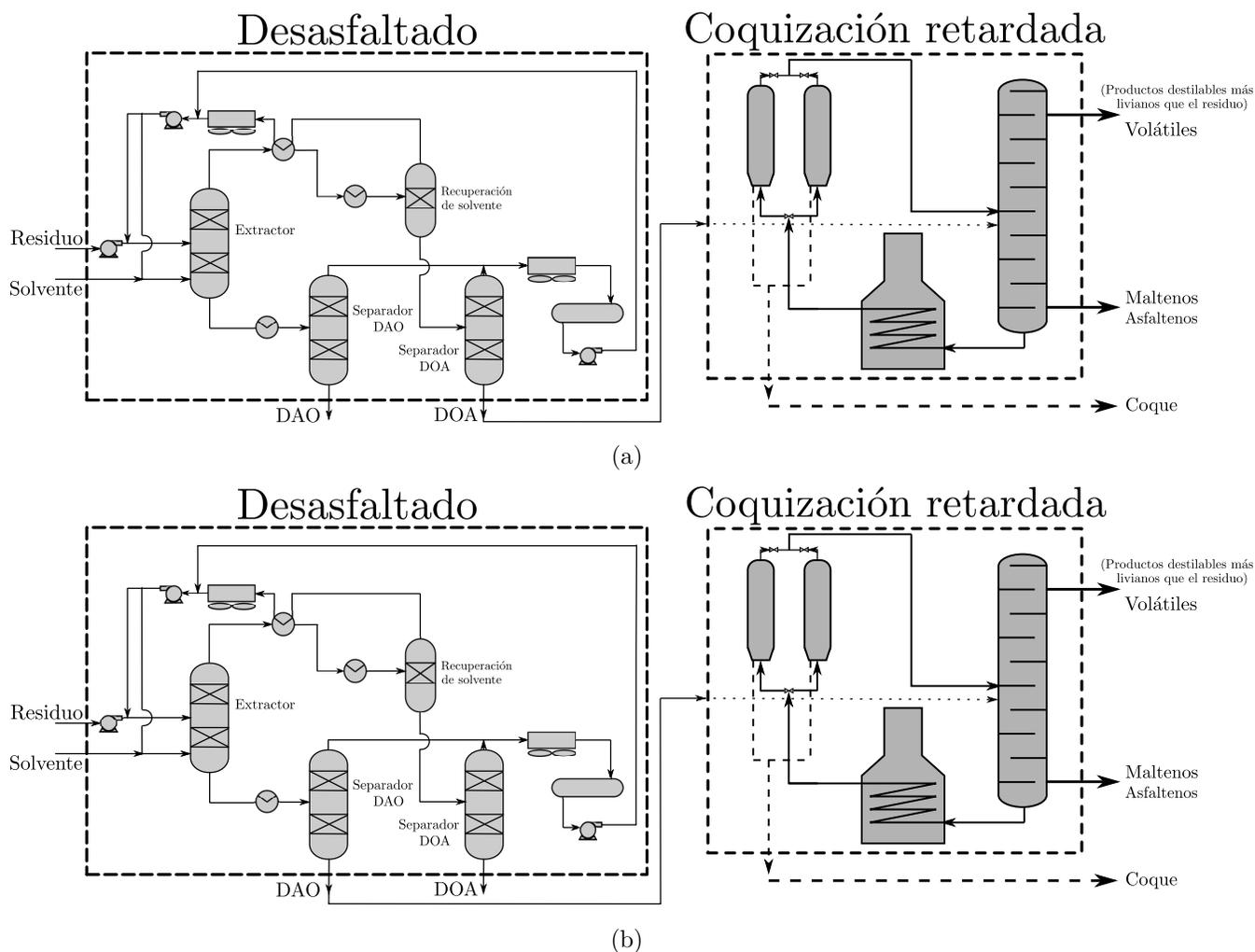
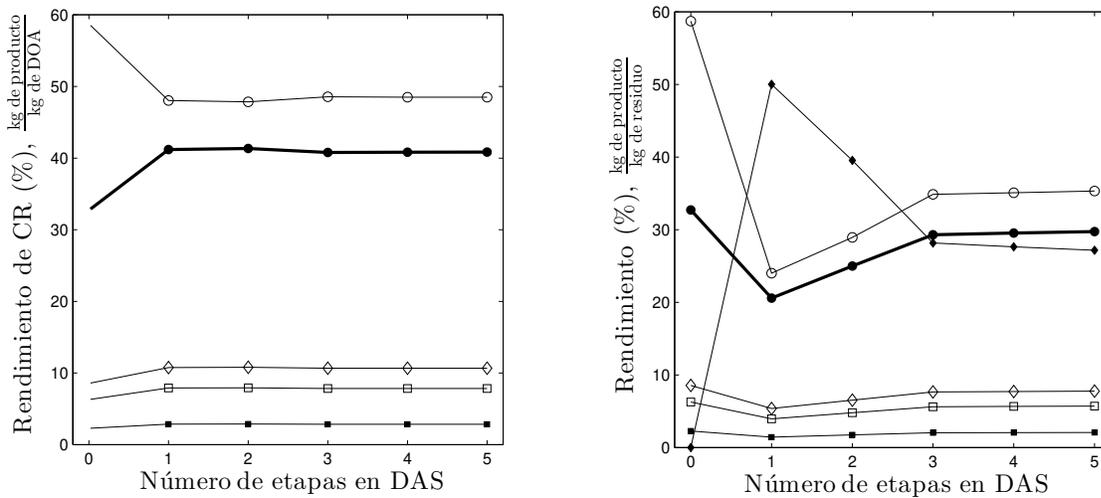


Figura 5.6 Representación esquemática del proceso combinado desasfaltado-coquización retardada.

Para este caso, se evalúan las dos posibilidades: alimentar DOA o DAO al proceso de coquización retardada, Figuras 5.6(a) y (b) respectivamente. Todos los resultados siguientes son a 410 °C según el modelo presentado en el Capítulo 4 para coquización retardada, es decir, cuando  $t \rightarrow \infty$ .

En la Figura 5.7 se presentan los resultados obtenidos para el caso en donde se alimenta DOA (Figura 5.6(a)). Se observa que el porcentaje en el producto de coque y volátiles será alto, y el aceite pesado residual bajo. Se observa que hay una variación en los porcentajes de las sustancias en el producto del proceso de coquización retardada si se alimenta residuo (0 etapas en la Figura 5.7) o DOA, obteniéndose mayor porcentaje de coque y menor de volátiles al alimentar DOA, sin embargo, no hay variación apreciable en los porcentajes de las sustancias en el producto entre los DOA estudiados. Como en el caso de la gasificación de DOA, lo anterior se puede entender mejor observando las características de los DOA alimentados al proceso de coquización retardada (Tabla 5.3), las propiedades de los DOA obtenidos en el proceso de desasfaltado son muy similares en todos los casos. Así, por ejemplo, si se alimentara solo residuo (60 % maltenos - 40 % asfaltenos) a la unidad de coquización retardada se obtendría 32,7 % de coque, 58,7 % de volátiles y 8,6 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), mientras que si se alimenta un DOA proveniente de un proceso de desasfaltado en 5 etapas (39,4 % maltenos - 60,6 % asfaltenos) se obtendría 40,8 % de coque, 48,5 % de volátiles y 10,7 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), se incrementa la cantidad de coque, baja la de los volátiles y el aceite pesado residual es similar.



(a) Rendimiento de productos en el proceso de CR (b) Rendimiento de productos en el proceso combinado

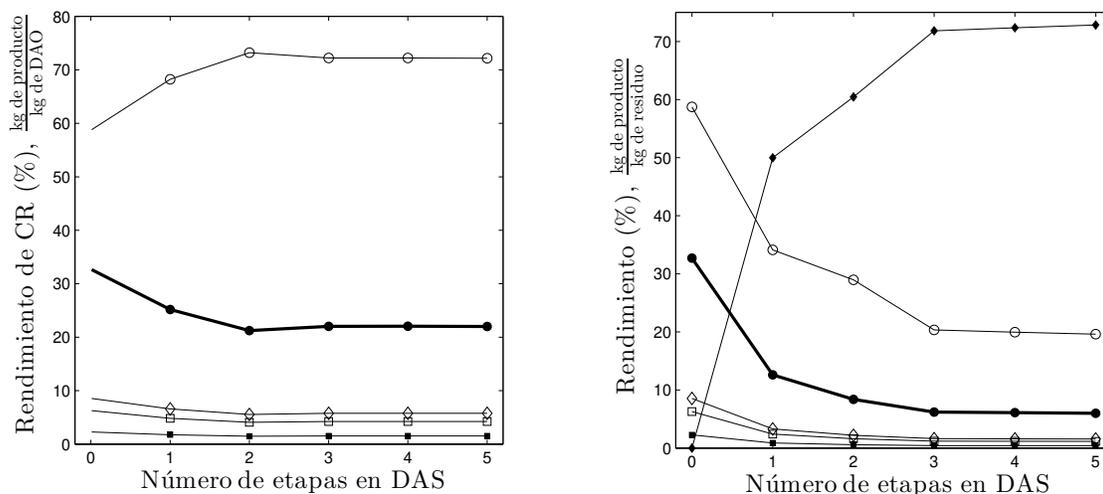
Figura 5.7 Rendimiento de los productos para el esquema combinado desasfaltado-coquización retardada (DOA). (—●—) Coque, (—■—) Asfaltenos, (—□—) Maltenos, (—○—) Volátiles, (—◇—) aceite pesado total residual (Maltenos+asfaltenos), (—◆—) DAO.

Como en el caso de reducción de viscosidad, los productos del proceso se pueden obtener por separado, aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), volátiles y coque, por lo que se puede estimar el rendimiento del proceso combinado a cada uno de los productos, el cual se muestra en la Figura 5.5(b). Se observa que el rendimiento a los productos es más bajo si se alimenta DOA que residuo al proceso, pero a medida que se incrementa el número de etapas en el proceso de desasfaltado, el rendimiento crece hasta un valor donde no hay

variación, esto debido a la variación del %DOA obtenido en el proceso de desasfaltado (Tabla 5.3). Por ejemplo, si se alimentara solo residuo a la unidad de coquización retardada, como antes, se obtendría 32,7 % de coque, 58,7 % de volátiles y 8,6 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), mientras si se alimenta el DOA del proceso de desasfaltado de ese residuo, globalmente se obtendrá 29,7 % de coque, 35,3 % de volátiles, 7,8 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos) y 27,2 % DAO; en este caso, los rendimientos a coque y aceite pesado residual son similares pero el rendimiento a volátiles baja, sin embargo, el porcentaje que decrece con respecto a si se alimenta residuo, es similar al porcentaje que se obtiene como DAO, por lo que globalmente, el proceso tiene rendimientos altos a aceites ligeros (Volátiles + DAO = 62,5 %) que se pueden utilizar en proceso posteriores, además de alto porcentaje de coque y poco aceite pesado residual.

En general, se puede esperar este comportamiento para los procesos combinados de desasfaltado-coquización retardada ya que las características del DOA no presentarán grandes variaciones con respecto a las condiciones de operación del proceso de desasfaltado, debido a que en el DOA siempre se encontrarán las sustancias más pesadas del residuo alimentado al proceso de desasfaltado. De los resultados anteriores, el proceso combinado de desasfaltado-coquización retardada es también una opción atractiva.

En la Figura 5.8 se presentan los resultados obtenidos para el caso en donde se alimenta DAO (Figura 5.6(b)) Se observa que el porcentaje en el producto de volátiles será alto, de coque relativamente bajo y el aceite pesado residual bajo.



(a) Rendimiento de productos en el proceso de CR (b) Rendimiento de productos en el proceso combinado

Figura 5.8 Rendimiento de los productos para el esquema combinado desasfaltado-coquización retardada (DAO). (—●—) Coque, (—■—) Asfaltenos, (—□—) Maltenos, (—○—) Volátiles, (—◇—) aceite pesado total residual (Maltenos+asfaltenos), (—◆—) DOA.

Se observa que hay una variación en los porcentajes de las sustancias en el producto del proceso de coquización retardada si se alimenta residuo (0 etapas) o DAO, obtenien-

dose mayor porcentaje de volátiles y menor de coque al alimentar DAO, sin embargo, no hay variación apreciable en los porcentajes de las sustancias en el producto entre los DAO estudiados. De nuevo, lo anterior debido a las características de los DAO alimentados al proceso de coquización retardada (Tabla 5.2), el porcentaje de los asfaltenos en los DAO obtenidos en el proceso de desasfaltado son muy similares en todos los casos. Por ejemplo, si se alimentara solo residuo (60 % maltenos - 40 % asfaltenos) a la unidad de coquización retardada se obtendría 32,7 % de coque, 58,7 % de volátiles y 8,6 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), mientras que si se alimenta un DAO proveniente de un proceso de desasfaltado en 5 etapas (87,1 % maltenos - 12,9 % asfaltenos) se obtendría 22,1 % de coque, 72,2 % de volátiles y 5,3 % de aceite pesado residual (maltenos+asfaltenos), se incrementa la cantidad de volátiles en el producto, baja la cantidad de coque y el aceite pesado residual es similar.

El rendimiento del proceso combinado a cada uno de los productos, el cual se presenta en la Figura 5.8(b), muestra que el rendimiento a los productos, volátiles y coque, baja a medida que se incrementa el número de etapas en el proceso de desasfaltado, mientras el aceite pesado residual se mantiene en niveles muy bajos. Por ejemplo, si se alimentara solo residuo (60 % maltenos - 40 % asfaltenos) a la unidad de coquización retardada, se obtendría 32,7 % de coque, 58,7 % de volátiles y 8,6 % de aceite pesado residual, mientras si se alimenta el DAO del proceso de desasfaltado de ese residuo, globalmente se obtendrá solo 6 % de coque, 19,6 % de volátiles, 1,6 % de aceite pesado residual y 72,8 % de DOA. En este caso, los porcentajes globales de coque y aceite pesado residual son muy bajos, debido a la poca cantidad de asfaltenos en la fase DAO, el porcentaje de volátiles es también bajo y % de DOA alto. De lo anterior, se puede concluir que un proceso de coquización retardada con un DAO no es una buena opción de proceso combinado.

## 5.2. Conclusiones

De los resultados anteriores, se puede establecer que los procesos combinados desasfaltado-gasificación y desasfaltado-coquización retardada (alimentando el DOA) son 2 opciones de procesos combinados que darán altos rendimientos a productos valiosos para su posterior utilización. Así, la selección de que opción finalmente implementar dependerá de otros factores no estudiados aquí, por ejemplo, la economía de cada uno de los procesos y a la factibilidad de utilización de los productos generados.

También, se puede decir que el proceso combinado desasfaltado-reducción de viscosidad es una buena opción ya que del DAO obtenido en el proceso de desasfaltado, se podría obtener casi el 50 % en sustancias más ligeras.

Con lo anterior, se puede decir que la implementación de procesos combinados de mejoramiento es una muy buena opción para obtener la mayor cantidad de productos valiosos del residuo.

# Conclusiones y recomendaciones

## Conclusiones

El objetivo general de esta investigación fue presentar un análisis básico de los procesos de mejoramiento combinados desasfaltado-gasificación, desasfaltado-coquización retardada y desasfaltado-reducción de viscosidad para establecer sus ventajas, desventajas y cual esquema podría dar mayores rendimientos. Este objetivo se logró siguiendo la idea de implementar metodologías en cierto grado generales, y que dependieran de parámetros disponibles en las industrias de refinación para una fácil sintonización de los modelos según sea el caso específico. Para esto, se dividió el trabajo en tres etapas principales:

- Primero, se implementó una forma adecuada de representar las propiedades más importantes del residuo y que son necesarias para el análisis de los procesos. En este punto se resalta el uso de la termodinámica continua utilizando métodos de cuadratura gaussiana. Se inspeccionaron varios métodos donde se concluyó que no hay una diferencia sustancial entre las funciones de probabilidad para el cálculo de las propiedades y se evidenció la ventaja de usar los puntos de cuadratura. Además, se presentó la ecuación de estado molecular PHTC para calcular las propiedades del residuo realizando un reajuste de sus parámetros para que representara de buena forma las características complejas de los componentes del residuo.
- Segundo, analizando los procesos de mejoramiento por separado. Los modelos para los procesos de desasfaltado y gasificación se basaron en el equilibrio de fases y químico respectivamente, y los modelos de desintegración térmica (reducción de viscosidad y coquización retardada) es un modelo de agrupamiento temprano de transformación de las fracciones del residuo. Cada una de las metodologías de análisis de los procesos pueden ser aplicadas a cualquier tipo de residuo modificando sólo algunos parámetros con información experimental. En los casos de ejemplo, se encontró concordancia entre los valores calculados de los rendimientos de cada uno de los procesos con los reportados en la literatura, por lo que los modelos fueron satisfactorios para realizar el análisis de los procesos combinados.
- Por último, se presentó un análisis breve de cómo pueden combinarse los procesos de mejoramiento en una industria para conseguir el mayor aprovechamiento de los residuos

en las refinerías.

## Recomendaciones

Finalmente, cabe mencionar dos recomendaciones o sugerencias que pueden servir para realizar investigaciones similares en esta área.

- La primera tiene que ver con investigar a mayor profundidad los tipos de ecuaciones molecular SAFT y PC-SAFT para aplicarlas al crudo conjuntamente con la teoría de McMillan-Mayer para modelar los agregados (micelas) de moléculas que presenta el crudo, además, usar también la termodinámica continua para tener en cuenta el gran número de sustancias en el crudo.
- La segunda recomendación tiene que ver con modificaciones a los modelos de proceso presentados. Para desasfaltado, intentar implementar un modelo que se acerque más al funcionamiento de unidades RDC. Para los gasificadores, mejorar el modelo de equilibrio o modificarlo por uno cinético que permita aproximar las dimensiones del equipo, y en el caso de los procesos de desintegración térmica, estudiar la implementación de métodos del tipo de agrupamiento tardío y su aplicabilidad en modelos de unidades de proceso.

# Apéndice A

## Funciones de distribución

En el siguiente apéndice se describen las funciones de distribución y los métodos de cuadratura utilizados para la caracterización de la composición.

### A.1. Función de distribución gamma

La función de distribución gamma es una distribución de probabilidad de 2 parámetros [24, 100, 101]:

$$f(x) = \frac{x^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} e^{-\frac{x}{\beta}} \quad (\text{A.1})$$

Donde  $0 \leq x < \infty$ . El valor promedio y la varianza de la distribución son:

$$\bar{x} = \alpha\beta \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_x^2 = \alpha\beta^2 \quad (\text{A.3})$$

### A.2. Función de distribución beta

La función de distribución beta es una distribución de probabilidad de 2 parámetros [24, 100, 101]:

$$f(x) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} \quad (\text{A.4})$$

Donde  $0 \leq x \leq 1$ . El valor promedio y la varianza de la distribución son:

$$\bar{x} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \quad (\text{A.5})$$

$$\sigma_x^2 = \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2(\alpha + \beta + 1)} \quad (\text{A.6})$$

### A.3. Momentos de la distribución

El momento estadístico  $k$  de una distribución continua está definido por [24, 100]:

$$E[x^k] = \int_x x^k f(x) dx \quad (\text{A.7})$$

Donde  $k = 0, 1, 2, \dots, \infty$  y  $E$  es la esperanza matemática. Especialmente son importantes los tres primeros momentos de la distribución para la caracterización de la composición. El momento cero de la función de distribución:

$$\int_x f(x) dx = 1 \quad (\text{A.8})$$

Con esta ecuación se llega a la ecuación 1.1 necesaria para caracterizar la composición de una mezcla continua. El momento 1 y 2 de la distribución relacionan el valor promedio y la varianza:

$$E[x] = \bar{x} \quad (\text{A.9})$$

$$E[x^2] = \sigma_x^2 + \bar{x}^2 = V[x] + (E[x])^2 \quad (\text{A.10})$$

Con A.7, A.9 y A.10 se pueden calcular el valor promedio y la varianza de una distribución si se tienen los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ . Por otro lado, si se tienen datos experimentales de una variable distribuida en algún intervalo, con las ecuaciones A.9 y A.10 se puede escalar la distribución de dicha variable a las distribuciones A.1 y A.4.

### A.4. Escalamiento de funciones de distribución

En el caso específico de funciones de distribución de mezclas de sustancias del petróleo el parámetro más común para tomar como variable distribuida es el peso molecular  $M$ . Los valores disponibles para construir la función de distribución son el peso molecular promedio,  $\bar{M}$ , y la varianza,  $\sigma_M^2$ . Es necesario entonces escalar las funciones de distribución A.1 y A.4 relacionando  $\bar{M}$  con  $\bar{x}$  y  $\sigma_M^2$  con  $\sigma_x^2$  utilizando las propiedades de linealidad de la esperanza matemática<sup>1</sup> [100].

---

<sup>1</sup>La esperanza es un operador lineal, ya que:

$$E[x + c] = E[x] + c$$

$$E[x + y] = E[x] + E[y]^{(*)}$$

$$E[ax] = aE[x]$$

Donde  $x$  y  $y$  son variables aleatorias y  $a$  y  $c$  son constantes. En <sup>(\*)</sup> es válido incluso si  $y$  no es independiente de  $x$

## Función de distribución gamma

En este caso se define que  $\gamma \leq M < \infty$ . Se realiza el cambio de variable dado por A.11 para escalar a la variable de distribución  $x$ :

$$x = M - \gamma \quad (\text{A.11})$$

con esto, se llega a:

$$\bar{M} = \alpha\beta + \gamma \quad (\text{A.12})$$

y la relación entre las varianzas:

$$\sigma_x^2 = \sigma_M^2 \quad (\text{A.13})$$

Con las ecuaciones A.12 y A.13 se encuentran las relaciones:

$$\alpha = \frac{(\bar{M} - \gamma)^2}{\sigma_M^2} \quad (\text{A.14})$$

$$\beta = \frac{\bar{M} - \gamma}{\alpha} \quad (\text{A.15})$$

Que son las ecuaciones necesarias para escalar la función de distribución y encontrar sus parámetros. Al realizar el cambio de variable A.11 y reemplazar en A.8 se llega a:

$$\int_M f(x(M)) dM = \int_M F(M) dM = 1 \quad (\text{A.16})$$

Que es la ecuación de normalización necesaria para la función de distribución molar (ecuación 1.1). En este caso  $F(M) = f(x)$ .

## Función de distribución beta

En este caso se define que  $\gamma \leq M \leq M_m$ . Se realiza el cambio de variable dado por A.17 para escalar a la variable de distribución  $x$ :

$$x = \frac{M - \gamma}{M_m - \gamma} \quad (\text{A.17})$$

con esto, se llega a:

$$\bar{x} = \frac{\bar{M} - \gamma}{M_m - \gamma} \quad (\text{A.18})$$

y la relación entre las varianzas:

$$\sigma_x^2 = \frac{\sigma_M^2}{(M_m - \gamma)^2} \quad (\text{A.19})$$

Con las ecuaciones A.18 y A.19 se escala el promedio y la varianza y con las ecuaciones A.5 y A.6 se encuentran los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  de la función de distribución:

$$\alpha = \frac{(1 - \bar{x})\bar{x}^2 - \sigma_x^2\bar{x}}{\sigma_x^2} \quad (\text{A.20})$$

$$\beta = \frac{\alpha(1 - \bar{x})}{\bar{x}} \quad (\text{A.21})$$

Al realizar el cambio de variable A.17 y reemplazar en A.8 se llega a:

$$\int_M \frac{f(x(M))}{M_m - \gamma} dM = \int_M F(M) dM = 1 \quad (\text{A.22})$$

Que es la ecuación de normalización necesaria para la función de distribución molar (Ecuación 1.1). En este caso  $F(M) = \frac{f(x)}{M_m - \gamma}$ .

## A.5. Método de cuadratura

Para representar adecuadamente la composición del residuo utilizando las propiedades de la función de distribución (ecuaciones 1.1 y A.7) en este trabajo se utilizó el método de cuadratura.

### Cuadratura de Gauss-Laguerre

La cuadratura generalizada de Gauss-Laguerre aproxima una integral semi-infinita de una función  $f(u)$  por la sumatoria de dicha función evaluada en puntos de cuadratura y multiplicada por unas funciones peso. Para  $n$  puntos de cuadratura la fórmula es:

$$\int_0^{\infty} f(u) du = \sum_{i=1}^n w_i u_i^{1-\alpha} e^{-u_i} f(u_i) \quad (\text{A.23})$$

Donde  $w_i$  y  $u_i$  son las funciones peso y los puntos de cuadratura respectivamente. Los puntos de cuadratura son los ceros de los polinomios generalizados de Laguerre  $L_n^{\alpha-1}(u)$ . Los polinomios son determinados por los valores de  $\alpha$  y  $n$  de la relación de recurrencia:

$$L_n^{\alpha-1}(u) = [u - (\alpha + 2n - 2)] L_{n-1}^{\alpha-1}(u) - (n-1)(\alpha + n - 2) L_{n-2}^{\alpha-1}(u) \quad (\text{A.24})$$

Donde  $L_0^{\alpha-1}(u) = 1$  y  $L_1^{\alpha-1}(u) = u - \alpha$ . Los puntos de cuadratura calculados son relacionados a los valores correspondientes de la variable distribuida  $M$  por medio de la relación:

$$u_i = \frac{M_i - \gamma}{\beta} \quad (\text{A.25})$$

Los factores peso  $w_i$  son calculados en cada punto de cuadratura con:

$$w_i = \frac{n! \Gamma(n + \alpha) u_i}{[L_{n+1}^{\alpha-1}(u_i)]^2} \quad (\text{A.26})$$

Se debe notar que  $u = x/\beta$ . Así, realizando el cambio de variable  $M \rightarrow x \rightarrow u$ :

$$\int_{\gamma}^{\infty} F(M) dM = \int_0^{\infty} f(x) dx = \beta \int_0^{\infty} f(u) du = 1 \quad (\text{A.27})$$

Al realizar la integración dada en A.23 se define una fracción mol efectiva  $z_i$  en cada punto de cuadratura:

$$z_i = \eta \beta [w_i u_i^{1-\alpha} e^{u_i}] F(M_i) \quad (\text{A.28})$$

Donde  $\eta$  es la fracción mol promedio de la sustancia continua. Con A.28 es entonces posible calcular la composición efectiva en cada punto de cuadratura para cualquier función de distribución semi-infinita, analítica o no. Si  $F(M)$  es una distribución gamma (A.1) la ecuación A.28 se reduce a:

$$z_i = \frac{\eta w_i}{\Gamma(\alpha)} \quad (\text{A.29})$$

## Cuadratura de Gauss-Chebyshev

La cuadratura Gauss-Chebyshev aproxima una integral en intervalo finito de una función  $f(u)$  por una sumatoria de dicha función evaluada en puntos de cuadratura, y multiplicada por unas funciones peso. Para  $n$  puntos de cuadratura la fórmula es:

$$\int_{-1}^1 f(u) du = \sum_{i=1}^n w_i f(u_i) \quad (\text{A.30})$$

Los factores peso  $w_i$  y los puntos de cuadratura están dados por:

$$w_i = \frac{\pi}{n} (1 - u_i^2)^{1/2} \quad (\text{A.31})$$

$$u_i = -\cos \left[ \frac{(2i-1)\pi}{2n} \right] \quad (\text{A.32})$$

Se escala la función de distribución  $f(x)$  escalando el intervalo de la variable de distribución  $0 \leq x \leq x_m$  a  $-1 \leq u \leq 1$  con:

$$x = \frac{x_m}{2}(u + 1) \quad (\text{A.33})$$

Para la distribución beta  $x_m = 1$  y para la gamma es el valor correspondiente calculado con  $M_m$  según la ecuación A.11. Al realizar el cambio de variable  $M \rightarrow x \rightarrow u$ :

$$\int_{\gamma}^{M_m} F(M)dM = \int_0^{x_m} f(x)dx = \frac{x_m}{2} \int_{-1}^1 f(u)du = 1 \quad (\text{A.34})$$

e integrar según A.36, se define una fracción mol efectiva  $z_i$  en cada punto de cuadratura:

$$z_i = \frac{\eta}{2}(x_m w_i f(x_i)) \quad (\text{A.35})$$

Donde  $\eta$  es la fracción mol promedio de la sustancia continua. Con A.35 es posible calcular la composición efectiva en cada punto de cuadratura para cualquier función de distribución en un intervalo finito, analítica o no.

## Cuadratura de Gauss-Legendre

La cuadratura Gauss-Legendre aproxima una integral en intervalo finito de una función  $f(u)$  por una sumatoria de dicha función evaluada en puntos de cuadratura, y multiplicada por unas funciones peso. Para  $n$  puntos de cuadratura la fórmula es:

$$\int_{-1}^1 f(u)du = \sum_{i=1}^n w_i f(u_i) \quad (\text{A.36})$$

Para integrar las funciones de distribución se puede realizar el cambio de variable:

$$M = \gamma \left( \frac{1-u}{2} \right) + M_m \left( \frac{1+u}{2} \right) \quad (\text{A.37})$$

Al realizar el cambio de variable  $M \rightarrow u$ :

$$\int_{\gamma}^{M_m} F(M)dM = \frac{M_m - \gamma}{2} \int_{-1}^1 F(M(u))du = 1 \quad (\text{A.38})$$

Los puntos de cuadratura  $u_i$  son las raíces del polinomio de Legendre  $P_n(u)$ . Estos se pueden obtener de las raíces del polinomio característico de la matriz de *Jacobi*, es decir, sus valores propios. La Matriz es:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 2/\sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2/\sqrt{15} & 0 & 3/\sqrt{35} & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3/\sqrt{35} & 0 & 4/\sqrt{65} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \frac{n-2}{\sqrt{4(n-2)^2-1}} & 0 & \frac{n-1}{\sqrt{4(n-1)^2-1}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \frac{n-1}{\sqrt{4(n-1)^2-1}} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.39})$$

Los factores peso  $w_i$  se pueden obtener del sistema de ecuaciones dado por la relación:

$$\sum_{i=1}^n w_i u_i^k = \frac{1 - (-1)^{k+1}}{k+1} \quad (\text{A.40})$$

para  $k = 0, 1, 2, \dots, n-1$ . El sistema de ecuaciones dado en A.40 es un sistema de ecuaciones lineal de  $n \times n$  con incógnitas  $w_i$ .

Con esto, se define una fracción mol efectiva  $z_i$  en cada punto de cuadratura:

$$z_i = \frac{\eta}{2} w_i F(M(u_i)) \quad (\text{A.41})$$

Donde  $\eta$  es la fracción mol promedio de la sustancia continua. Con A.41 es posible calcular la composición efectiva en cada punto de cuadratura para cualquier función de distribución en un intervalo finito, analítica o no.

## Método de intervalos

El método de intervalos aproxima la integral de la función de distribución gamma en un intervalo finito,  $\gamma \leq M \leq M_m$ . Consiste en dividir el intervalo en intervalos de pesos molecular constantes:

$$\Delta M = M_i - M_{i-1} \quad (\text{A.42})$$

La fracción  $i$  en cada intervalo es entonces:

$$z_i = \eta (P_0(M_i) - P_0(M_{i-1})) \quad (\text{A.43})$$

Y el peso molecular promedio del intervalo es:

$$\bar{M}_i = \gamma + \alpha \beta \frac{(P_1(M_i) - P_1(M_{i-1}))}{(P_0(M_i) - P_0(M_{i-1}))} \quad (\text{A.44})$$

Donde:

$$P_0 = QS \quad (\text{A.45})$$

$$P_1 = Q \left( S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{A.46})$$

Los parámetros Q y S se calculan de:

$$Q = \frac{y^\alpha \exp(-y)}{\Gamma(\alpha)} \quad (\text{A.47})$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left( \prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right)^{-1} \quad (\text{A.48})$$

La sumatoria A.49 se realiza hasta que el último término sea menor que  $1 \times 10^{-8}$ .  
 $y$  es igual a:

$$y = \frac{M - \gamma}{\beta} \quad (\text{A.49})$$

Las ecuaciones A.43 a A.49 se realizan para los  $n - 1$  pseudo-componentes y el último es calculado según las restricciones:

$$\eta = \sum_{i=1}^n z_i \quad (\text{A.50})$$

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n M_i z_i \quad (\text{A.51})$$

# Apéndice B

## Teoría de la cadena rígida perturbada y termodinámica continua

El modelo termodinámico utilizado en este trabajo para representar las propiedades del residuo y la mezcla disolvente-residuo se basa en una modificación de la teoría de la cadena rígida perturbada original (PHCT)<sup>1</sup> [30,31], la cual mejora las predicciones en la fase líquida.

### B.1. Energía de Helmholtz

La expresión para el cálculo de propiedades termodinámicas se basa en el cálculo de la energía de Helmholtz residual [36, 40]:

$$\frac{A^r(T, v)}{RT} = \frac{A(T, v) - A^{gi}(T, v)}{RT} = a^r \quad (\text{B.1})$$

La energía de Helmholtz residual se separa en dos términos, uno de referencia y otro de perturbación [24, 33, 34]:

$$a^r = a^{ref} + a^{pert} \quad (\text{B.2})$$

El término de referencia incluye fuerzas intermoleculares repulsivas y el de perturbación incluye las fuerzas intermoleculares atractivas. El término de perturbación es separado en contribuciones para alta densidad y baja densidad [24, 33, 34]:

$$a^{pert} = a^{sv}(1 - F) + a^{df}F \quad (\text{B.3})$$

Donde  $a^{sv}$  y  $a^{df}$  son las contribuciones atractivas en la energía de Helmholtz en los límites de baja y alta densidad.  $F$  es una función de interpolación suave entre los dos límites de densidad, que depende de la temperatura y densidad.

---

<sup>1</sup>De sus siglas en ingles: *Perturbed Hard Chain Theory*

## Parámetros

Hay tres parámetros moleculares característicos para cada fluido puro:  $r\sigma^3$ ,  $\epsilon q/k$  y  $c$ ; estos caracterizan el volumen suave de empaquetamiento, la energía potencial y el número de grados externos de libertad de la molécula respectivamente [24, 33, 34].

El volumen suave de empaquetamiento por mol de molécula es:

$$v^* = r\sigma^3 N_{av} / \sqrt{2} \quad (\text{B.4})$$

Se define una temperatura característica:

$$T^* = \epsilon q / ck \quad (\text{B.5})$$

El parámetro  $c$  (extrictamente en esta teoría es el término  $(c - 1)$ ), toma en cuenta la dependencia de la densidad debido a rotaciones y vibraciones externas de la molécula de acuerdo con la teoría de fluidos densos de Prigogine (1957) y Flory (1970). Se define un volumen rígido de empaquetamiento:

$$v^\dagger = v^* (d/\sigma)^3 \quad (\text{B.6})$$

Con las relaciones anteriores se definen el volumen y la temperatura reducida:

$$\tilde{v} = v/v^\dagger \quad (\text{B.7})$$

$$\tilde{T} = T/T^* \quad (\text{B.8})$$

La relación entre diámetros de empaquetamiento rígido y suaves se define como una función de la temperatura reducida:

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0,29770\tilde{T}}{1 + 0,33163\tilde{T} + 0,0010477\tilde{T}^2} \quad (\text{B.9})$$

## Término de referencia

El término de referencia es una forma generalizada de la ecuación de Carnahan-Starling de esferas rígidas [24, 33, 102, 103]:

$$a^{ref} = -c \frac{(3\tau/\tilde{v} - 4)(\tau/\tilde{v})}{(1 - \tau/\tilde{v})^2} \quad (\text{B.10})$$

Donde  $\tau = \pi\sqrt{2}/6$

## Término de perturbación

El término de perturbación para el fluido denso es<sup>2</sup> [24, 33]:

$$a^{df} = \frac{a^{(1)}}{\tilde{T}} + \frac{a^{(2)}}{\tilde{T}^2} \quad (\text{B.11})$$

donde:

$$a^{(m)} = \frac{c}{\tilde{v}}(a_m + b_m/\tilde{v} + c_m/\tilde{v}^2 + d_m/\tilde{v}^3) \quad (\text{B.12})$$

Tabla B.1 Parámetros  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$  y  $d_m$ .

$m$	$a_m$	$b_m$	$c_m$	$d_m$
1	-8,5959	-4,5424	-2,1268	10,285
2	-1,9075	9,9724	-22,216	15,904

El término de perturbación para bajas densidades es una expresión derivada de una expansión virial truncada en el segundo término<sup>3</sup> [24, 33]:

$$a^{sv} = \frac{B}{v} \quad (\text{B.13})$$

El segundo coeficiente virial es:

$$B = -cv^\dagger(12,541 + \Omega(c)/\tilde{T}^6)\exp\left((0,67372/\tilde{T}) - 0,98071\right) \quad (\text{B.14})$$

Donde:

$$\Omega(c) = \frac{6,9261(c-1)^2}{1 + 0,87720(c-1)} \quad (\text{B.15})$$

## Función de interpolación

Esta función interpola entre los dos límites de densidad [24, 33]:

$$F = 1 - \exp\left(-\left(\frac{6}{\tilde{T}}\right)\frac{(\epsilon q/k)^{total}}{T\tilde{v}}\right) \quad (\text{B.16})$$

Donde:

$$(\epsilon q/k)^{total} = cT^* \quad (\text{B.17})$$

En esta última expresión se desprecian las contribuciones polares (dipolar, cuadripolar y dipolar-cuadripolar)

<sup>2</sup>En la forma original del modelo, este término es la suma de las contribuciones por dispersión y polares (dipolar, cuadripolar y dipolar-cuadripolar):  $a^{df} = a^{df}(\text{dispersion}) + a^{df}(\text{polar})$ . En este trabajo se omiten las contribuciones polares.

<sup>3</sup>Al igual que en la expresión para el término de perturbación de fluido denso, en la forma original este término es la suma de las contribuciones por dispersión y por contribuciones polares (dipolares y cuadripolares). También se omiten estas contribuciones

## B.2. Reglas de mezclado

Las reglas de mezclado para el cálculo de los parámetros de mezcla son las expresiones presentadas en [24, 34].

En las siguientes ecuaciones los términos entre corchete angular,  $\langle \bullet \rangle$ , representan las propiedades para la mezcla en las definiciones de la energía de Helmholtz dadas B.1.

### Volumen reducido

El volumen reducido está definido por:

$$\tilde{v} = \frac{v}{\langle v^\dagger \rangle} \quad (\text{B.18})$$

donde:

$$\langle v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n x_i v_i^\dagger \quad (\text{B.19})$$

### Parámetro $c$

De la misma forma que para el volumen reducido, el parámetro  $c$  de la mezcla es:

$$\langle c \rangle = \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (\text{B.20})$$

### Término de perturbación segundo virial

La regla de mezclado para este término es cuadrática:

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} \quad (\text{B.21})$$

Los términos cruzados para el segundo coeficiente virial son:

$$c_{ij} = (c_i + c_j)/2 \quad (\text{B.22})$$

$$(cv^\dagger)_{ij} = (c_i v_j^\dagger + c_j v_i^\dagger)/2 \quad (\text{B.23})$$

$$T_{ij}^* = \frac{(c_i T_i^*)^{1/2} (c_j T_j^*)^{1/2}}{c_{ij}} (1 - k_{ij}^B) \quad (\text{B.24})$$

El parámetro  $k_{ij}^B$  es un parámetro de interacción binaria.

## Término de fluido denso

Para mezclas altamente asimétricas, se aconseja usar una regla de mezclado cúbica en la composición. La dependencia de este término con la composición es:

$$a^{(m)}(x) = a^{(m)}(\langle cT^{*m}v^\dagger \rangle, \langle v^\dagger \rangle) \quad (\text{B.25})$$

Donde  $\langle v^\dagger \rangle$  está dado por B.19 y  $\langle cT^{*m}v^\dagger \rangle$  es:

$$\langle cT^{*m}v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k A_{ijk}^{(m)} \quad (\text{B.26})$$

donde, para  $i \neq j \neq k$ :

$$A_{ijk}^{(m)} = \frac{1}{2} a_{ij}^{(m)} (1 - \hat{k}_{ij}) + \frac{1}{2} a_{jk}^{(m)} (1 - \hat{k}_{jk}) \quad (\text{B.27})$$

para  $i = j = k$ :

$$A_{iii}^{(m)} = a_{ii}^{(m)} \quad (\text{B.28})$$

y para dos subíndices iguales:

$$A_{iij}^{(m)} = \frac{1}{2} (a_{ii}^{(m)} + a_{ij}^{(m)} (1 - k_{j(i)})) \quad (\text{B.29})$$

$$A_{iji}^{(m)} = \frac{1}{2} (a_{ij}^{(m)} + a_{ji}^{(m)}) (1 - k_{j(i)}) \quad (\text{B.30})$$

$$A_{jii}^{(m)} = \frac{1}{2} (a_{ii}^{(m)} + a_{ji}^{(m)} (1 - k_{j(i)})) \quad (\text{B.31})$$

con:

$$a_{ij}^{(m)} = c_i \left[ \frac{\epsilon_{ij} q_i}{c_i k} \right]^m \frac{r_j d_{ij}^3 N_{av}}{\sqrt{2}} \quad (\text{B.32})$$

En este caso,  $a_{ij}^{(m)} \neq a_{ji}^{(m)}$ . Además:

$$\hat{k}_{ij} = \frac{1}{2} (k_{i(j)} + k_{j(i)}) \quad (\text{B.33})$$

$$d_{ij} = \frac{1}{2} (d_i + d_j) \quad (\text{B.34})$$

y

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (\text{B.35})$$

Cuando los parámetros de interacción binaria  $k_{i(j)}$  y  $k_{j(i)}$  son iguales, la regla de mezclado B.26 se reduce a una regla de mezclado cuadrática igual a:

$$\langle cT^{*m}v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}^{(m)} \quad (\text{B.36})$$

Con  $a_{ij}^{(m)}$  calculado por (B.32) pero tomando  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$ .

Para mezclas es necesario tener 2 parámetros adicionales para el cálculo del término de fluido denso; estos son:  $\epsilon/k$  y  $v_{seg}^*$ .  $v_{seg}^*$ , el volumen suave de empaquetamiento por segmento y que está relacionado con  $r$ , es el mismo para todos los segmentos e igual a  $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . El parámetro  $\epsilon/k$  varía dependiendo de la clase de sustancia [24, 34]. Para hidrocarburos saturados y aromáticos se recomienda un valor de 80 y 110 respectivamente.

Con esto, es posible calcular  $r$ ,  $d$  y  $q$  de las relaciones:

$$v^* = r\sigma^3 N_{av} / \sqrt{2} = r v_{seg}^* \quad (\text{B.37})$$

$$v^\dagger = r d^3 N_{av} / \sqrt{2} = r v_{seg}^* \quad (\text{B.38})$$

$$cT^* = \frac{\epsilon q}{k} \quad (\text{B.39})$$

## Función de interpolación

Para el cálculo de la función de interpolación, la regla de mezclado es:

$$\langle T^* (\epsilon q/k)^{total} v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \Theta_{ij} \quad (\text{B.40})$$

donde:

$$\Theta_{ij} = \frac{T_i^* + T_j^*}{2} \frac{[(\epsilon q/k)_i^{total} v_i^\dagger + (\epsilon q/k)_j^{total} v_j^\dagger]}{2} \quad (\text{B.41})$$

### B.3. Mezclas semi-discretas

Una mezcla semi-discreta está compuesta por sustancias cuya composición se representa por medio de una distribución continua, sustancia continua, y por sustancias cuya composición es un valor, sustancia discreta. Para una mezcla semidiscreta de  $n$  componentes y  $l$  componentes continuos se debe cumplir:

$$\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^l \eta_j \int_M F_j(M) dM = 1 \quad (\text{B.42})$$

donde para cada fracción continua:

$$\int_M F(M) dM = 1 \quad (\text{B.43})$$

Si se utiliza un método de cuadratura para calcular numéricamente y de forma muy aproximada esta integral, B.42 se convierte en:

$$\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{j=1}^l \sum_{p_k=1}^{n_p^j} z_{p_k}^j = 1 \quad (\text{B.44})$$

En B.44 se nota que el número de puntos de cuadratura para cada sustancia continua,  $n_p^j$ , pueden ser diferentes. El segundo término de B.44 se puede escribir como  $\sum_{i=1}^N z_i$ , donde  $N = \sum_{j=1}^l n_p^j$ , es decir, este término es la sumatoria de las composiciones en cada punto de cuadratura para todas las fracciones continuas. B.42 se puede escribir entonces:

$$\sum_{i=1}^s x_i = 1 \quad (\text{B.45})$$

Donde  $s = n + N$ .

Con esto, es posible utilizar las reglas de mezclado presentadas en B.2. Para ejemplificar esto, se realizan dos ejemplos del tratamiento de reglas de mezclado lineal y cuadrática.

Una regla de mezclado lineal para una mezcla semidiscreta estrictamente debe ser de la siguiente forma. Tomando B.19 se tiene:

$$\langle v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n x_i v_i^\dagger + \sum_{j=1}^l \eta_j \int_M F_j(M) v_j^\dagger(M) dM \quad (\text{B.46})$$

Y calculando la integral mediante un método de cuadratura B.46 se reduce a:

$$\langle v^\dagger \rangle = \sum_{i=1}^n x_i v_i^\dagger + \sum_{j=1}^l z_j v_j^\dagger(M_j) = \sum_{i=1}^s x_i v_i^\dagger \quad (\text{B.47})$$

que es similar a B.19.

Una regla de mezclado cuadrática en una mezcla semidiscreta de forma similar debe ser, tomando B.21:

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^l x_i \eta_j \int_M F_j(M) B_{iM}^j dM + \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l \eta_i \eta_j \int_M \int_{M^+} F_i(M) F_j(M^+) B_{MM^+}^{ij} dM dM^+ \quad (\text{B.48})$$

Calculando las integrales con un método de cuadratura B.48 se reduce a:

$$B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j B_{ij} + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N x_i z_j B_{iM_j} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j B_{M_i M_j} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s x_i x_j B_{ij} \quad (\text{B.49})$$

que es similar a B.21.

Así, para el cálculo de las propiedades de la mezcla, cada punto de cuadratura se puede tomar como otra sustancia discreta (de manera similar a un seudocomponente) y las reglas de mezclado presentadas en B.2 no requieren modificación para su utilización.

## B.4. Coeficiente de fugacidad

### Sustancias puras

El coeficiente de fugacidad se define en sustancias puras como [36, 40]:

$$\ln(\phi) = \frac{G^r(T, P)}{RT} = \frac{G(T, P) - G^{gi}(T, P)}{RT} = g^r \quad (\text{B.50})$$

de las relaciones fundamentales de la termodinámica se puede demostrar que

$$\frac{G(T, P) - G^{gi}(T, P)}{RT} = \frac{A(T, P) - A^{gi}(T, P)}{RT} + (Z - 1) \quad (\text{B.51})$$

además,

$$\frac{A(T, P) - A^{gi}(T, P)}{RT} = \frac{A(T, v) - A^{gi}(T, v)}{RT} - \ln(z) = a^r - \ln(z) \quad (\text{B.52})$$

Donde  $a^r$  está dada por B.1 y B.2. Por lo tanto, para el cálculo de la fugacidad para sustancias puras se utiliza la siguiente expresión:

$$\ln(\phi) = a^r + (Z - 1) - \ln(Z) \quad (\text{B.53})$$

### Mezclas semidiscretas

Para una sustancia discreta en la mezcla el coeficiente de fugacidad se define como [36, 40]:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \frac{\mu_i(T, P) - \mu_i^{gi}(T, P)}{RT} = \frac{\mu_i^r(T, P)}{RT} \quad (\text{B.54})$$

de las relaciones fundamentales de la termodinámica se tiene que:

$$\frac{\mu_i^r(T, P)}{RT} = \left( \frac{\partial(nA^r/RT)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} \quad (\text{B.55})$$

finalmente, de la relación B.52 se obtiene la ecuación para el coeficiente de fugacidad de una sustancia discreta en la mezcla:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left( \frac{\partial na^r}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln(Z) \quad (\text{B.56})$$

Los términos que dependen de la composición en la energía de Helmholtz son las reglas de mezclado. Como ejemplo, al calcular la derivada con respecto a  $n_i$  de las expresiones B.46 y B.48, reglas de mezclado para mezclas semi-discretas, se llega a:

$$\frac{\partial \langle nv^\dagger \rangle}{\partial n_i} = v_i^\dagger \quad (\text{B.57})$$

$$\frac{\partial (n^2 B)}{\partial n_i} = 2n \left( \sum_{j=1}^n x_j B_{ij} + \sum_{j=1}^l \eta_j \int_M F_j(M) B_{iM}^j dM \right) \quad (\text{B.58})$$

Al utilizar un método de cuadratura para la última expresión se puede escribir de la forma:

$$\frac{\partial (n^2 B)}{\partial n_i} = 2n \left( \sum_{j=1}^n x_j B_{ij} + \sum_{j=1}^N z_j B_{iM_j} \right) = 2n \sum_{j=1}^s x_j B_{ij} \quad (\text{B.59})$$

La expresión completa para el cálculo de la derivada de  $na^r$  se presenta en la siguiente sección. Para una sustancia continua, el coeficiente de fugacidad es una función continua de la variable distribuida  $M$ :

$$\ln(\hat{\phi}_i(M)) = \frac{\mu_i(T, P, M) - \mu_i^{g_i}(T, P, M)}{RT} = \frac{\mu_i^r(T, P, M)}{RT} \quad (\text{B.60})$$

Para una sustancia continua, el potencial químico se define como [24]:

$$\frac{\mu_i^r(T, P, M)}{RT} = \left( \frac{\delta(nA^r/RT)}{\delta n_i F_i(M^+)} \right)_{T,V,M^+=M} \quad (\text{B.61})$$

En este caso, el potencial químico de la sustancia continua es la derivada funcional de  $na^r$  con respecto a la función de distribución extensiva  $n_i F_i(M)$  en un valor fijo de la variable distribuida,  $M = M^+$ . El coeficiente de fugacidad de una sustancia continua en la mezcla es entonces:

$$\ln(\hat{\phi}_i(M)) = \left( \frac{\delta na^r}{\delta n_i F_i(M^+)} \right)_{T,V,M^+=M} - \ln(Z) \quad (\text{B.62})$$

Para calcular la derivada funcional utilizamos la siguiente relación. Si  $\Psi$  es una integral de una expresión que contiene  $nF(M)$ :

$$\Psi = \int_M f(nF(M)) dM \quad (\text{B.63})$$

$\Psi$  es una funcional que asigna un valor a la función  $nF(M)$  en todo el intervalo de  $M$ . La derivada funcional de  $\Psi$  con respecto a  $nF(M)$  es:

$$\frac{\delta\Psi}{\delta nF(M)} = \frac{df}{dnF(M)} \quad (\text{B.64})$$

Con las relaciones anteriores, B.63 y B.64, y derivando  $na^r$  para una sustancia continua utilizando las reglas de mezclado apropiadas para mezclas semidiscretas, B.46 y B.48 por ejemplo, es posible demostrar que al utilizar un método de cuadratura para calcular las expresiones resultantes, se llega a expresiones similares a las de las sustancias discretas. Para mostrar esto, se realizan los ejemplos siguientes. Para una regla de mezclado lineal, B.46, la derivada funcional con respecto a  $nF(M)$  es:

$$\frac{\delta\langle nv^\dagger \rangle}{\delta n_i F(M)} = v_i^\dagger(M) \quad (\text{B.65})$$

Si se utiliza un método de cuadratura,  $v_i^\dagger(M)$  se evalúa en cada punto de cuadratura  $M_j$ . Para una regla de mezclado cuadrática, B.48, la derivada funcional con respecto a  $nF(M)$  es:

$$\frac{\delta(n^2 B)}{\delta n_i F(M)} = 2n \left( \sum_{j=1}^n x_j B_{M_j}^i + \sum_{j=1}^l \eta_j \int_{M^+} F_j(M^+) B_{MM^+}^{ij} dM^+ \right) \quad (\text{B.66})$$

Al utilizar un método de cuadratura en la expresión anterior se llega a:

$$\frac{\delta(n^2 B)}{\delta n_i F(M)} = 2n \left( \sum_{j=1}^n x_j B_{M_{ij}} + \sum_{j=1}^N z_j B_{M_i M_j} \right) = 2n \sum_{j=1}^s x_j B_{M_{ij}} \quad (\text{B.67})$$

De lo anterior, se nota que la expresión para el cálculo de la derivada de la energía de Helmholtz para las sustancias discretas y continuas es similar cuando se utilizan métodos de cuadratura para caracterizar la composición de las sustancias continuas.

## Derivada de la energía de Helmholtz residual

De la ecuación para la energía de Helmholtz, B.2, se puede deducir la derivada con respecto al número de moles de la sustancia  $i^4$ :

$$\frac{\partial na^r}{\partial n_i} = \frac{\partial na^{ref}}{\partial n_i} + (1 - F) \frac{\partial na^{sv}}{\partial n_i} + F \frac{\partial na^{df}}{\partial n_i} + (a^{df} - a^{sv}) n \frac{\partial F}{\partial n_i} \quad (\text{B.68})$$

Las derivadas para cada término son las siguientes:

$$\frac{\partial na^{ref}}{\partial n_i} = -\frac{\langle nc \rangle (3\tau/\tilde{v} - 4)(\tau/\tilde{v})}{(1 - \tau/\tilde{v})^2} - \frac{2\tau \langle c \rangle \langle nv^\dagger \rangle}{v} \frac{(\tau/\tilde{v} - 2)}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} \quad (\text{B.69})$$

---

<sup>4</sup>Todas las derivadas son a  $T$ ,  $V$  y  $n_{j \neq i}$  constantes

Donde:

$$\overline{\langle nc \rangle} = c_i \quad (\text{B.70})$$

$$\overline{\langle nv^\dagger \rangle} = v_i^\dagger \quad (\text{B.71})$$

En los términos anteriores  $i$  es tanto para las sustancias continuas como las discretas. Estrictamente para las sustancias continuas se podría escribir por ejemplo  $c(M_i)$  donde  $i$  en la sustancia continua es en el punto de cuadratura.

$$\frac{\partial na^{sv}}{\partial n_i} = \frac{2}{v} \sum_{j=1}^s x_j B_{ij} \quad (\text{B.72})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial na^{df}}{\partial n_i} = & \frac{1}{Tv} \left[ \overline{\langle cT^*v^\dagger \rangle} (a_1 + b_1/\tilde{v} + c_1/\tilde{v}^2 + d_1/\tilde{v}^3) + \langle cT^*v^\dagger \rangle \frac{\overline{\langle nv^\dagger \rangle}}{v} (b_1 + 2c_1/\tilde{v} + 3d_1/\tilde{v}^2) \right] + \\ & \frac{1}{T^2v} \left[ \overline{\langle cT^{*2}v^\dagger \rangle} (a_2 + b_2/\tilde{v} + c_2/\tilde{v}^2 + d_2/\tilde{v}^3) + \langle cT^{*2}v^\dagger \rangle \frac{\overline{\langle nv^\dagger \rangle}}{v} (b_2 + 2c_2/\tilde{v} + 3d_2/\tilde{v}^2) \right] \quad (\text{B.73}) \end{aligned}$$

Donde:

$$\overline{\langle cT^{*m}v^\dagger \rangle} = \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s x_j x_k A_{ijk}^{(m)} + \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s x_j x_k A_{jik}^{(m)} + \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^s x_j x_k A_{jki}^{(m)} - \langle cT^{*m}v^\dagger \rangle \quad (\text{B.74})$$

Y por último, la derivada de la función de interpolación multiplicada por el número de moles de la mezcla:

$$n \frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{6}{T^2v} \left( \overline{\langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle} - \langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle \right) \exp \left( -\frac{6}{T^2v} \langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle \right) \quad (\text{B.75})$$

Donde:

$$\overline{\langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle} = 2 \sum_{j=1}^s x_j \Theta_{ij} \quad (\text{B.76})$$

## B.5. Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad está dado por la relación [36, 40]:

$$Z = 1 - v \left( \frac{\partial a^r}{\partial v} \right)_{T,n} \quad (\text{B.77})$$

De la definición de  $a^r$ , (B.1), se puede obtener la derivada de la energía de Helmholtz residual con respecto al volumen específico<sup>5</sup>:

$$\frac{\partial a^r}{\partial v} = \frac{\partial a^{ref}}{\partial v} + (1 - F) \frac{\partial a^{sv}}{\partial v} + F \frac{\partial a^{df}}{\partial v} + (a^{df} - a^{sv}) \frac{\partial F}{\partial v} \quad (\text{B.78})$$

Las derivadas para cada término son las siguientes:

$$-v \frac{\partial a^{ref}}{\partial v} = \frac{(2\tau \langle c \rangle)}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} (2/\tilde{v} - \tau/\tilde{v}^2) \quad (\text{B.79})$$

$$-v \frac{\partial a^{sv}}{\partial v} = a^{sv} \quad (\text{B.80})$$

$$-v \frac{\partial a^{df}}{\partial v} = \frac{\langle cT^*v^\dagger \rangle}{Tv} (a_1 + 2b_1/\tilde{v} + 3c_1/\tilde{v}^2 + 4d_1/\tilde{v}^3) + \frac{\langle cT^{*2}v^\dagger \rangle}{T^2v} (a_2 + 2b_2/\tilde{v} + 3c_2/\tilde{v}^2 + 4d_2/\tilde{v}^3) \quad (\text{B.81})$$

$$-v \frac{\partial F}{\partial v} = \frac{6\langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle}{T^2v} \exp\left(-\frac{6}{T^2v} \langle T^*(\epsilon q/k)^{total}v^\dagger \rangle\right) \quad (\text{B.82})$$

Con las expresiones anteriores es posible calcular el factor de compresibilidad  $Z$  por medio de un método numérico. En este trabajo se utilizó el método de Newton-Raphson.

## B.6. Parámetros de la ecuación de estado para varios hidrocarburos

Los parámetros  $v^*$ ,  $T^*$  y  $c$  necesarios en la ecuación de estado para algunas sustancias son [24, 34]:

Tabla B.2 Parámetros moleculares de fluido puro

Fluido	$T^*$ K	$v^*$ cm <sup>3</sup> /mol	$c$
Propano	253,5	40,46	1,447
Butano	281,8	50,99	1,609
Pentano	303,4	60,41	1,778
Hexano	317,9	70,48	1,974
Heptano	330,4	80,02	2,158
Octano	342,1	90,28	2,318

<sup>5</sup>Todas las derivadas son a  $T$  y  $n$  constantes

Para una clase de hidrocarburo dada, estos datos son funciones del peso molecular:

$$v^* = a^{(1)} + a^{(2)}M \quad (\text{B.83})$$

$$cT^* = b^{(1)} + b^{(2)}M \quad (\text{B.84})$$

$$T^* = c^{(1)} - c^{(2)} \exp(-c^{(3)}M^{0,5}) \quad (\text{B.85})$$

Las siguientes tablas muestran los parámetros  $a^{(i)}$ ,  $b^{(i)}$  y  $c^{(i)}$ , para tres clases de hidrocarburos, con los cuales se caracteriza el residuo del crudo. Estos fueron resultado de un ajuste de los parámetros originales con datos de [16, 35].

Tabla **B.3** Constantes para la ecuación B.83

Clase de hidrocarburo	$v^*$ , cm <sup>3</sup> /mol	
	$a^{(1)}$	$a^{(2)}$
Parafinas	8,9211	0,73444
Alquilaromáticos	-9,5752	0,72282
Anillos aromáticos fusionados	12,1524	0,55032

Tabla **B.4** Constantes para la ecuación B.84

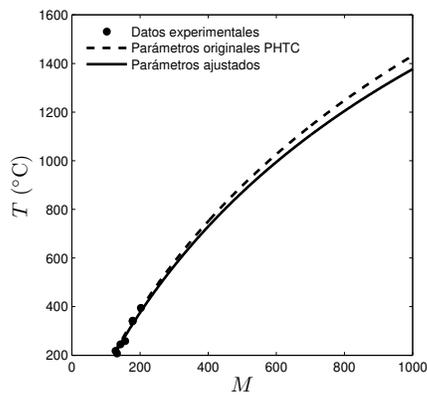
Clase de hidrocarburo	$cT^*$ , K	
	$b^{(1)}$	$b^{(2)}$
Parafinas	121,24	5,7168
Alquilaromáticos	261,38	7,8843
Anillos aromáticos fusionados	174,35	4,4973

Tabla **B.5** Constantes para la ecuación B.85

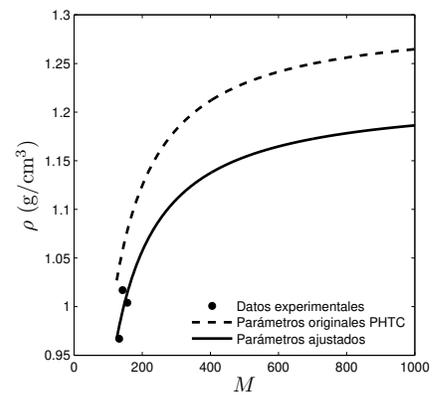
Clase de hidrocarburo	$T^*$ , K		
	$c^{(1)}$	$c^{(2)}$	$c^{(3)}$
Parafinas	422,25	668,76	0,21516
Alquilaromáticos	402,99	438,79	0,14186
Anillos aromáticos fusionados	1247,2	1521,1	0,06883

Utilizando dichos parámetros se obtiene<sup>6</sup>:

<sup>6</sup>Figuras similares para hidrocarburos saturados y aromáticos se presentaron en la sección 1.3.2.

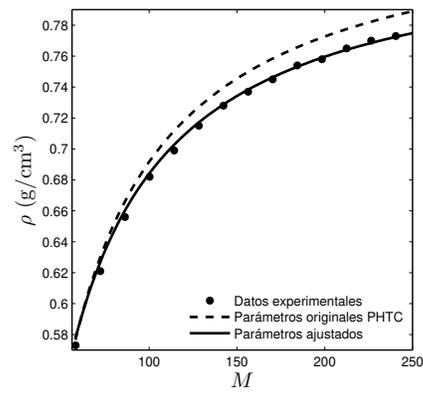


(a) Temperatura de ebullición normal

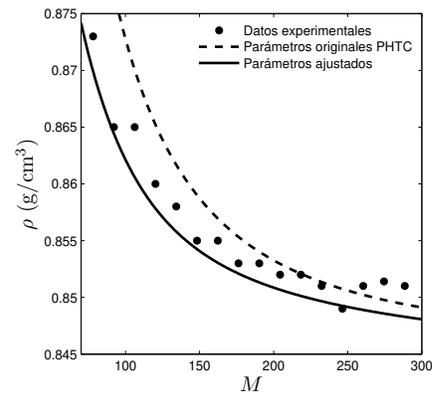


(b) Densidad a 25 °C

Figura B.1 Hidrocarburos poliaromáticos

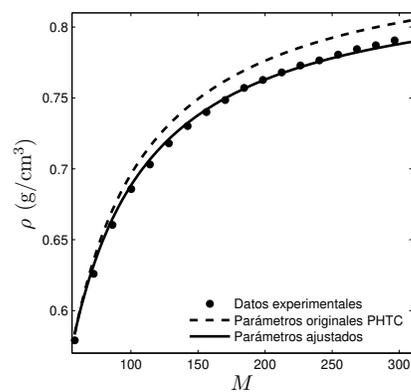


(a) Saturados

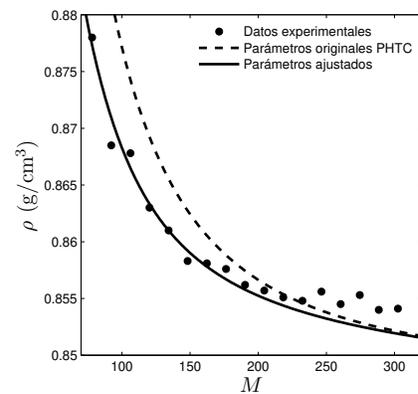


(b) Aromáticos

Figura B.2 Densidad de hidrocarburos a 25 °C



(a) Saturados



(b) Aromáticos

Figura B.3 Densidad de hidrocarburos a 20 °C

# Apéndice C

## Cálculo de la curva de destilación

### C.1. Con una función de distribución

Previamente se definió la clase de sustancia de que está conformado el crudo, por ejemplo saturados, aromáticos, etc; y se realizó la caracterización de la composición por algún método de cuadratura.

1. Datos de entrada: parejas de datos  $(z_i, M_i)$ .
2. A cada valor de  $M_i$ , calcular  $T_{b_i}$  y  $\rho_i$  (densidad a 15,5 °C). En este caso, ya que estos valores son los de las sustancias puras, estos pueden estar en una base de datos y simplemente se leen de esta.
3. Con la densidad y la composición, se calcula la composición volumétrica:  $\phi_i = \frac{(z_i/\rho_i)}{\sum_j(z_j/\rho_j)}$ .
4. Se calcula la composición molar y volumétrica acumuladas,  $Z_i$  y  $\Phi_i$ :  $Z_i = z_i + Z_{i-1}$ , donde  $Z_1 = z_1$  y  $Z_n = 1$ . Para la composición volumétrica es similar.
5. mediante un método de ajuste de datos, se ajusta la mejor curva para los datos de  $T_{b_i}$  contra  $Z_i$  y  $T_{b_i}$  contra  $\Phi_i$ . En este trabajo se utilizó el método *spline*. Con esto, se obtiene la curva de destilación completa.
6. Para calcular las fracciones  $z_j$  y  $\phi_j$  según la Tabla **1.2** se encuentran los valores de  $Z_j$  y  $\Phi_j$  a los valores de  $T_{b_j}$ : 71, 177, 204, 274, 316, 343, 454, 538 °C, con la curva ajustada del punto anterior. Se calculan las composiciones molares y volumétricas  $z_j$  y  $\phi_j$ .  $z_j = Z_j - Z_{j-1}$  donde  $z_1 = Z_1$ . La composición del residuo es entonces 1 menos el valor de  $Z_j$  a 538 °C. Para las fracciones volumétricas se realiza de manera similar.

### C.2. Con más de una función de distribución

Previamente se definió las clases de sustancias para cada función de distribución y que conforman el crudo, por ejemplo saturados, aromáticos, etc; y se realizó la caracterización

de la composición para cada una de estas por algún método de cuadratura.

1. Datos de entrada: parejas de datos  $(z_i, M_i)$  para cada función de distribución  $k$ . Los valores de  $z_i$  para cada función de distribución está ponderada por su composición global.
2. Para cada función de distribución  $k$ , se realizan los pasos 2 a 6 de la sección anterior. En este caso, se debe notar que para calcular las fracciones volumétricas en 3, se deben tener en cuenta las otras distribuciones:  $\phi_i^k = \frac{(z_i^k / \rho_i^k)}{\sum_k \sum_j (z_j^k / \rho_j^k)}$ . Esto da como resultado las curvas de destilación individuales para cada función de distribución  $k$  y las fracciones según la tabla **1.2**,  $z_j^k$  y  $\phi_j^k$ .
3. Las fracciones globales según la tabla **1.2** para la mezcla son la suma de las fracciones correspondientes de cada función de distribución:  $z_j = \sum_k z_j^k$ .
4. Para calcular la curva de destilación total se deben identificar primero las temperaturas iniciales y finales de cada curva de destilación individual:  $T_I^k$  y  $T_F^k$ . Se organizan estas temperaturas en orden ascendente:  $\mathbf{T} = [T_1, T_2, \dots, T_m, \dots, T_r]$ .
5. Se toma el intervalo de temperaturas  $T_{m-1}$  a  $T_m$ . Se identifica en este intervalo las curvas de destilación presentes.
6. Se crea un vector de temperaturas entre estas dos temperaturas:  $t_r = [T_{m-1}, \dots, T_m]$ , en este trabajo se utilizaron 20 elementos para este vector. A cada una de estas temperaturas, y con la curva de ajuste para cada curva de destilación individual presente en este intervalo, se calculan las composiciones molares y volumétrica acumuladas:  $Z_r^k$ ,  $\Phi_r^k$ . Con estas, se calculan las composiciones en cada punto  $r$ :  $z_r^k = Z_r^k - Z_{r-1}^k$  y de manera similar para las fracciones volumétricas.
7. Se calculan las composiciones globales en cada punto  $r$ :  $z_r = \sum_k z_r^k$  y de la misma forma para las fracciones volumétricas.
8. Con las composiciones del punto anterior, y la última composición acumulada del intervalo de temperatura anterior, se calculan las composiciones acumuladas de este intervalo:  $Z_r = z_r + Z_{r-1}$ . De manera idéntica se realiza para las fracciones volumétricas. Así, se tiene para este intervalo de temperaturas las composiciones acumuladas, pero también la composición de cada clase de sustancia en todos los puntos.
9. Se repiten los pasos 5 a 8 hasta el último intervalo y se construye la curva completa

# Apéndice D

## Cálculo de la separación de fases crudo-solvente

En el siguiente apéndice se describen los algoritmos usados para el cálculo de la separación de fases crudo-solvente en una etapa (Figura D.1), y para un proceso en  $N$  etapas de acuerdo al modelo en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash [76] (Figura D.2).

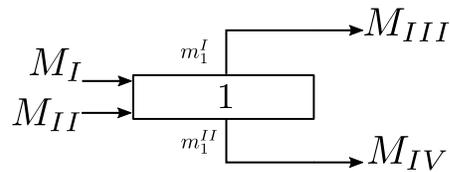


Figura D.1 Proceso de desasfaltado con disolvente en 1 etapa

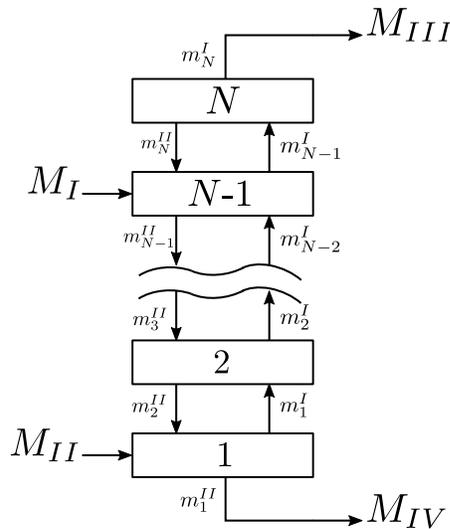


Figura D.2 Proceso de desasfaltado con disolvente en  $N$  etapas

En las figuras anteriores las variables de los flujos de entrada y salida están organizados

de forma vectorial de tal forma que:

$$F = [ F_{ds} \quad F_S \quad F_A \quad F_R \quad F_{AS} ]$$

Donde:

- $F_{ds}$  Flujo de disolvente
- $F_S$  Flujo de saturados
- $F_A$  Flujo de aromáticos
- $F_R$  Flujo de resinas
- $F_{AS}$  Flujo de asfaltenos

Así:

$M_I = F_I = [ 0 \quad F_{S,I} \quad F_{A,I} \quad F_{R,I} \quad F_{AS,I} ]$ , los flujos de entrada de las fracciones SARA del residuo.

$M_{II} = F_{II} = [ F_{ds,II} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 ]$ , la masa de entrada del disolvente.

$M_{III} = F_{III} = [ F_{ds,III} \quad F_{S,III} \quad F_{A,III} \quad F_{R,III} \quad F_{AS,III} ]$ , el aceite desasfaltado extraído por el disolvente (DAO).

$M_{IV} = F_{IV} = [ F_{ds,IV} \quad F_{S,IV} \quad F_{A,IV} \quad F_{R,IV} \quad F_{AS,IV} ]$ , la fase asfáltica del residuo (DOA).

De lo anterior:

$$\text{DAO} = \frac{F_{S,III} + F_{A,III} + F_{R,III} + F_{AS,III}}{\sum M_I}$$

y

$$\text{DOA} = \frac{F_{S,IV} + F_{A,IV} + F_{R,IV} + F_{AS,IV}}{\sum M_I}$$

Para el cálculo del DAO y DOA se supone recuperación completa del disolvente.

Además, en la Figura **D.2** las variables  $m_i^I$  y  $m_i^{II}$  son los flujos de los componentes de la fase *I* (DAO) y de la fase *II* (DOA) de la etapa *i* respectivamente. En este caso:

$$m_i^{I,II} = F_i^{I,II} = [ F_{ds,i}^{I,II} \quad F_{S,i}^{I,II} \quad F_{A,i}^{I,II} \quad F_{R,i}^{I,II} \quad F_{AS,i}^{I,II} ]$$

Así,  $m_N^I = M_{III}$  y  $m_1^{II} = M_{IV}$ .

En cada etapa las corrientes de salida  $m_i^I$  y  $m_i^{II}$  se encuentran en equilibrio de fases dado por la ecuación 2.1, ecuación que para este caso representa una separación de fases líquido-líquido.

En la Figura **D.3** se presenta el algoritmo utilizado para el cálculo de la separación de fases dada por el equilibrio líquido-líquido.

Para realizar el cálculo del proceso de desasfaltado en 1 o *N* etapas los parámetros de entrada que se deben definir son:

- Presión de operación *P*

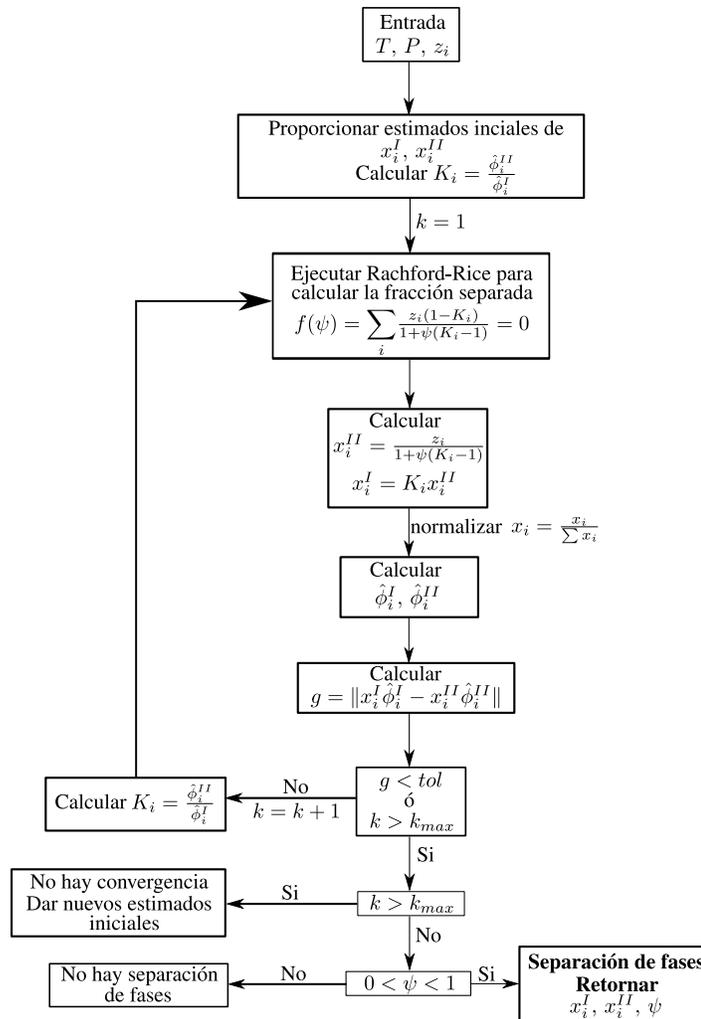


Figura D.3 Algoritmo para el cálculo de la separación de fases líquido-líquido crudo-disolvente.

- Tipo de disolvente usado
- Relación de disolvente a residuo  $R$  ( $R = \frac{\text{Masa de disolvente}}{\text{Masa de residuo}}$ )
- Flujo de entrada del residuo
- Composición de las fracciones SARA del residuo
- Composición de los metales (Vanadio, Níquel, Hierro), Nitrógeno y Azufre
- Funciones de distribución con las que se caracteriza cada fracción SARA ( $\overline{M}$  y  $\sigma_M^2$ )
- Número de puntos de cuadratura usados para cada función de distribución ( $u_i \rightarrow M_i$ ) para la caracterización de la composición del residuo ( $z_i$ )

- De acuerdo a la teoría de la cadena rígida perturbada (PHTC) presentada en el capítulo 1 y en el apéndice B para el cálculo de las propiedades del residuo, seleccionar los parámetros para cada fracción SARA y para el disolvente ( $v^*$ ,  $cT^*$ , y  $T^*$ )

Con lo anterior, en la Figura **D.4** se presenta el algoritmo utilizado para el cálculo del proceso de desasfaltado en una sola etapa.

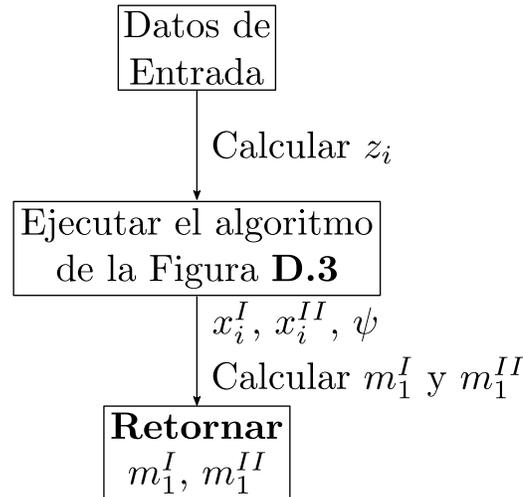


Figura **D.4** Algoritmo para el cálculo del proceso de desasfaltado en una etapa

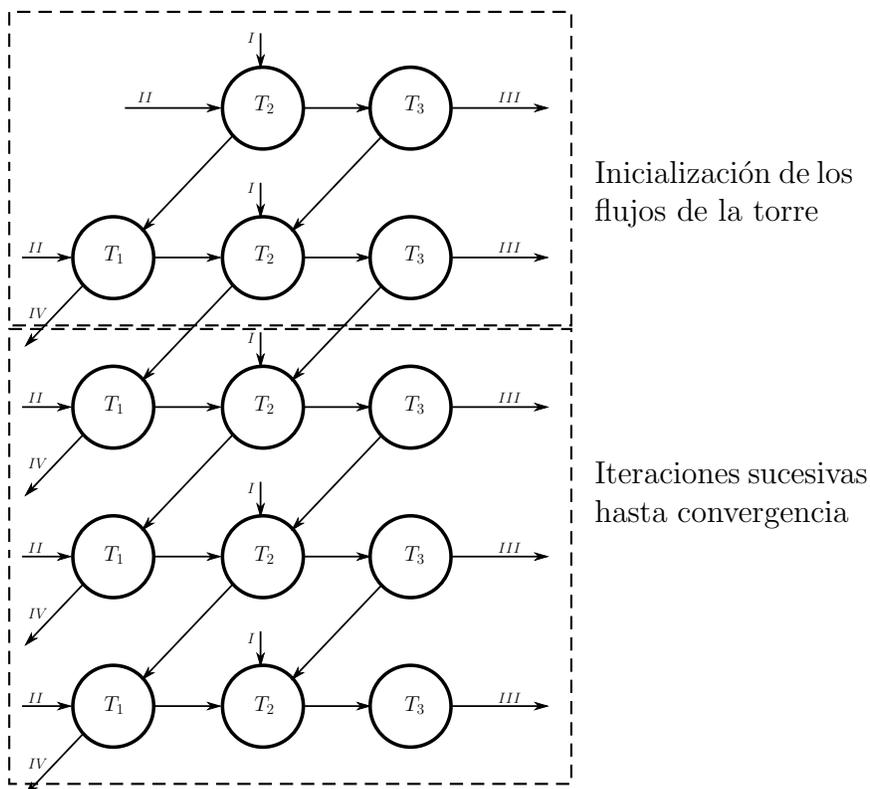
Para el cálculo del proceso de desasfaltado en  $N$  etapas se implementa el método de Hunter-Nash [76, 104]. En la Figura **D.5** se presenta un ejemplo gráfico del esquema de las iteraciones para el método de Hunter-Nash para un proceso en 3, 4 y 2 etapas.

En una primera fase del cálculo, se inicia en la etapa  $N - 1$  seguida del cálculo de la etapa  $N$ , con los flujos calculados, se inicia de nuevo el cálculo en la etapa  $N - 2$  hasta la etapa  $N$ , y de nuevo, al terminar en la etapa  $N$ , se inicia el cálculo en la etapa  $N - 3$  hasta la etapa  $N$  y así sucesivamente hasta haberse calculado los flujos desde la etapa 1 hasta la  $N$ . Hasta aquí, se ejecuta una secuencia donde se inicializan los flujos de los componentes en la torre desde la etapa 1 a la  $N$ .

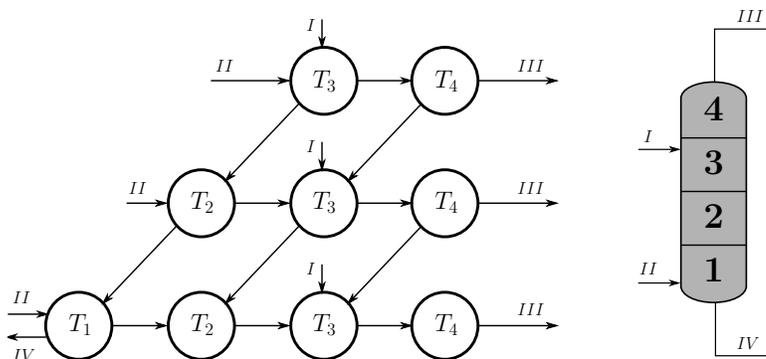
Seguidamente, se hacen iteraciones sucesivas, realizando el cálculo de la torre (etapa 1 hasta  $N$ ) hasta que el balance de materia esté dentro de una tolerancia establecida.

En la Figura **D.6** se presenta el algoritmo utilizado para el cálculo del proceso de desasfaltado en  $N$  etapas.

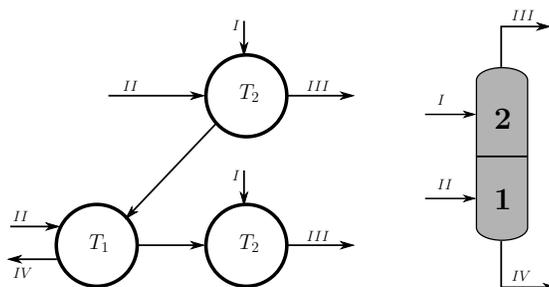
Un caso especial es el caso cuando  $N = 2$ . Aquí el algoritmo usado para el proceso en  $N$  etapas es modificado ligeramente. En la Figura **D.5(c)** se presenta la secuencia de inicialización de los flujos de la torre y en la Figura **D.7** se presenta el algoritmo utilizado para el cálculo del proceso de desasfaltado en 2 etapas.



(a) Esquema de iteraciones para tres etapas



(b) Inicialización de los flujos de la torre para 4 etapas



(c) Inicialización de los flujos de la torre para 2 etapas

Figura D.5 Esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash para el proceso de desalfato: *I* Residuo; *II* Solvente; *III* DAO; *IV* DOA

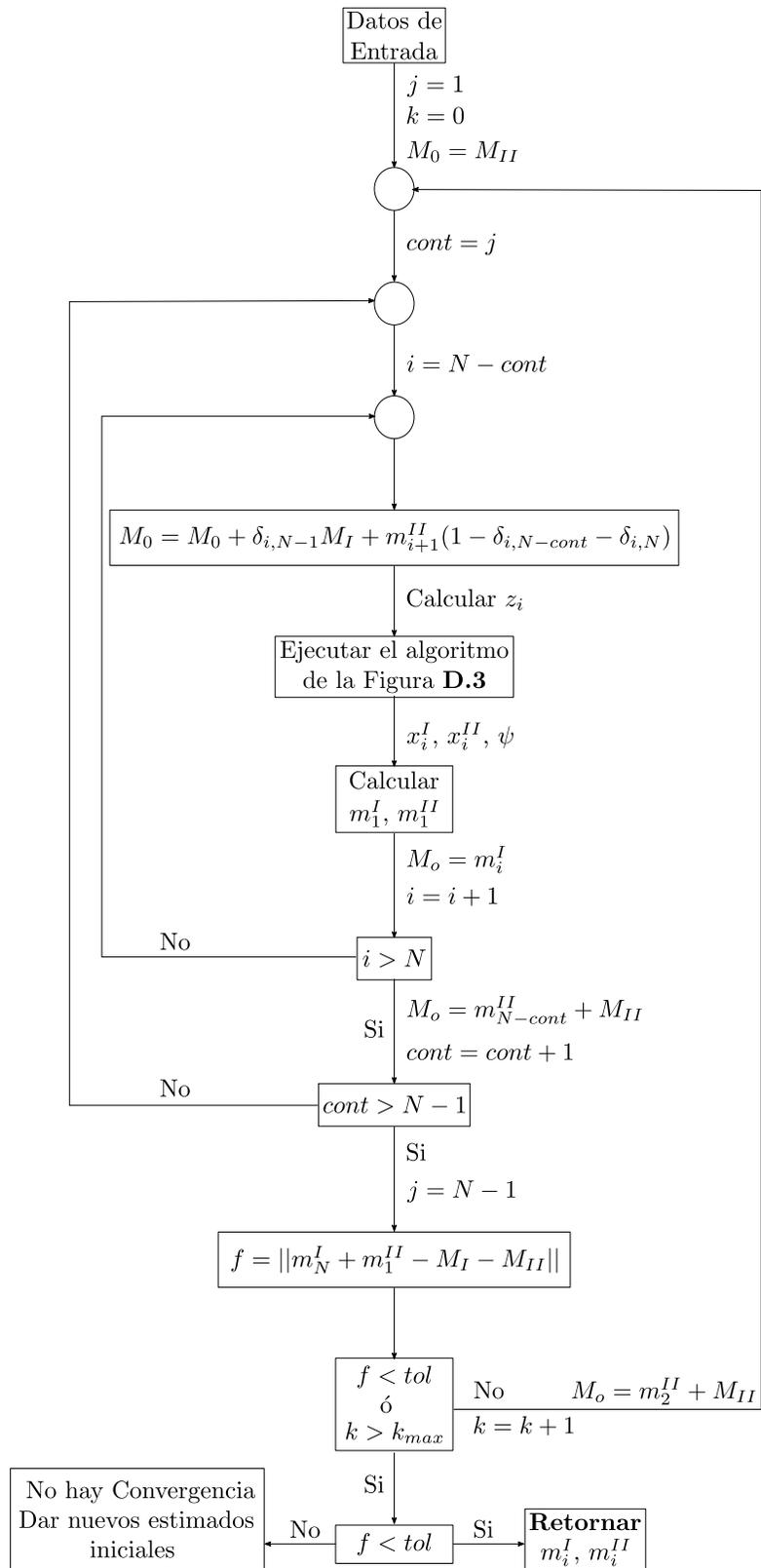


Figura D.6 Algoritmo de cálculo para el proceso de desasfaltado en  $N$  etapas según el esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash

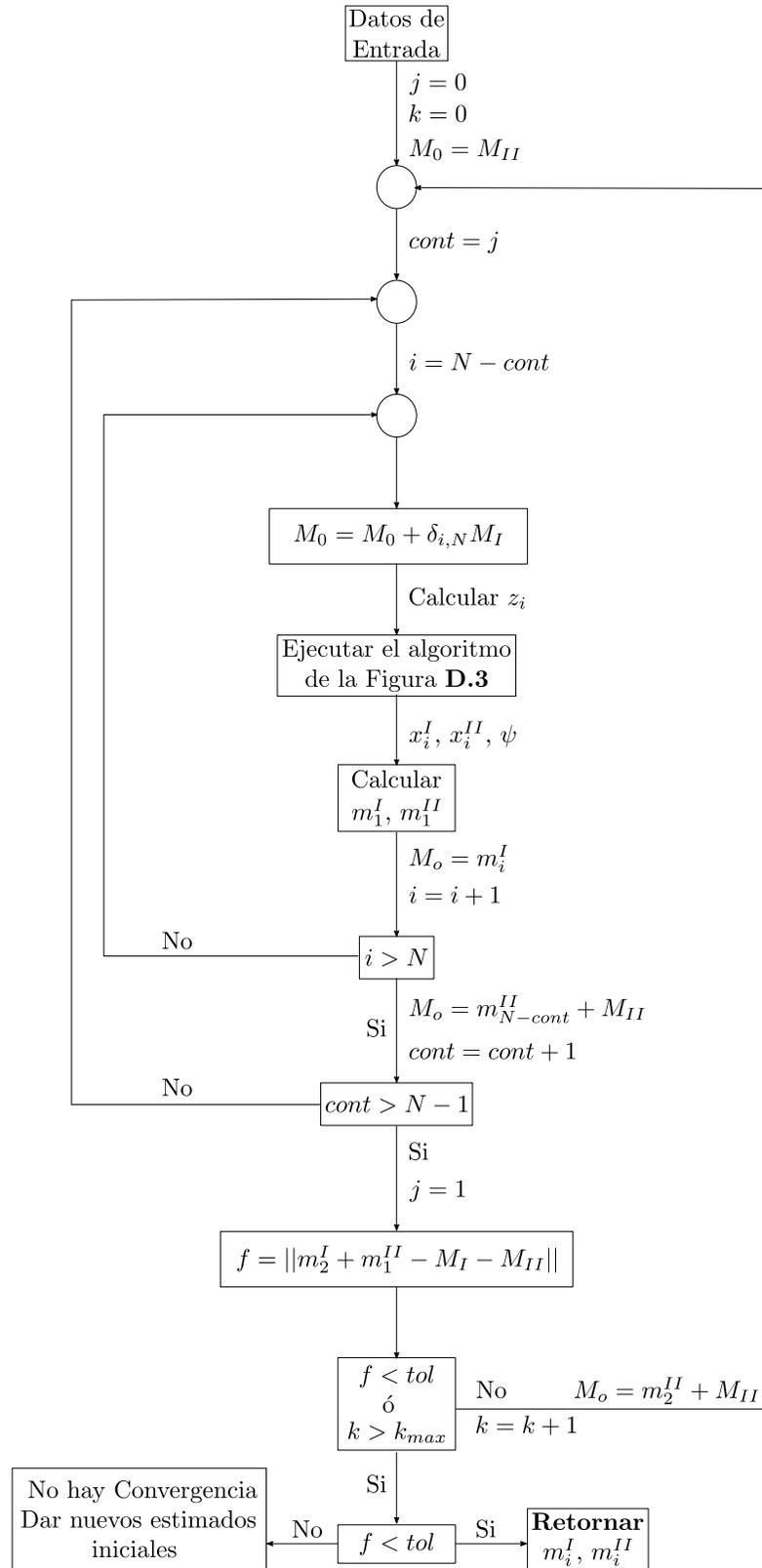


Figura D.7 Algoritmo de cálculo para el proceso de desasfaltado en 2 etapas según el esquema en pseudo-contracorriente de Hunter-Nash

# Bibliografía

- [1] L. Atkins, T. Higgins, and C. Barnes. Heavy crude oil: A global analysis and outlook to 2030. Technical report, Hart Energy Consulting, 2010.
- [2] N. Zupanc, A. W. Clarke, and J. A. Trinnaman. *2007 Survey of Energy Resources*. World Energy Council, 2007.
- [3] U. R. Chaudhuri. *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [4] J.G. Speight. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. Marcel & Dekker, Inc., 2000.
- [5] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86:1216–1231, 2007.
- [6] A. N. Sawarkar, A. B. Pandit, S. D. Samant, and J. B. Joshi. Petroleum residue upgrading via delayed coking: A review. *Can. J. Chem. Eng.*, 85:1–24, 2007.
- [7] D. Vartivatian and H. Andrawins. Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading. *Oil Gas J.*, 104:52–60, 2006.
- [8] J. Ancheyta and J.G. Speight. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [9] J.G. Speight. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*. Elsevier, 2013.
- [10] L.C. Castañeda, J.A.D. Muñoz, and J. Ancheyta. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel*, 100:110–127, 2012.
- [11] J. H. Gary and G. E. Handwerk. *Petroleum Refining. Technology and Economics*. Marcel & Dekker, Inc, 2001.
- [12] H. N. Giles and C. O. Mills. *Crude Oils: Their Sampling, Analysis, and Evaluation*. ASTM International Standards Worldwide, 2010.

- 
- [13] J. Ancheyta. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. Jhon Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [14] I. A. Wiehe. *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [15] L. G. Chorn and A. G. Mansoori. *C<sub>7+</sub> Fraction Characterization. Advances in Thermodynamics, Volume 1*. CRC Press Taylor & Francis Group, 1989.
- [16] M. R. Riazi. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM International Standards Worldwide, 2005.
- [17] C.H. Whitson and M. R. Brulé. *Phase Behavior*. Society of Petroleum Engineers Inc., 2000.
- [18] J. Ancheyta, F. Trejo, and M. S. Rana. *Asphaltenes. Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [19] W. D. Jr. McCain. *The Properties of Petroleum Fluids*. PennWell Books, 1990.
- [20] J. F. McKay, P. J. Amend, P. M. Harnsberger, T. E. Cogswell, and D. R. Latham. Composition of petroleum heavy ends 1: Separation of petroleum > 675°C residues. *Fuel*, 60:14–16, 1981.
- [21] J. F. McKay, P. M. Harnsberger, R. B. Erickson, , T. E. Cogswell, and D. R. Latham. Composition of petroleum heavy ends 2: Characterization of compound types in petroleum > 675°C residues. *Fuel*, 60:17–26, 1981.
- [22] J. F. McKay, D. R. Latham, and W. E Haines. Composition of petroleum heavy ends 3: Comparison of the composition of high-boiling petroleum distillates and petroleum > 675°C residues. *Fuel*, 60:27–32, 1981.
- [23] A. Firoozabadi. *Thermodynamics of hydrocarbons Reservoirs*. McGraw-Hill, 1998.
- [24] R. L. Cotterman. *Phase Equilibria for Complex Fluid Mixtures at High Pressures. Development and Application of Continuous Thermodynamics*. Tesis de doctorado, University of California, Berkeley, Berkeley, 1985.
- [25] M. R. Brulé, K. H. Kumar, and S. Watanasiri. Characterization methods improve phase-bevahior predictions. *Oil & Gas Journal*, Feb 11:87–93, 1985.
- [26] R. Cotterman, R. L. Bender and J. M. Prausnitz. Phase equilibria for mixtures containing very many components: Development and application of continuous thermodynamics for chemical process design. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24:194–203, 1985.

- [27] R. L. Cotterman and J. M. Prausnitz. Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24:434–443, 1985.
- [28] S. Sánchez, J. Ancheyta, and W. C. McCaffrey. Comparison of probability distribution functions for fitting distillation curves of petroleum. *Energy & Fuels*, 21:2955–2963, 2007.
- [29] O. Sabbagh, K. Akbarzadeh, A. Badamchi-Zadeh, W. Y. Svrcek, and H. W. Yarranton. Applying the pr-eos to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Energy & Fuels*, 20:625–634, 2006.
- [30] S. Beret and J. M. Prausnitz. Perturbed hard-chain theory: An equation of state for fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, 21:1123–1132, 1975.
- [31] M. D. Donohue and J. M. Prausnitz. Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: Thermodynamics properties for mixtures in natural gas and petroleum technology. *AIChE Journal*, 24:849–860, 1978.
- [32] J.M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E Gomes de Azevedo. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*. Prentice Hall, 2000.
- [33] R. L. Cotterman, B. J. Schwarz, and J. M. Prausnitz. Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities part I: Pure fluids containing small or large molecules. *AIChE Journal*, 32:1787–1798, 1986.
- [34] R. L. Cotterman and J. M. Prausnitz. Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities part II: Phase equilibria for mixtures containing components with large differences in molecular size or potential energy. *AIChE Journal*, 32:1799–1812, 1986.
- [35] C. L. Yaws. *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. Knovel, 2003.
- [36] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 2001.
- [37] R. A. Meyers. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill, 2001.
- [38] M. Agrawala and H.W. Yarranton. An asphaltene association model analogous to linear polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:4664–4672, 2001.
- [39] T. Maqbool, P. Srikiratiwong, and H.S. Fogler. Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25:694–700, 2011.
- [40] J. R. Elliot and C. T. Lira. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Pearson Education, Inc., 2012.

- [41] P. A. Zolotarev. Procedure for development of mathematical model of propane deasphalting process. *Tekhnol. Topl. Masek.*, 10:16–19, 1984.
- [42] R. Altoé, M.C.K. de Oliveira, H.E. Lopes, C. Teixeira, L.C.M. Cirilo, E.F. Lucasa, and G. Gonzalez. Solution behavior of asphaltic residues and deasphalted oil prepared by extraction of heavy oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 445:59–66, 2014.
- [43] K. Akbarzadeh, A. Dhillon, W. Y. Svrcek, and H.W. Yarranton. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes. *Energy & Fuels*, 18:1434–1441, 2004.
- [44] A.K. Tharanivasan, H.W. Yarranton, and S.D. Taylor. Application of a regular solution-based model to asphaltene precipitation from live oils. *Energy & Fuels*, 25:528–538, 2011.
- [45] N.E. Burke, R.E. Hobbs, and S.F. Kashou. Measurement and modeling of asphaltene precipitation. *J. of Pet. Tech.*, November:1440–1446, 1990.
- [46] T.J. Behbahani, C. Ghotbi, V. Taghikhania, and A. Shahrabadi. Experimental investigation and thermodynamic modeling of asphaltene precipitation. *Scientia Iranica C*, 18:1384–1390, 2011.
- [47] K. Akbarzadeh, H. Alboudwarej, W.Y. Svrcek, and H.W. Yarranton. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Fluid Phase Equilibria*, 232:159–170, 2005.
- [48] Y. Shahebrahimi and A. Zonnouri. A newcombinatorial thermodynamics model for asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109:63–69, 2013.
- [49] H. Alboudwarej, K. Akbarzadeh, J. Beck, W.Y. Svrcek, and H.W. Yarranton. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE Journal*, 49:2948–2956, 2003.
- [50] S. George. Measurement and modeling of asphaltene-rich phase composition. Tesis de maestría, University of Calgary, Alberta - Canada, Calgary, 2009.
- [51] A.K. Tharanivasan, W.Y. Svrcek, and H.W. Yarranton. Measurement and modeling of asphaltene precipitation from crude oil blends. *Energy & Fuels*, 23:3971–3980, 2009.
- [52] A.K. Tharanivasan, W.Y. Svrcek, and H.W. Yarranton. Phase behavior of binary mixture of asphaltene+solvent and ternary mixture of asphaltene+solvent+precipitant. *Fluid Phase Equilibria*, 245:117–124, 2006.

- [53] S. Corraera and D. Merino-Garcia. Simplifying the thermodynamic modeling of asphaltenes in upstream operations. *Energy & Fuels*, 21:1243–1247, 2007.
- [54] J.S. Buckley, G.J. Hirasaki, Y. LIU, S. Von Drasek, J-X. Wang, and B.S. Gill. Asphaltene precipitation and solvent properties of crude oils. *Petroleum Science and Technology*, 16:251–258, 1998.
- [55] H. Laux, I. Rahimian, and P. Schorling. The colloidal stability of crude oils and crude oil residues. *Petroleum Science and Technology*, 17:349–368, 1999.
- [56] M. Chandio, Z.A. Ramasamy and H.B. Mukhtar. Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 94:573–583, 2015.
- [57] K.D. Mannistu, H.W. Yarranton, and Masliyah. J.H. Solubility modeling of asphaltenes in organic solvents. *Energy & Fuels*, 11:615–622, 1997.
- [58] H. Shui, B. Shen, and J. Gao. Investigation of vacuum residue solubility in a C<sub>4</sub> solvent. *Fuel*, 77:885–889, 1998.
- [59] M. Zargarzadeh. Solubility modeling of athabasca vacuum residue. Tesis de maestría, University of Alberta, Canada, Edmonton, 2010.
- [60] C.C. Hsul and J.M. Prausnitz. Thermodynamics of polymer compatibility in ternary systems. *Macromolecules*, 7:320–324, 1974.
- [61] A. Shahebrahimi and A. Zonnouri. A new combinatorial thermodynamics model for asphaltene precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109:63–69, 2013.
- [62] O. Sabbagh. An eos approach for modeling asphaltene precipitation. Tesis de maestría, University of Calgary, Alberta, Canada, Calgary, 2004.
- [63] EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH. Process simulation of solvent deasphalting plants with PRO/II based on thermodynamic equilibrium data “VLE K -values - fill options”. *Presentation*, Moscow, March 2012.
- [64] Z. Li and A. Firoozabadi. Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus- association equation of state. *Energy & Fuels*, 24:1106–1113, 2010.
- [65] Z. Li and A. Firoozabadi. Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils. *Energy & Fuels*, 24:2956–2963, 2010.
- [66] B. A. Younglove and J. F. Ely. Thermophysical properties of fluids II: Methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16:577–798, 1987.

- [67] M. S. Owen. *2013 ASHRAE Handbook-Fundamentals*. ASHRAE, 2013.
- [68] D.L. Gonzalez, G.J. Hirasaki, J. Creek, and W.G. Chapman. Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed chain statistical associating fluid theory equation of state. *Energy & Fuels*, 21:1231–1242, 2007.
- [69] M.A. Zúñiga Hinojosa, D.N. Justo-García, M.A. Aquino-Olivos, L.A. Román-Ramírez, and F. García-Sánchez. Modeling of asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens using the PC-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 376:210–224, 2014.
- [70] J. Wu, J.M. Prausnitz, and A. Firoozabadi. Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria. *AIChE Journal*, 44:1188–1199, 1998.
- [71] E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, and J. Wu. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE Journal*, 50:2552–2570, 2004.
- [72] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. S. Elkilani. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, 2010.
- [73] Wudong Li Ping`an Du Guizhong Yang Weiyong Ying Fahai Cao, Dan Jiang. Process analysis of the extract unit of vacuum residue through mixed C<sub>4</sub> solvent for deasphalting. *Chemical Engineering and Processing*, 49:91–96, 2010.
- [74] Michael J. McGrath Edward J. Houde. When solvent deasphalting is the most appropriate technology for upgrading residue. *IDTC Conference*, London, 2011.
- [75] J. R. Chang C.P., Murphy. *Deasphalting in: Encyclopedia of engineering chemical process and design 14 (J.J. McKetta and W.A. Cunningham Editors)*. Marcel and Dekker, 1982.
- [76] D. Keith Roper. J. D. Seader, Ernest J. Henley. *Separation Process Principles. Chemical and Biochemical Operations*. John Wiley & Sons, Inc., 3rd ed, 2011.
- [77] J. Rezaiyan and N. P. Cheremisinoff. *Gasification Technologies. A Primer for Engineers and Scientists*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- [78] B. N. Murthy, A. N. Sawarkar, N. A. Deshmukh, T. Mathew, and J. B. Joshi1. Petroleum coke gasification: A review. *Can. J. Chem. Eng.*, 92:441–468, 2014.
- [79] V. Nemanova, A. Abedini, T. Liliedahl, and K. Engvall. Co-gasification of petroleum coke and biomass. *Fuel*, 117:870–875, 2014.
- [80] V. Nemanova, A. Abedini, T. Liliedahl, and K. Engvall. Fundamental study of cracking gasification process for comprehensive utilization of vacuum residue. *Applied Energy*, 112:1318–1325, 2013.

- [81] P. Basu. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [82] C. Higman and M. Van der Burgt. *Gasification*. Elsevier, 2008.
- [83] P. Basu. *Biomass Gasification and Pyrolysis : Practical Design and Theory*. Elsevier, 2010.
- [84] L. D. Smoot and P. J. Smith. *Coal Combustion and Gasification*. Plenum Press, 1985.
- [85] R. F. Gould. *Fuel Gasification*. American Chemical Society, 1967.
- [86] H. Yoshida, F. Kiyono, H. Tajima, A. Yamasaki, K. Ogasawara, and T. Masuyama. Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production. *Fuel*, 87:2186–2193, 2008.
- [87] R. A. Aguilar, J. Ancheyta, and F. Trejo. Simulation and planning of a petroleum refinery based on carbon rejection processes. *Fuel*, 100:80–90, 2012.
- [88] X. Kong, W. Zhong, W. Du, and F. Qian. Three stage equilibrium model for coal gasification in entrained flow gasifiers based on Aspen Plus. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21:79–84, 2013.
- [89] S.A. Channiwala and P.P. Parikh. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81:1051–1063, 2002.
- [90] M. R. Gray. Fundamentals of bitumen coking processes analogous to granulations: A critical review. *Can. J. Chem. Eng.*, 80:393–401, 2002.
- [91] Tiziano Faravelli Alessandro Marongiu Sauro Pierucci Eliseo Ranzi Mario Dente, Giulia Bozzano. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase. *Advances in Chemical Engineering*, 32:51–166, 2007.
- [92] A. Goldaniga G. Bozzano T. Faravelli E. Ranzi, M. Dente. Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27:99–139, 2001.
- [93] Pierre Galtier. Kinetic methods in petroleum process engineering. *Advances in Chemical Engineering*, 32:259–304, 2007.
- [94] Alok K. Saxena Surendra Kumar Jasvinder Singh, M.M. Kumar. Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chemical Engineering Journal*, 108:239–248, 2005.
- [95] Alireza Taghipour and Abbas Naderifar. Kinetic modeling of vacuum residue thermal cracking in the visbreaking process using multiobjective optimization. *Energy Technol.*, 3:758–767, 2015.

- 
- [96] J. Castellanos, J.L. Cano, R. del Rosal, V.M. Briones, and R.L. Mancilla. Kinetic model predicts visbreaker yields. *Oil & Gas Journal*, 89:76–82, 1991.
- [97] Mario Dente Giulia Bozzano. A mechanistic approach to delayed coking modelling. *Computer Aided Chemical Engineering*, 20:529–534, 2005.
- [98] Tiziano Faravelli Alessandro Marongiu Sauro Pierucci Eliseo Ranzi Mario Dente, Giulia Bozzano. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase. *Advances in Chemical Engineering*, 32:51–166, 2007.
- [99] Ralph J. Bertolacini Linda J. Broadbelt Ankush Kumar Michael T. Klein, Gang Hou. *Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions*. Taylor & Francis, 2006.
- [100] G. C. Canavos. *Applied Probability and Statistical Methods*. Little, Brown and Company, 1984.
- [101] D. C. Montgomery and G. C. Runger. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [102] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51:635–636, 1969.
- [103] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids. *AIChE Journal*, 18:1184–1189, 1972.
- [104] Hunter T. G. and Nash. A. W. Liquid-liquid extraction systems. computations for solvent refining of oil. *Ind. Eng. Chem.*, 27:836–845.