



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

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DE CATALIZADORES DISPERSOS
APLICADOS AL TRATAMIENTO DE PETRÓLEO PESADO

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

PRESENTA:
HUGO ORTIZ MORENO

TUTOR PRINCIPAL
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA, FACULTAD DE QUÍMICA

CD. MX. SEPTIEMBRE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Herrera Nájera Rafael
Secretario: Dr. Cuevas García Rogelio
1er. Vocal: Dr. Muñoz Arroyo José Antonio
2do. Vocal: Dr. Sánchez Minero José Felipe

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Posgrado de Ingeniería UNAM y laboratorios de la UNICAT, Facultad de Química UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

FIRMA

(Segunda hoja)

Agradecimientos

A la UNAM. Magnánima institución de la que ni México ni el mundo debe prescindir.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís por su dirección, confianza y apoyo para la realización y finalización de esta tesis, pero sobre todo, por su amistad franca.

Al Dr. Rogelio Cuevas García por su asesoría experta en la utilización del instrumental y los equipos utilizados en esta tesis.

Al Dr. Felipe Sánchez Minero sin cuyos aportes logísticos y académicos esta tesis sería menos valiosa, pero sobre todo, por su amistad fraterna.

Al Dr. José Antonio Muñoz Arroyo cuya revisión de esta tesis constituye un valioso aporte.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su rápida y valiosa revisión de esta tesis.

A la UNICAT completa: investigadores, técnicos laboratoristas, personal de limpieza y compañeros tesistas por su apoyo, su amistad, su ejemplo, su solidaridad, su conocimiento, por las tertulias y por la música.

Al Dr. Jesús Gustavo Marroquín Sánchez por compartirme sus extensos conocimientos en petróleo y asfaltenos y por su amistad.

Al Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera por compartirme su técnica para el análisis de metales en petróleo por espectroscopía de plasma para muestras en fase orgánica.

Dedicatorias

Diana. Este es un logro tan tuyo como mío.

Darío y Ulises. Antes de nacer ya eran mis motivaciones.

A mi madre, Mireya. A mi padre, Antonio. Lo que diga no haría justicia a su grandeza.

A mis hermanas.

A mis abuelos†.

A mi tío Anselmo†.

A Rubén Manuel†.

A E. Cristina Aguirre.

A mis tíos y tías.

¿Qué es la vida? Un frenesí.
¿Qué es la vida? Una ilusión,
una sombra, una ficción;
y el mayor bien es pequeño;
que toda la vida es sueño,
y los sueños, sueños son.

PEDRO CALDERÓN DE LA BARCA, La vida es sueño.

Índice de contenido

Índice de Figuras	v
Índice de tablas	ix
Resumen.....	x
0) Introducción.....	1
Referencias de la Introducción.....	7
Objetivo general.....	9
Objetivos específicos.....	9
1) Capítulo 1. Características del petróleo crudo pesado y dificultades de su procesamiento. 10	10
1.1 Petróleo crudo pesado.	10
1.2 Características del petróleo crudo pesado y su impacto en el procesamiento.	12
Asfaltenos y resinas.....	12
Azufre y nitrógeno.....	15
Metales.....	17
Referencias C1.....	18
2) Capítulo 2. Avances en el procesamiento de los crudos pesados.....	21
2.1. Rechazo de carbono	22
2.2. Procesos de adición de hidrógeno	23
Proceso H-Oil.....	25
LC-Fining	26
2.3. Sistemas de Lecho Disperso.	26
SRC Uniflex™ (CANMET)	28
EST (Eni Slurry Technology)	29
Áreas de Oportunidad en Lechos Dispersos	31

Referencias C2.....	34
3) Capítulo 3. Reacciones en los procesos de desintegración térmica y catalítica.....	37
3.1 Desintegración térmica	37
3.2 Desintegración catalítica.	41
3.3 Hidrogenación catalítica.....	44
Referencias C3.....	48
4) Capítulo 4. Desarrollo experimental.....	50
4.1 Efecto de la temperatura de operación en la mejora térmica (no catalítica) a presión de 5.5 MPa de H ₂	51
4.2 Efecto del catalizador en la mejora a presión de 5.5 MPa de H ₂	51
4.3 Mejora a presión de 9.7 MPa de H ₂ y tiempo en el intervalo de 0 a 11 h.	52
4.4 Técnicas de análisis	53
4.4.1 Análisis termo gravimétrico (TGA) para la determinación de las fracciones destilables y del carbón residual en el petróleo crudo Maya pesado y en los productos líquidos.	53
4.4.2 Determinación de Gravedad API y viscosidad cinemática.	55
4.4.3 Evaluación del contenido total de azufre.....	56
4.4.4 Análisis elemental (C, H y N).	57
4.4.5 Análisis por espectroscopía de plasma para análisis de metales pesados.....	57
4.4.6 Separación y cuantificación de asfaltenos de muestras sólidas y líquidas.	58
4.4.7 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear para evaluación de carbono aromático en asfaltenos.	59
4.4.8 Difracción de rayos X para análisis de asfaltenos.	60
4.4.9 Análisis termo gravimétrico (TGA-DTA) para el estudio de la evolución de los asfaltenos con el tiempo de hidrotratamiento.....	60
Referencias C4.....	64
5) Capítulo 5. Resultados y discusión.....	66

5.1 Efecto de la temperatura de operación en la mejora térmica (no catalítica) a presión de 5.5 MPa de H ₂	67
5.1.1. Modificaciones en los asfaltenos inducidas por la temperatura de la desintegración térmica.	70
5.1.2. Relaciones entre asfaltenos, coque y carbón residual en la desintegración térmica.....	72
5.2 Efectos catalíticos a presión de 5.5 MPa de H ₂	73
5.2.1. Relaciones entre asfaltenos, coque y carbón residual en la hidrodeseintegración catalítica.	76
5.3 Evolución de la hidrodeseintegración a presión de 9.7 MPa de H ₂ en el intervalo de 0 a 11 h.	77
5.3.1. Relación de la producción de gases, sólidos precipitados y coque con la conversión de RV y la conversión de los asfaltenos en régimen catalítico y no catalítico.	79
5.3.2. Relaciones en la producción gasolina con los destilados intermedios y el RV en régimen catalítico y no catalítico.....	81
5.3.3. Relaciones de la producción de cortes destilados intermedios con el rendimiento de gases y con el RV en régimen catalítico y no catalítico.	83
5.3.4. Diferencias y similitudes en el seguimiento del asfalteno total, de los gases y el coque en régimen catalítico y no catalítico.	86
5.3.5. Seguimiento de la desalquilación de asfaltenos mediante pirólisis por análisis termogravimétrico (TGA).	87
5.3.6. Heterogeneidad del coque residual de la pirólisis de asfaltenos y facilidad de su combustión.....	90
5.3.7. Seguimiento del porcentaje de carbono alifático y aromático en muestras de asfaltenos extraídas de líquidos hidroprocesados en régimen catalítico y no catalítico.	92
5.3.8. Energías de activación aparentes de la pirólisis de los asfaltenos extraídos de líquidos hidroprocesados en régimen catalítico y no catalítico.	95
5.3.9. Influencia del catalizador en la relación H/C y en la gravedad API de los productos líquidos.	97
5.3.10. Relación de la gravedad API con la producción de destilados ligeros (271–).	98

5.3.11. Tendencias en la HDM, la HDS y la HDN catalítica y no catalítica del petróleo Maya sintético mejorado.	100
5.3.12. Propuesta de las rutas de hidrogenación catalítica y no catalítica de las distintas fracciones producidas y sus relaciones cualitativas.	103
Referencias C5.....	105
6) Conclusiones	107
Variables de operación.....	108
Relaciones entre fracciones	109
7) Apéndice A. Generalidades del petróleo	110
A.1 Química del petróleo.	111
Parafinas.....	112
Naftenos	112
Olefinas.....	112
Aromáticos	113
Resinas y asfaltenos	114
Compuestos azufrados.....	114
Compuestos nitrogenados	116
Compuestos metálicos	118
8) Apéndice B. El procesamiento del petróleo	119
Referencias de los apéndices.	121
9) Producción Académica	123
Publicaciones derivadas de esta tesis	123
Presentaciones en congresos a partir de los resultados de esta tesis	123

Índice de Figuras

Figura 0.1. Distribución de las reservas mexicanas Probadas (1P), Probables (2P) y Posibles (3P) por tipo de crudo (pesado, ligero y super ligero). Tomado de [12].	2
Figura 0.2. Manufactura refinera mundial de productos mayoritarios por área expresada como porcentaje del total, 2003. Datos tomados de [13].	3
Figura 1.1. Modelos de moléculas pesadas representativas en el petróleo. a) modelo de asfalteno, b) modelo de resina, c) modelo de componente saturado. Rojo= oxígeno, azul=nitrógeno, amarillo= azufre [8].	13
Figura 1.2. Moléculas representativas de asfalteno. (A) Speight and Moschopedis [15], (B) Murgich and Abanero [16].	14
Figura 1.3. Aumento de la variedad y complejidad de los componentes heteroatómicos y aromáticos con el punto de ebullición [34].	16
Figura 2.1. Esquema de un reactor H-Oil. Tomado de [23,24].	25
Figura 2.2. Diagrama simplificado del proceso SRC Uniflex™. Tomado de [34].	29
Figura 2.3. Esquema simplificado del proceso EST. Tomado de [34].	30
Figura 3.1. Mecanismo de rompimiento beta (β). Tomado de [4].	39
Figura 3.2. Mecanismos de desintegración catalítica de hidrocarburos. (A) Mecanismo monomolecular activado por un sitio Brønsted. (B) Mecanismo bimolecular involucrando un ión carbonio. Basado en [8].	42
Figura 3.3. Mecanismos de formación de coque para distintos tipos de moléculas. Oligomerización (Ol), Transferencia de hidrógeno (HT) y ciclación (Cyc). Tomado de [17].	43
Figura 3.4. HDN de piridina por adiciones sucesivas de H ₂ . (A) Saturación del anillo aromático. (B) Apertura del anillo. (C) Eliminación del nitrógeno. Tomado de [8].	45
Figura 3.5. Vista esquemática de las estructuras de MoS ₂ y las reacciones involucradas en la HDS de tiofeno. La parte superior es una vista lateral de MoS ₂ perpendicular al borde (1010) de azufre, con cobertura de S y H presentes a condiciones de HDS. La sección intermedia es una vista esquemática de las reacciones involucradas en la HDS del tiofeno, incluidas las interacciones posibles entre los bordes de S (1010) y Mo (1010). Las flechas punteadas muestran las reacciones lentas. La parte inferior es una vista lateral de MoS ₂ perpendicular al borde (1010) de Mo, con cobertura de S y H presentes a condiciones de HDS. Tomado de [21].	46

Figura 4.1. Esquema de técnicas de caracterización aplicados a productos de hidroprocesamiento de petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso. Tomado de [1].....	50
Figura 4.2. Dispositivo de reacción utilizado para la hidrodesintegración catalítica y no catalítica del petróleo crudo Maya. Tomado de [2].....	52
Figura 4.3. Recta de regresión lineal para la calibración de los puntos de ebullición en los análisis termogravimétricos. Las sustancias utilizadas fueron decano (174 °C), naftaleno (218 °C), fluoreno (295 °C), carbazol (355 °C), 4,6-DMDBT (365 °C), pire.....	54
Figura 4.4. Curvas de destilación simulada con temperatura corregida. Tomado de [3].	54
Figura 4.5. Celda de medición de la viscosidad en el viscosímetro Stabinger. Tomado de [6].	56
Figura 4.6. Diagrama del sistema interno del instrumento Flash 2000. Tomado de [9].	57
Figura 4.7. Diagrama de operaciones para la separación y cuantificación de asfaltenos de muestras líquidas o sólidas.	59
Figura 4.8. Perfiles de fracción de masa volátil pirolizada en el intervalo de temperatura de 300 a 550 °C.	62
Figura 5.1. Productos de hidroprocesamiento térmico durante 4h a temperatura de operación en el intervalo de 350 a 400 °C y 5.5 MPa H ₂	68
Figura 5.2. Conversión de residuo de vacío (a) y evolución del rendimiento líquido (b) con la temperatura de operación en la desintegración térmica de petróleo crudo Maya (tiempo = 4h; T= (350 – 400 °C) y P = 5.5 MPa H ₂).	69
Figura 5.3. Rendimiento de productos con respecto de las fracciones consumidas (426+) en la hidrodesintegración térmica de petróleo crudo Maya pesado a 5.5 MPa H ₂ , temperatura de operación en el intervalo de 350 a 400 °C y 4 horas de tiempo de operación. (a) Fracciones minoritarias (204 – 538) y (b) productos predominantes.	70
Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de asfaltenos extraídos de crudo Maya y (a) extraídos de productos líquidos de desintegración térmica a T = 350, 380, 390 y 400 °C. (b) productos líquidos y sólidos de la desintegración térmica a 400 °C.	71
Figura 5.5. Evolución de la producción de sólidos, coque, carbón residual y contenido de asfaltenos en productos líquido y sólido (tiempo = 4h; T= (350 – 400 °C) y P = 5.5 MPa H ₂).	73
Figura 5.6. Efecto de la concentración de Mo en: (a) la conversión de residuo de vacío y (b) el rendimiento líquido. Hidrodesintegración catalítica a temperatura de operación de 390 y 400 °C (tiempo = 4h, P = 5.5 MPa H ₂).	74

Figura 5.7. Efecto de la concentración de catalizador en el rendimiento de las fracciones minoritarias (204 – 538) en la hidrodeseintegración catalítica de petróleo crudo Maya pesado a temperatura de operación: (a) 390 °C y (b) 400 °C. (tiempo = 4h, P = 5.5 MPa H ₂)......	75
Figura 5.8. Efecto de la concentración de catalizador en el rendimiento de las fracciones mayoritarias (gas, gasolina y sólido precipitado) en la hidrodeseintegración catalítica de petróleo crudo Maya pesado a temperatura de operación: (a) 390 °C y (b) 400 °C. (Tiempo = 4h, P = 5.5 MPa H ₂).	76
Figura 5.9. Contenido de asfalteno (◇) y carbón residual (□) en productos líquidos y producción de coque (●) contra la concentración de catalizador de hidrotatamiento realizado a dos temperaturas: (a) 390 °C y (b) 400 °C. P = 5.5 MPa H ₂ , tiempo = 4 h.	77
Figura 5.10. a) Conversión de residuo de vacío (Conv. RV) contra tiempo de operación. b) rendimiento líquido contra conversión de residuo de vacío. ◆ No-catalítico, □ 330 ppm Mo, Δ 1000 ppm Mo.	78
Figura 5.11. Producción de gases, sólidos precipitados y coque en: a) desintegración térmica. b) hidrodeseintegración catalítica utilizando 1000 ppm Mo.	80
Figura 5.12. Tendencias en la hidrodeseintegración catalítica (330 y 1000 ppm Mo) y no catalítica (0 ppm Mo) para: a) producción de gasolina (204-) y b) Producción de destilados intermedios (204-426 °C).	82
Figura 5.13. Producción de fracciones en la hidrodeseintegración térmica (0 ppm Mo) y catalítica (330 y 1000 ppm Mo) contra la conversión de RV. (a) Fracciones intermedias individuales y GOV, (b) Rendimiento Gas.	85
Figura 5.14. a) Asfalteno total después de hidroprocesamiento y b) suma de coque, gas y asfalteno total después de hidroprocesamiento. (◆) 0 ppm Mo, (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.	87
Figura 5.15. Termogramas de la pirólisis de asfaltenos extraídos de productos líquidos: a) Desintegración térmica (0 ppm Mo) y b) Hidrodeseintegración catalítica (1000 ppm Mo). Tiempo de operación de 0 a 11 h.....	89
Figura 5.16. Termogramas DTA de la combustión del residuo de pirólisis de asfaltenos extraídos de líquidos producto de hidroprocesamiento térmico durante: a) 0 a 5 horas y b) 5 a 11 horas.....	91
Figura 5.17. Termogramas DTA de la combustión del residuo de pirólisis de asfaltenos extraídos de líquidos producto de hidroprocesamiento catalítico durante: a) 0 a 5 horas y b) 5 a 11 horas.....	92
Figura 5.18. Resultados de RMN C ¹³ . Tendencias de la fracción de carbono alifático en asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidroprocesamiento. (◆) 0 ppm Mo, (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.....	93

Figura 5.19. Modelo del proceso de transformación del asfalteno del crudo Maya pesado durante la hidrodeseintegración térmica.....	94
Figura 5.20. Modelo del proceso de transformación del asfalteno del crudo Maya pesado durante la hidrodeseintegración catalítica.	95
Figura 5.21. Efecto del catalizador en la relación H/C de los productos líquidos vs la conversión de RV. (♦) Térmico, (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.	98
Figura 5.22. a) Evolución de la gravedad API con la conversión de RV comparada con b) evolución de los cortes ligeros (271-).	99
Figura 5.23. Correlación de la gravedad API con la producción de cortes líquidos ligeros (271-).	100
Figura 5.24. Evolución del porcentaje de hidro-desmetalización con la conversión de RV de los productos líquidos de hidrodeseintegración: Níquel (a) y Vanadio (b). (♦) térmico, (□) 330 ppm Mo and (Δ) 1000 ppm Mo.	101
Figura 5.25. Efecto del catalizador en el contenido de azufre y nitrógeno en los productos líquidos como función de la conversión de asfalteno. a) HDS y b) HDN. (♦) Hidrodeseintegración térmica y catalíticas (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.	102
Figura 5.26. Rutas de reacción propuestas para la transformación catalítica y no catalítica de petróleo pesado crudo Maya. Estimación cualitativa de la importancia de las reacciones.	104
Figura A.1. Tendencias en los puntos de ebullición de los diversos tipos de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo o sintético. Datos tomados de [6,7].....	111
Figura A.2. Algunos ejemplos simples de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.	113
Figura A.3. Variación del tipo de compuestos con el punto de ebullición en petróleos. Modificado de [9].	115
Figura A.4. Compuestos sulfurados típicos en cortes ligeros e intermedios (400 -).....	116
Figura A.5. Compuestos nitrogenados comunes en el petróleo. Modificado de [9].	117
Figura B.1. Esquema de los procesos regularmente encontrados en una refinería moderna. Tomado de [32].	120

Índice de tablas

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo a sus propiedades más relevantes [1].	11
Tabla 2.1. Patrones mundiales de inversión en refinería, 2000-2005. Tomado de [4].	21
Tabla 2.2. Condiciones de operación H-Oil. Datos tomados de [13,18,21,22].	24
Tabla 5.1. Propiedades y fracciones del petróleo crudo Maya pesado.	66
Tabla 5.2. Efecto del tiempo de operación sobre la energía promedio de activación (E_a) para la pirólisis de los asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidrodesintegración térmica y catalítica (0 y 1000 ppm Mo respectivamente), $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 9.7\text{ MPa}$.	96
Tabla 5.3. Efecto de la concentración de catalizador en la energía promedio de activación (E_a) para la pirólisis de los asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidrodesintegración. $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 9.7\text{ MPa}$ durante 4h.	97
Tabla A.1. Clasificación de las fracciones del petróleo de acuerdo a intervalos de temperatura de destilación. Tomado de [5].	110

Resumen

Se estudió la mejora catalítica y no catalítica del petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso en un reactor por lotes. Como catalizador se utilizó MoS₂ activado *in situ* a partir de heptamolibdato de amonio en polvo (H₂₄Mo₇N₆O₂₄•4H₂O). Las corridas de mejora se organizaron en las siguientes tres series cuya utilidad también se especifica.

1. Serie no catalítica (térmica): con el objetivo de proporcionar un marco de referencia acerca de los efectos netamente térmicos sobre las propiedades de los productos al efectuar la mejora a una temperatura de operación en el intervalo de 350 a 400 °C y presión de 5.5 MPa de H₂.
2. Serie catalítica a concentración de catalizador y temperatura de operación variable: con el fin de identificar los efectos catalíticos sobre las propiedades de los productos al efectuar la mejora en presencia de MoS₂.
3. Series térmicas y catalíticas a tiempo de operación variable y presión de 9.7 MPa de H₂: con el objetivo de determinar las diferencias entre la mejora catalítica y no catalítica mediante el seguimiento de las tendencias de rendimiento líquido, conversión de residuo de vacío, producción de fracciones, conversión de asfaltenos y eliminación de contaminantes. Así como también, determinar la existencia de las relaciones entre las distintas fracciones constitutivas de los productos.

Los resultados permitieron demostrar que la desintegración de los componentes del petróleo es esencialmente térmica en un sistema catalítico simple como el de esta tesis y que el catalizador contrarresta el mecanismo de escisión beta (entre otras reacciones) y debilita a los anillos aromáticos de resinas y asfaltenos consiguiendo su eventual apertura térmica. Se demostró que el proceso de mejora catalítica se compone por dos etapas divididas por la aparición de precipitados a una conversión de RV cercana a 45 %. Siendo la primera etapa propiamente catalítica y la segunda etapa marcadamente térmica, evidenciando la pérdida de catalizador por oclusión en los sólidos precipitados.

Se comprobó que la temperatura de operación es la variable de proceso más importante. Una temperatura de operación cercana a 350 °C implicaría tiempos de tratamiento demasiado prolongados para la obtención de conversiones significativas de RV. Temperaturas superiores a 400 °C limitan la acción del catalizador al hacer competir sus mecanismos de

hidrogenación contra la intensificación de las reacciones típicas de los procesos térmicos como las reacciones de rompimiento beta, desproporción, aromatización, etc. El grado de conversión del RV resultó ser otra variable importante cuyo monitoreo permite prevenir la aparición de los sólidos precipitados en un lecho catalítico disperso, y de esta manera controlar a voluntad el paso del proceso catalítico a un proceso térmico.

Se comprobó que la producción de las fracciones líquidas sigue un esquema de reacciones paralelas y consecutivas donde el Queroseno (204-271) y la gasolina (204-) son los productos mayoritarios por ser los productos finales. La producción catalítica de gasolina fue mayor que la producción térmica (23 % vs 17 % respectivamente) como consecuencia de la mayor producción de fracciones intermedias (271-538) durante la primera etapa de la hidrodesintegración catalítica.

Se demostró que las únicas fracciones responsables de la producción de los gases son el gasóleo de vacío y el residuo de vacío a temperaturas de operación menores a 400 °C.

Se mostró que la eliminación de Ni, V y nitrógeno se hace a partir de componentes tanto asfálténicos como no-asfálténicos y está fuertemente asociada a la formación de coque, alcanzándose valores de HDM cercanos al 100 % y HDN cercanos al 70 %. En contraste, se mostró que el azufre eliminado es de naturaleza fundamentalmente asfálténica, lo que explica el limitado grado de desulfuración alcanzado (cerca de 40 % de HDS), con una conversión de residuo de vacío de 80%.

Por último, se consiguió elaborar un esquema de rutas de reacción con relaciones cualitativas que pueden servir como un buen punto de partida para establecer un modelo computacional de la hidrodesintegración del petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso.

0) Introducción

Es un hecho conocido que las reservas mundiales de crudos convencionales disminuyen a ritmo sostenido mientras que la demanda mundial de energéticos incrementa de manera parecida [1-3]. Cerca del 80 % de la demanda mundial de energéticos se satisface mediante combustibles fósiles, de los cuales el petróleo aporta entre 33 y 41 %. Adicionalmente, se sabe que una vez consumida la mitad de las reservas de un yacimiento, el ritmo de extracción comienza a decaer [4]. Por lo que el ritmo acelerado del consumo de los crudos convencionales y las dificultades que supone la explotación de yacimientos por encima de un límite dado, implican que las generaciones de comienzos del siglo XXI se enfrentan al descenso de la disponibilidad del recurso más esencial para sostener el sistema económico y el modo de vida actuales; lo que constituye uno de los mayores desafíos del mundo actual, puesto que no existe ningún otro recurso conocido con las cualidades y beneficios del petróleo.

Se estima que existen más de 6 trillones de barriles de petróleo pesado en el subsuelo, contra cerca de 2 trillones de barriles de petróleo convencional de los que aproximadamente el 40 % ya ha sido extraído [5,6]. Sin embargo, los crudos no convencionales exigen un mayor esfuerzo para su extracción y refinado debido a su alta viscosidad y a su enorme concentración de componentes pesados y contaminantes como Ni, V, S y N [7,8]. Un problema adicional está dado por el rendimiento máximo obtenible de cada barril de petróleo de mediana calidad. Por cada barril alimentado a una refinería se obtiene alrededor del 50 % de productos refinados y 50 % de residuos pesados que retienen un alto contenido de impurezas indeseables [9-11]. Esto reduce el margen de ganancia para la industria de refinación del petróleo.

En el caso de México, cerca del 62 % de las reservas probadas son de crudo pesado mientras que 28 % y 10% son de crudo ligero y super-ligero respectivamente. En la Figura 0.1 se puede apreciar que dicha distribución se mantiene casi invariante para las reservas 2P y 3P [12].



Figura 0.1. Distribución de las reservas mexicanas Probadas (1P), Probables (2P) y Posibles (3P) por tipo de crudo (pesado, ligero y super ligero). Tomado de [12].

El desarrollo de una tecnología eficiente para el tratamiento de crudo pesado es deseable, dado que también se puede aplicar a los residuos del refinado de petróleo convencional. Esto último es muy importante para México debido a que una sustancial cantidad de residuos se está dejando de procesar según se puede ver en la Figura 0.2, a pesar de la existencia de tecnologías regulares que permiten incrementar el rendimiento de las fracciones destilables a partir de residuos desasfaltados. En dicha figura se puede comprobar que la producción mexicana de residuos supera por poco más del doble a la media mundial (en México, cerca de 34% de un barril alimentado a refinería termina como residuo), mientras que en países como EU y Canadá, la producción de residuos es marcadamente menor ($\approx 5\%$ del total alimentado a refinería) [13]. Esto evidencia el rezago de la industria refinera Mexicana.

En acuerdo con lo anterior, según Robert E. Maples [14], el número de refinerías en los estados unidos se contrajo de 303 en 1981 con una capacidad combinada de 18.5 millones de barriles diarios, a 161 en 1999 con una capacidad combinada de 15.3 millones de barriles diarios (en 2017 se cuentan 149 refinerías consolidadas). En el mismo periodo la demanda de productos refinados en los E.U. incrementó de menos de 16 millones de barriles diarios hasta más de 18 millones de barriles diarios, con un incremento poco significativo de importación de dichos productos, lo que muestra que el incremento en la demanda fue satisfecho mediante el incremento de la utilización de las refinerías desde el 70 % de su capacidad hasta poco más del 95 %, además del incremento en la severidad de las operaciones (incrementando la conversión de los residuos de destilación hacia destilados ligeros). En contraste, en la actualidad México tiene únicamente 6 refinerías (Cadereyta, Madero,

Minatitlán, Salina cruz, Salamanca y Tula), cuya producción de destilados se ha venido reduciendo año con año a tal grado que durante 2015 se reportó que en promedio se trabaja a poco más del 60% de la capacidad instalada [15].

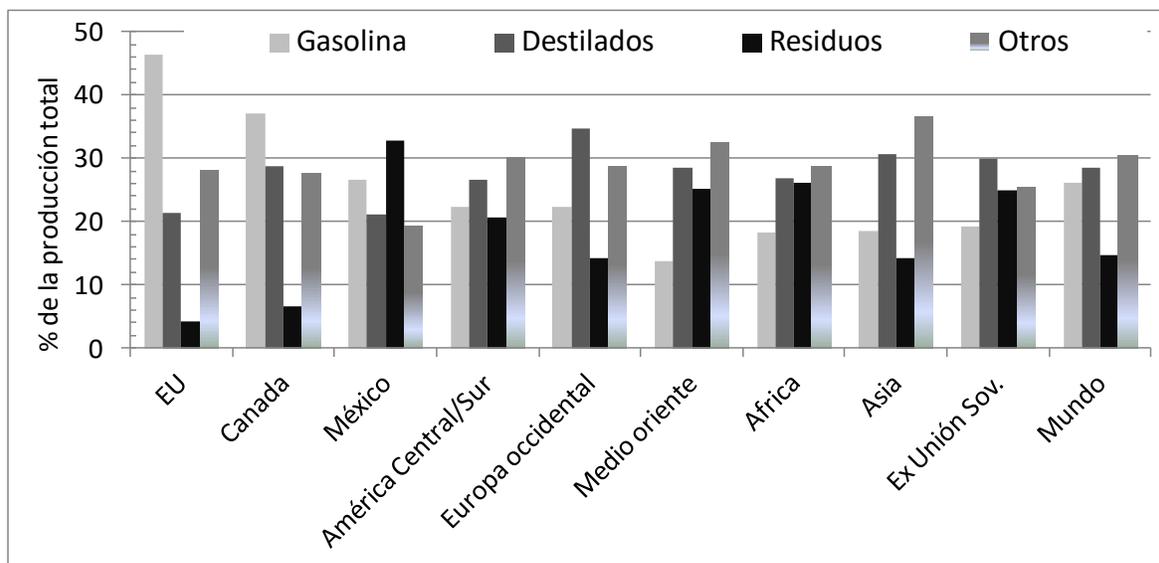


Figura 0.2. Manufactura refinera mundial de productos mayoritarios por área expresada como porcentaje del total, 2003. Datos tomados de [13].

De acuerdo con Thomas Garrett [16,17], la compra del crudo que se alimenta a una refinería puede significar hasta el 80 % de sus gastos de operación. La utilización de mezclas de crudos pesados como alimentaciones para refinerías es económicamente atractiva porque implica una reducción importante en los gastos de operación con respecto de la utilización de crudos ligeros (por ello se les conoce como crudos de oportunidad). Sin embargo, existen problemas asociados como la aparición de dificultades de procesamiento que derivan en el paro de operaciones, la reducción del rendimiento líquido, la modificación significativa de los volúmenes de las distintas fracciones producidas, el aumento de las emisiones de la refinería en particular de efecto invernadero, etc. La resolución de tales problemas puede significar gastos adicionales capaces de exceder el ahorro conseguido en el precio de la alimentación. Por lo anterior, Thomas Garret y colaboradores indican que los refineros y petroleros de deben considerar ocho criterios principales para la selección de crudos, la producción de mezclas y su utilización en refinería. Tales criterios son la gravedad API, la concentración de parafinas, el número de acidez total (TAN), la concentración de contaminantes, la

concentración de asfaltenos, la compatibilidad entre crudos, las fracciones deseadas y la huella de carbono. Es notorio que cuatro de los anteriores criterios están estrechamente interrelacionados, estos son, la gravedad API, los contaminantes, la concentración de asfaltenos y la compatibilidad de crudos.

En la actualidad se cuenta con algunas tecnologías encaminadas a incrementar la fracción destilable a partir de las fracciones pesadas mediante métodos que involucran la utilización de altas temperaturas, la utilización de sistemas catalíticos de lecho fijo, procesos de hidrogenación de asfaltos y sistemas catalíticos dispersos. Dichas tecnologías aún se encuentran en fase de prueba y mejora debido a que requieren de diseños especiales, fuertes inversiones para el procesamiento de volúmenes rentables de petróleo pesado en refinerías y el alto consumo de hidrógeno y catalizador [18,19].

En particular, interesa el uso de sistemas catalíticos dispersos debido a que resuelven muchos de los problemas que se encuentran en catalizadores en lecho fijo, principalmente los problemas de caída de presión por efecto del flujo de grandes moléculas a través de los poros del lecho catalítico, la rápida formación de coque y depósitos metálicos dentro de los poros y el subsiguiente envenenamiento del catalizador convencional [20-22].

Las condiciones de operación regularmente son severas (temperatura superior a 420 °C y presión mayor a 14 MPa) para garantizar el rompimiento térmico de los componentes pesados [18,19,23,24], sin embargo, el uso de tales temperaturas lleva asociada la producción de importantes cantidades de gases y sólidos con la concomitante reducción del rendimiento de líquidos valiosos. De manera que el beneficio obtenible mediante hidroprocesamiento está limitado por la cantidad de gases y sólidos producidos y estos, a su vez, están íntimamente relacionados con las proporciones entre fracciones líquidas, resinas y asfaltenos [25,26]. Particularmente los asfaltenos son macromoléculas con estructuras aromáticas altamente policondensadas responsables de la mayor parte del coque formado durante el hidroprocesamiento [27,28]. Por ello, varios procesos de refinería de hidrotratamiento y desintegración catalítica incluyen una etapa inicial o intermedia para desasfaltado con el propósito de evitar el envenenamiento y desactivación de los lechos catalíticos por la formación de depósitos de coque y de metales. Sin embargo, debido al declive de las reservas de petróleo ligero y a las amplias reservas de petróleo asfáltico disponibles alrededor del

mundo, es cada vez más evidente la necesidad de lidiar con la transformación de asfaltenos hacia productos valiosos y de mayor calidad.

Investigaciones como las de Y. Zhao, et al. y C. Zhang et al. [29-31] han mostrado la viabilidad de la transformación catalítica de asfalteno puro a temperaturas superiores a los 420 °C con baja producción de coque. A pesar de ello, es importante conocer la viabilidad de la desintegración del asfalteno en presencia de los demás componentes de las alimentaciones que típicamente lo contienen dada la complejidad de las interacciones entre los distintos componentes del petróleo durante los procesos de hidrodeseintegración.

Entre las publicaciones en el campo de los lechos dispersos aplicados a cargas o alimentaciones pesadas, destacan dos trabajos de N. Panariti et al. [32,33] donde se presenta una investigación extensa sobre mejora catalítica de residuo de vacío. Como producto de estos trabajos, Panariti concluyó que los catalizadores a base de Mo presentan el mejor desempeño, en especial cuando se introducen en forma de naftenatos y que existe un límite de concentración de catalizador a partir del que la adición de más catalizador induce la formación de coque. Cabe destacar que, pese a la exhaustividad de los trabajos de Panariti, no se siguió la distribución de los cortes destilables en todos los casos y cuando se hizo, los valores de coque y producción de gases (productos típicos de la desintegración del asfalteno) evidenciaron un carácter predominantemente térmico de un proceso que, en principio, era catalítico dado que la menor temperatura utilizada en estas investigaciones fue de 400 °C.

Algunos trabajos han utilizado lechos dispersos con catalizadores soportados del tipo Co-Mo-Ni, centrándose en complementar su actividad hidrogenante con funciones ácidas que promueven el rompimiento catalítico [34,35]. Uno de los problemas que este tipo de sistemas aún tiene que solucionar, es el límite que impone la estructura porosa del soporte, sobre todo para sustratos de gran tamaño molecular con alta propensión a la formación de depósitos de carbono. Otro problema es la rápida desestabilización de la alimentación debido a la acción de la función ácida sobre las cadenas laterales del asfalteno. Adicionalmente, existe una preocupación creciente en torno a la demostrada carcinogenicidad del Ni y Co que, particularmente en la unión europea, ha desembocado en la formulación de leyes restrictivas para su utilización como catalizador y en fuertes recomendaciones a la industria refinera para la búsqueda de materiales sustitutos de Ni y Co [36].

Por otra parte, la frecuente falta de consenso en la determinación computarizada de las rutas cinéticas de la hidrodeseintegración de las alimentaciones pesadas refleja que aún quedan vacíos por llenar en cuanto a la disponibilidad de datos experimentales confiables que permitan detectar las relaciones entre los diversos cortes del crudo con fines predictivos y de diseño [37-40].

Esta tesis se propone contribuir a la determinación de las relaciones existentes entre los distintos cortes del petróleo pesado durante procesos de hidrodeseintegración catalítica, con base en resultados experimentales bien controlados. Para ello, se investigaron los efectos de las variables de operación como temperatura, tiempo de operación (o grado de conversión de residuo de vacío), cantidad de catalizador y presión de H₂ en la hidrodeseintegración catalítica de petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso utilizando un precursor catalítico de molibdeno. También fue necesario caracterizar los efectos térmicos de la manera más completa posible, de forma que los efectos catalíticos fueran claramente distinguibles. Dada la envergadura de las caracterizaciones y los análisis de resultados, se buscó introducir el precursor catalítico de Mo en la forma más simple permisible.

Esta tesis se divide en cinco capítulos y dos apéndices cuyo contenido es el siguiente: Capítulo 1. Se da una breve exposición de las principales características del petróleo pesado y las dificultades de su procesamiento. Capítulo 2. Se exponen brevemente las tecnologías actuales para el procesamiento de crudos pesados y alimentaciones pesadas así como los aspectos más importantes de los procesos de lecho disperso. Capítulo 3. Se describen los aspectos más importantes de las reacciones térmicas y catalíticas en la desintegración de hidrocarburos. Capítulo 4. Se definen los protocolos y condiciones experimentales así como los análisis aplicados a la alimentación y a los productos de hidrodeseintegración. Capítulo 5. Se discuten los resultados dividiéndolos en series no-catalíticas y series catalíticas con la caracterización de sus respectivas variables de operación. Finalmente se presentan las conclusiones. Por comodidad para los lectores, al final de cada capítulo se integró la bibliografía correspondiente y al final de la tesis se agregaron dos apéndices que tratan sobre las características generales del petróleo, sus componentes y sobre la configuración típica de una refinería convencional.

Referencias de la Introducción

1. 2014 Key World Energy Statistics. OECD/International Energy Agency, 2014.
2. Annual Energy Outlook 2014, With Projections to 2040. U.S. Energy Information Administration. April 2014.
3. Energy Study 2013. Reserves, Resources and Availability of Energy Resources. BGR (17). – 112 p. Hannover, Germany 2013.
4. M. King Hubbert. "The Energy Resources of the Earth." *Scientific American* 225 (1971) 60-70.
5. Smalley, C., "Heavy oil and viscous oil, Modern Petroleum Technology", John Wiley & Sons Ltd. 2000.
6. World Energy Council: Survey of Energy Resources. London, UK, 1998.
7. C.A. Ehlig-Economides, B.G. Fernandez, C.A. Gongora, "Global Experiences and Practice for Cold Production of Moderate and Heavy Oil," SPE 58773, presented at the SPE international Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, LA, February 2000.
8. I.A. Wiehe, Heavy Oil Conversion Chemistry: Part 1-The PNA Barrier. OpportunityCrudes.com Tutorials.
9. V.V. Razbin, S.W. Lee, Frank D. Friedrich. "Research Strategies Relevant to Heating Fuel Oil Specifications: Fuel Sulphur Aspects, Literature Review", Environment Canada Air Pollution Prevention Directorate Oil, Gas and Energy Branch, May 2002.
10. A. Salem-Szklo, G. Machado, R. Schaeffer, A.F. Simões, J. Barboza-Mariano, Placing Brazil's heavy acid oils on international markets. *Energy Policy* 34 (2006) 692–705.
11. A.M. Juwad, S.A. Kamal, Upgrading and Refining of Heavy Oil in Iraq. In: 7th UNITAR conference crude and tar sands; 1998.222.
12. Reservas de hidrocarburos al 1 de enero de 2014. PEMEX, enero de 2014. http://www.ri.pemex.com/files/content/Reservas%20al%201%20de%20enero%202014_cambio%20disclaimer.pdf
13. J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser, *Petroleum Refining Technology and Economics*, 5th ed. CRC Press 2007.
14. R.E. Maples, *Petroleum Refinery Process Economics*. 2nd edition, PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, USA, 2000.
15. <http://www.economiahoy.mx/economia-eAm-mexico/noticias/7574427/05/16/Refinerias-mexicanas-se-utilizan-al-66-de-su-capacidad.html>, visitada el 28 de junio de 2017.
16. T. Garrett, A. Rattanakambay, N. Robbins, M. Wunder, T. Yeung, The challenges of crude blending. Part 1. *Petroleum Technology Quarterly*, Q1 (2016) 45-50.
17. T. Garrett, P. Christensen, W. Vukovich, T. Yeung, The challenges of crude blending. Part 2. *Petroleum Technology Quarterly*, Q2 (2016) 33-41.
18. Y. Liu, L. Gao, L. Wen, B. Zong, Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies. *Recent Pat. Chem. Eng.* 2 (2009) 22-36.
19. S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que, A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy Fuels* 21 (2007) 3057–62.
20. S.T. Sie. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 129–151.

21. C.H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60.
22. M. Marafi, A. Stanislaus. Effect of initial coking on hydrotreating catalyst functionalities and properties. *Applied Catalysis A: General* 159 (1997) 259-267.
23. E. Furimsky, Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* 171 (1998) 177-206.
24. M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz, *Fuel* 86 (2007) 1216–1231.
25. I. Gawel, D. Bociarska, P. Biskupski, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 89–94.
26. H. Seki, F. Kumata, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 980.
27. J. G. Speight. *J. Petrol. Sci. Eng.* 22 (1999) 3–15.
28. I.Guibard, F.X. Haulle, S.Kressmann, I. Merdrignac. Characterization of refractory sulfur compounds in residua: help for deep residue hydrodesulfurization. *ACS Fuels Volumes, Fuel Chemistry Division Preprints* 48-1 (2003) 92.
29. Y. Zhao, F. Wei, S. Zhang, Y. Yu. Kinetics and selectivity of asphaltene hydrocracking. *Fuel* 90 (2011) 1900–1906.
30. Y. Zhao, M.R. Gray, K.H. Chung. Molar Kinetics and Selectivity in Cracking of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuels* 15 (2001) 751-755.
31. C. Zhang, C.W. Lee, R.A. Keogh, B. Demirel, B.H. Davis. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel* 80 (2001) 1131-1146.
32. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Appl Catal A: Gen.* 204 (2000) 203–13.
33. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna, P. Carniti. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 2. Effect of operating conditions. *Appl Catal A: General* 204 (2000) 215–222.
34. G. Magendie, B. Guichard, A. Chaumonnot, A.A Quoineaud, C. Legens, D. Espinat. Toward a better understanding of residue hydroconversion catalysts using NiMo catalysts supported over silica grafted Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General.* 468 (2013) 216–229.
35. A. García-Vila, Rogelio Cuevas-García, Jorge Ramírez, Iván Puente-Lee. Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃catalysts for Maya crudeimprovement. *Catalysis Today* 220–222 (2014) 310– 317.
36. S.Eijsbouts, G.H. Anderson, J.A. Bergwerff, S. Jacobi. Economic and technical impacts of replacing Co and Ni promotion in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 169– 182.
37. J. Singh, M.M. Kumar, A.K. Saxena, S. Kumar. Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 239–248.
38. J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D. Tandon, Y. Ram, M.M. Kumar, *Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8960–8988.
39. S. Sánchez, J. Ancheyta. Effect of Pressure on the Kinetics of Moderate Hydrocracking of Maya Crude Oil. *Energy & Fuels* 21 (2007) 653-661.
40. S.M. Yui, E.C. Sanford. Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Coker and Hydrocracker Heavy Gas Oils: Kinetics, Product Yields, and Product Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1278-1284.

Objetivo general

Determinar experimentalmente las relaciones existentes entre las distintas fracciones del petróleo crudo Maya pesado durante su mejora catalítica en un reactor por lotes a temperaturas moderadas en el intervalo de 350 a 400 °C y utilizando un lecho catalítico disperso de MoS₂ activado in situ a partir de H₂₄Mo₇N₆O₂₄•4H₂O en polvo.

Objetivos específicos

- Determinar los efectos de las condiciones de operación (T, P) en la mejora térmica del petróleo crudo Maya pesado.
- Determinar los efectos de las condiciones de operación (T, P) en la mejora catalítica del petróleo crudo Maya pesado.
- Determinar los efectos de la concentración del catalizador sobre la evolución de las fracciones producidas.
- Determinar las relaciones entre las fracciones producidas durante el hidroprocesamiento del petróleo crudo Maya pesado.
- Seguir la hidrodésintegración de los asfaltenos para comprobar si contribuyen a las fracciones valiosas.

1) Capítulo 1. Características del petróleo crudo pesado y dificultades de su procesamiento.

1.1 Petróleo crudo pesado.

Para mayor claridad esta tesis incluye un apartado sobre la química del petróleo en el apéndice A, donde se explican brevemente características de los componentes representativos del petróleo en general y sus contaminantes.

Existen múltiples formas de clasificar un crudo. Por su prevalencia de componentes saturados se dice que un crudo es parafínico o de naturaleza predominantemente parafínica. Por su alto contenido de aromáticos, un crudo puede referirse como predominantemente aromático, etc. Las clasificaciones del petróleo más utilizadas se basan en el contenido de azufre, en la gravedad API, y en su curva de punto de ebullición verdadero TBP (por sus siglas en inglés) dados los impactos económicos que se les suelen asociar.

Los crudos con alto contenido de azufre se clasifican como crudos amargos (contenido de azufre > 1 %peso). Crudos cuyo contenido de azufre es menor a 0.5 % peso se conocen como crudos dulces. Por otra parte, la gravedad API sirve como referencia para la clasificación más extendida alrededor del mundo. De acuerdo con el Diccionario de Pemex Refinación [1], crudos cuya gravedad API es mayor a 57 °API se conocen como superligeros. Los crudos con gravedad API en el intervalo de 32 a 57 se conocen como ligeros. Entre 32 y 20 °API son llamados intermedios. Los crudos cuya gravedad API está entre 10° y 20° son crudos pesados y aquellos cuya gravedad API es menor a 10 son clasificados como extrapesados. En realidad, esta clasificación toma en cuenta otras propiedades complementarias como el contenido de azufre, el contenido de metales pesados y el contenido de asfaltenos. Dichas características se resumen en la Tabla 1.1, donde se puede apreciar que los crudos pesados y extrapesados cuentan con muy bajos contenidos de fracciones ligeras (350^o) de manera que su destilación atmosférica aporta un beneficio marginal para las refinerías.

La razón por la que la gravedad API sirve como base para la clasificación de los crudos es que se puede correlacionar con propiedades importantes como la viscosidad y la concentración de componentes indeseables como los asfaltenos, azufre, nitrógeno, níquel y

vanadio, entre otros [2-6], mismas que suelen imponer límites a los márgenes de ganancia de la industria refinera.

En la Tabla 1.1, se puede ver que los crudos pesados presentan viscosidades altas, lo que dificulta su procesamiento además de su extracción y transporte. Un ejemplo de la importancia de la viscosidad en la refinería convencional, se aprecia en su utilización como indicador de la calidad de residuos de destilación atmosférica para determinar si son aptos para su desintegración térmica o catalítica dependiendo de las particularidades del proceso considerado, a fin de mantener un lecho fluido evitando la formación de coque [7,8].

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo de acuerdo a sus propiedades más relevantes [1].

Propiedad	Clasificación				
	Superligero	Ligero	Medio	Pesado	Extrapesado
Gravedad API	> 52 ^a	52 - 32	32 - 20	20 - 10	< 10
Viscosidad _{100°F} (cSt)	1	1 - 2	– 100	> 100	--
Asfaltenos (%peso)	< 0.1	0.1 - 1	hasta 1.8	hasta 8	Alto
Carbón Conradson (%peso)	< 0.1	0.1 - 3	3 – 13	≤ 13	Alto
Metales Ni+V (ppm)	--	10	10 - 90	≈ 300	Alto
Azufre (%peso)	0.1	0.1 – 1.5	1.5 - 4	≥ 2.5	Alto
Nitrógeno (ppm)	150	15 - 2250	2250 - 6000	≤ 8000	Alto
Recuperación hasta 350 °C (%vol.)	100 - 95	95 - 70	70 - 55	≤ 25	Muy bajo

a: pocos crudos naturales se pueden clasificar como superligeros, algunos ejemplos son el Scotian Light con 53.2 °API y el Sleipner Condensate con 57.5 °API [9].

En la Tabla 1.1 también se puede apreciar que los crudos pesados contienen altas cantidades de asfaltenos, azufre, nitrógeno y metales, los cuales son agentes químicos típicamente ligados a las dificultades del procesamiento de todo tipo de crudos. En este sentido, las propiedades del petróleo pesado y extrapesado son muy parecidas a las propiedades de los residuos atmosféricos (345 °C+) y residuos de vacío (538 °C+ RV). Una explicación breve sobre este tipo de componentes del petróleo permite comprender mejor las dificultades del procesamiento de los crudos pesados. A continuación, se exponen aspectos importantes de dichas características.

1.2 Características del petróleo crudo pesado y su impacto en el procesamiento.

Asfaltenos y resinas.

La definición clásica de resinas y asfaltenos se basa en sus propiedades de solubilidad y polaridad. Los asfaltenos son la fracción del petróleo insoluble en n-pentano o n-heptano. Las resinas si se solubilizan en dichos disolventes pero precipitan en acetona o acetato de etilo [10,11]. En general, la fracción del petróleo soluble en n-heptano o n-pentano es un grupo muy amplio que recibe el nombre de maltenos e incluye componentes saturados, aromáticos y las resinas. La manera más común de separar a las resinas del grupo de maltenos es mediante adsorción en columna cromatográfica empacada con arcillas, sílica o alúmina hidratada y alguna mezcla de disolventes como benceno/alcohol o n-C7/benceno [10,12-14]. Los asfaltenos pueden incluir varios anillos aromáticos en su estructura química y son los componentes más polares y más pesados del petróleo permaneciendo solubilizados gracias a la acción de las resinas, quienes presentan características intermedias de masa, polaridad y aromaticidad entre los asfaltenos y las fracciones destilables del petróleo. Por lo anterior se puede decir que, en una destilación, los asfaltenos de un crudo se concentran en su residuo de vacío junto con las resinas y otras macromoléculas saturadas y aromáticas que juntas se pueden referir como la fracción de maltenos del residuo o simplemente como “maltenos” para diferenciarlos de los asfaltenos, este sentido es el que se utiliza en la discusión de los resultados de esta tesis.

En las Figuras 1.1 y 1.2 aparecen algunas estructuras representativas de moléculas contenidas en los fondos del crudo (la fracción no destilable). Como se puede apreciar, la principal diferencia entre las resinas y los asfaltenos es la menor cantidad de grupos aromáticos en las primeras [15,16]. Los grupos aromáticos son mucho más abundantes en los asfaltenos y tienden a presentarse en núcleos policondensados multianulares de entre 6 y 15 anillos por sistema anular [2]. Esto explica la tendencia de los asfaltenos a segregarse y formar sistemas micelares. Por lo mismo, los grupos alquilo laterales son muy importantes para los asfaltenos, debido a que impiden el apilamiento de las láminas policondensadas asfálticas y la formación subsecuente de flóculos sedimentables. Asimismo, en los asfaltenos se suele alojar la mayor proporción y variedad de heteroátomos del crudo (S, N, O, V y Ni). Lo que origina múltiples centros polares en las moléculas asfálticas, potenciando su tendencia a la segregación [17-19]. Otra parte del azufre, nitrógeno y oxígeno del crudo suele estar contenida en las resinas imprimiéndoles cierta polaridad, característica que juega un papel central en la estabilidad de los petróleos asfálticos. Por una parte, la sección alifática de las resinas es totalmente afín a las fracciones mayoritarias del crudo, mientras que las secciones polares y aromáticas son altamente afines a los asfaltenos, lo que explica su papel como agente solubilizante de asfaltenos y estabilizador de la mezcla de petróleo. En general, aunque no siempre, un alto contenido de asfaltenos coincide con un contenido toda vía mayor de resinas [20].

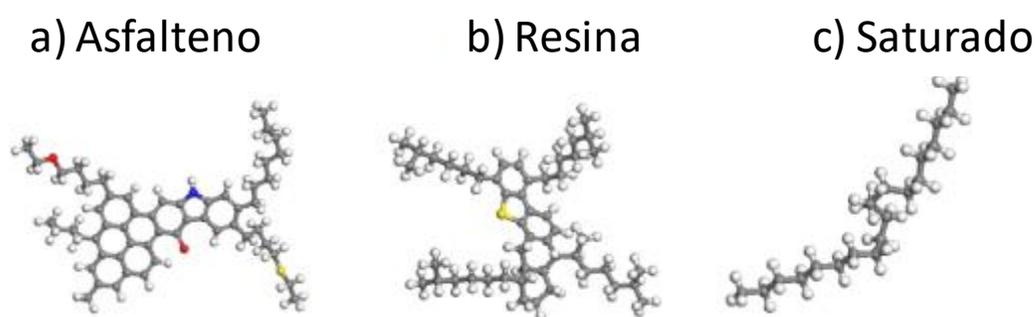


Figura 1.1. Modelos de moléculas pesadas representativas en el petróleo. a) modelo de asfalteno, b) modelo de resina, c) modelo de componente saturado. Rojo= oxígeno, azul=nitrógeno, amarillo= azufre [8].

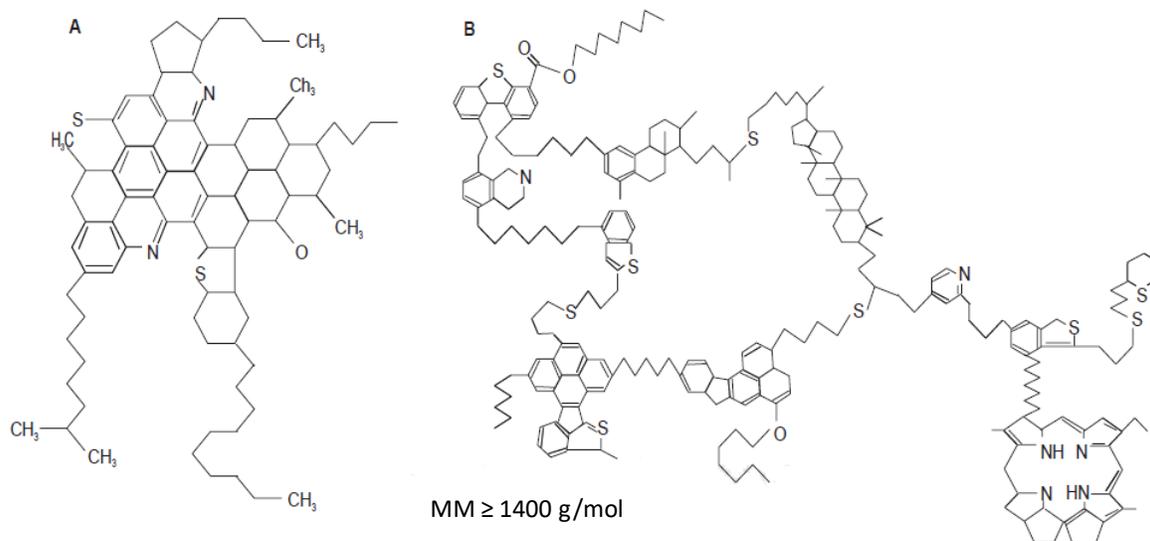


Figura 1.2. Moléculas representativas de asfalteno. (A) Speight and Moschopedis [15], (B) Murgich and Abanero [21].

Los asfaltenos son los agentes orgánicos comúnmente responsables de obstruir las tuberías de transporte del crudo, las tuberías de los intercambiadores de calor y de diversos procesos de refinación como unidades coquizadoras, unidades reductoras de viscosidad, unidades de FCC y unidades de hidrotreatmento [22-24]. Aunque además de los asfaltenos existen otros contaminantes que también causan obstrucción, la desestabilización de los asfaltenos provoca que se aglutinen en pequeñas partículas que al adherirse a depósitos obstructores de naturaleza diversa, actúan como adherentes o mortero, confirmando mayor dureza a dichos depósitos [23]. La formación de depósitos se puede controlar mediante la utilización de agentes estabilizantes capaces de mantener dispersos a los asfaltenos durante las operaciones de transporte, con el inconveniente de que los mismos dispersantes constituyen un contaminante exógeno extra.

Por lo anterior, los asfaltenos suelen representar una reducción de ganancias y un riesgo real de obstrucción, envenenamiento y desactivación de los lechos catalíticos por lo que los esquemas tradicionales de refinación del petróleo han evitado tratar directamente con ellos, optando por la utilización de alimentaciones con bajo contenido de asfaltenos y/o por la introducción de etapas de desasfaltado cuando se procesan alimentaciones pesadas.

Azufre y nitrógeno.

El azufre y el nitrógeno son elementos indeseables pero inherentes al petróleo. Su presencia en los crudos impacta de manera importante a los procesos aplicables para su refinación debido a que se producen gases corrosivos y se reduce el tiempo de vida de los lechos catalíticos, además de que los productos deben cumplir estrictas regulaciones sobre contenidos de azufre y nitrógeno para poder ser comercializados. La norma oficial mexicana restringe el contenido de azufre a 30 ppm en peso, para cualquier tipo de gasolina, y a 15 ppm en peso, para diésel automotriz [25], mientras que las emisiones de NOx se restringen a 0.08 g/km para vehículos a gasolina y 0.25 g/km para vehículos a diésel [26]. En consecuencia, estos contaminantes pero sobre todo el azufre constituyen uno de los criterios más importantes para asignación de precios de crudos [27,28].

En el apéndice A se pueden apreciar los compuestos típicos del petróleo que incluyen azufre en su estructura química, entre ellos, los mercaptanos (RSH, donde R es un radical carbonado) son los más corrosivos por lo que se les suele eliminar de algunos de los cortes de destilación directa mediante procesos como el merox extractivo o como el endulzamiento merox [29]. El contenido de azufre en los crudos pesados y bitúmenes ronda el 3 % peso, llegando a ser ocasionalmente mayor al 6 % en peso [12,30-32]. La presencia de variedades del benzotiofeno en cortes intermedios y pesados del petróleo es muy común, de hecho, existe una importante correlación entre el contenido de azufre y la concentración de aromáticos [10,12]. Por otra parte, en residuos de vacío el azufre suele estar incluido en las estructuras de las resinas y asfaltenos en ciclos tipo tiofeno y puentes tipo sulfuro [33], ver Figuras 1.2 A y B.

En el apéndice A se pueden encontrar algunas estructuras químicas representativas de los componentes nitrogenados del petróleo crudo en general. El nitrógeno representa un problema considerable para los procesos de hidrodesintegración catalítica dado que conduce a la formación de amoníaco, mismo que destruye a los sitios ácidos del catalizador utilizado. Como en el caso del azufre, el contenido de nitrógeno incrementa con el punto de ebullición de las distintas fracciones del petróleo, de manera que un gasóleo de vacío típico de petróleo convencional concentra entre el 25 y 30 % del nitrógeno total del crudo correspondiente [34]. En la Figura 1.3 se puede ver el aumento de la variedad y complejidad de los compuestos

heteroatómicos del crudo con el punto de ebullición (azufre y metales ausentes). Como se puede apreciar, no se esperan altas concentraciones de nitrógeno en cortes ligeros como la gasolina (204-) mientras que la variedad y concentración de especies nitrogenadas se convierte en un problema considerable en cortes intermedios como el diésel (271-343) o más pesados. Entre los compuestos nitrogenados notables en los componentes pesados del petróleo se encuentran algunas variedades de porfirinas coordinadas con metales pesados como níquel o vanadio. En la Figura 1.2B es posible apreciar una molécula de asfalteno con una porfirina incorporada en su estructura.

La presencia de nitrógeno en un crudo está asociada con el aumento de su viscosidad durante el almacenamiento así como la formación de gomas y la producción de NOx a partir de la combustión de los productos comerciales [35]. Problemas que se intensifican con la cada vez mayor utilización de alimentaciones pesadas [34,36].

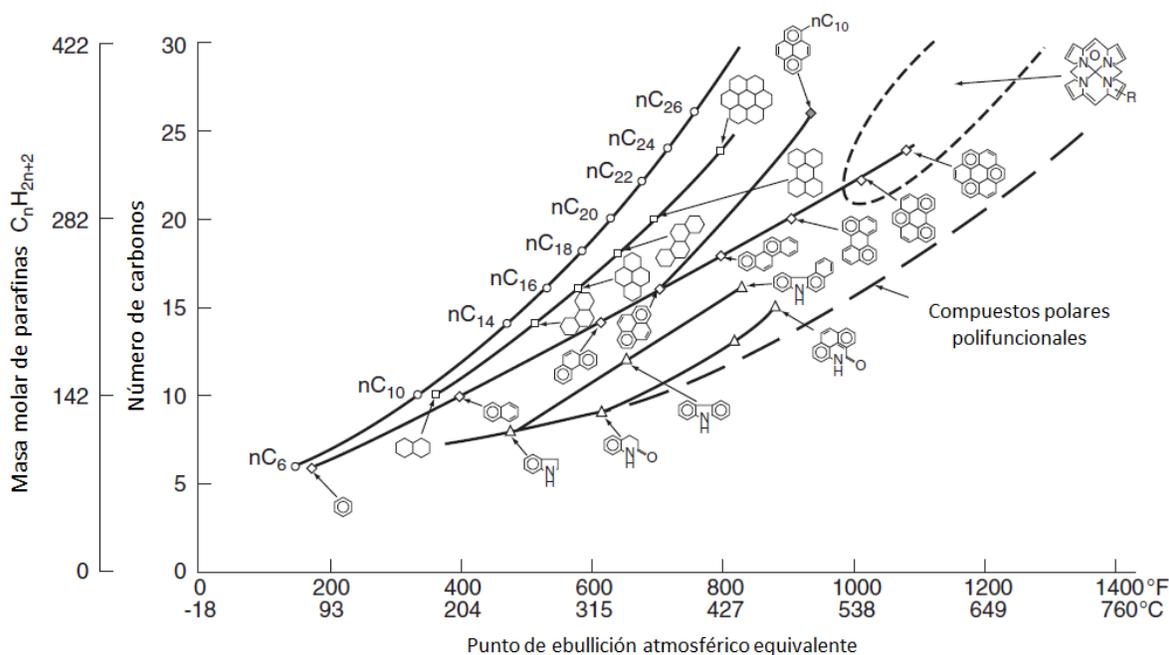


Figura 1.3. Aumento de la variedad y complejidad de los componentes heteroatómicos y aromáticos con el punto de ebullición [37].

Metales.

Los metales pesados (Fe, Ni, V, etc.) se encuentran en todas las variedades del petróleo, pero en los crudos pesados pueden alcanzar hasta 0.1 %peso [2,12,27]. Tienen la capacidad de coordinarse con compuestos pirrólicos y porfirinas por lo que es común encontrarlos en la estructura de los asfaltenos. Los metales pesados afectan varios procesos de mejora de los cortes del petróleo, especialmente porque envenenan a los catalizadores de desulfuración, desnitrógenación y desintegración catalítica. Cantidades muy pequeñas de metales pesados en las alimentaciones para procesos de desintegración catalítica afectan a los catalizadores y resultan en el aumento de los productos gaseosos y la formación de coque a expensas del rendimiento de la gasolina [38-40]. Los residuos de la destilación concentran la mayor parte de los metales pesados, la eliminación de estos se consigue hasta en 95% mediante precipitación con solventes parafínicos aprovechando su coordinación con los grupos nitrogenados asfálticos.

En resumen, lo expuesto hasta este punto explica la imposibilidad de procesar al petróleo crudo pesado bajo esquemas tradicionales. Por una parte, el bajo contenido de fracciones destilables le hace poco atractivo para su destilación directa, por otra parte, el alto contenido de asfaltenos y componentes pesados con aromaticidad importante reducen el rendimiento líquido obtenible por medios térmicos y dificultan la vía catalítica dada su proclividad a la formación de depósitos de carbono capaces de cubrir los sitios activos y obstruir los accesos a los poros de los lechos catalíticos. Asimismo los altos contenidos de nitrógeno y azufre constituyen un riesgo tangible de corrosión de las unidades de procesamiento, mientras que las altas concentraciones de metales pesados implican la reducción de la vida de los lechos catalíticos, una mayor frecuencia de paros, mayores gastos en la restitución de catalizador fresco y en el manejo grandes volúmenes de rellenos sanitarios altamente tóxicos por la presencia de los metales pesados [40].

Referencias C1

1. Diccionario de Términos de PEMEX Refinación, PEMEX, 2000.
2. Vasily Simanzhenkov Raphael Idem. Crude Oil Chemistry, Marcel Dekker, Inc. 2003.
3. M.S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz, A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. Fuel 86 (2007) 1216–1231.
4. T. Garrett, A. Rattanakambay, N. Robbins, M. Wunder, T. Yeung, The challenges of crude blending. Petroleum Technology Quarterly, Q1(2016)45-50.
5. D.S.J. Jones & P.R. Pujadó, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2008.
6. J.G. Speight, Handbook of Petroleum Product Analysis. John Wiley & Sons, Inc. 2002.
7. G.A. Hay, H. Loria, M.A. Satyro, H. Nagata, Predicting reactive heavy oil process operation. Petroleum Technology Quarterly, Q4 (2014) 47-53.
8. G. Wu, X. Zhu, H. Ji, D. Chen, Molecular modeling of interactions between heavy crude oil and the soil organic matter coated quartz surface. Chemosphere 119 (2015) 242–249.
9. Base de datos de propiedades de petróleos del Environmental Technology Center of Canada: <http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/oilproperties/Default.aspx>
10. 629M. R. Riazi, Characterization and Properties of Petroleum Fractions, 1 st ed. ASTM manual series: MNL50, January 2005.
11. M.A. Khadim, M.A. Sarbar, Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. J. Pet. Sci. Eng. 23 (1999) 213–221.
12. 1826J.G. Speight, The chemistry and technology of petroleum. 4th ed. CRC Press; 2007.
13. T.F. Yen, G.V. Chilingarian, Asphaltenes and Asphalts. 1st ed. Elsevier, 2000.
14. ASTM-D2007–11. Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.
15. J. Woods, J. Kung, D. Kingston, L. Kotlyar, B. Sparks and T. McCracken. Canadian Crudes:A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified HPLC Separation Technique, Rev. IFP, Vol. 63 (2008), No. 1, pp. 151-163.
16. J.J. Verstraete, Ph.Schnongs, H.Dulot, D.Hudebine. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions, Chemical Engineering Science, 65 (2010) 304-312.
17. I. Gawel, D. Bociarska, P. Biskupski. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua. Applied Catalysis A: General 295 (2005) 89–94.
18. B.K. Sharma, C.D. Sharma, S.D. Bhagat, S.Z. Erhan. Maltenes and Asphaltenes of Petroleum VacuumResidues: Physico- Chemical Characterization. Petroleum Science and Technology, 25 (2007) 93-104.
19. S.I. Andersen, J.G. Speight. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. Journal of Petroleum Science and Engineering. 22 (1999) 53–66.I.N. Evdokimov, Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content, Fuel, 84 (2005) 13-28.

20. J.G. Speight, S.E. Moschopedis, On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry Series No. 195, Ch1. J.W. Bunger and N.C. Li editors, American Chemical Society, Washington. D.C. 1981.
21. J. Murgich, J.A. Abanero. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. Energy Fuels. 13 (1999) 278-286.
22. C. Haldar, T. Taraphdar, Low cost revamp to process heavy sour crudes. Petroleum Technology Quarterly, Revamps(2015)27-37.
23. B. Otzisk, M. Urschey, Corrosion and fouling control in process equipment. Petroleum Technology Quarterly, Q4(2015)51-53.
24. M. Subramaniam, I. Nagi-Hanspal, P. Shah, J. Ondyak, J. Noland, Corrosion and Fouling: challenges and solutions. Petroleum Technology Quarterly, Q4(2015)59-67.
25. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los Combustibles Fósiles Para la Protección Ambiental.
26. NOM-042-SEMARNAT-2003, Límites Máximos Permisibles de Emisiones Provenientes del Escape de Vehículos Automotores Nuevos.
27. James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Petroleum Refining. Technology and Economics, Fourth Edition, Marcel Dekker, Inc. 2001.
28. S. Parkash, Refining Processes Handbook, Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2003.
29. U.R. Chaudhuri, Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering. University of Calcutta Calcutta, India. CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
30. A.-F. Chang, K. Pashikanti, and Y. A. Liu, Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012.
31. Base de datos de propiedades de petróleos del Environmental Technology Center of Canada: <http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/oilproperties/Default.aspx>
32. J. G. Weissman, R. V. Kessler, Downhole heavy crude oil hydroprocessing. Applied Catalysis A: General 140 (1996) 1-16.
33. H. Groenzin, O. C. Mullins, Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization, Ch 2 of the book: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer Science+Business Media, LLC 2007.
34. G. Caeiro, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, J.M. Lopes, P. Matias, F. Ramôa Ribeiro. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil. Applied Catalysis A: General 320 (2007) 8–15.
35. J. Tong, J. Liu, X. Han, S. Wang, X. Jiang, Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Fuel 104 (2013) 365–371.
36. T. Garrett, A. Rattanakhambay, N. Robbins, M. Wunder and T. Yeung, The challenges of crude blending. Petroleum Technology Quarterly, Q1 (2016) 45-50.
37. K.H. Altgelt, M. Boduszynski, Composition and analysis of heavy petroleum fractions. M. Dekker, New York, 1994.

38. S.I. Cho, K.S. Jung, S.I. Woo, Regeneration of spent RFCC catalyst irreversibly deactivated by Ni, Fe, and V contained in heavy oil. *Applied Catalysis B: Environmental* 33 (2001) 249–261.
39. S.T. Sie, Consequences of catalyst deactivation for process design and operation. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 129–151.
40. E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52 (1999) 381-495.

2) Capítulo 2. Avances en el procesamiento de los crudos pesados.

Se conoce como “mejora” a la serie de tratamientos que los crudos pesados reciben con el fin de modificar sus propiedades para transporte y procesamiento e incrementar su contenido de fracciones valiosas. La mejora del petróleo crudo pesado se ha intentado de diversas maneras dependiendo de la finalidad principal. Cuando el único fin es obtener un producto transportable y comercializable para su procesamiento en refinerías convencionales es común la utilización de procesos netamente físicos como la producción de mezclas a partir de crudos pesados y crudos intermedios o gasóleos [1]. Esta práctica tiene el inconveniente de que los componentes indeseables del crudo pesado permanecen diluidos en la mezcla comercial y eventualmente es necesario tratar con ellos en alguna etapa de la refinación [1,2,3]. En consecuencia, la producción de grandes volúmenes de residuos es uno de los principales problemas inherentes a la refinación de mezclas de crudos pesados por lo que, en las tres últimas décadas, se ha observado una inversión creciente en tecnologías convencionales de procesamiento de residuos y cortes pesados de destilación [4], una muestra se puede apreciar en la Tabla 2.1, donde se puede ver que durante el periodo 2000-2005 se invirtió prioritariamente en tecnologías de desulfuración coincidiendo con el endurecimiento de las restricciones mundiales en emisiones de azufre, pero también se puede apreciar un incremento significativo en coquización y tecnologías de hidroprocesamiento, que son típicamente aplicados a residuos y cortes pesados de destilación en la refinería convencional. Esto está en línea con la necesidad cada vez mayor de las refinerías de obtener el máximo provecho posible de alimentaciones cada vez más pesadas.

Tabla 2.2. Patrones mundiales de inversión en refinería, 2000-2005. Tomado de [4].

Proceso	Millones de BPCD* (2000)	Millones de BPCD* (2005)	Ritmo de crecimiento (%)
Destilación atmosférica	81.3	85.1	4.7
Coquización, ton/día	176.7	217.5	23.1
Craqueo	13.7	14.3	4.4
Hidrocraqueo	4.3	4.6	7.0
Hidroprocesamiento	36.6	42.8	16.9
Azufre, ton/día	56.1	71.1	26.7

*Barriles por día calendarizado.

Las tecnologías para la mejora de crudos pesados pueden dividirse en procesos de rechazo de carbono y procesos de adición de hidrógeno. Los primeros cumplen su función mediante la redistribución del hidrógeno de los diversos componentes, teniendo como resultado un grupo de fracciones con relaciones H/C altas y otro grupo de fracciones con relaciones H/C bajas [1,4,5]. Por su parte, los procesos de adición de hidrógeno, utilizan catalizadores o agentes de hidrogenación para poder incrementar la relación H/C de los productos.

2.1. Rechazo de carbono

En la categoría de rechazo de carbono se encuentran los procesos de desasfaltado y los procesos térmicos. Ambos nacieron como tecnologías complementarias para la refinería convencional para el tratamiento de residuos o cortes pesados de destilación y su preparación para ser alimentados a etapas de acabado [6-8]. Pese a los grandes volúmenes de subproductos inherentes a los procesos de rechazo de carbono (grupo de fracciones con relación H/C baja), estos procesos son atractivos por su economía y sencillez, por lo que se ha probado su adaptación como procesos de tratamiento primario para crudos pesados y extrapesados así como bitúmenes [9-12]. Los procesos térmicos que más se han investigado para la mejora del petróleo crudo pesado, extrapesado y bitúmenes, son la viscorreducción térmica (visbreaking) y la coquización, ambas en sus diversas modalidades. La primera es una tecnología muy simple, cuyo objetivo principal es la reducción de la gran viscosidad típica de los residuos de destilación y de los crudos pesados mediante el rompimiento moderado de las moléculas pesadas de hidrocarburos, lo que también modifica la concentración de los cortes del material procesado por lo que resulta crucial operar produciendo una cantidad limitada de destilados con la reducción subsecuente de la viscosidad de la carga o alimentación evitando, al mismo tiempo, la formación de coque en cantidades capaces de obstruir los tubos del horno [13,14]. Dependiendo de su modalidad, la viscorreducción térmica utiliza temperaturas en el intervalo de 420 a 500 °C con presiones en el intervalo de 700 a 5000 kPa (7 a 50 atm) y tiempos de operación entre 1 y 10 minutos [4,7,8,15]. Hasta el 2006, operaban en el mundo más de 200 unidades viscorreductoras, y cerca del 55% se ubicaban en Europa [16].

Por su parte la coquización es un proceso de desintegración térmica que utiliza condiciones de operación severas dado que persigue el objetivo de agotar la masa volátil de una carga

pesada obteniendo principalmente productos ligeros (gases, naftas y gasóleos) y un producto sólido sedimentable (coque) [7,8,15]. Las versiones más extendidas se hacen en procesos semicontinuos (coquización retardada) o continuos (coquización fluida) y su elección depende de la escala de la operación, prefiriéndose la coquización retardada para escalas pequeñas o medias. La coquización retardada es la técnica de coquización más utilizada en las refinerías pese a tener un menor rendimiento líquido con respecto de la fluida [11,15]. Sus condiciones de operación son temperaturas entre 470 y 520 °C y presiones de 500 a 1500 kPa, con un tiempo de residencia corto [7,9,10]. La coquización fluida suele operar a temperaturas alrededor de 570 °C y presión entre 200 y 300 kPa con menores tiempos de residencia. Las desventajas principales de la coquización independientemente de su modalidad son que el rendimiento de líquidos destilables difícilmente llega al 70 % de la carga alimentada y la necesidad de colocar en mercados especializados la gran cantidad de coque producido dada su difícil comercialización [15,17].

2.2. Procesos de adición de hidrógeno

Las tecnologías de adición de hidrógeno suelen referirse de manera general como tecnologías de hidroprocesamiento y se pueden dividir en tecnologías de hidrotratamiento (hidrodesulfuración HDS, hidrodesnitrogenación HDN, hidrodesmetalización HDM, etc.) y en tecnologías de hidrodesintegración [6,18]. La diferencia fundamental está en el grado de desintegración de las fracciones pesadas de la alimentación (340 °C +). La desintegración en hidrotratamientos suele ser menor a 15 % peso, mientras que en hidrodesintegración excede el 20 % peso. Esto se debe a que los procesos de hidrotratamiento involucran una ruptura mínima de enlaces C-C mientras que los de hidrodesintegración se fundamentan en ella [6,18]. Sin embargo, es claro que los procesos de hidrotratamiento son acompañados por procesos de hidrodesintegración y viceversa [18].

Como en el caso de las tecnologías de rechazo de carbono, existen varias tecnologías de hidroprocesamiento diseñadas para cortes pesados y residuos de destilación que se han adaptado al procesamiento de crudos pesados, extrapesados y bitúmenes. Entre estas, las tecnologías de lecho móvil han tenido mayor éxito que las de lecho fijo pues las últimas se utilizan típicamente para el hidrotratamiento de destilados intermedios o alimentaciones cuya gravedad API es alta, mientras que las primeras se recomiendan para alimentaciones pesadas

y significativamente más complejas [19]. Las tecnologías de lecho móvil y especialmente las de lecho ebulente, ofrecen gran versatilidad en su aplicabilidad a alimentaciones con un amplio intervalo de contaminantes (S, N, Ni, V, etc.) y alta concentración de asfaltenos reduciendo los problemas de caída de presión, obstrucción de poros, desactivación del catalizador y paro de las unidades de hidroprocesamiento, típicos de los lechos fijos [19-21]. En la Tabla 2.2 se pueden apreciar las características de cuatro tecnologías importantes a escala comercial utilizadas para hidroprocesar residuos de destilación, petróleo pesado, extra pesado y bitúmenes. A continuación se describen y explican brevemente los procesos en la Tabla 2.2. Posteriormente se expondrá en detalle las características de los sistemas de lechos dispersos y los resultados de investigaciones sobresalientes en esta área.

Tabla 2.2. Condiciones de operación H-Oil. Datos tomados de [13,18,21,22].

	H-Oil	LC-Fining	SRC Uniflex™/CANMET	EST-ENI
Alimentación	RA,RV, Asfalto- bitumen	Residuos extra pesados, asfalto, bitumen	RA,RV, petróleo pesado y bitumen	Residuos extra pesados, bitumen, asfalto
Tipo de lecho	Ebulente	Ebulente	Disperso	Disperso
Temperatura (°C)	410 – 440	385 – 450	440 – 460	400 – 450
Presión (bar)	150 – 210	168 – 207	100 – 150	150
Velocidad espacial catalítica (h ⁻¹)	0.4 – 1.3	--	0.5 – 2	--
Velocidad de reemplazamiento del catalizador (kg/ton)	0.3 – 2.0	--	20 – 50	~ 0.1
m ³ H ₂ estándar/m ³ aceite	251.13	240.45	--	--
Capacidad de procesamiento diario (bpd)	Hasta 34000	60000	5000	23000
Capacidad de conversión (%)	45 – 90	40 – 97	90	97
HDS	55 – 92	60 – 90	--	> 85
HDM	65 – 90	50 – 98	--	99

Proceso H-Oil

Los reactores H-Oil son un ejemplo exitoso de procesos de lecho ebullente. En la Figura 2.1 se presenta el esquema de un reactor de este tipo. Típicamente se utilizan catalizadores de níquel y molibdeno en partículas extruídas de 0.8 mm que son alimentadas por la parte superior del reactor. El catalizador se mantiene fluidizado por el empuje de la mezcla de alimentación y recirculado que fluye hacia arriba desde una cámara de mezclado. La altura del lecho catalítico ebullente se expande y mantiene a un nivel 35% por encima del nivel fijo y es controlada mediante la rapidez del flujo recirculado, que a su vez se controla por la velocidad de la bomba de recirculación. La característica más importante de estos procesos es su capacidad para retirar y agregar catalizador periódica o continuamente sin necesidad de interrumpir operaciones [18,23].

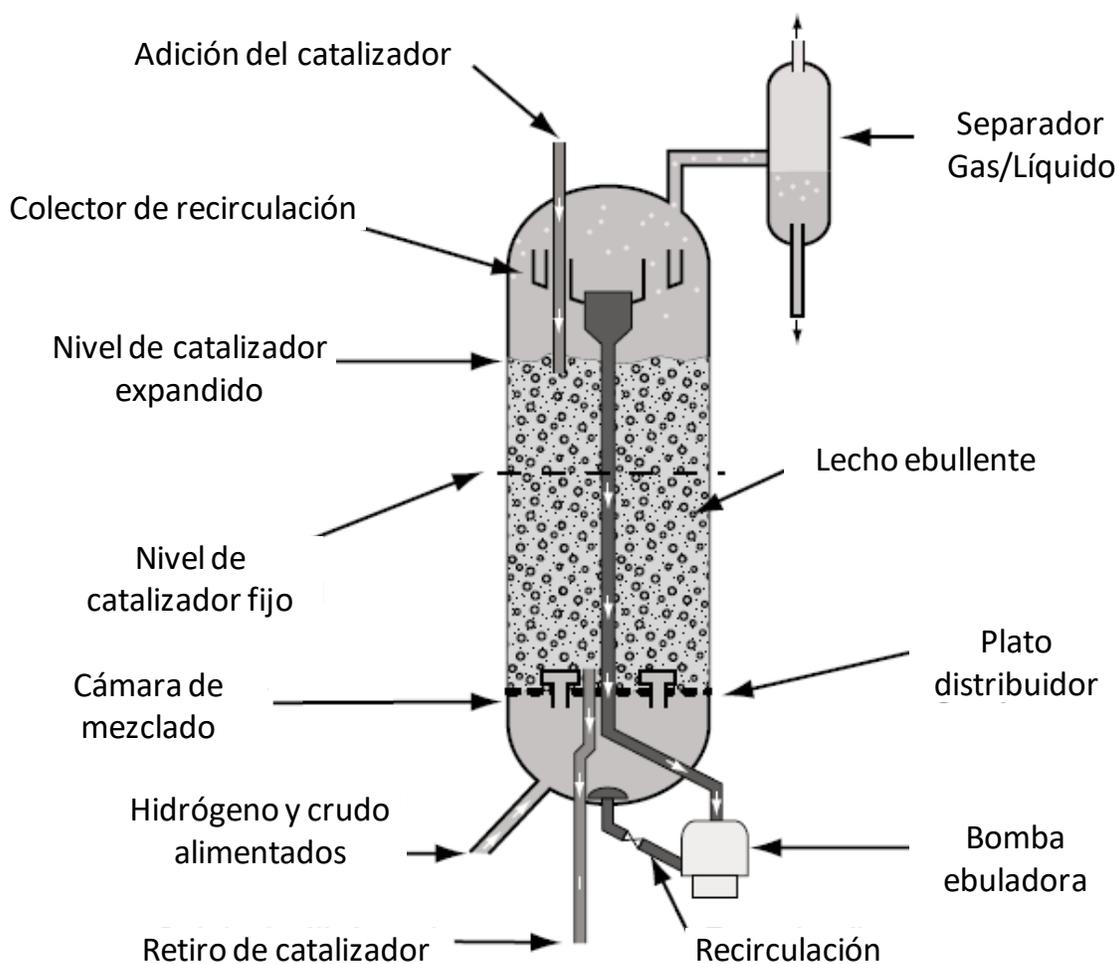


Figura 2.1. Esquema de un reactor H-Oil. Tomado de [23,24].

Por su relativa adaptabilidad para diferentes tipos de carga y requerimientos de producto es uno de los procesos para tratamiento de residuos y crudos pesados más comercializado en el mundo. Puede ofrecer hasta cerca del 90 % de conversión, sin embargo, tan sólo su operación a nivel moderado implica una rapidez de desactivación significativa del catalizador por los contaminantes inherentes de las cargas pesadas. Se ha reportado la ausencia de problemas de formación de depósitos operando por debajo de 60 % de conversión de residuo y la aparición e intensificación de este tipo de problemas al operar a mayores conversiones. Más aún, operando a temperatura cercana a 440 °C, se ha demostrado la naturaleza más aromática de los depósitos en comparación con la alimentación, lo que se ha interpretado como un indicador de la presencia de reacciones de deshidrogenación [6].

LC-Fining

El proceso LC-Fining se deriva del proceso H-Oil, por lo que el diseño del reactor y sus condiciones de operación son muy parecidas, como se puede apreciar en la Tabla 2.2. El reactor utiliza un catalizador de cobalto y molibdeno en partículas extruidas de 0.8 mm [21]. Su operación es flexible y se puede mantener en modalidad de alta o baja conversión para HDS e hidrodeseintegración, pero el nivel de HDN es siempre mucho menor [18]. Regularmente se utilizan tres reactores en serie, el primero para HDM mientras que el segundo y el tercero sirven como unidades de HDS y/o hidrodeseintegración. Igualmente se pueden utilizar en combinación con otro reactor de lecho fijo, empleando el reactor de lecho ebullente como unidad de HDM para proteger al reactor de lecho fijo, por lo que se le conoce como reactor guardián [20]. El residuo no convertido se alimenta a una unidad de coquización retardada.

2.3. Sistemas de Lecho Disperso.

Antes de exponer las características de los procesos restantes en la Tabla 2.2, se deben conocer algunos aspectos importantes que permitirán una mejor comprensión de la operación de los reactores de lecho disperso y su aplicación a la mejora de alimentaciones pesadas. En esta sección se exponen las generalidades de los lechos dispersos, las características de los procesos más exitosos y los avances de las investigaciones en este campo.

El primer proceso de lecho disperso se desarrolló en Alemania en 1929 para producción de combustibles líquidos a partir de la hidrogenación de carbón en presencia de un catalizador de sulfuro de hierro para inhibir la formación de coque. A partir de entonces se han desarrollado variantes alrededor del mundo que han operado a nivel de demostración o a escala semicomercial debido a los costos de operación pero sobre todo a la dificultad de la recuperación de los catalizadores que terminan atrapados dentro del producto sólido. La producción de sólidos es típicamente mayor al 3 % peso, llegando a ser del 10 % peso y depende de la concentración de asfaltenos en la alimentación [13,18,21].

Los catalizadores empleados suelen ser sulfuros de metales de transición soportados o no. Sin embargo, existen reportes que indican que la hidrodesintegración se facilita cuando el catalizador es no soportado [25,26]. Los catalizadores a base de hierro fueron muy populares durante mucho tiempo por disponibilidad y bajo costo, sin embargo, su utilización implicaba grandes presiones de operación y el manejo de grandes volúmenes de catalizador para compensar la baja actividad catalítica de los sulfuros de hierro. Por lo anterior, los catalizadores a base de hierro han sido desplazados por catalizadores a base de molibdeno, níquel y, en general, metales del grupo VIII B. Los cuales, son introducidos como polvos finamente divididos o como precursores catalíticos activados in situ [21,24,27-32]. Los polvos finamente divididos comúnmente se agregan en grandes cantidades (0.1-5 %peso) para compensar la parte de catalizador inaccesible en el volumen de la partícula sólida.

La modalidad de precursores activados in situ puede utilizar compuestos del metal catalítico solubles en agua (hidrosolubles) o en aceite (liposolubles). En ambos casos, se obtienen disoluciones de los precursores con el fin mezclarlas con la alimentación para lograr una alta dispersión de la fase activa, esto posibilita la reducción de la cantidad de catalizador necesario en el proceso [24,34].

Cuando se utilizan precursores hidrosolubles se requieren etapas de emulsificación de la solución precursora con parte de la alimentación o con alguna corriente de naturaleza oleica que posibilita una dispersión efectiva al momento del mezclado con la alimentación a hidrodesintegrar [28]. En el caso de los precursores liposolubles se suelen utilizar compuestos organometálicos como naftenato de molibdeno o 2-etil-hexanoato de molibdeno que conducen a buenos resultados (conversión de residuo \approx 90 %peso) con apenas unas partes

por millón de catalizador (menos de 100 ppm peso) [27,29]. A pesar de las ventajas de los precursores liposolubles, su costo constituye una restricción importante para su aplicación por lo que se continúan investigando alternativas menos costosas capaces de dar resultados similares.

La familia de catalizadores NEBULA constituye un ejemplo exitoso de catalizadores no soportados a base de Mo con gran potencial para su aplicación en la mejora de cargas pesadas. Sin embargo, hasta este momento su aplicación se ha restringido a procesos de HDS, HDN y HDA (saturación de aromáticos) en gasóleo de vacío (GOV) y, regularmente, cortes más ligeros. La formulación exacta de estos catalizadores es públicamente desconocida y constituye un secreto industrial celosamente guardado por Albemarle, que es la compañía que lo fabrica y comercializa actualmente [32,33].

Con la primera crisis petrolera en la década de 1970 renació el interés en los reactores de lecho disperso y varias compañías comenzaron a invertir en el desarrollo de procesos involucrando este tipo de reactores dando lugar a varios procesos a escala piloto entre los que se encuentran el Veba Combi Cracker de manufactura alemana y hoy propiedad de BP [34], el proceso PDVSA HDH-Plus de manufactura venezolana en colaboración con el Instituto Francés del Petróleo y los dos procesos exitosos SRC Uniflex™ y EST que aparecen en la Tabla 2.2 y a continuación se describen de manera breve.

SRC Uniflex™ (CANMET)

El proceso SRC Uniflex™ (antes CANMET), de manufactura canadiense, constituye un caso de referencia en tecnologías basadas en reactores de lecho disperso. Utiliza un catalizador de Fe depositado en partículas de carbón en combinación con algunas decenas de ppm Mo introducido en forma de naftenato (originalmente se utilizaba $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como aditivo supresor de coque sin Mo) [13]. Este proceso es capaz de convertir hasta poco más del 90 % peso de la alimentación. En 1986 se arrancó en Montreal una unidad para demostración con capacidad de 5000 bbl/d que operó durante 15 años, del trabajo conjunto entre NRCan y UOP surgió la versión moderna conocida como SRC Uniflex™, cuyo diagrama simplificado aparece en la Figura 2.2 [13,21,34]. En este proceso la alimentación, el catalizador y una pequeña porción de H_2 son mezclados antes de ser precalentados y alimentados al reactor de

lecho disperso. Otra porción de H₂ se calienta por separado y se burbujea en el reactor de lecho disperso, donde las partículas catalíticas permanecen suspendidas. La corriente de producto abandona al reactor arrastrando catalizador para ser separada en operaciones sucesivas y enviada a otras unidades de terminación de productos [22,34].

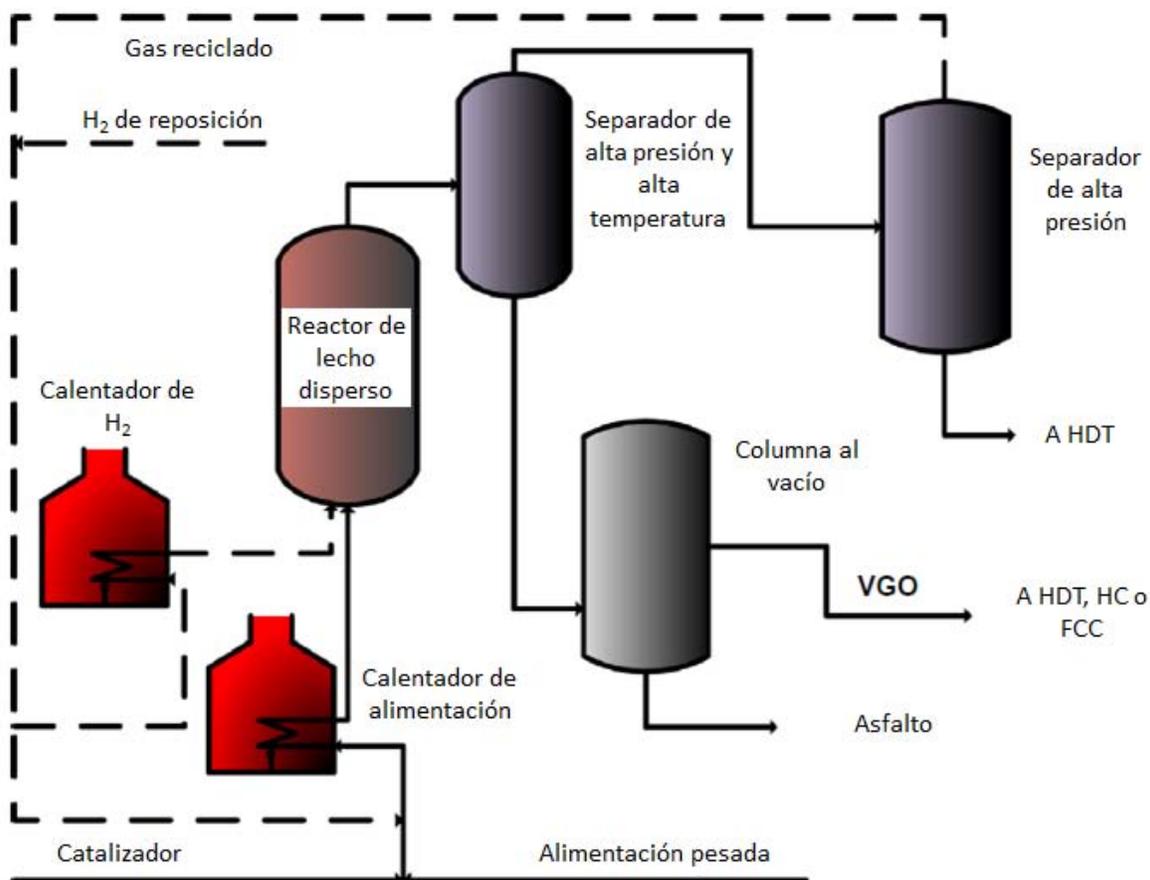


Figura 2.2. Diagrama simplificado del proceso SRC UniflexTM. Tomado de [34].

EST (Eni Slurry Technology)

De acuerdo con Bellussi et al., el proceso EST de manufactura italiana, es el primer caso de tecnología de lecho disperso implementado a nivel de planta industrial. Se trata de un proceso que utiliza un precursor liposoluble de Mo que se transforma en microcristales catalíticos altamente dispersos (prácticamente a nivel de mono capas) con alta actividad hidrogenante

[34]. Un diagrama simplificado del proceso EST se puede ver en la Figura 2.3. La configuración del proceso EST permite la conversión casi completa de la alimentación en fracciones destilables acompañadas por una producción mínima de residuo de vacío y coque. Esto se consigue por la utilización de tres etapas acopladas. La primera etapa consiste en un reactor de lecho disperso cuya salida alimenta a un fraccionador (segunda etapa) donde los productos son separados en fracciones destilables y un residuo que se alimenta a una etapa de desasfaltado a partir de la que se obtiene un aceite desasfaltado y una corriente de asfaltenos (acompañada por catalizador) que es recirculada al reactor de hidroprocesamiento junto con alimentación fresca [5,20,34]. La recirculación a partir de la etapa de desasfaltado es clave para conseguir altos niveles de conversión de las fracciones pesadas al mismo tiempo que se maximiza el aprovechamiento del catalizador [13,34]. Únicamente se purga una cantidad pequeña de la corriente de asfaltenos (cerca del 3 % peso respecto de la alimentación) con la correspondiente pérdida de catalizador para evitar la formación de precursores de coque y sulfuros de Ni y V.

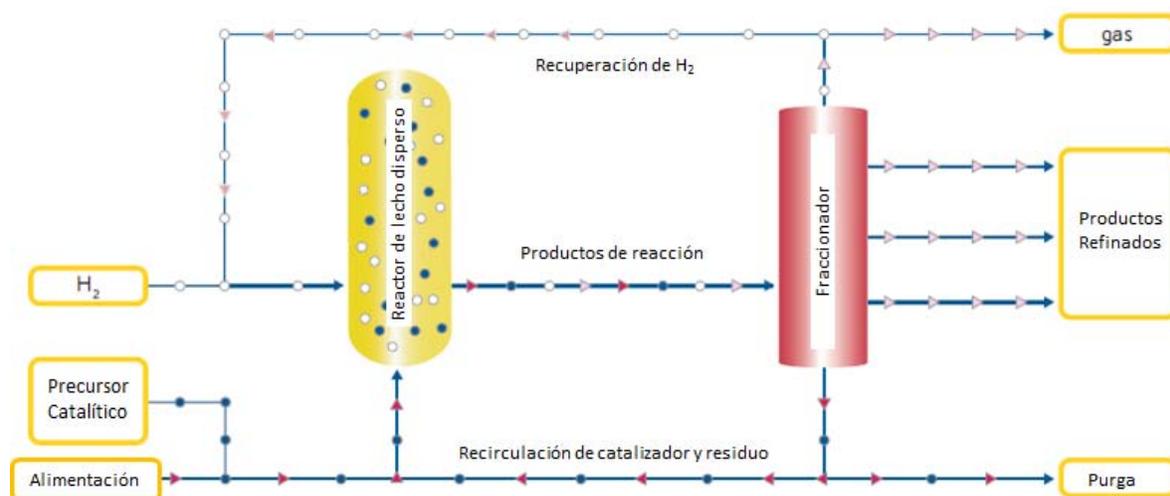


Figura 2.3. Esquema simplificado del proceso EST. Tomado de [34].

La configuración del proceso también permite mantener propiedades del catalizador relativamente constantes aún bajo periodos prolongados de operación de 100 días [35]. Por otra parte, una serie de procesos adicionales permiten la recuperación del Mo, V y Ni que salen con la purga, lo que minimiza las pérdidas de catalizador.

Áreas de Oportunidad en Lechos Dispersos

Como se mencionó previamente, en la actualidad existen varias compañías de talla mundial que han invertido considerablemente en la investigación y desarrollo de tecnologías de lecho disperso de las que pocas han alcanzado la escala semicomercial y sólo el proceso EST ha llegado a la escala industrial [13,15,34]. Lo anterior es comprensible si se considera la variedad de aspectos que intervienen en la transformación de mezclas complejas de hidrocarburos pesados, por medios térmicos y catalíticos. Tan solo desde el punto de vista térmico, de acuerdo con J. Singh et al. [17], el desarrollo de modelos cinéticos de la desintegración térmica ha carecido de la atención apropiada a pesar de su antigüedad e importancia y se requieren más estudios experimentales y teóricos para comprender la química de los procesos de pirólisis y la formación de sedimentos. Esto es importante para la mejora y aprovechamiento máximo del petróleo pesado, pues aún en presencia de hidrógeno y catalizadores, las condiciones de operación determinan efectos térmicos considerables. Si se añaden las variables que introducen los catalizadores y el diseño de procesos, es evidente que el desarrollo de una tecnología exitosa requiere de mucho tiempo de incubación y un conocimiento acumulado resultado de intentos múltiples que las compañías guardan celosamente por constituir parte de su capital.

De manera que, en el caso de que México decida obtener el máximo beneficio a partir de sus reservas de crudos pesados, se necesita comenzar por generar una base de conocimientos experimentales propios y complementarlos con la recopilación de información bibliográfica rutinaria.

Se sabe que los asfaltenos son los principales precursores de coque y que imponen límites trascendentales al rendimiento líquido de los productos de desintegración e hidrodésintegración. Por ello, una tecnología atractiva debe ser capaz de transformar asfaltenos a fracciones líquidas destilables.

Investigaciones como las de Y. Zhao, et al. y C. Zhang et al. [36-38] han mostrado la viabilidad de la transformación catalítica de asfalteno puro a temperaturas superiores a los 420 °C con baja producción de coque. A pesar de ello, es importante conocer la viabilidad de la desintegración del asfalteno en presencia de los demás componentes de las

alimentaciones que típicamente lo contienen dada la complejidad de las interacciones entre los distintos componentes del petróleo durante los procesos de hidrodesintegración.

Varios trabajos han demostrado que los asfaltenos permanecen estabilizados en la matriz del crudo por medio de las resinas y que existe una cantidad mínima de resina para solubilizar una cantidad dada de asfalteno así como una máxima proporción de fracciones ligeras a partir de la que el asfalteno flocula y precipita [39,40]. También se ha visto que las resinas se desintegran más fácilmente que los asfaltenos debido a su naturaleza menos aromática. De manera que durante el hidroprocesamiento debe alcanzarse un equilibrio entre la ruptura de resinas y asfaltenos a fin de transformar tantos componentes pesados como sea posible, lo cual es un verdadero reto y constituye un objetivo en torno al que muchos trabajos se han desarrollado.

Entre las publicaciones en el campo de los lechos dispersos aplicados a cargas pesadas, destacan dos trabajos de N. Panariti et al. [27,41] donde se presenta una investigación extensa sobre mejora catalítica (HDS, HDM, producción de coque, producción de gases, etc.) de residuo de vacío, centrándose en los efectos de diferentes tipos de precursores catalíticos de metales de transición (Fe, Ni, V, Re, Co, Ru y Mo) y las condiciones de operación como temperatura, presión y tiempo de residencia. Como producto de estos trabajos, Panariti concluyó que los catalizadores a base de Mo presentan el mejor desempeño, en especial cuando se introducen en forma de naftenatos y que existe un límite de concentración de catalizador a partir del que la adición de más catalizador induce la formación de coque. Asimismo, concluyó que la presión de hidrógeno tiene efectos importantes sólo a altas temperaturas de operación (a partir de 440 °C) y que el catalizador de hidrogenación puede controlar la evolución de la formación de los radicales libres, típicos de las reacciones de desintegración térmica, mediante la inhibición del mecanismo β y las reacciones de condensación. Cabe destacar que, pese a la exhaustividad de los trabajos de Panariti, no se siguió la distribución de los cortes destilables en todos los casos y cuando se hizo, los valores de coque y producción de gases (productos típicos de la desintegración del asfalteno) evidenciaron un carácter predominantemente térmico de un proceso que, en principio, era catalítico dado que la menor temperatura utilizada en estas investigaciones fue de 400 °C.

Algunos trabajos han utilizado lechos dispersos con catalizadores soportados del tipo Co-Mo-Ni, centrándose en complementar su actividad hidrogenante con funciones ácidas que promueven el rompimiento catalítico [42,43]. Uno de los problemas que este tipo de sistemas aún tiene que solucionar, es el límite que impone la estructura porosa del soporte, sobre todo para sustratos de gran tamaño molecular con alta propensión a la formación de depósitos de carbono. Otro problema es la rápida desestabilización de la alimentación debido a la acción de la función ácida sobre las cadenas laterales del asfalteno. Adicionalmente, existe una preocupación creciente en torno a la demostrada carcinogenicidad del Ni y Co que, particularmente en la unión europea, ha desembocado en la formulación de leyes restrictivas para su utilización como catalizador y en fuertes recomendaciones a la industria refinera para la búsqueda de materiales sustitutos de Ni y Co [44].

Por otra parte, la frecuente falta de consenso en la determinación computarizada de las rutas cinéticas de la hidrodeseintegración de las alimentaciones pesadas refleja que aún quedan vacíos por llenar en cuanto a la disponibilidad de datos experimentales confiables y accesibles que permitan detectar las relaciones entre los diversos cortes del crudo con fines predictivos y de diseño [16,45-47].

Referencias C2

1. T. Garrett, A. Rattanakambay, N. Robbins, M. Wunder, T. Yeung, The challenges of crude blending. *Petroleum Technology Quarterly*, Q1 (2016) 45-50.
2. A. Shackelford, Maximising profitability with FCC feeds from opportunity crudes. *Processing Shale Feedstocks* (2015) 25-29.
3. T. Garrett, P. Christensen, W. Vukovich, T. Yeung, The challenges of crude blending. Part 2. *Petroleum Technology Quarterly*, Q2 (2016) 33-41.
4. J. H. Gary, G. E. Handwerk, M. J. Kaiser. *Petroleum Refining Technology and Economics*, 5th ed. CRC Press 2007.
5. Surinder Parkash, *Refining Processes Handbook*, Elsevier, GPP 2003.
6. C.S.Hsu, P.R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing*, Volume 2. Springer Science+Business Media, Inc. 2006.
7. Raseev S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York, 680 Basel: Marcel Dekker, Inc.; 2003.
8. J. G. Speight, *Handbook of Petroleum Product Analysis*. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons, Inc. 2002.
9. Y. K. Kuchhal, T. S. R. Prasada Rao, *Processing Aspects of Jodhpur Heavy Crude Oil in India*. 7th UNITAR Conference Crude and Tar Sands, 1998.085.
10. A. Hart, G. Leeke, M. Greaves, J. Wood, Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation. *Fuel* 119 (2014) 226–235.
11. C. Haldar, T. Taraphdar, Low cost revamp to process heavy sour crudes. *Petroleum Technology Quarterly*, Revamps (2015) 27-37.
12. L. Liu, S. Wang, M. R. Gray, W. C. McCaffrey, *Thermal Processing of Heavy Petroleum Fractions: Coking* 7th UNITAR Conference Crude and Tar Sands, 1998.090.
13. A. Delbianco, R. Montanari, *Emerging technologies for the conversion of residues*. Encyclopaedia of Hydrocarbons. Istituto Della Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani, 2007.
14. Vasily Simanzhenkov Raphael Idem. *Crude Oil Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. 2003.
15. E. Furimsky, Lowered Emissions Schemes for Upgrading Ultra Heavy Petroleum Feeds. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2752–2769.
16. J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D. Tandon, Y. Ram, M.M. Kumar, *Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 8960–8988.
17. J. Singh, S. Kumar, M.O. Garg. Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: A critique. *Fuel Processing Technology* 94 (2012) 131–144.
18. M.S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz, A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 86 (2007) 1216–1231.
19. C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo, J. Ancheyta, On the Use of Acid-Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Petroleum. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7448-7466.
20. E. Furimsky, Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General* 171 (1998) 177-206.
21. Y. Liu, L. Gao, L. Wen, B. Zong. Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies. *Recent Pat. Chem. Eng.* 2 (2009) 22-36.

22. T.F. Yen, G.V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts*. Vol. 2, 1st ed. Elsevier, 2000.
23. S. Kressmann, C. Boyer, J.J. Colyar, J.M. Schweitzer, J.C. Viguié, Improvements of Ebullated-Bed Technology for Upgrading Heavy Oils. *Oil & Gas Science and Technology*, 55 (2000) 397-406.
24. S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que, A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology. *Energy & Fuels*, 21-6 (2007) 3057-3062.
25. J. G. Gatsis, W.K.T. Gleim, Multiple-Stage Slurry Processing for Black Oil Conversion. US Patent US3622495, 1971.
26. F. Stolfa, L.O. Stine, Slurry Processing for Black Oil Conversion. US Patent US3622498, 1971.
27. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Appl Catal A: Gen.* 204 (2000) 203–13.
28. L. Yuansheng, W. Jun, W. Xianti, J. Li, Z. Zhongqing, H. Chongre. FRIPP Residuum Slurry Hydroconversion Process. In: 7th UNITAR conference crude and tar sands; 1998.079.
29. R.K. Lott, T. Cyr, R.T. Bailey. (HC)₃ Process — A Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oils. In: 7th UNITAR conference crude and tar sands; 1998.076.
30. G. Alonso, M.H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R.R. Chianelli. Synthesis of tetraalkylammonium thiometalate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl Catal A: Gen.* 263 (2004) 109–17.
31. S.W. Weller. Catalysis and catalyst dispersion in coal liquefaction. *Energy Fuels*. 8 (1994) 415–20.
32. F.L. Plantenga, R. Cerfontain, S. Eijsbouts, F. van Houtert, G.H. Anderson, S. Miseo, S. Soled, K. Riley, K. Fujita, Y. Inoue. 89 “Nebula”: A hydroprocessing catalyst with breakthrough activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 145 (2003) 407–410.
33. S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita. Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 58–66.
34. G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti, P. Pollesel, Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis* 308 (2013) 189–200.
35. G. Bellussi, G. Rispoli, D. Molinari, A. Landoni, P. Pollesel, N. Panariti, R. Millini, E. Montanari, The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates. *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 176-182.
36. Y. Zhao, F. Wei, S. Zhang, Y. Yu. Kinetics and selectivity of asphaltene hydrocracking. *Fuel* 90 (2011) 1900–1906.
37. Y. Zhao, M.R. Gray, K.H. Chung. Molar Kinetics and Selectivity in Cracking of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuels* 15 (2001) 751-755.
38. C.Zhang, C.W. Lee, R.A. Keogh, B. Demirel, B.H. Davis. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel* 80 (2001) 1131-1146.
39. J.G. Speight. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *J. Petrol. Sci. Eng.* 22 (1999) 3–15.
40. S.I. Andersen, J.G. Speight, Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. *J. Petrol. Sci. Eng.* 22 (1999) 53–66.

41. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna, P. Carniti. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 2. Effect of operating conditions. *Appl Catal A: General* 204 (2000) 215–222.
42. G. Magendie, B. Guichard, A. Chaumonnot, A.A Quoineaud, C. Legens, D. Espinat. Toward a better understanding of residue hydroconversion catalysts using NiMo catalysts supported over silica grafted Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*. 468 (2013) 216–229.
43. A. García-Vila, R. Cuevas-García, J. Ramírez, I. Puente-Lee. Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalysts for Maya crude improvement. *Catalysis Today* 220 – 222 (2014) 310– 317.
44. S. Eijsbouts, G.H. Anderson, J.A. Bergwerff, S. Jacobi. Economic and technical impacts of replacing Co and Ni promotion in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General* 458 (2013) 169– 182.
45. J. Singh, M.M. Kumar, A.K. Saxena, S. Kumar. Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 239–248.
46. S. Sánchez, J. Ancheyta. Effect of Pressure on the Kinetics of Moderate Hydrocracking of Maya Crude Oil. *Energy & Fuels* 21 (2007) 653-661.
47. S.M. Yui, E.C. Sanford. Mild Hydrocracking of Bitumen-Derived Coker and Hydrocracker Heavy Gas Oils: Kinetics, Product Yields, and Product Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1278-1284.

3) Capítulo 3. Reacciones en los procesos de desintegración térmica y catalítica.

Las reacciones químicas involucradas con la transformación del petróleo crudo pesado para la mejora de sus propiedades de fluidez e incremento de sus fracciones comerciales, obedecen a una amplia variedad y suelen presentarse simultáneamente y en esquemas de reacciones paralelas y sucesivas, sin embargo, pueden ser clasificadas en dos grandes grupos. El primero es un amplio grupo de reacciones inducidas térmicamente conocidas como reacciones térmicas, mientras que el segundo grupo de reacciones es inducida por agentes catalíticos y se conoce como el grupo de reacciones catalíticas. Ambos grupos de reacciones son fundamentales no solo para el procesamiento de cargas pesadas sino para la industria refinera en general. La destilación atmosférica, por ejemplo, suele restringirse a temperaturas no mayores a 380 °C para evitar la desintegración térmica significativa de los hidrocarburos [1]. A continuación se exponen los aspectos más importantes sobre ambos grupos de reacciones.

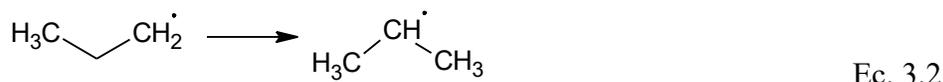
3.1 Desintegración térmica

En la desintegración térmica no catalítica del petróleo, se ha visto que predominan mecanismos de radicales libres con dos tipos básicos de reacciones a partir de parafinas que son de especial importancia: reacciones de ruptura homolítica del enlace C–C y reacciones de ruptura homolítica del enlace C–H (deshidrogenación) [2,3], ver Ec. 3.1. En ambos casos, la energía necesaria para activar la reacción disminuye al incrementar la longitud de la cadena carbonada, no obstante se asume que la ruptura C–C constituye el paso inicial de las diversas reacciones posibles, dado que se ha determinado su prevalencia sobre la ruptura C–H [2]. Se descarta el mecanismo por ruptura heterolítica y formación de iones carbenio dado que la energía de ionización del carbono es 1086 kJ/mol y resulta mucho mayor en comparación con la energía de la ruptura homolítica en H-H (435 kJ/mol) o en C-C (360 kJ/mol para CH₃-CH₃ y 335 kJ/mol para C₂H₅-C₂H₅) [2]. Adicionalmente, se sabe que la energía de disociación homolítica del enlace C–C disminuye de los extremos hacia la parte media de la cadena, por lo que se espera que las parafinas sufran la ruptura homolítica inicial en la cercanía de la parte media dando origen a dos radicales libres de aproximadamente el mismo tamaño. En acuerdo con esto último, la energía de disociación de enlaces C–C disminuye progresivamente en carbonos terciarios y cuaternarios por lo que son preferentemente disociados.

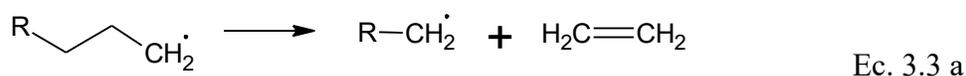


Una vez formados los radicales libres, otras reacciones químicas proceden, estas se pueden agrupar en tres tipos [2]:

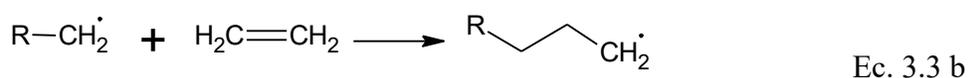
Isomerización



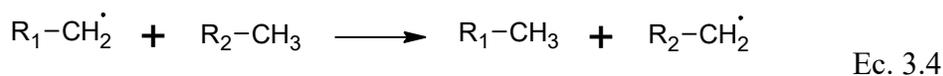
Descomposición



Adición a un doble enlace



Sustitución



Se sabe que las reacciones de isomerización (Ec. 3.2) son relativamente importantes para radicales con longitudes mayores a seis carbonos [2].

Las reacciones de descomposición (Ec. 3.3a) son endotérmicas, por lo que se presentan a altas temperaturas, mientras que las reacciones de adición (Ec. 3.3b) son exotérmicas y son características de procesos de polimerización a temperatura baja. Sin embargo este último grupo de reacciones son más probables conforme aumenta la concentración de olefinas en el sistema de reacción.

Las reacciones de sustitución (Ec. 3.4) adquieren mayor importancia conforme el agente de sustitución es más móvil y menos efectos estéricos sufre, por lo que los radicales de cadena corta son los agentes de sustitución más efectivos y constituyen agentes importantes para la propagación de radicales libres.

Las reacciones de descomposición (Ec. 3.3a) son las más importantes de los cuatro tipos de reacciones previas. Esto se debe a que constituyen un mecanismo preferente mediante el que las moléculas grandes se desintegran por eliminación sucesiva de moléculas cortas. Dicha eliminación se da, especialmente, por el rompimiento del enlace C–C en la posición β respecto del carbono con el electrón no enlazado como consecuencia de que el exceso de energía localizado en este último se distribuye en sus enlaces periféricos fortaleciendo y polarizando el enlace con el carbono en posición α , con el debilitamiento subsecuente del enlace con el carbono en posición β . Por esta razón, se da el nombre de mecanismo de rompimiento β a la serie de pasos descritos anteriormente, mismos que se pueden apreciar en la Figura 3.1.

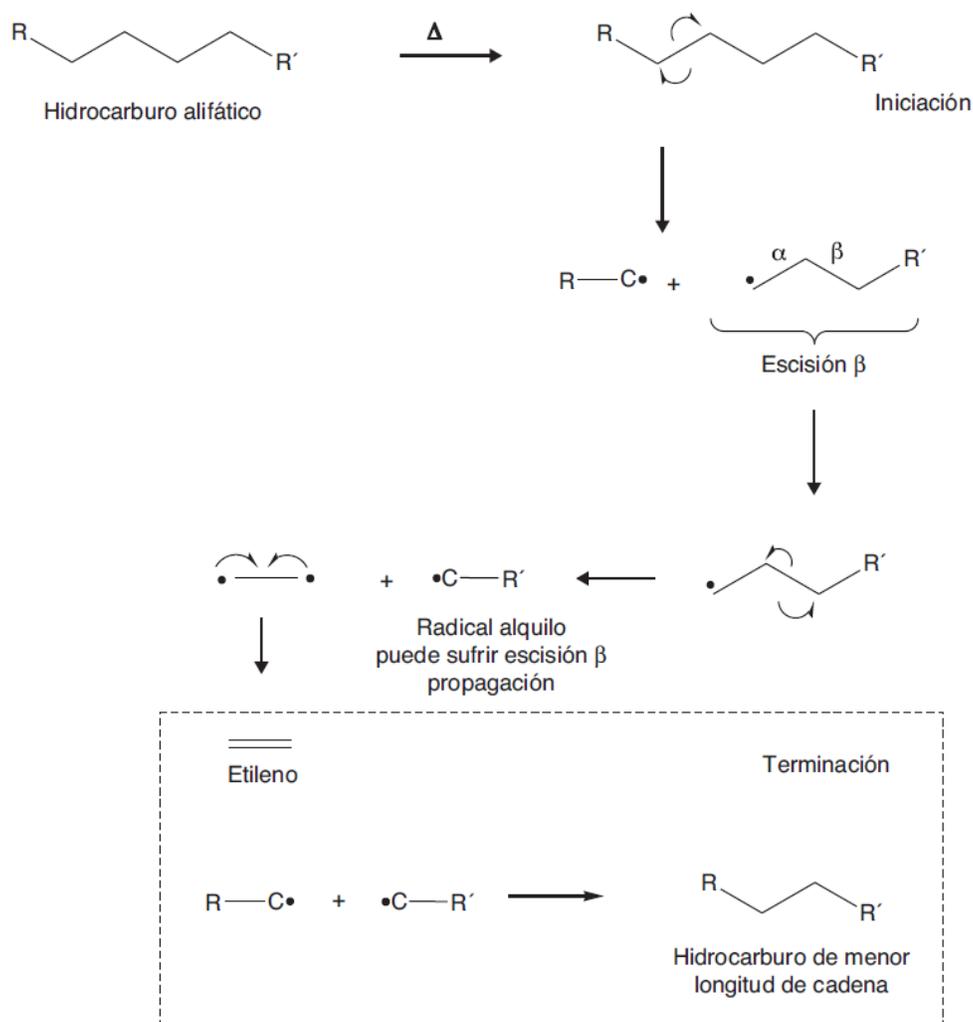
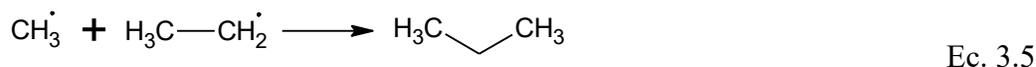


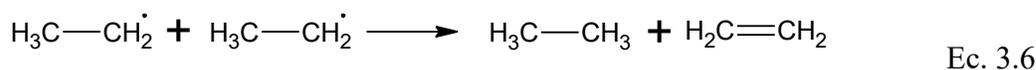
Figura 3.1. Mecanismo de rompimiento beta (β). Tomado de [4].

La desaparición de los radicales libres supone la interrupción de la cadena de reacciones de desintegración. Esto puede suceder principalmente por dos mecanismos:

Recombinación o condensación entre radicales libres. Es la reacción inversa a las reacciones que originan los radicales libres y se puede ejemplificar mediante la reacción en la Ec. 3.5.



Desproporción. Implica la interacción entre dos radicales libres que resulta en dos productos, una parafina y una olefina y se puede ejemplificar mediante la Ec. 3.6.



La contribución de las reacciones de recombinación suele ser más significativa que las reacciones de desproporción para finalizar los procesos de desintegración térmica.

Por otra parte, se ha documentado una menor energía de disociación en hidrocarburos lineales que incluyen azufre en su estructura, en el enlace C-S, en el siguiente orden mercaptanos > sulfuros. Esta tendencia es aún más evidente cuando la cadena lineal es un radical unido a uno o más aromáticos. Por esta razón se espera que este tipo de compuestos sean los primeros en originar radicales libres, teniendo como productos mercaptanos y ácido sulfhídrico.

En el caso de radicales alquilo unidos a sistemas aromáticos (como las resinas y los asfaltenos), el mecanismo β cobra mayor relevancia pero no se propaga a los anillos aromáticos sino que se ralentiza en su cercanía. De hecho, en cierto punto, las reacciones de ciclación y aromatización se posibilitan mediante la acción combinada de reacciones de sustitución (Ec. 3.4) y eliminación de hidrógeno. En consecuencia los sistemas aromáticos ramificados pierden estabilidad y tienden a flocular sedimentando y formando coque.

Naturalmente, el equilibrio entre los grupos de reacciones mencionados depende de la temperatura y varios trabajos reportan que puede ser controlado por la adición de catalizadores de hidrogenación [2,5-7].

3.2 Desintegración catalítica.

Los procesos de desintegración catalítica inicialmente utilizaban arcillas amorfas con baja área superficial que eran poco estables a temperatura elevada y requerían importantes corrientes de recirculación para poder alcanzar las conversiones deseadas. Las arcillas fueron desplazadas progresivamente por combinaciones de alúmina/sílica con alta área superficial y en 1965 aparecieron los primeros procesos basados en zeolitas. En la actualidad los catalizadores de desintegración consisten en zeolitas modificadas con alguna variación en su proporción de alúmina/sílica y metales alcalinos o alcalinotérreos (Na, K, Ca) dependiendo de los objetivos del proceso [8-11].

A diferencia de los procesos de desintegración térmica, que se llevan a cabo por vía de radicales libres, los procesos de desintegración catalítica se realizan por medio de carbocationes, asociados comúnmente a los sitios Brønsted de los catalizadores, por lo que requieren de catalizadores con funciones ácidas capaces de promover la ruptura no homolítica C-C. La Figura 3.2 presenta dos mecanismos típicos mediante los que se originan y propagan los carbocationes a partir de la interacción de una molécula de hidrocarburo y un sitio Brønsted de la superficie catalítica. Al inicio, Figura 3.2A, un protón superficial es transferido a una parafina produciendo un ión carbonio que se descompone en una parafina más ligera y un carbocatión [12-15]. Este último puede descomponerse, a su vez, en una olefina y un protón, reponiendo la función ácida original, dicha serie de pasos se conoce como mecanismo mono-molecular. Alternativamente, el carbocatión puede interactuar con otra parafina de cadena larga ganando un hidrógeno y dando lugar a una parafina de cadena corta, más un carbocatión de cadena larga que se descompone en una olefina y un nuevo carbocatión que reinicia el ciclo. Esta ruta se conoce como mecanismo bi-molecular, ver Figura 3.2B. Es importante mencionar que a partir de la primera ruptura heterolítica se posibilita una desintegración progresiva por mecanismo β , parecido al caso térmico pero inducido por la propagación del carbocatión [16].

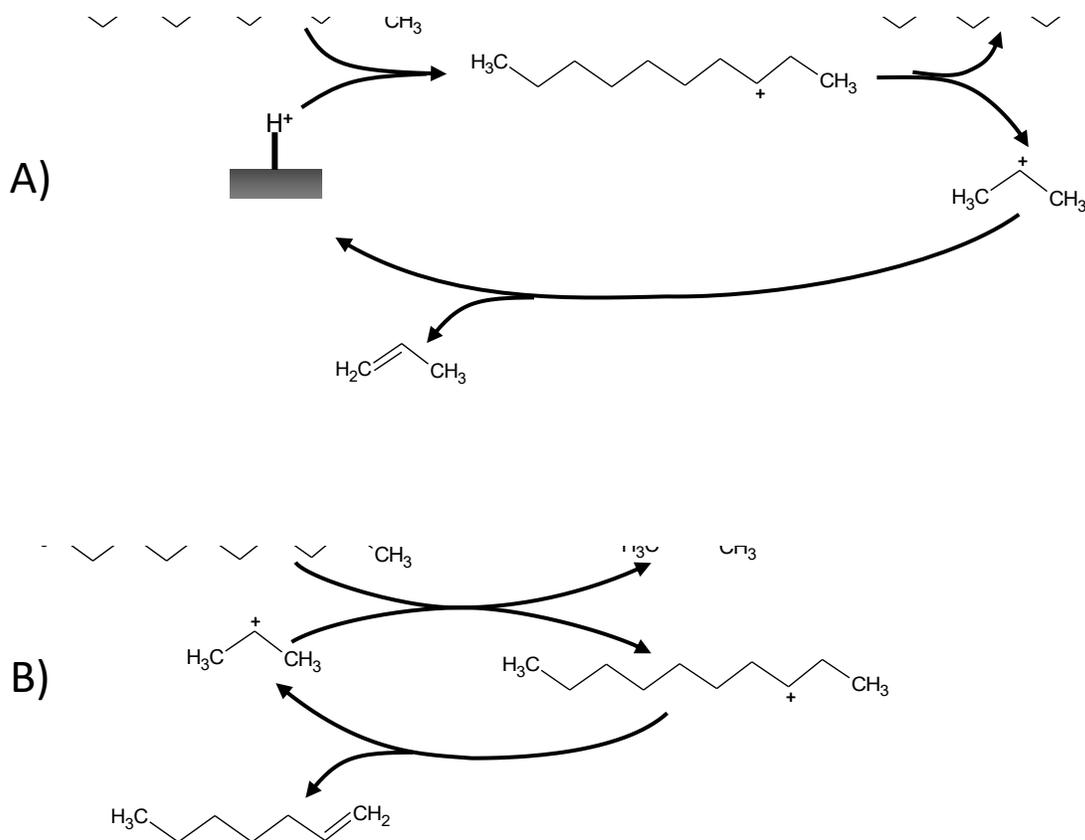


Figura 3.2. Mecanismos de desintegración catalítica de hidrocarburos. (A) Mecanismo monomolecular activado por un sitio Brønsted. (B) Mecanismo bimolecular involucrando un ión carbonio. Basado en [8].

Durante el proceso de desintegración catalítica ocurre una gran variedad de reacciones que acompañan y compiten con los mecanismos descritos en el párrafo anterior. La transferencia del ión hidruro, de una olefina a una parafina carbocatiónica, es una reacción paralela indeseable que conduce a la producción de parafinas e hidrocarburos deficientes de hidrógeno capaces de evolucionar hacia compuestos aromáticos y coque mediante reacciones de deshidrogenación y ciclación. Estas reacciones también son catalizadas por los sitios ácidos al llegar a niveles altos de conversión, por lo que la selectividad del proceso para la producción de olefinas cae al alcanzarse conversiones altas. En la Figura 3.3 se muestran algunos mecanismos de formación de coque, que involucran a varios tipos de moléculas típicas del petróleo crudo y otras producidas durante la hidrodeseintegración catalítica.

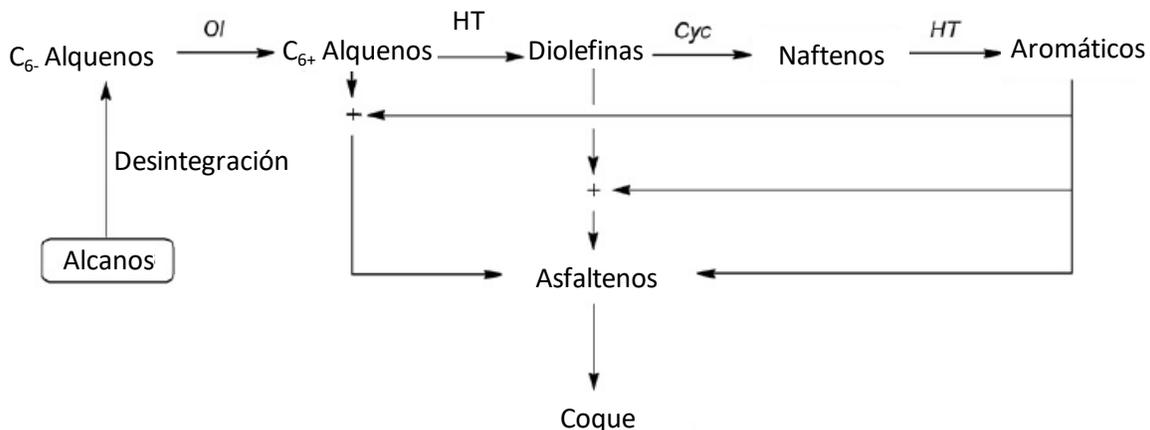


Figura 3.3. Mecanismos de formación de coque para distintos tipos de moléculas. Oligomerización (Ol), Transferencia de hidrógeno (HT) y ciclación (Cyc). Tomado de [17].

El contenido de contaminantes (N, V, Ni, etc.) constituye otro límite importante para los procesos de desintegración catalítica. Se sabe que los metales forman depósitos en la superficie catalítica envenenándola o modificándola importantemente. Pero, particularmente los compuestos nitrogenados se adsorben fuertemente en los sitios Lewis mediante el par electrónico del nitrógeno o mediante el sistema π si el compuesto presenta aromaticidad, obstruyéndolos y reduciendo la efectividad del catalizador en consecuencia [8,9,18,19]. Dicha obstrucción se asocia con la formación de depósitos de carbono, sobre todo cuando la alimentación presenta una concentración importante de asfaltenos dada la presencia de nitrógeno porfirínico en su estructura. De manera similar, los protones de los sitios Brønsted pueden ser capturados por los compuestos nitrogenados dando lugar a especies catiónicas estables que impiden la activación de la ruta de desintegración catalítica.

En virtud de lo anterior, se puede comprender que los procesos de desintegración catalítica (como el FCC) operan con rendimientos menores a 80% y se limitan a alimentaciones con bajo o nulo contenido de asfaltenos, bajas en metales (< 50 ppm) y contenido de nitrógeno moderado (<3000 ppm). De manera que las alimentaciones típicas son gasóleos atmosféricos y de vacío, gasóleos de coquizadora, aceites lubricantes, aceites desasfaltados y mezclas de gasóleos que pueden contener hasta un 20 % de residuos de vacío.

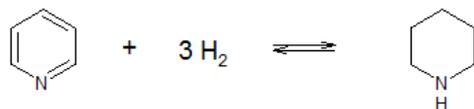
3.3 Hidrogenación catalítica.

La hidrogenación de hidrocarburos involucra una serie de reacciones que permiten la saturación de olefinas y aromáticos y la eliminación de heteroátomos. Subsecuentemente, la hidrogenación es sensible a las estructuras moleculares de los compuestos presentes en los cortes del petróleo procesado [20]. Las reacciones más rápidas son las reacciones de saturación de olefinas y de desulfuración de mercaptanos y sulfuros. Adicionalmente, las reacciones de saturación de olefinas son altamente exotérmicas y las di-olefinas son fácilmente hidrogenadas a olefinas a temperaturas menores a 200 °C [9]. Por el contrario, las reacciones más difíciles son las reacciones de desnitrogenación de aromáticos nitrogenados y de saturación de aromáticos [8,9].

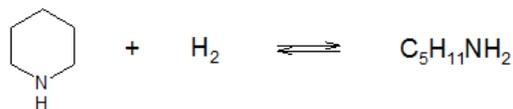
Como se mencionó en el párrafo anterior, existen dos tipos de reacciones que generalmente participan en los procesos de hidrogenación; A) reacciones de hidrogenación, responsables de la saturación de enlaces múltiples, y B) reacciones de hidrogenólisis, responsables de la ruptura de enlaces C–C o C–X (X = heteroátomo). Como ejemplo se presenta el proceso de HDN de la piridina en la Figura 3.4, donde se puede apreciar la saturación del anillo aromático mediante la adición catalítica de hidrógeno (A), una vez saturado el anillo procede la hidrogenación del nitrógeno provocando la apertura del anillo y la formación de una amina (B), una nueva hidrogenación del nitrógeno provoca la salida del nitrógeno en forma de amoniaco y la formación de un alcano (C). Dependiendo del tipo de estructuras, componentes moleculares, condiciones de operación y tipo de catalizadores, cobra mayor importancia la hidrogenación o la hidrogenólisis.

Los mecanismos mediante los que se dan las reacciones catalíticas de hidrogenación han sido ampliamente estudiados y se ha observado que dependen del tipo y morfología de los catalizadores. No se pueden esperar los mismos mecanismos en superficies metálicas que en sulfuros metálicos y mucho menos en catalizadores soportados y/o promovidos [8,9,20-22]. Sin embargo, existen cuatro etapas generales que deben cumplirse, la adsorción del hidrocarburo y del H₂, la activación del hidrógeno como hidrógeno atómico, la transferencia del hidrógeno activado al hidrocarburo y la desorción del hidrocarburo hidrogenado.

(A) Hidrogenación de un aromático



(B) Hidrogenólisis



(C) Desnitrogenación



Figura 3.4. HDN de piridina por adiciones sucesivas de H₂. (A) Saturación del anillo aromático. (B) Apertura del anillo. (C) Eliminación del nitrógeno. Tomado de [8].

Específicamente en MoS₂ se ha reportado que la actividad catalítica se da en los bordes de los cristales y no en los planos que constituyen sus caras, véase la Figura 3.5, donde se pueden apreciar los “bordes de Mo” y “bordes de S” cuyo estudio ha determinado su importancia catalítica. La disociación del H₂ se puede dar sobre los bordes de S, específicamente sobre dímeros de S o sobre vacancias de S, formando grupos SH altamente flexibles capaces de transferir el hidrógeno necesario para la eliminación de heteroátomos. La adición de un promotor como Co induce una mayor cantidad de vacancias de S en los bordes incrementando la importancia del mecanismo correspondiente [21-23]. También se ha reportado que las vacancias juegan un papel importante en la fijación de los intermediarios y para la eliminación final de heteroátomos de las moléculas orgánicas [21]. Adicionalmente, se ha reportado que la saturación de enlaces C-C múltiples se da preferentemente en los bordes de Mo sobre sitios de carácter metálico, conocidos como “sitios brim” capaces de interactuar con los sistemas π de las moléculas aromáticas [21,24].

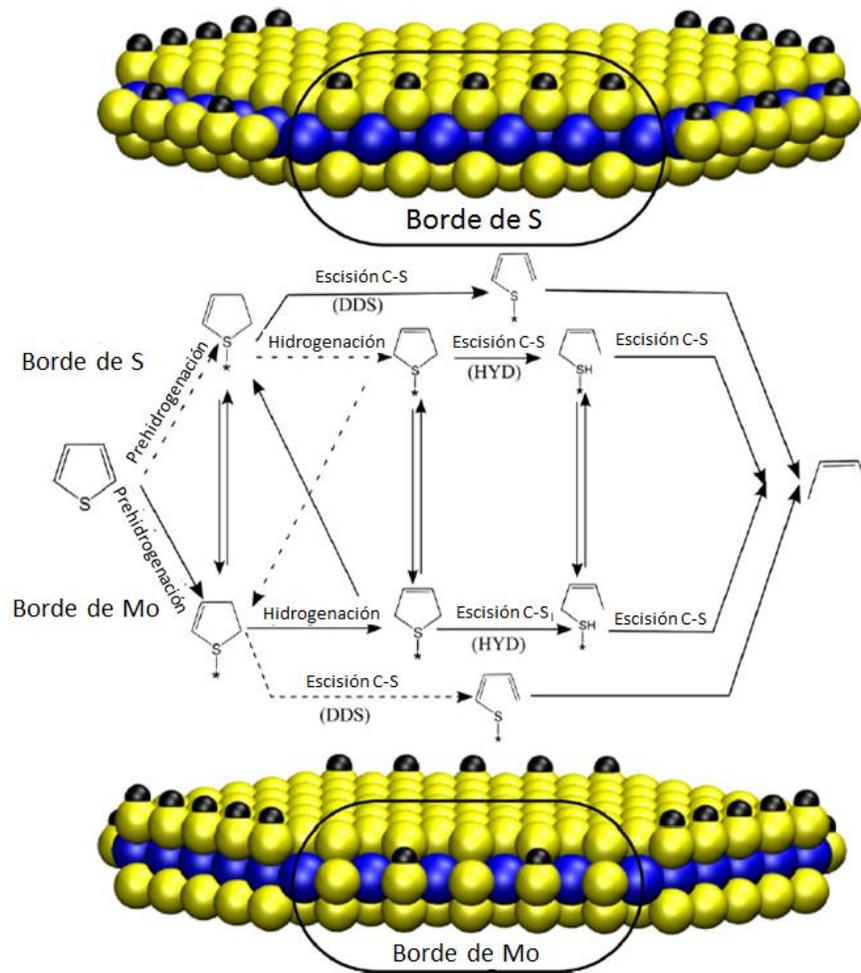


Figura 3.5. Vista esquemática de las estructuras de MoS₂ y las reacciones involucradas en la HDS de tiofeno. La parte superior es una vista lateral de MoS₂ perpendicular al borde ($\bar{1}010$) de azufre, con cobertura de S y H presentes a condiciones de HDS. La sección intermedia es una vista esquemática de las reacciones involucradas en la HDS del tiofeno, incluidas las interacciones posibles entre los bordes de S ($\bar{1}010$) y Mo ($10\bar{1}0$). Las flechas punteadas muestran las reacciones lentas. La parte inferior es una vista lateral de MoS₂ perpendicular al borde ($10\bar{1}0$) de Mo, con cobertura de S y H presentes a condiciones de HDS. Tomado de [21].

Como se mencionó previamente, existe una gran variedad de reacciones y mecanismos que se dan en condiciones reales de hidrogenación y son favorecidos dependiendo de las condiciones de operación y de los catalizadores utilizados. En la desintegración catalítica en presencia de H₂ (hidrodesintegración catalítica) se puede esperar una combinación de los

mecanismos mostrados en este capítulo, con la participación de mecanismos adicionales posibilitados por el tipo de catalizadores utilizados. La introducción de catalizadores con una función de hidrogenación/deshidrogenación y una función ácida para la desintegración catalítica (catalizadores bifuncionales), implica la participación de fenómenos adicionales como la migración del hidrógeno entre dos fases catalíticas sólidas (spillover). En esta tesis no se espera la intervención de dichos mecanismos adicionales, sin embargo se recomienda su revisión en fuentes como las siguientes [23,25].

Referencias C3

1. U. R. Chaudhuri, *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. University of Calcutta Calcutta, India. CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
2. S. Raseev, *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.; 2003.
3. T.F. Yen, G.V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts Vol. 2*. 1st ed. The Netherlands, Elsevier, 2000.
4. J. G. Alvarado, J. G. Delgado, H. R. Medina, Rol de la Química Orgánica en los procesos de conversión de hidrocarburos. *Educación Química*. 26 (2015) 288-298.
5. M.G. Yang, I. Nakamura, K. Fujimoto. Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound. *Catal Today* 43 (1998) 273–80.
6. J. Ancheyta, M.S. Rana, E. Furimsky, Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. *Catalysis Today* 109 (2005) 3–15.
7. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Appl Catal A: Gen.* 204 (2000) 203–13.
8. C.S.Hsu, P.R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1*. Springer Science+Business Media, Inc. 2006.
9. D.S.J. Jones & P.R. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, 2008.
10. S. Narayanan, K. Deshpande, Aniline alkylation over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 1–31.
11. A. Corma, Solid acid catalysts. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2 (1997) 63-75.
12. A. Corma, H. García, Organic reactions catalyzed over solid acids. *Catalysis Today* 38 (1997) 257-308.
13. T. Komatsu, Catalytic Cracking of Paraffins on Zeolite Catalysts for the Production of Light Olefins. In: 20th Annual Saudi-Japan Symposium; Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals. Dhahran, Saudi Arabia - December 2010.
14. S. Kotrel, H. Knözinger and B.C. Gates, Micropor. Mesopor. Mater. 2000, 35-36, 11.
15. T. Teruoki, K. Hiroki, N. Yuta, M. Takao. Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, 16(3): 148-163.
16. C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens, Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 64 (2009) 91-112.
17. H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F.R. Ribeiro, Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 292 (2008) 1–13.
18. E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52 (1999) 381-495.
19. G. Caeiro, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, J.M. Lopes, P. Matias, F.R. Ribeiro, Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil, *Applied Catalysis A: General* 320 (2007) 8–15.
20. M.V. Landau, Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catalysis Today* 36 (1997) 393-429.

21. P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study. *Journal of Catalysis* 248 (2007) 188–203.
22. L.S. Byskov, M. Bollinger, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, Molecular aspects of the H₂ activation on MoS₂ based catalysts: the role of dynamic surface arrangements. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163 (2000) 117–122.
23. O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009.
24. A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68.
25. M. Albert Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer Science+Business Media, Inc. 2005.

4) Capítulo 4. Desarrollo experimental

Este proyecto se dividió en tres etapas con el fin de determinar 1) los efectos puramente térmicos, 2) los efectos de la cantidad de catalizador y 3) la evolución de los tratamientos con el tiempo de operación. La primera y segunda etapas se realizaron a baja presión en atmósfera de H₂ (5.5 MPa) mientras que la tercera etapa se realizó a presión de H₂ moderada (9.7 MPa). Como producto de los experimentos de hidrodesintegración se obtuvieron sólidos precipitados, líquidos y gases. La caracterización de los productos se efectuó de acuerdo con el esquema en la Figura 4.1.

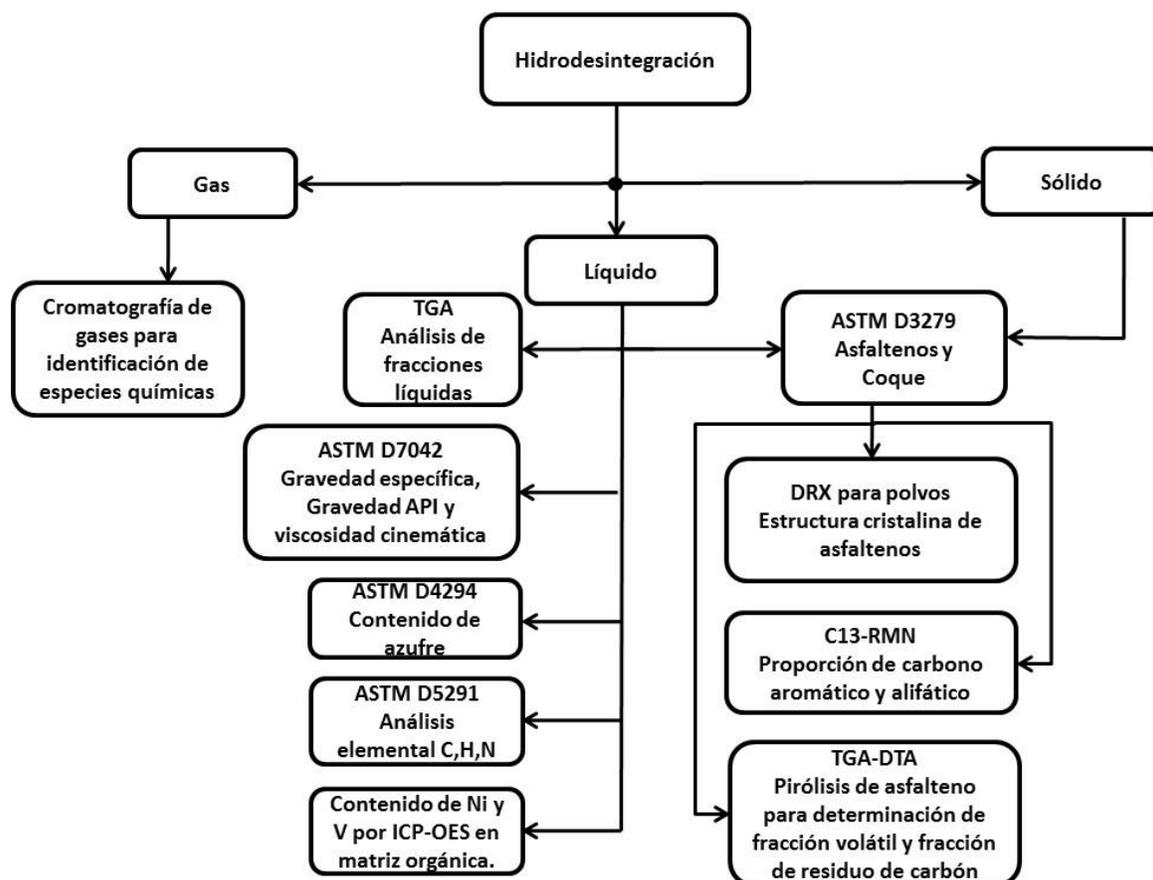


Figura 4.1. Esquema de técnicas de caracterización aplicados a productos de hidroprocesamiento de petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso. Tomado de [1].

Los gases fueron venteados, los líquidos y precipitados fueron separados por decantación, pesados y almacenados para los análisis correspondientes. Debido a que los precipitados separados conservaron una proporción importante de líquidos, la cantidad de precipitado real se determinó por extracción en n-heptano y secado del sólido extraído hasta masa invariable. A continuación se describen las condiciones experimentales y procedimientos de las corridas de hidrodesintegración y de los análisis citados en la Figura 4.1.

4.1 Efecto de la temperatura de operación en la mejora térmica (no catalítica) a presión de 5.5 MPa de H₂

El estudio de los efectos térmicos se realizó a las temperaturas de 350, 380, 390 y 400 °C. Un reactor batch Parr se cargó con 190 mL de petróleo crudo Maya pesado. Para asegurar la ausencia de aire, el reactor se selló y fue sometido a operaciones de presurización ligera con H₂ y purgado por triplicado. Tras la eliminación del aire, el reactor se presurizó con hidrógeno grado cromatográfico hasta la presión deseada (5.5 MPa, en este caso). Para garantizar un suministro constante de hidrógeno y amortiguar las variaciones de presión durante la hidrodesintegración un contenedor de 1 L de hidrógeno con la misma presión se conectó al reactor. El reactor se calentó con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 350 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 1.5 horas por comparabilidad con los sistemas catalíticos (descritos en la sección 4.2). Pasado el tiempo de espera, el reactor se calentó hasta la temperatura de reacción, donde se mantuvo isotérmicamente durante un tiempo fijo de 4 horas para cada corrida en esta etapa. Al finalizar el tiempo de tratamiento, se interrumpió la agitación y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. En la Figura 4.2 se muestra el montaje utilizado en cada corrida experimental.

4.2 Efecto del catalizador en la mejora a presión de 5.5 MPa de H₂

Se utilizó heptamolibdato de amonio (H₂₄Mo₇N₆O₂₄•4H₂O, marca Aldrich, grado reactivo) seco y finamente pulverizado como precursor catalítico calculado para dar 330 o 1000 ppm Mo en peso según fuera el caso. El reactor se cargó de la manera descrita en la sección 4.1, con el paso adicional de la incorporación del precursor catalítico junto con el petróleo crudo Maya pesado. Posteriormente, el reactor se calentó a una velocidad de 5 °C/min hasta 350 °C, temperatura a la que se mantuvo durante 1.5 horas para activación in situ del precursor

catalítico, esto es: la transformación del $H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$ a MoS_2 . Pasado el tiempo de activación el reactor se calentó hasta la temperatura de reacción (390 o 400 °C), donde se mantuvo isotérmicamente durante un tiempo de operación fijado en 4 horas.

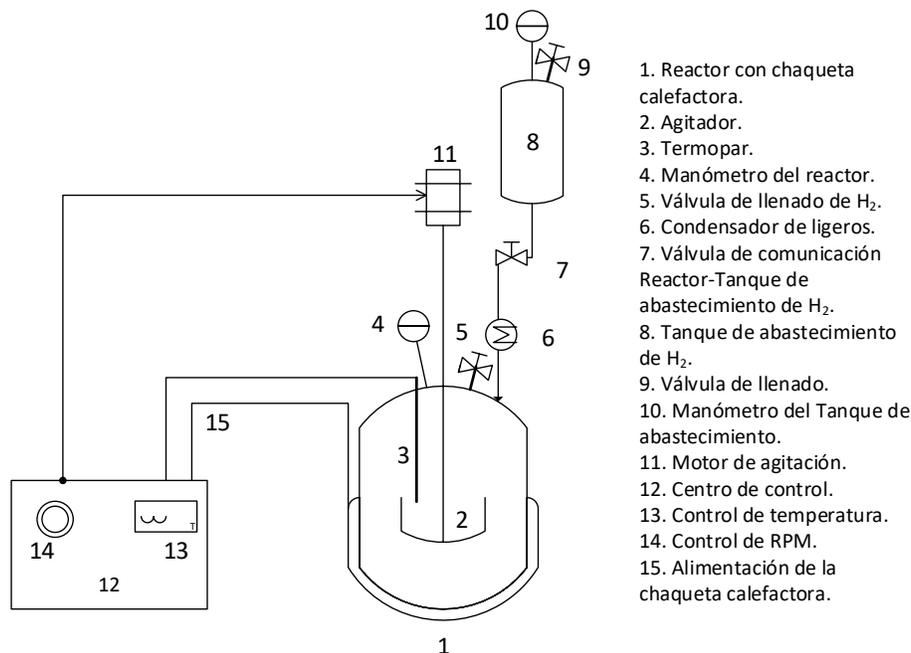


Figura 4.2. Dispositivo de reacción utilizado para la hidrodeseintegración catalítica y no catalítica del petróleo crudo Maya. Tomado de [2].

4.3 Mejora a presión de 9.7 MPa de H_2 y tiempo en el intervalo de 0 a 11 h.

Se siguió la metodología descrita en las secciones 4.1 y 4.2 para la carga del reactor y el desarrollo de la hidrodeseintegración. Las únicas modificaciones consistieron en la presión inicial del sistema (9.7 MPa) y en la variación del tiempo de operación en el intervalo de 0 a 11 horas. El precursor catalítico fue calculado para dar 0, 330 o 1000 ppm Mo en peso según fuera el caso. Esto indica que también se estudió la evolución de la hidrodeseintegración térmica.

La caracterización de productos se realizó de acuerdo con el esquema en la Figura 4.1. En la siguiente sección se explica brevemente cada técnica aplicada.

4.4 Técnicas de análisis

4.4.1 Análisis termo gravimétrico (TGA) para la determinación de las fracciones destilables y del carbón residual en el petróleo crudo Maya pesado y en los productos líquidos.

Las curvas de destilación simulada de los productos líquidos se obtuvieron en un equipo SDT2960 TA-Instruments de análisis simultáneo DSC-TGA. Durante los experimentos se alimentó un flujo de 100 mL/min de N₂, con una velocidad de calentamiento de 4°C/min desde temperatura ambiente hasta 550 °C donde se mantuvo isotérmicamente durante 30 minutos para asegurar la destilación completa de las fracciones volátiles.

Se realizó una curva de calibración con compuestos orgánicos de punto de ebullición conocido (decano, naftaleno, fluoreno, 4,6 DMDBT, carbazol, pireno, 1,3,5 trifenilbenceno, hexatriacontano, n-tetracontano) para corregir el desplazamiento del punto de ebullición, debido a que la evaporación se realizó contra una presión parcial del vapor virtualmente igual a cero por el arrastre del flujo de nitrógeno. En la Figura 4.3 se presenta la recta de regresión cuya ecuación se utilizó para corregir el eje de temperatura en los termogramas de destilación de cada producto líquido. Mediante la ecuación de regresión se puede apreciar que el efecto de arrastre por flujo de nitrógeno equivale a iniciar un experimento de destilación con una temperatura 30 °C superior a la temperatura ambiente, que para las condiciones promedio de la ciudad de México equivale a iniciar alrededor de 55 °C.

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de destilación simulada de algunos de los productos líquidos después de las respectivas correcciones en la escala de temperatura. El intervalo de temperatura llega hasta 538 °C, valor a partir del que se definió el residuo de vacío en el capítulo 1 de esta tesis. A partir de termogramas como estos, se evaluaron las fracciones de gasolina, queroseno/turbosina, etc. De acuerdo con los intervalos definidos en la Tabla A.1 del apéndice A.

El rendimiento líquido, en %peso, se calculó con la Ecuación 4.1

$$\% \text{ RL} = \frac{\text{Masa líquida producida}}{\text{Masa de crudo Maya alimentado}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

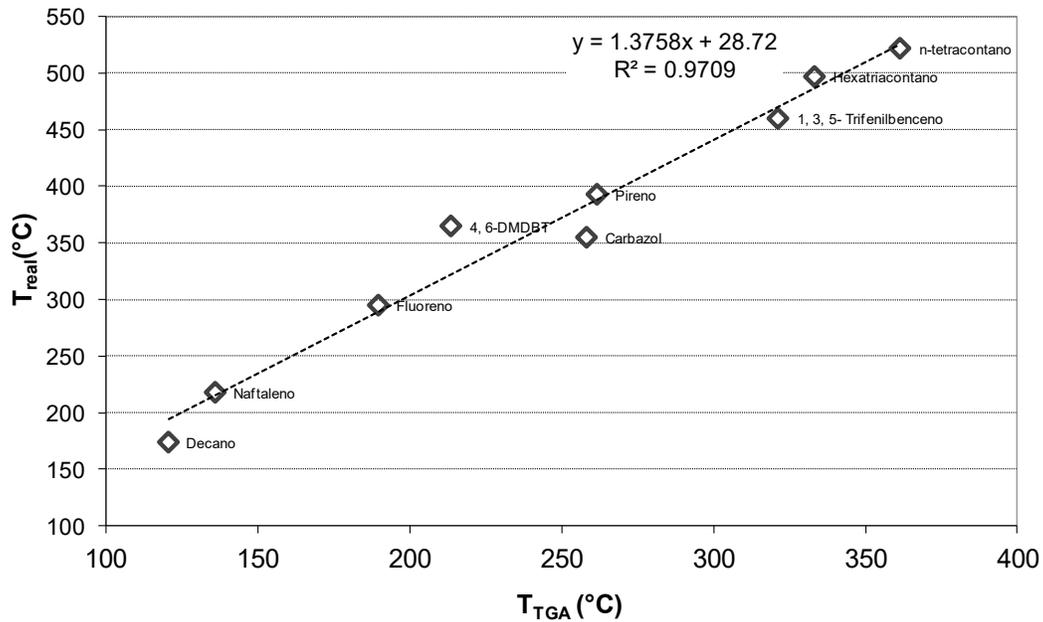


Figura 4.3. Recta de regresión lineal para la calibración de los puntos de ebullición en los análisis termogravimétricos. Las sustancias utilizadas fueron decano (174 °C), naftaleno (218 °C), fluoreno (295 °C), carbazol (355 °C), 4,6-DMDBT (365 °C), pire

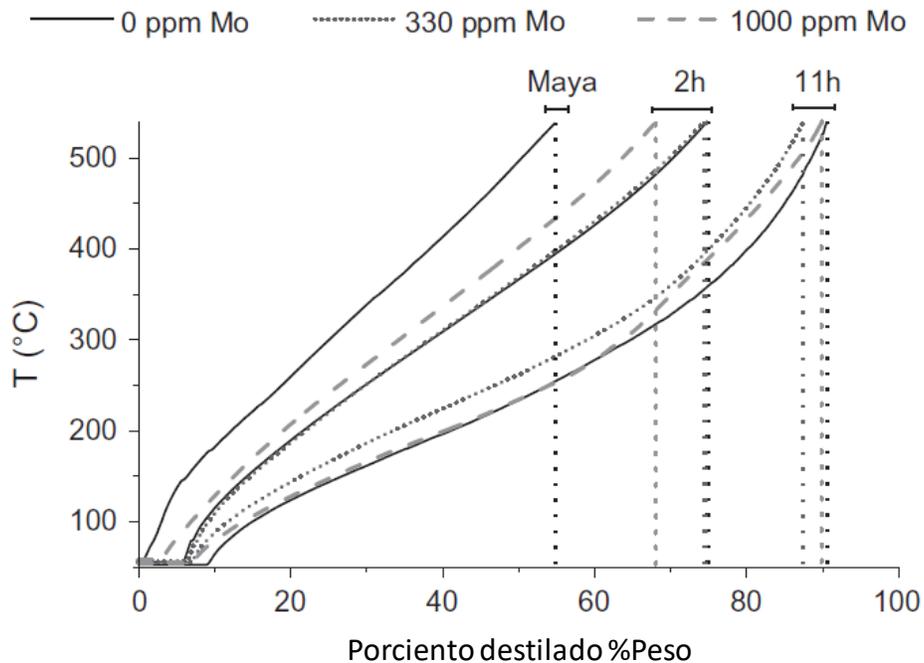


Figura 4.4. Curvas de destilación simulada con temperatura corregida. Tomado de [3].

El % de conversión de residuo de vacío y el rendimiento de cada fracción en los productos, se calcularon mediante las Ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente.

$$\% \text{ Conv. RV} = \frac{\text{RVM} - \text{RVp}}{\text{RVM}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$\% \text{ Rendimiento (Y[T])} = \frac{\text{Fp}_T - \text{FM}_T}{\text{RVM} - \text{RVp}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde:

RVM = el %peso del residuo de vacío en el crudo Maya.

RVp = el %peso del residuo de vacío en el producto.

Y[T] = % de rendimiento de la fracción cuyo intervalo de ebullición es T.

Fp_T = el %peso de la fracción cuyo intervalo de ebullición es T en el producto.

FM_T = el %peso de la fracción cuyo intervalo de ebullición es T en el crudo Maya.

Una razón adicional para fijar la temperatura final de los experimentos de destilación simulada en 550 °C, fue la determinación del carbón residual dado que esta es la temperatura establecida para el análisis del carbón Ramsbottom por el método ASTM-D524-10.

En esta tesis, el carbón residual se determinó en la zona de masa constante en los termogramas, esto ocurrió a partir de 550 °C. Para validación de la metodología se comparó con valores de Ramsbottom de muestras seleccionadas, como el crudo Maya, encontrando que las máximas diferencias fueron del orden del 10% del valor medido aunque en la mayoría de los casos resultaron mucho menores. Algunos trabajos reportados en la literatura también sirvieron como soporte para la aplicación de esta técnica [4,5].

4.4.2 Determinación de Gravedad API y viscosidad cinemática.

La gravedad API y la viscosidad se determinaron simultáneamente a 15 °C utilizando un equipo SVMTM 3000 Stabinger Viscometer, con sensibilidad de ±0.1% del valor medido, de acuerdo con la metodología ASTM-D7042 [6]. Para cada prueba el equipo se alimentó con 3 mL de muestra. La determinación de la viscosidad se basa en el giro de un sistema de

cilindros concéntricos (tubo y rotor) que constituyen parte de una celda pequeña equipada con un sistema de control preciso de temperatura, ver la Figura 4.5. La muestra se introduce en el tubo, mismo que se hace girar con una velocidad constante. La viscosidad dinámica se determina a partir de la velocidad rotacional de equilibrio del rotor sujeto a la fuerza cortante de la muestra y la ruptura de la corriente de eddy inducida por el magneto permanente del rotor sobre la carcasa de cobre. La densidad se determina al mismo tiempo en una segunda celda constituida por un tubo en U, mediante la frecuencia de oscilación del nivel de la muestra y de acuerdo con el principio de oscilación que relaciona a dicha frecuencia con la densidad de la muestra.

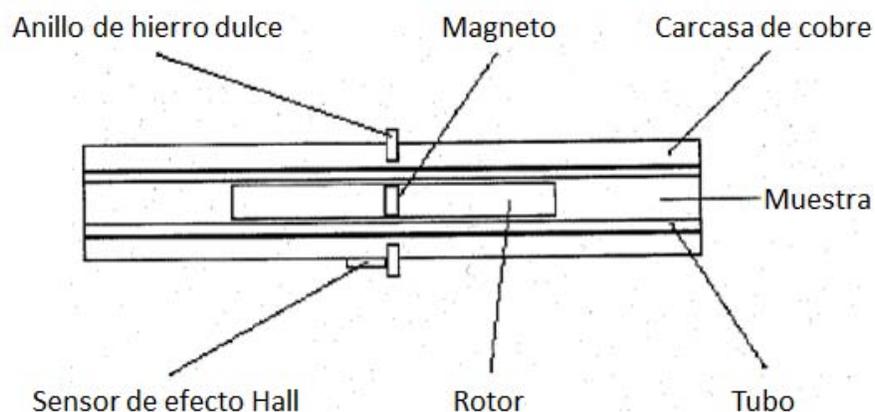


Figura 4.5. Celda de medición de la viscosidad en el viscosímetro Stabinger. Tomado de [6].

4.4.3 Evaluación del contenido total de azufre.

Se utilizó un equipo Tanaka RX-360SH para análisis de azufre con sensibilidad instrumental de $\pm 0.001\%$ del valor medido, de acuerdo con el método ASTM D4294 [7]. Para cada prueba se emplearon 10 mL de muestra previamente homogeneizada. En este método, la muestra es sometida a la acción del haz de radiación emitida por un tubo de rayos X, esto provoca la excitación de la muestra teniendo como resultado la emisión de radiación X característica. El conteo acumulado de la radiación se compara con los conteos de una calibración previamente hecha sobre la base de muestras estándar para obtener la concentración del azufre en % peso y/o mg/kg en un intervalo de medición especificado por el fabricante en el intervalo de 0 a 9.99% peso de azufre.

4.4.4 Análisis elemental (C, H y N).

Las concentraciones de carbono, hidrogeno y nitrógeno se obtuvieron mediante un equipo de análisis elemental Flash 2000 con sensibilidad instrumental de $\pm 0.00001\%$ del valor medido, de acuerdo con el método ASTM D5291 [8]. Para cada prueba se alimentaron 5.0 mg de muestra. La norma basa la cuantificación de C, H y N en la conversión completa de la base molecular de la muestra a CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ y N_2 . Específicamente el instrumento utilizado quema las muestras con dosis controladas de O_2 optimizadas para tener una combustión completa. El óxido nitroso, producto de reacciones altamente exotérmicas, se reduce hacia N_2 mediante acción catalítica con Cu. Tras un secado de los gases de combustión, el N_2 y el CO_2 son separados mediante cromatografía de gases y cuantificados por un detector de conductividad térmica (TCD), también pueden ser medidos por espectrometría de masas para la determinación de las relaciones isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, ver la Figura 4.6. La operación en modalidad de pirólisis a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ permite la determinación del contenido de oxígeno e hidrógeno [9].

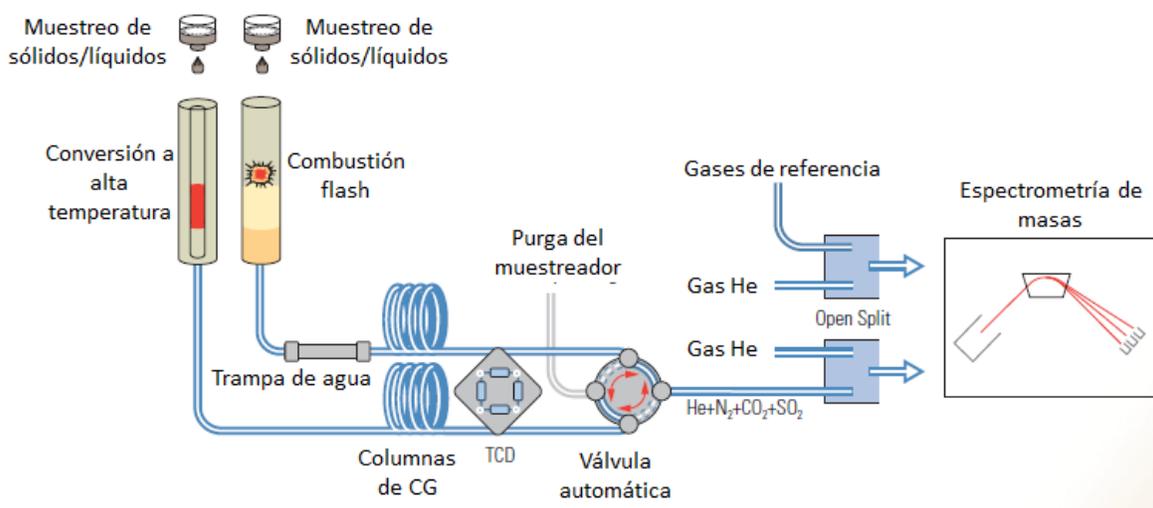


Figura 4.6. Diagrama del sistema interno del instrumento Flash 2000. Tomado de [9].

4.4.5 Análisis por espectroscopía de plasma para análisis de metales pesados.

El contenido de metales pesados en el crudo Maya y los productos líquidos se determinó en matriz orgánica para reducir las interferencias introducidas por la oxidación a cenizas y digestión típicas del proceso de preparación de la muestra a analizar. La metodología de

análisis en matriz orgánica (disolución en xileno) se desarrolló y validó en el laboratorio de espectroscopías de Ingeniería Química Metalúrgica de la FQ conjunto D. Se utilizó un equipo PerkinElmer Optima 4300 ICP-OES con sensibilidad instrumental de $\pm 0.01\%$ del valor medido. En las mediciones se seleccionaron las líneas de emisión de Mo 202.031, Ni 231.604 y V 290.880. Para cada prueba, 2 gramos de muestra fueron disueltos en 10 gramos de xileno y alimentados al equipo mediante una bomba peristáltica integrada. Las disoluciones fueron alimentadas inmediatamente después de su obtención para evitar interferencias por formación de depósitos en las paredes de los recipientes contenedores.

4.4.6 Separación y cuantificación de asfaltenos de muestras sólidas y líquidas.

Los asfaltenos fueron separados de las muestras líquidas y sólidas siguiendo los métodos ASTM-D3279 e IP-143/01 [10,11], que permiten distinguir entre asfaltenos (insolubles en n-heptano/solubles en tolueno) y coque (insolubles en tolueno). Estas metodologías son importantes puesto que permiten seguir la evolución de los componentes más resistentes a la desintegración térmica y catalítica [12]. Asimismo permiten determinar la presencia de coque disperso en el líquido. En la Figura 4.7 se presentan los pasos más esenciales. En las operaciones de filtración, secado, enfriado y pesaje, es importante reducir los tiempos al mínimo necesario debido a que los asfaltenos se oxidan fácilmente con el aire, lo cual induciría sesgos en los resultados de caracterizaciones por RMN, Raman o IR al obtener parámetros de estructura del asfalteno [12,13].

Otro aspecto importante es que en la decantación del producto líquido (véase Figura 4.1), el precipitado se separa como un lodo o como un sólido con algún contenido de aceite. Por lo que se debe esperar que el asfalteno separado del “precipitado” corresponda a una mezcla de asfalteno precipitado por incompatibilidad con la fase líquida y otro tipo de asfalteno propio del líquido que acompaña a los lodos (aparte del coque que se suele asociar con la formación de precipitados). De manera que es necesario restar la contribución de este último tipo de asfalteno para obtener únicamente la concentración del asfalteno propio del producto sólido.

En la etapa de filtración se pueden utilizar crisoles gooch con matraces kitasato y filtros de celulosa con poro de $1.2 \mu\text{m}$ o equipos de vidrio con vaso superior de filtrado y vaso inferior receptor con pinza de ajuste y filtros de membrana de fibra de vidrio con poro de $1.2 \mu\text{m}$.

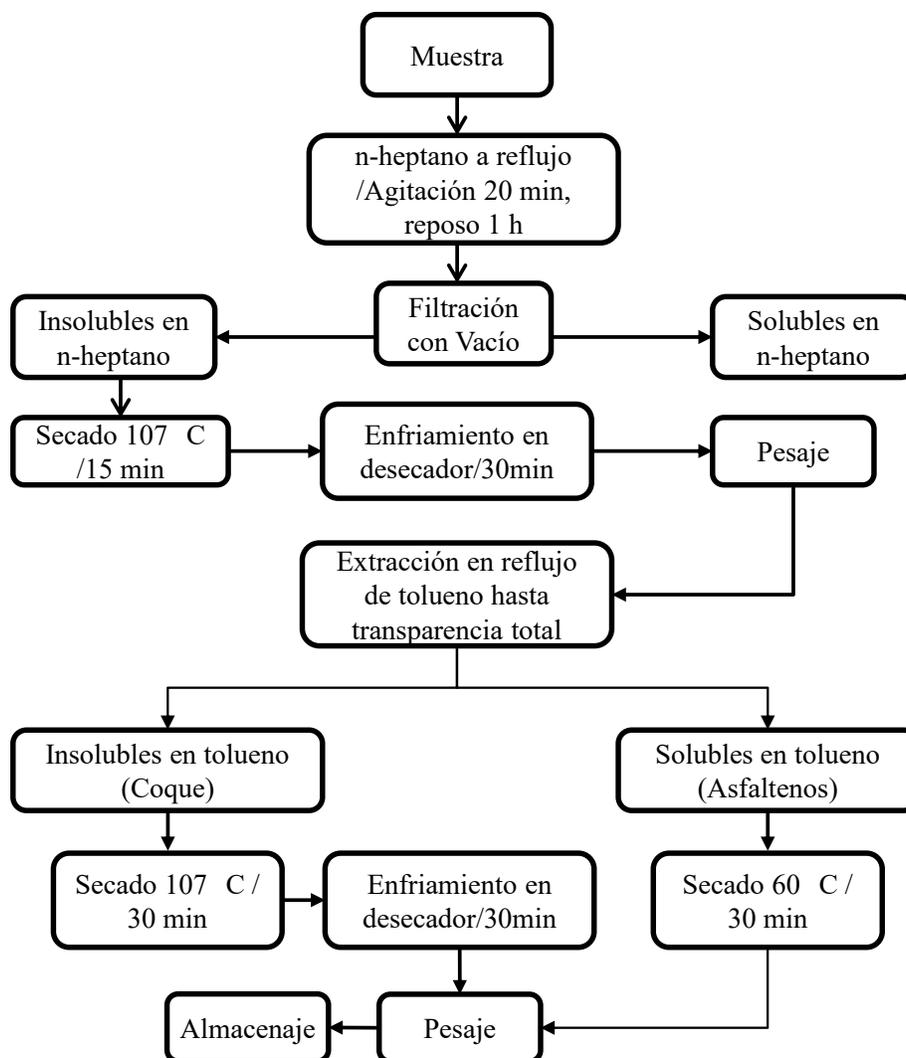


Figura 4.7. Diagrama de operaciones para la separación y cuantificación de asfaltenos de muestras líquidas o sólidas.

4.4.7 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear para evaluación de carbono aromático en asfaltenos.

Los espectros de RMN-¹³C (100 MHz) se obtuvieron en un espectrómetro Agilent modelo 400VNMRS utilizando tetrametil-silano (TMS) como estándar interno. Para su análisis, las muestras de asfalto se disolvieron en CDCl₃. El espectro se dividió en dos regiones, la región entre 180 y 100 ppm para carbono aromático y la región entre 75 y 5 ppm para carbono alifático [14,15]. El cociente de la integración de cada región y la suma total, se tomó como

base para el cálculo de los porcentajes de carbono alifático y carbono aromático de acuerdo con las ecuaciones 4.4 y 4.5.

$$\%C_{\text{alif}} = \frac{I_{5\text{ppm}}^{75\text{ppm}}}{I_{100\text{ppm}}^{180\text{ppm}} + I_{5\text{ppm}}^{75\text{ppm}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4.4.}$$

$$\%C_{\text{ar}} = 100 - \%C_{\text{alif}} \quad \text{Ecuación 4.5.}$$

Donde I_X^Y = Es el área integrada de las señales que van desde X ppm hasta Y ppm en el espectro de RMN.

4.4.8 Difracción de rayos X para análisis de asfaltenos.

La técnica de difracción de rayos X de polvos se puede aplicar a muestras de asfalteno gracias a que sus núcleos policondensados multianulares tienden al apilamiento. De no existir grupos alquílicos unidos a los policondensados en los asfatenos, el apilamiento sería perfecto resultando en un difractograma típico del grafito. De manera que el grado de desviación de los picos de difracción del asfalteno con respecto del grafito, puede ser utilizado como indicador cualitativo de la importancia de los sustituyentes laterales [16,17].

En esta tesis se utilizó la técnica de DRX de polvos para determinar la existencia de diferencias entre los asfatenos de los sólidos precipitados y los asfatenos de los productos líquidos. Asimismo, se utilizó para estudiar cualitativamente los efectos térmicos (de 350 °C a 400 °C) y catalíticos (a 390 °C y 400 °C) de la hidrogenación sobre los asfatenos.

Los difractogramas de rayos X de los asfatenos extraídos se obtuvieron en un equipo Phillips PW 1050/25 para polvos, operando con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de Ni, en el intervalo de $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ y un paso de 0.02° .

4.4.9 Análisis termo gravimétrico (TGA-DTA) para el estudio de la evolución de los asfatenos con el tiempo de hidrotatamiento.

Para conocer los efectos térmicos y catalíticos de la hidrogenación sobre los asfatenos, se hicieron experimentos de pirólisis de muestras de asfatenos separados de los productos líquidos de hidrogenación. Con esto se caracterizó la masa pirolizable o masa volátil del asfalteno (asociada a los grupos alquilo) y la masa formadora de residuos carbón

(asociada al núcleo policondensado). Adicionalmente se calculó la energía de activación promedio del proceso pirolítico, así como también se caracterizó la combustión de los residuos de carbón de los asfaltenos, con lo que se espera conocer la dificultad de la combustión del carbón residual.

Los termogramas de la pirólisis de asfaltenos separados de los productos líquidos se obtuvieron en un equipo SDT2960 TA-Instruments de análisis simultáneo DSC-TGA. Durante los experimentos se alimentó un flujo de 100 mL/min de N₂. Tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) fueron utilizadas para cada muestra con el fin de contar con suficientes datos para el cálculo de las energías de activación aparentes de los procesos pirolíticos de acuerdo con las referencias [18-22]. En cada experimento se utilizó una masa de 5 mg de asfalteno abarcando un intervalo de análisis de temperatura ambiente hasta 550 °C, donde se mantuvo isotérmicamente durante 30 minutos para asegurar la volatilización completa de la masa pirolizable.

Los termogramas obtenidos con un calentamiento de 10 °C/min se utilizaron, además, para seguir la evolución de la masa volátil de los asfaltenos con los tratamientos de desintegración. Una normalización en función de la masa volátil fue necesaria para el análisis de las energías de activación aparente de acuerdo con la bibliografía revisada [18-22], donde se ha establecido que pese a las controversias en torno a la descripción de los mecanismos de reacción en condiciones reales, la utilización de la termogravimetría es una herramienta poderosa capaz de dar resultados cuantitativos dado el carácter referencial de los resultados, es decir que la masa volátil se da con respecto de la masa inicial de la muestra y la energía de activación se establece con respecto de los reactivos.

La Figura 4.8 muestra los perfiles típicos de la masa pirolizable en presentación normalizada en función de la variación de la temperatura (en este caso se analizaron asfaltenos de crudo Maya pesado).

Las ecuaciones utilizadas para la construcción de las gráficas normalizadas y para el análisis de los resultados son las siguientes.

$$x = 1 - \frac{MV_0 - MV_T}{MV_0} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde:

x = fracción de masa volátil pirolizada a la temperatura T .

MV_0 = masa volátil de la muestra inicial, evaluada directamente de los termogramas experimentales.

MV_T = masa volátil de la muestra a la temperatura T , evaluada directamente de los termogramas experimentales.

La rapidez de pirolización del asfalteno se puede definir mediante la ecuación 4.7:

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}(1-x)^n \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde E es la energía de activación aparente, A es el factor pre-exponencial y n el orden global de la pirólisis, el cual se ha reportado como $n = 1$ en diversas investigaciones [12,23,24]. Las unidades de temperatura son Kelvin. La linealización de la Ecuación 4.7 tiene como resultado la Ecuación 4.8:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1-x) \quad \text{Ecuación 4.8}$$

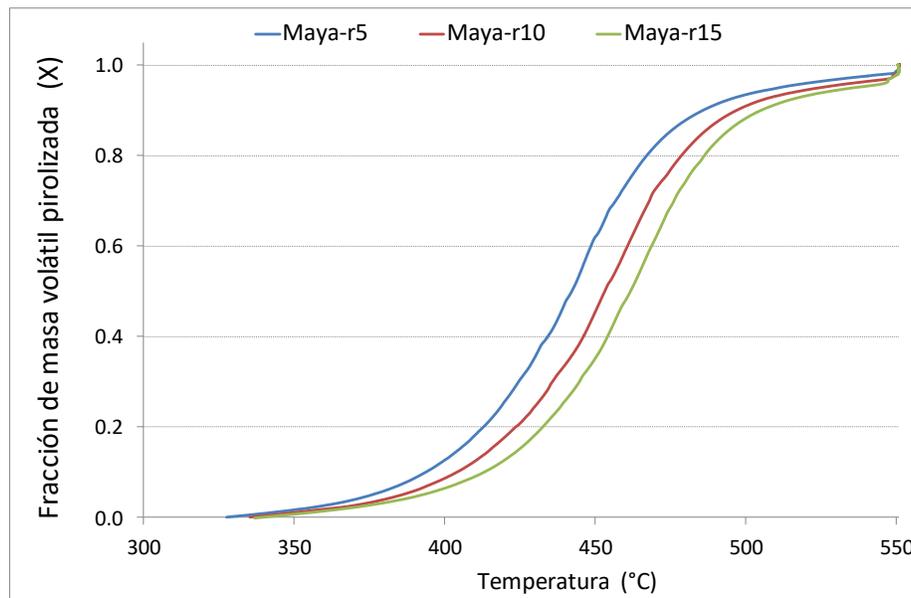


Figura 4.8. Perfiles de fracción de masa volátil pirolizada en el intervalo de temperatura de 300 a 550 °C.

Se necesita un mínimo de tres puntos para la construcción de una línea recta con una dispersión asociada que permita evaluar su bondad de ajuste, las tres velocidades de calentamiento son utilizadas con este fin. La Ecuación 4.8 se aplica a los datos experimentales de las tres velocidades estudiadas evaluando en el mismo valor de x . Con ello se obtiene un punto definido por cada par $(\ln(dx/dt), 1/T)$ y se calcula la pendiente a partir de la cual se despeja la energía de activación aparente. En este trabajo los cálculos se realizaron para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$, con las correspondientes energías de activación aparente a partir de las que se obtuvo un promedio, mismo que se reporta en la sección de discusión de los resultados.

La combustión de los residuos de carbón de los experimentos de pirólisis se realizó en el mismo aparato con una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un flujo de $100\text{ mL}/\text{min}$ de una mezcla Aire- N_2 calculada para dar 5% volumen de O_2 . Los termogramas de DTA fueron sometidos a un proceso de normalización por la masa analizada y sustracción de la derivación de la línea base.

Referencias C4.

1. H. Ortiz-Moreno, J. Ramirez, R. Cuevas, G. Marroquín, J. Ancheyta, *Fuel* 100 (2012) 186-192.
2. H. Martinez-Grimaldo, H. Ortiz-Moreno, F. Sanchez-Minero, J. Ramírez, R. Cuevas-Garcia, J. Ancheyta-Juarez. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today* 220– 222 (2014) 295– 300.
3. H. Ortiz-Moreno, J. Ramírez, F. Sanchez-Minero, R. Cuevas, Jorge Ancheyta, Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor. II. Effect of catalyst load. *Fuel* 130 (2014) 263–272.
4. M.L.A. Gonçalves, D.A. Ribeiro, D.A.P. da Mota, A.M.R.F. Teixeira, M.A.G. Teixeira. Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry. *Fuel* 85 (2006) 1151–1155.
5. Azfar Hassan, Lante Carbognani, Pedro Pereira-Almao. Development of an alternative setup for the estimation of microcarbon residue for heavy oil and fractions: Effects derived from air presence. *Fuel* 87 (2008) 3631–3639.
6. Método estándar ASTM D7042, Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity), 2004.
7. Método estándar ASTM D4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, 2010.
8. Método estándar ASTM D5291, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, 2002.
9. L. Krotz, F. Leone, G. Giuzzi, Thermo Scientific FlashSmart Elemental Analyzer: Fully Automated Double Channel Analysis for Petrochemical Applications. Application note. Thermo Fisher Scientific, Milan, Italy.
10. Método estándar ASTM D3279, Standard Test Method for n-Heptane Insolubles, 2007.
11. Método estándar IP-143/01, Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, 2001.
12. T.F. Yen, G.V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts Vol. 2*. 1st ed. The Netherlands, Elsevier, 2000.
13. F. Trejo, J. Ancheyta, M.S. Rana, Structural Characterization of Asphaltenes Obtained from Hydroprocessed Crude Oils by SEM and TEM. *Energy & Fuels*, 23 (2009) 429–439.
14. I. Ahmad, M. Shakirullah, H. Rehman, M. Ishaq, M.A. Khan, A.A. Shah, NMR analysis of cracking products of asphalt and assessment of catalyst performance. *Energy* 34 (2009) 127–133.

15. B.K. Sharma, C.D. Sharma, O.S. Tyagi, S.D. Bhagat, S.Z. Erhan. Structural Characterization of Asphaltenes and Ethyl Acetate Insoluble Fractions of Petroleum Vacuum Residues. *Petroleum Science and Technology*, 25 (2007) 121–139.
16. F. Trejo, J. Ancheyta, T.J. Morgan, A.A. Herod, R. Kandiyoti, Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy & Fuels*, 21 (2007) 2121-2128.
17. O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall, *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer Science+Business Media, LLC, 2007.
18. S.M. Shih and H.Y. Sohn, Nonisothermal Determination of the Intrinsic Kinetics of Oil Generation from Oil Shale. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 19, No. 3, (1980) 422-426.
19. H-C. Jun, S.C. Oh, H.P. Lee, H.T. Kim, A kinetic analysis of the thermal-oxidative decomposition of expandable polystyrene, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, 5 (2006) 761-766.
20. D. Xi-Gui, L. Qun-Fang, F. Wen-Jun, Y. Qing-Sen. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta* 427 (2005) 149–153.
21. F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catalysis Today* 150 (2010) 272–278.
22. S. Syed, R. Qudaih, I. Talab, I. Janajreh. Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data. *Fuel* 90 (2011) 1631–1637.
23. M. Yasar, D.M. Trauth, M.T. Klein, Asphaltene and Resid Pyrolysis. 2. The Effect of Reaction Environment on Pathways and Selectivities. *Energy Fuels* 15,3 (2001) 504–509.
24. Raseev S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York, 680 Basel: Marcel Dekker, Inc.; 2003.

5) Capítulo 5. Resultados y discusión.

A continuación se presentan y discuten los resultados bajo la siguiente estructura. Primero se discuten los resultados de la serie no-catalítica (térmica) a presión de 5.5 MPa de H₂ y temperatura entre 350 y 400 °C. Esta sección se divide en tendencias generales y productos relacionados con los asfaltenos. Después se discuten los resultados de las pruebas catalíticas a 5.5 MPa de H₂, también dividiéndose en tendencias generales y productos relacionados con los asfaltenos. Finalmente se presenta un análisis más exhaustivo de sistemas catalíticos en comparación con no-catalíticos a temperatura de 390 °C y presión de operación de 9.7 MPa variando el tiempo de operación y la concentración de catalizador.

En la Tabla 5.1 aparecen las propiedades y fracciones del petróleo crudo Maya pesado, utilizado como alimentación en los experimentos de hidrodesintegración de esta tesis. Las propiedades se evaluaron con las técnicas descritas en el capítulo 4 y coinciden con las reportadas en la literatura [1-3].

Tabla 5.1. Propiedades y fracciones del petróleo crudo Maya pesado.

Fracción /Propiedad	Cantidad (% peso)
Gasolina (204-)	13
Queroseno/Turbosina (204-271)	9
Diesel (271-343)	10
AGO (343-426)	11
VGO (426-538)	13
RV (538+)	44
S	3.78
N	0.35
V (mg/kg)	204
Ni (mg/kg)	36
Gravedad API (°API)	19.43
Viscosidad (cSt)	824
H/C relación atómica	1.54
Asfaltenos n-C ₇ insolubles	13

En la Tabla 5.1 se puede apreciar que el petróleo crudo Maya presenta características típicas de los crudos pesados, esto es, alto contenido de heteroátomos (S, N, Ni y V), gravedad API menor a 20 °API, viscosidad mayor a 100 cSt y su residuo de vacío representa el 44 % de la masa de un barril de petróleo crudo Maya, lo que evidencia las potencialidades de su hidroprocesamiento. Los valores de las fracciones en la Tabla 5.1 se tomaron como base para los cálculos de producción de cortes y conversión del residuo de vacío en los productos de hidroprocesamiento de acuerdo con las ecuaciones 4.2 y 4.3.

5.1 Efecto de la temperatura de operación en la mejora térmica (no catalítica) a presión de 5.5 MPa de H₂

La Figura 5.1 presenta la producción neta de fracciones líquidas, gaseosas y sólidas como producto de la desintegración térmica del crudo Maya a temperaturas de operación de 350, 380, 390 y 400 °C, durante cuatro horas en cada caso. En dicha figura, la línea base representa a los valores de las fracciones de la alimentación reportados en la Tabla 5.1, de manera que la producción neta de cualquier fracción aparece como una barra positiva mientras que el consumo neto aparece como una barra negativa.

En la Figura 5.1 se puede ver que una temperatura de operación de 350 °C produjo cambios despreciables en la distribución de los cortes del producto con respecto de la alimentación. La utilización de una temperatura de operación mayor, en el intervalo de 350 a 400 °C, promovió el incremento de los cortes ligeros y la formación de precipitados. En la misma Figura, los valores negativos de los cortes de gasóleo de vacío (GOV) y residuo de vacío (RV) muestran que, en balance neto, todos los productos provienen principalmente de la transformación del residuo de vacío y en una parte mínima del gasóleo de vacío. Los productos mayoritarios en la desintegración térmica fueron los sólidos precipitados, la gasolina y los gases. Estos resultados concuerdan con el hecho conocido de que los tratamientos térmicos inducen la formación de productos ligeros y coque, sin embargo constituyen un punto de partida necesario para apreciar los efectos específicos sobre el crudo Maya y para contar con una referencia que permita diferenciar los efectos catalíticos que se presentan en las siguientes secciones.

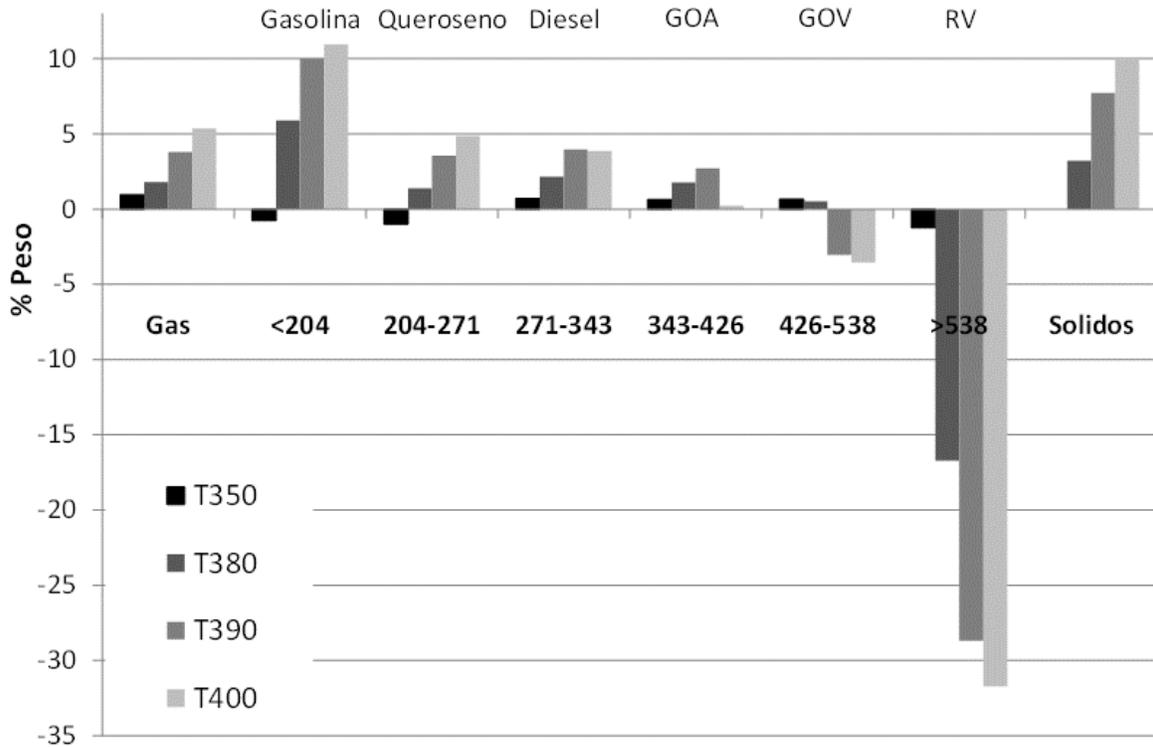


Figura 5.1. Productos de hidroprocesamiento térmico durante 4h a temperatura de operación en el intervalo de 350 a 400 °C y 5.5 MPa H₂.

La Figura 5.2a presenta la conversión del residuo de vacío calculada con la Ecuación 4.2 para cada corrida térmica y la Figura 5.2b muestra los rendimientos líquidos correspondientes, calculados con la Ecuación 4.1. El análisis de la conversión de RV evidenció que la conversión es poco significativa a temperaturas cercanas a 350 °C. En contraste la conversión aumenta significativamente trabajando a temperaturas entre 370 y 390 °C (Figura 5.2a). A 400 °C, la mejoría en la conversión de RV es poco sustancial con respecto de la corrida a 390 °C. Algo parecido se puede apreciar en el comportamiento del rendimiento líquido (RL) en la Figura 5.2b, donde una importante disminución del RL es observable a partir de 380 °C, sin embargo, esta caída no parece atenuarse, como lo hace la conversión de RV, a temperatura de operación mayor a 390 °C.

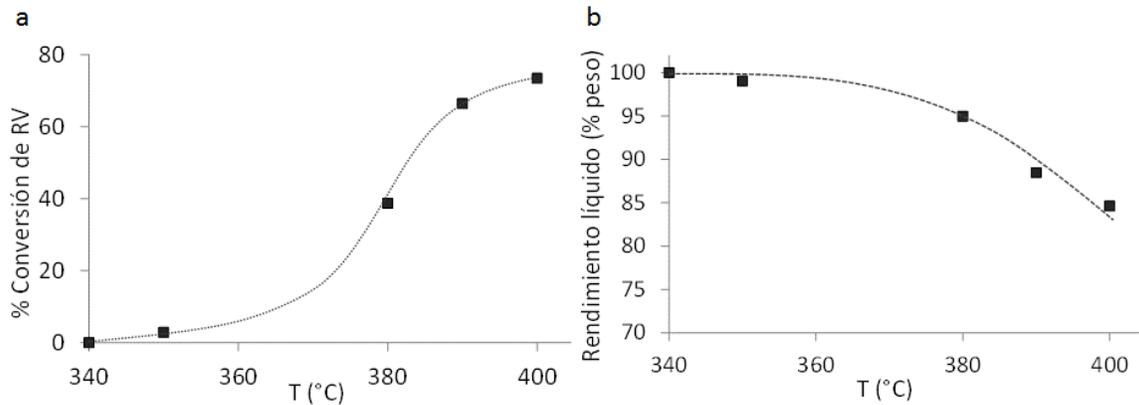


Figura 5.2. Conversión de residuo de vacío (a) y evolución del rendimiento líquido (b) con la temperatura de operación en la desintegración térmica de petróleo crudo Maya (tiempo = 4h; T= (350 – 400 °C) y P = 5.5 MPa H2).

Los rendimientos individuales, balance de los productos con respecto de las fracciones consumidas y calculados con la Ecuación 4.3, indican cuánto de las fracciones pesadas (GOV 426-538 °C) y residuo de vacío RV (538+) se transformó en cada una de las fracciones producidas a cada una de las temperaturas estudiadas. Las Figuras 5.3 a y b muestran los resultados. En dichas Figuras se evidencia la existencia de dos grupos de productos: a) los productos minoritarios y b) productos mayoritarios.

a) Los productos minoritarios son las fracciones líquidas con punto de ebullición en el intervalo de 204 a 538 °C y siguen un esquema de reacciones paralelas y consecutivas. Esto muestra que las fracciones pesadas se transforman en fracciones sucesivamente más ligeras de manera que las fracciones 343– son predominantes en productos de desintegración a 400 °C (Figura 5.3a).

b) Los productos mayoritarios son gases, gasolina y sólidos precipitados. Su suma indica que cerca del 70 % de la masa transformada de las fracciones 426+ termina repartido entre dichos productos (Figura 5.3b). Este grupo se comporta de manera distinta al grupo de productos minoritarios. Por un lado, sólidos y gases presentan incrementos con la temperatura de hidroprocesamiento proporcionales y paralelos por lo que parecen ser alimentados por una fuente en común. Por otra parte, la gasolina presenta un comportamiento independiente y lo más probable es que sea alimentada por todas las fracciones en el líquido más pesadas que

ella. En la tendencia del rendimiento de gasolina también es apreciable un máximo a 380 °C con una ligera caída a mayor temperatura de operación. Esto tiene dos explicaciones posibles, por una parte podría haber rompimiento de gasolina para formar gases, por otra parte se espera que algunas de las fracciones que alimentan a la gasolina sirvan también como alimentación para fracciones diferentes, dando como resultado rutas competitivas que pueden o no favorecer la producción de gasolina. Estudios de simulación de hidroprocesamiento catalítico y no-catalítico de alimentaciones pesadas a condiciones intermedias de operación (370-410 °C) han encontrado poco probable el rompimiento de gasolina para producción de gases en este intervalo de temperatura [4,5]. De manera que la explicación más plausible es que las altas temperaturas favorecen a las rutas que compiten con la producción de gasolina.

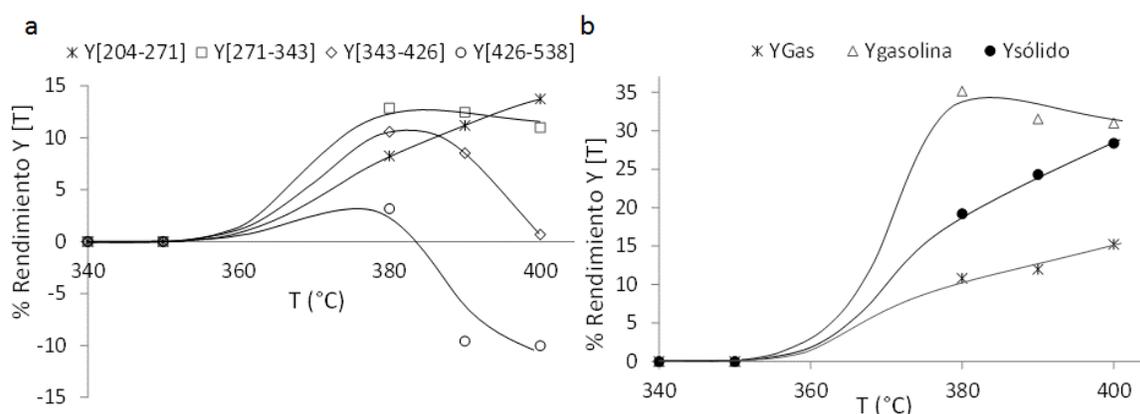


Figura 5.3. Rendimiento de productos con respecto de las fracciones consumidas (426+) en la hidrodesintegración térmica de petróleo crudo Maya pesado a 5.5 MPa H₂, temperatura de operación en el intervalo de 350 a 400 °C y 4 horas de tiempo de operación. (a) Fracciones minoritarias (204 – 538) y (b) productos predominantes.

5.1.1. Modificaciones en los asfaltenos inducidas por la temperatura de la desintegración térmica.

Los resultados de DRX para muestras de asfalteno extraído del crudo maya y de productos de la desintegración térmica se muestran en la Figura 5.4. Los difractogramas de los asfaltenos extraídos de los productos líquidos (procesados a T = 350, 380, 390 y 400 °C) se presentan en la Figura 5.4a y muestran que el aumento en la temperatura de operación de la desintegración se refleja en la disminución progresiva de la intensidad en la zona atribuida a

las cadenas laterales ($2\theta \approx 19$) y la concomitante mejoría en el perfil del pico atribuido a las láminas tipo grafito de cuerpos policondensados asfálticos apilados ($2\theta \approx 25$), seguir los difractogramas en la Figura 5.4a de abajo hacia arriba.

Por su parte, la figura 5.4b muestra los difractogramas de los asfaltenos y el coque (CC400) en el producto líquido (L) y sólido (S) correspondientes a la desintegración a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. En dicha figura es posible apreciar que la contribución alifática en los difractogramas decrece en el siguiente orden: asfalto crudo > asfalto líquido (400-L) > asfalto precipitado (400-S) > coque (CC400), con el correspondiente estrechamiento del pico de las láminas tipo grafito.

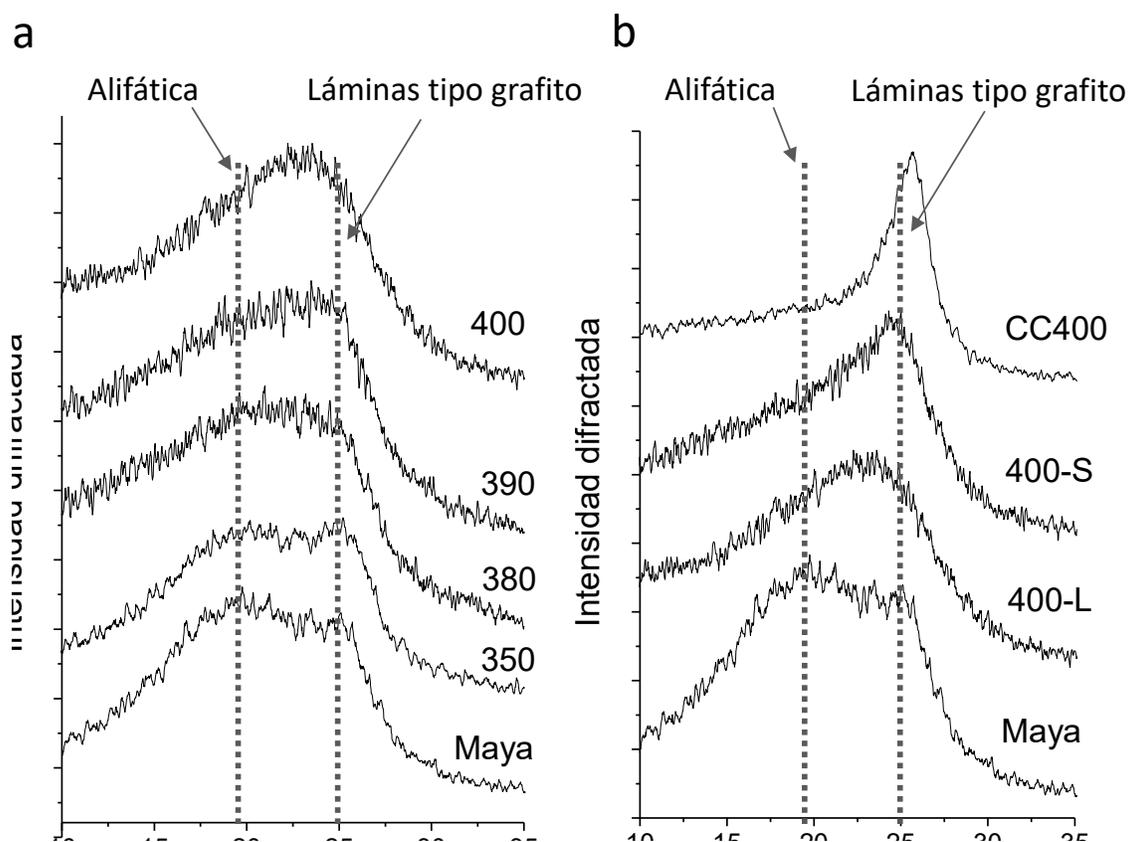


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de asfaltenos extraídos de crudo Maya y (a) extraídos de productos líquidos de desintegración térmica a $T = 350, 380, 390$ y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. (b) productos líquidos y sólidos de la desintegración térmica a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Lo anterior se explica por la eliminación progresiva de las cadenas alifáticas laterales de los asfaltenos mediante el mecanismo de rompimiento β . Lo cual a su vez, explica la producción de gases y la creciente producción de sólidos a temperaturas de operación cada vez mayores, dado que el acortamiento progresivo de las cadenas laterales hace mucho más probable el apilamiento de las láminas de los cuerpos policondensados asfálticos (formación de coque) así como también causa la desestabilización de la dispersión de asfaltenos y su paulatina precipitación. De manera que es altamente probable que los asfaltenos sean los responsables de las tendencias casi paralelas de los rendimientos de precipitados y gases vistas en la Figura 5.3b. Adicionalmente, cabe resaltar la diferencia visible entre los difractogramas de los asfaltenos de los productos sólido y líquido de la desintegración a 400 °C, en la Figura 5.3b, que evidencia que el proceso de precipitación de asfaltenos obedece más al grado de desalquilación que a un reparto por saturación de la mezcla líquida.

5.1.2. Relaciones entre asfaltenos, coque y carbón residual en la desintegración térmica.

La Figura 5.5 presenta los resultados de cuantificación de asfaltenos, coque y carbón residual conforme a las metodologías descritas en las secciones 4.4.1 y 4.4.6. Como se puede apreciar en la Figura 5.5, mientras más asfalteno desaparece del líquido, más sólido precipitado se produce, lo cual concuerda con los resultados de rayos X discutidos previamente. Además, el análisis de solubilidad en tolueno, mostró que el sólido precipitado está constituido, generalmente, por coque y asfalteno. Sin embargo, en particular para los productos de hidroprocesamiento a 380 °C se puede apreciar que el sólido precipitado se compone únicamente por coque, indicando que la formación de coque en la desintegración térmica es tan rápida que gran parte del asfalteno es transformado en coque antes de que el cambio en el líquido hidrodeseintegrado sea suficientemente importante para provocar la precipitación de las especies de asfalteno más desalquiladas. Al mismo tiempo, se comprobó que la propensión del producto líquido a formar depósitos de carbón decrece para temperaturas de operación cada vez mayores, esto se puede ver en la tendencia de carbón residual de la Figura 5.5, lo cual concuerda con la naturaleza cada vez más ligera del producto líquido observable en las Figuras 5.1 a 5.3. Adicionalmente, el hecho de que el carbón residual supere al contenido de asfalteno en el líquido, puede indicar una naturaleza cada vez más insaturada

del producto líquido dado el conocido papel de las olefinas como precursoras de coque [6-8].

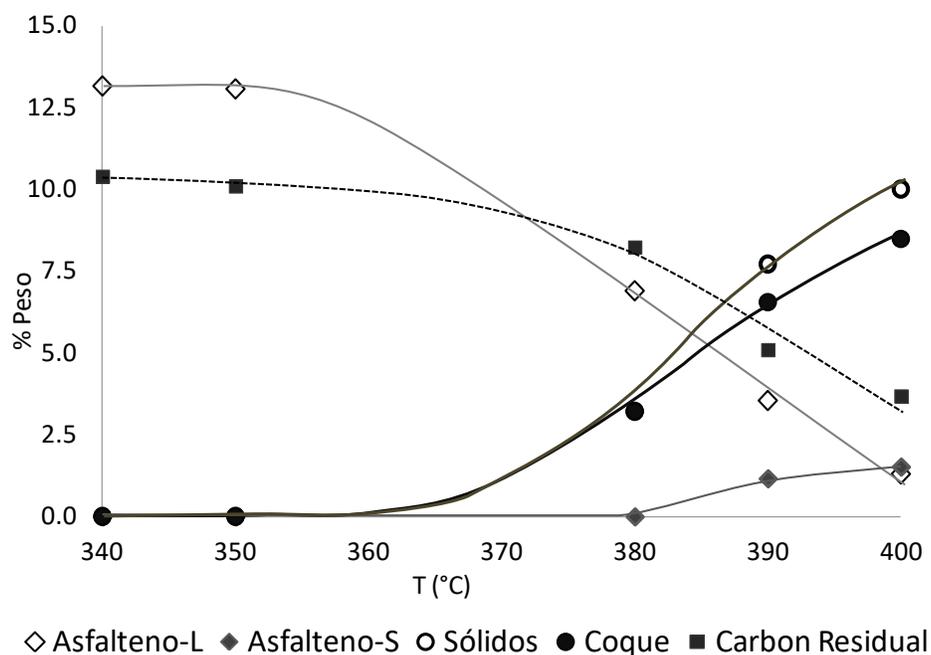


Figura 5.5. Evolución de la producción de sólidos, coque, carbón residual y contenido de asfaltenos en productos líquido y sólido (tiempo = 4h; T= (350 – 400 °C) y P = 5.5 MPa H₂).

5.2 Efectos catalíticos a presión de 5.5 MPa de H₂

Antes de continuar con los resultados catalíticos es importante aclarar que se realizaron pruebas para comprobar la transformación del precursor catalítico a catalizador (MoS₂) y para comprobar su dispersión homogénea. La transformación a MoS₂ se comprobó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) revelando la presencia de cúmulos de láminas de hasta 30 nm de diámetro cuyas distancias interplanares (0.63 nm) coinciden con las reportadas para láminas de MoS₂ (0.62 nm). Por su parte, la dispersión homogénea del catalizador se comprobó mediante espectroscopía de absorción atómica utilizando muestras tomadas de múltiples puntos del reactor tras la etapa de activación *in situ*, determinándose una concentración promedio de Mo muy cercana a la nominal, con una desviación estándar por debajo del 15 % de la media.

Los efectos de la adición de catalizador (0, 330 y 1000 ppm Mo) en la desintegración del crudo Maya pesado fueron estudiados a 390 y 400 °C con las mismas condiciones de operación que en el caso térmico ($P = 5.5 \text{ MPa H}_2$, tiempo de operación = 4 h). La Figura 5.6 presenta los resultados de la conversión de RV y el rendimiento líquido (RL) graficados contra la concentración de Mo utilizada en las corridas experimentales. La conversión de RV mostró alta dependencia de la temperatura de operación. Operando a 400 °C, la conversión de RV fue prácticamente independiente de la cantidad de catalizador, dado que permaneció cercana a 75 % (ver Figura 5.6 a). En contraste, a 390 °C, la utilización de 1000 ppm Mo estuvo asociada a un descenso del 10 % en la conversión de residuo, por lo que se puede afirmar que una alta concentración de catalizador “retrasa” importantemente la conversión de RV a 390 °C. En ambos casos, a 390 y 400 °C, el rendimiento del producto líquido incrementó linealmente con la concentración catalítica, yendo de 88 % peso hasta 92 % peso a 390 °C y de 84.5 % peso hasta 88.5 % peso a 400 °C, como se puede apreciar en la Figura 5.6 b.

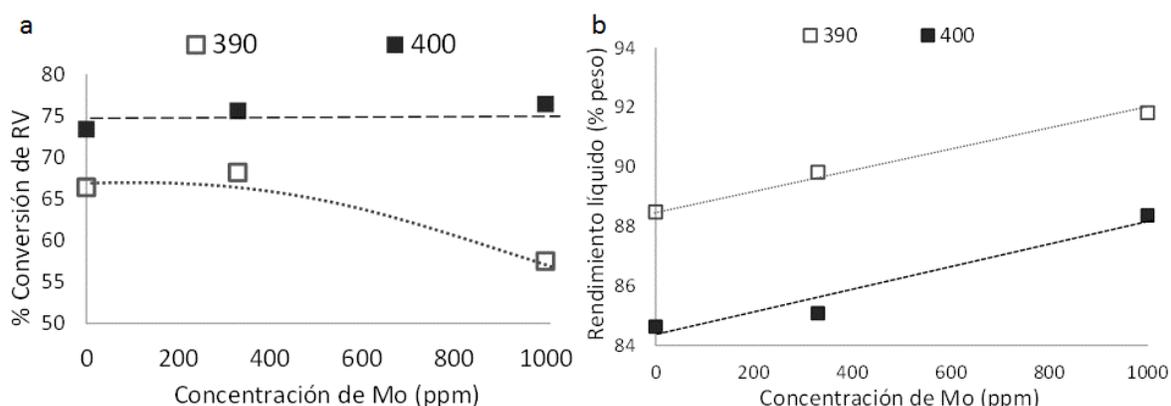


Figura 5.6. Efecto de la concentración de Mo en: (a) la conversión de residuo de vacío y (b) el rendimiento líquido. Hidrodesintegración catalítica a temperatura de operación de 390 y 400 °C (tiempo = 4h, $P = 5.5 \text{ MPa H}_2$).

El efecto de la concentración del catalizador sobre la producción de las diversas fracciones también mostró una fuerte dependencia de la temperatura de operación. Esto se puede

apreciar en las Figuras 5.7 (fracciones minoritarias) y 5.8 (fracciones mayoritarias), donde se presentan los rendimientos $Y[T]$ graficados contra la concentración de Mo utilizada. En la Figura 5.7a, se puede ver que a 390 °C, los rendimientos de los cortes de diésel y GOA, así como el gasóleo de vacío (GOV), presentaron tendencias de incremento lineal a mayor concentración de catalizador, mientras que el corte más ligero de este grupo (Queroseno-Turbosina) se mantuvo prácticamente constante. En contraste, en la Figura 5.7b, se puede ver que a 400 °C los cortes de destilados con menor punto de ebullición (Queroseno/Turbosina, Diésel y GOA) tuvieron tendencias de mayor rendimiento a mayor concentración de catalizador, mientras que el corte más pesado (GOV) disminuyó. De manera que se puede afirmar que el aumento en la concentración de catalizador favorece la producción de cortes líquidos intermedios y pesados a 390 °C mientras que a 400 °C favorece los cortes líquidos ligeros e intermedios. La razón de este comportamiento está relacionada con las rutas de conversión y producción que son efectivas a 390 °C y a 400 °C. Más adelante, a lo largo de la sección 5.3, se presentan y discuten resultados que aportan información importante para el esclarecimiento de cuestiones como esta. Cabe aclarar que un valor negativo del rendimiento $Y[T]$ indica el consumo neto de la fracción en cuestión, por lo que la pendiente positiva del rendimiento del GOV, a 390 °C, indica la atenuación de su conversión mientras que la pendiente positiva del GOV a 400 °C indica una mayor conversión.

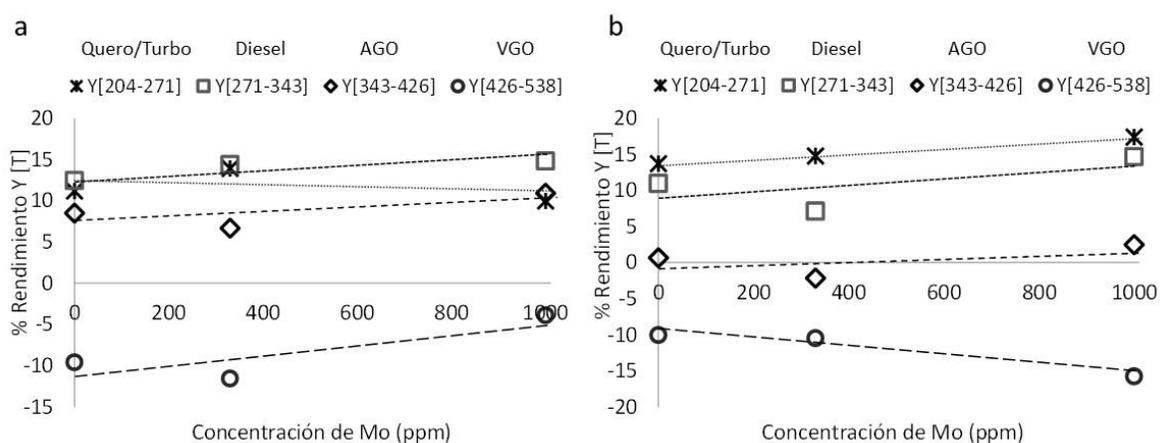


Figura 5.7. Efecto de la concentración de catalizador en el rendimiento de las fracciones minoritarias (204 – 538) en la hidrodeseintegración catalítica de petróleo crudo Maya pesado a temperatura de operación: (a) 390 °C y (b) 400 °C. (tiempo = 4h, P = 5.5 MPa H₂).

En lo tocante a los productos mayoritarios, en la Figura 5.8 se puede ver que los rendimientos de gases y sólidos disminuyeron con la utilización de mayor concentración de catalizador en ambos casos, hidrodesintegrando a 390 y 400 °C, lo cual se explica por la actividad hidrogenante del catalizador cuyo resultado es la inhibición de las reacciones térmicas responsables del acortamiento progresivo de las cadenas alifáticas de los asfaltenos con lo que se inhiben la formación de gases y la formación de precipitados, ver Figura 5.8 a y b. También se puede apreciar que el rendimiento de la gasolina permanece constante a 390 °C mientras que a 400 °C incrementa ligeramente. Esto refleja que las rutas competitivas para la producción de gasolina son menos importantes a 390 °C que a 400 °C, por lo que la actividad catalítica es mucho más evidente en el último caso. La selectividad hacia la producción de fracciones ligeras en el proceso a 400 °C, también es reflejo de un carácter más térmico que catalítico en comparación con la hidrodesintegración a 390 °C.

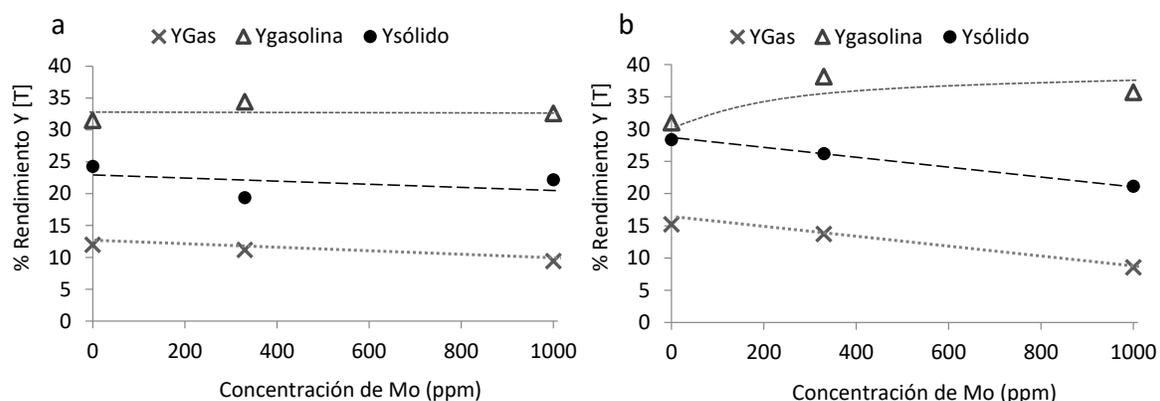


Figura 5.8. Efecto de la concentración de catalizador en el rendimiento de las fracciones mayoritarias (gas, gasolina y sólido precipitado) en la hidrodesintegración catalítica de petróleo crudo Maya pesado a temperatura de operación: (a) 390 °C y (b) 400 °C. (Tiempo = 4h, P = 5.5 MPa H₂).

5.2.1. Relaciones entre asfaltenos, coque y carbón residual en la hidrodesintegración catalítica.

Los resultados de la cuantificación de asfalto en el producto líquido y del contenido de coque en el producto sólido (insolubles en tolueno), confirmaron que la utilización de cantidades crecientes de catalizador tiene el efecto de inhibir la formación de coque y la

precipitación de asfalteno tanto a 390 como a 400 °C, ver Figura 5.9 a y b. Asimismo, la tendencia del producto líquido a formar depósitos de carbón residual, incrementa paralelamente con el contenido de asfalteno, lo cual también se espera. Sin embargo, se debe notar que la formación de carbón residual excede al contenido de asfalteno en el líquido, cosa que evidencia la importante participación de agentes precursores de coque distintos del asfalteno. Todo esto es consistente con el rol hidrogenante del catalizador, dado que el aumento de asfalteno en productos líquidos catalíticamente hidrogenados se explica por la mayor conservación de la relación componente alifática/componente aromática del asfalteno y por una mayor presencia de resinas en comparación con los productos de desintegración térmica. Adicionalmente, los comportamientos en las Figuras 5.9 a y b evidencian la existencia de al menos una componente no asfáltica del líquido (presumiblemente resinas) que contribuye tanto como los asfaltenos a la formación de residuos de carbón.

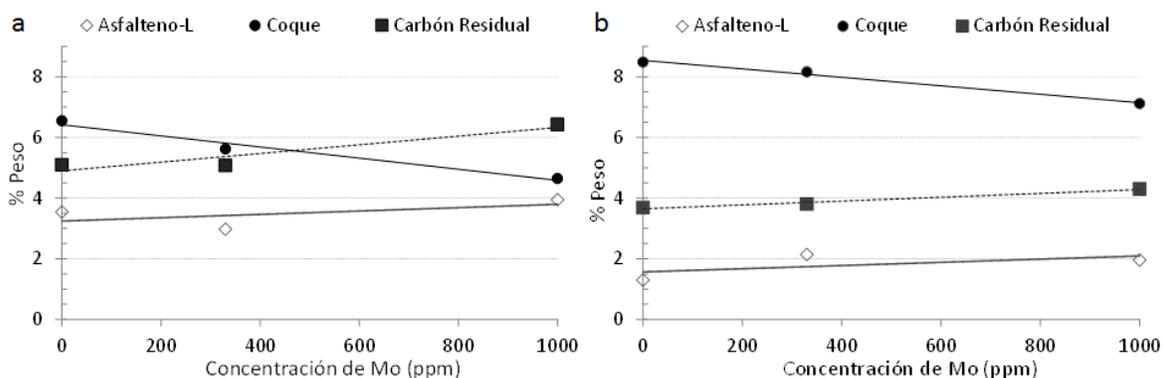


Figura 5.9. Contenido de asfalteno (\diamond) y carbón residual (\square) en productos líquidos y producción de coque (\bullet) contra la concentración de catalizador de hidrotatamiento realizado a dos temperaturas: (a) 390 °C y (b) 400 °C. P = 5.5 MPa H₂, tiempo = 4 h.

5.3 Evolución de la hidrogenación a presión de 9.7 MPa de H₂ en el intervalo de 0 a 11 h.

Dado el carácter predominantemente térmico de la hidrogenación catalítica a 400°C, se decidió seguir el desarrollo de la hidrogenación con el tiempo de operación a una

temperatura de operación de 390 °C para apreciar mejor las diferencias inducidas por el catalizador. La presión de H₂ se incrementó a 9.7 MPa para asegurar un mayor suministro de hidrógeno y se definieron las siguientes tres series experimentales: térmica (0 ppm Mo), catalíticas con concentración de molibdeno de 330 ppm Mo y 1000 ppm Mo.

En la Figura 5.10a se presenta la conversión de RV (Conv. RV) contra el tiempo de operación (en horas). En ella se puede ver que la conversión de RV disminuyó al utilizar una mayor concentración de catalizador, sin embargo, es posible observar que, con largos periodos de operación catalítica se llega al mismo valor de conversión de residuo que con la desintegración térmica (0 ppm Mo). Dadas las diferencias de conversión de RV y las evidencias sobre su papel como materia prima para los diferentes tipos de productos de la hidrodesintegración del crudo, en lo sucesivo se decidió utilizar la conversión de RV como referencia para comparar los efectos de la concentración del catalizador y el tiempo de operación.

En la Figura 5.10b, se puede notar que en todos los casos el rendimiento líquido disminuyó con el avance en la conversión de residuo. Sin embargo, el catalizador tuvo el efecto de reducir la caída visiblemente desde la utilización de 330 ppm Mo. Al final, con la utilización de 1000 ppm Mo se obtuvo cerca de 5% más productos líquidos por la vía catalítica que por la vía térmica.

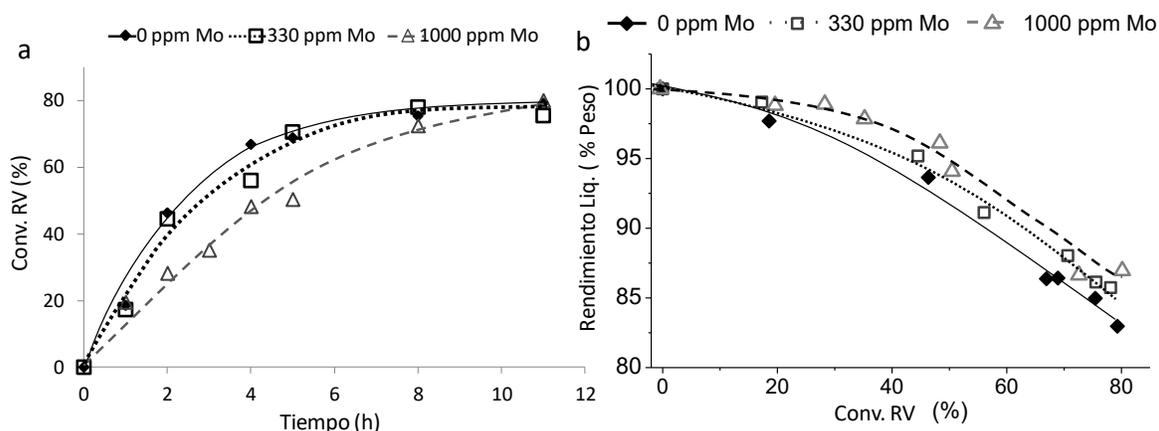


Figura 5.10. a) Conversión de residuo de vacío (Conv. RV) contra tiempo de operación. b) rendimiento líquido contra conversión de residuo de vacío. ♦ No-catalítico, □ 330 ppm Mo, Δ 1000 ppm Mo.

5.3.1. Relación de la producción de gases, sólidos precipitados y coque con la conversión de RV y la conversión de los asfaltenos en régimen catalítico y no catalítico.

En la Figura 5.11 se presentan los productos altamente relacionados con los asfaltenos (gases, sólidos y coque) graficados contra la conversión de residuo y contra la conversión de asfalteno, con el fin de detectar si dichos productos dependen fundamentalmente de los asfaltenos o existen constituyentes del RV con un rol importante en su producción. Como se puede apreciar, existen marcadas diferencias entre la hidrodeseintegración térmica y catalítica (ver Figura 5.11 a y b). En el hidropesamiento térmico las tendencias observadas son lineales y ajustan mejor contra la conversión de residuo de vacío que contra la conversión de asfalteno, lo que indica que pese a la indiscutible importancia del asfalteno en la producción de gases, precipitados y coque, en la hidrodeseintegración térmica existen componentes del residuo de vacío que también contribuyen significativamente a la formación de los productos en cuestión. Otro aspecto de la desintegración térmica que se debe destacar, es la producción de cerca del 2 % peso de coque sin la aparición visible de sólidos precipitados durante el primer 20 % de conversión de RV, así como también la precipitación de sólido constituido únicamente por coque para el siguiente 25 % de conversión de RV (ver el punto de sólido y coque a la altura de 45 % de conversión de RV en la Figura 5.11a). Esto concuerda con la sección 5.1.2 en el sentido de que la producción térmica de coque es tan rápida que antes de que las moléculas más desalquiladas de asfaltenos precipiten, primero se producen pequeñas partículas de coque dispersables en el seno del líquido, con tiempo suficiente para crecer y precipitar sin componente asfáltica.

En contraste con las tendencias lineales de la serie térmica, en la hidrodeseintegración catalítica la producción de gases, precipitados y coque ajusta mejor contra la conversión de asfalteno (Conv. Asf.) y la tendencia es lineal únicamente en el caso de los gases, mientras que la producción de sólidos precipitados y coque arranca después del 40 % de conversión de RV y se acelera después del 50 %, teniendo siempre como característica una composición mixta de coque y asfalteno precipitado. Esto sugiere que, en la hidrodeseintegración catalítica, la producción de coque no antecede a la precipitación de los asfaltenos sino que se da como consecuencia de la precipitación dichos asfaltenos. Asimismo, la producción térmica de coque alcanza hasta 8 % en peso, mientras en la hidrodeseintegración catalítica llega a poco

menos de 6 % en peso. Esto implica que las rutas de producción de gases, precipitados y coque que involucran a los componentes no asfálticos en el residuo, son inhibidas de manera efectiva por la actividad hidrogenante del catalizador. Además, la etapa acelerada de producción de precipitados y coque marca un cambio importante que puede estar asociado a la pérdida de catalizador presumiblemente atrapado por los sólidos precipitados.

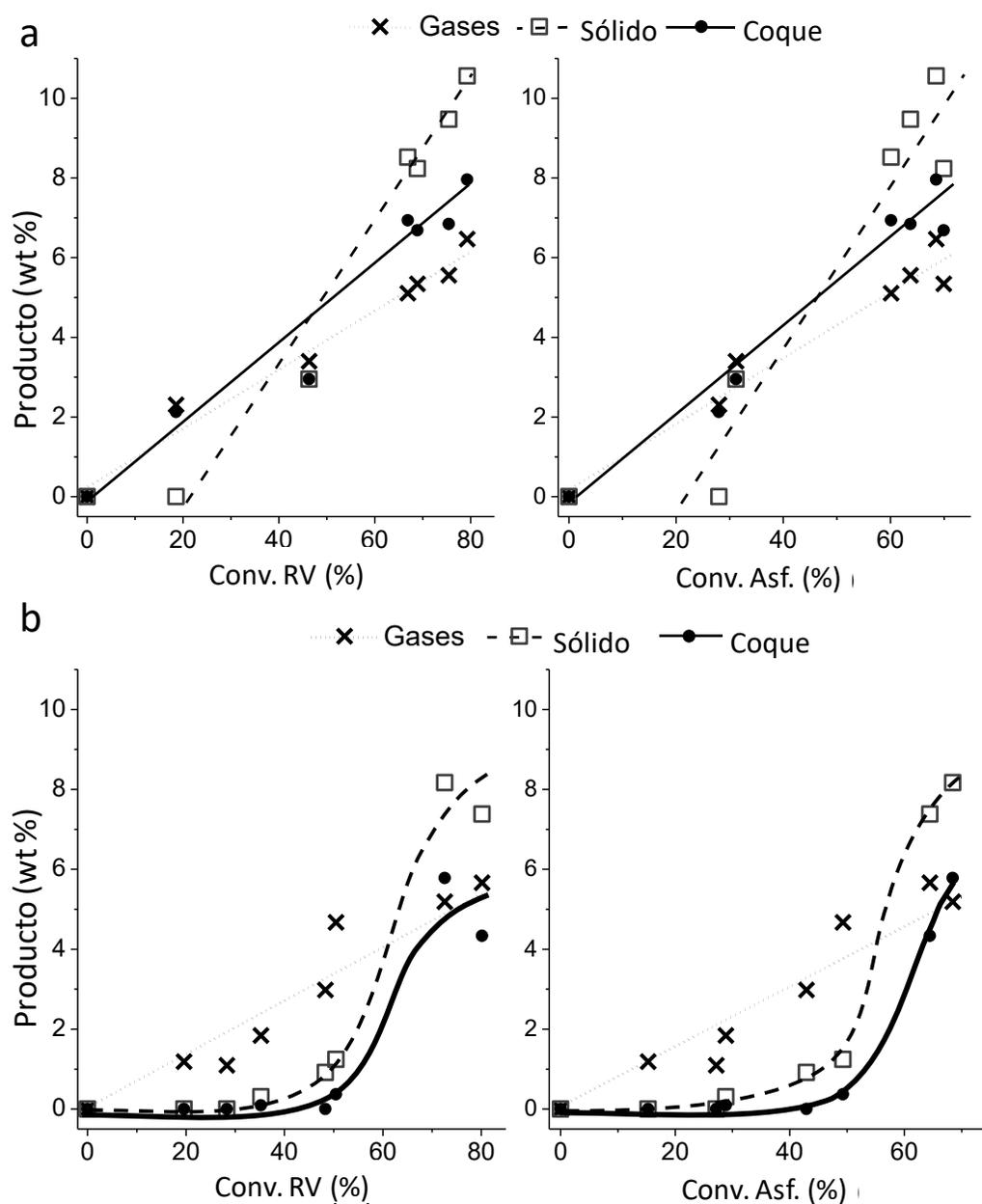


Figura 5.11. Producción de gases, sólidos precipitados y coque en: a) desintegración térmica. b) hidrodesintegración catalítica utilizando 1000 ppm Mo.

5.3.2. Relaciones en la producción gasolina con los destilados intermedios y el RV en régimen catalítico y no catalítico.

La producción de gasolina y la producción de destilados intermedios en bloque (Queroseno/Turbosina + Diésel + GOA) aparecen graficados contra la conversión de RV en las Figuras 5.12 a y b, respectivamente. Al observar la Figura 5.12a es notorio que las tendencias catalítica y térmica de producción de gasolina presentan la misma forma, con la diferencia de que se llega a una mayor producción de gasolina en el proceso catalítico. Con base en la tendencia de la producción de gasolina se puede establecer que dicha producción está constituida por dos etapas inherentes al proceso de hidrodesintegración. La etapa 1 va desde el inicio del hidropocesamiento hasta una conversión de residuo cercana a 45 %, transcurriendo sin diferencias entre hidrodesintegración catalítica y no catalítica. Esta etapa es principalmente atribuible a la formación directa de gasolina a partir de los componentes no asfálticos del residuo de vacío con una contribución de destilados intermedios. La segunda etapa de producción de gasolina va desde 45 % de conversión de residuo hasta el final del hidropocesamiento y está caracterizada por: 1) un nuevo incremento en la producción fuertemente asociado a la transformación de los destilados intermedios (204-426 °C), ver Figuras 5.12 a y b. 2) La separación de las tendencias de la hidrodesintegración catalítica y la no catalítica, cuyo resultado es una mayor producción de gasolina en la hidrodesintegración catalítica (23% catalítico vs 17% térmico), ver Figura 5.12a.

Un análisis más detallado permite apreciar que la mayor producción de gasolina en el proceso catalítico es consecuencia de su mayor producción de destilados intermedios dado que la separación de las tendencias de producción de gasolina (Figura 5.12a) coincide con la desaceleración de la producción de destilados intermedios (Figura 5.12 b) y el nuevo impulso en la producción de gasolina se observa con el declive de la producción de destilados intermedios, parecido a un esquema de reacciones consecutivas. Cabe mencionar que en esta última etapa, el evento que dispara la producción de gasolinas tanto en el caso catalítico como en el no catalítico, coincide con una alta producción de sólidos precipitados y con un descenso importante en la concentración de asfaltenos en el líquido (concentraciones del orden de 3 %peso).

En resumen, se puede apreciar la existencia de dos grupos de cortes en el crudo que contribuyen de manera importante a la producción de gasolina: a) componentes no asfálténicos del residuo y b) los destilados intermedios. Otro efecto inducido por el catalizador es el ensanchamiento del perfil de producción de los destilados intermedios y el desplazamiento de su máximo hacia menor conversión de RV.

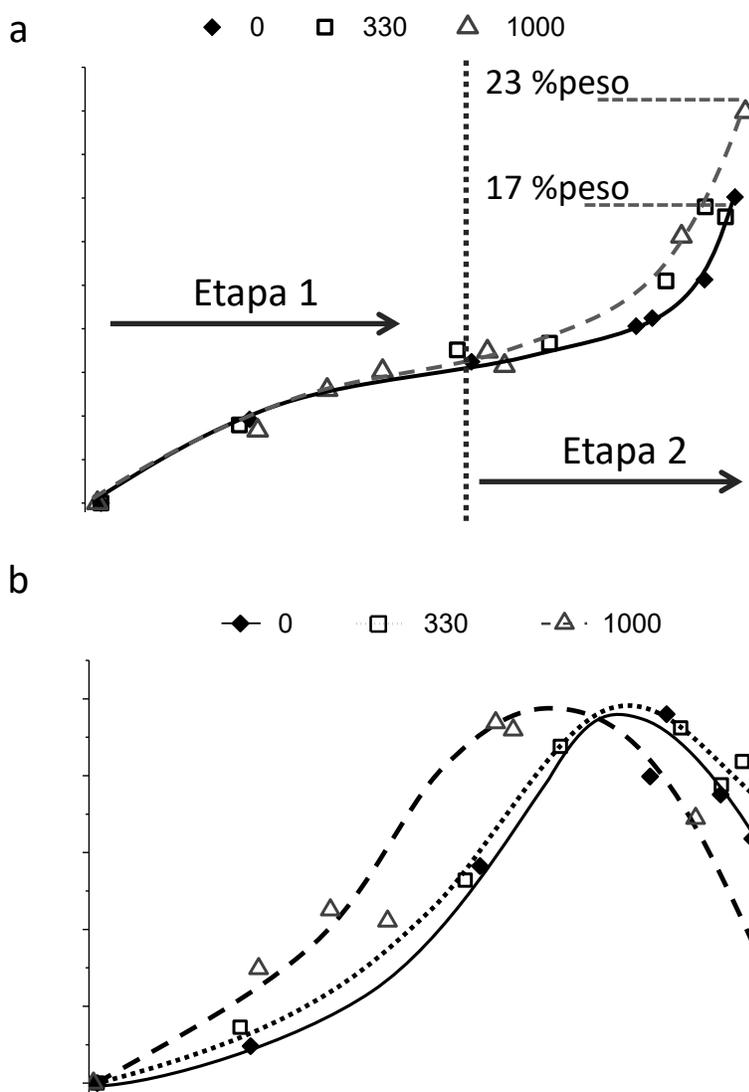


Figura 5.12. Tendencias en la hidrodeseintegración catalítica (330 y 1000 ppm Mo) y no catalítica (0 ppm Mo) para: a) producción de gasolina (204-) y b) Producción de destilados intermedios (204-426 °C).

5.3.3. Relaciones de la producción de cortes destilados intermedios con el rendimiento de gases y con el RV en régimen catalítico y no catalítico.

El seguimiento de los destilados intermedios y del gasóleo de vacío (GOV: 426-538), por cortes individuales reveló un esquema de reacciones consecutivas donde las fracciones más pesadas alimentan a las fracciones más ligeras independientemente del tipo de hidroprocesamiento utilizado, catalítico o térmico, ver Figura 5.13a. En dicha Figura también se pueden apreciar dos aspectos que distinguen al hidroprocesamiento catalítico del térmico: 1) Producción observable de GOV, atribuible a la inhibición de las reacciones de rompimiento beta con lo que se espera una mayor longitud de cadena promedio en el rompimiento de moléculas de maltenos del RV o de los mismos asfaltenos, y 2) ligero desplazamiento de los máximos de los distintos cortes hacia menores conversiones de RV, lo cual indica que el proceso catalítico es más selectivo hacia cortes pesados e intermedios conforme se utiliza mayor cantidad de catalizador. Cabe mencionar que en ninguno de los casos se observó la declinación del corte de Queroseno (204-271), por lo que se puede afirmar que tanto la gasolina como el Queroseno son suficientemente estables en las condiciones estudiadas y su contribución a la producción de gases, de existir, es insignificante. Asimismo, ninguno de los cortes intermedios parece afectar a la producción de gases, como se puede apreciar en la comparación de la Figura 5.13a con la Figura 5.13b, donde se muestra la cantidad de gas producida por cada unidad de residuo de vacío transformado. El gasóleo de vacío (GOV) es el único corte de este grupo que parece tener alguna relación con el rendimiento de gas.

Las diferentes tendencias de los rendimientos de gases producidos en las hidrodesintegraciones catalítica y térmica, en la Figura 5.13b, parecen responder a cambios en las tendencias de producción del GOV en la Figura 5.13a. En el caso del proceso térmico no se observa producción neta de GOV al inicio de la hidrodesintegración, lo cual indica que hay un equilibrio entre su producción a partir de componentes más pesados y su transformación a cortes más ligeros, entre los cuales los gases son una posibilidad. Se sabe por diversas publicaciones [9,10] que la producción de gases es muy favorecida en hidrocarburos de cadena larga y moléculas aromáticas con radicales alifáticos, en ambos casos, la proclividad a formar gases disminuye conforme disminuye la longitud de cadena

alifática. De manera que el alto rendimiento de gases inicial (cerca de 30%, Figura 5.13b) se explica por la rápida transformación de los componentes más pesados del GOV, que pueden o no estar asociados a grupos aromáticos, pero cuyas longitudes de cadena posibilitan significativamente el rompimiento por el mecanismo beta. Conforme la hidrodeseintegración avanza (Conv. RV > 20%), disminuye la población de los componentes más pesados del GOV reflejándose en la rápida disminución del rendimiento de gases, el cual a partir de conversiones de RV mayores a 50% tiende asintóticamente a un rendimiento de 15%. Misma que es presumiblemente la contribución del residuo de vacío y se mantiene constante a lo largo del proceso.

Por su parte, la tendencia del rendimiento de gases en la hidrodeseintegración catalítica (Figura 5.13b) concuerda con el comportamiento de los sólidos precipitados en la Figura 5.11, reforzando la hipótesis de que el catalizador permanece disponible únicamente a conversiones de RV menores a 50 %, excediendo dicho valor, el catalizador desaparece del medio al ser arrastrado por los sólidos precipitados. Lo anterior facilita una explicación natural para la relación entre el gasóleo de vacío y el rendimiento de gases en la hidrodeseintegración catalítica. Durante la primera etapa (Conv. RV < 50%) el catalizador inhibe el rompimiento beta por lo que la conversión de GOV se ralentiza y se hace selectiva hacia cortes líquidos intermedios, con lo que el equilibrio entre la formación de GOV a partir de cortes más pesados y su conversión hacia cortes ligeros se desplaza hacia la formación de GOV, ver Figura 5.13a. En consecuencia el rendimiento de gases resulta menor a 15 % en esta etapa, ver Figura 5.13b. Al llegar a la segunda etapa (Conv. RV \approx 50%) aparecen los primeros precipitados por lo que gran parte del catalizador deja de estar disponible para inhibir el rompimiento beta, con lo que los componentes más pesados del GOV experimentan una rápida transformación acompañada por un incremento súbito en el rendimiento de gases hasta poco más de 20% (Figuras 5.13a y b). Nuevamente, conforme la hidrodeseintegración avanza (Conv. RV > 60%), la población de los componentes más grandes disminuye y el rendimiento de gases decrece asintóticamente hacia un valor cercano a 15%. De la misma manera, la prácticamente idéntica evolución de las tendencias de gasolina térmica y catalítica a conversiones < 50%, mientras existen marcadas diferencias en la transformación de GOV, implica que la contribución del GOV a la gasolina es poco significativa bajo estas condiciones. Estos resultados contrastan con algunos trabajos como el reportado por J. Singh

et al. [11] que investigó las rutas de desintegración térmica de residuos de vacío mediante simulación con un modelo cinético de pseudocomponentes múltiples apoyado en datos experimentales, concluyendo la ausencia de relación entre el GOV y los gases, así como la vinculación entre la gasolina y el GOV. La falta de datos obtenidos en un régimen catalítico explica la divergencia respecto de los resultados de esta tesis, dado que en las Figuras 5.13 a y b se puede notar que la contribución del GOV a los gases resulta prácticamente enmascarada en un régimen netamente térmico.

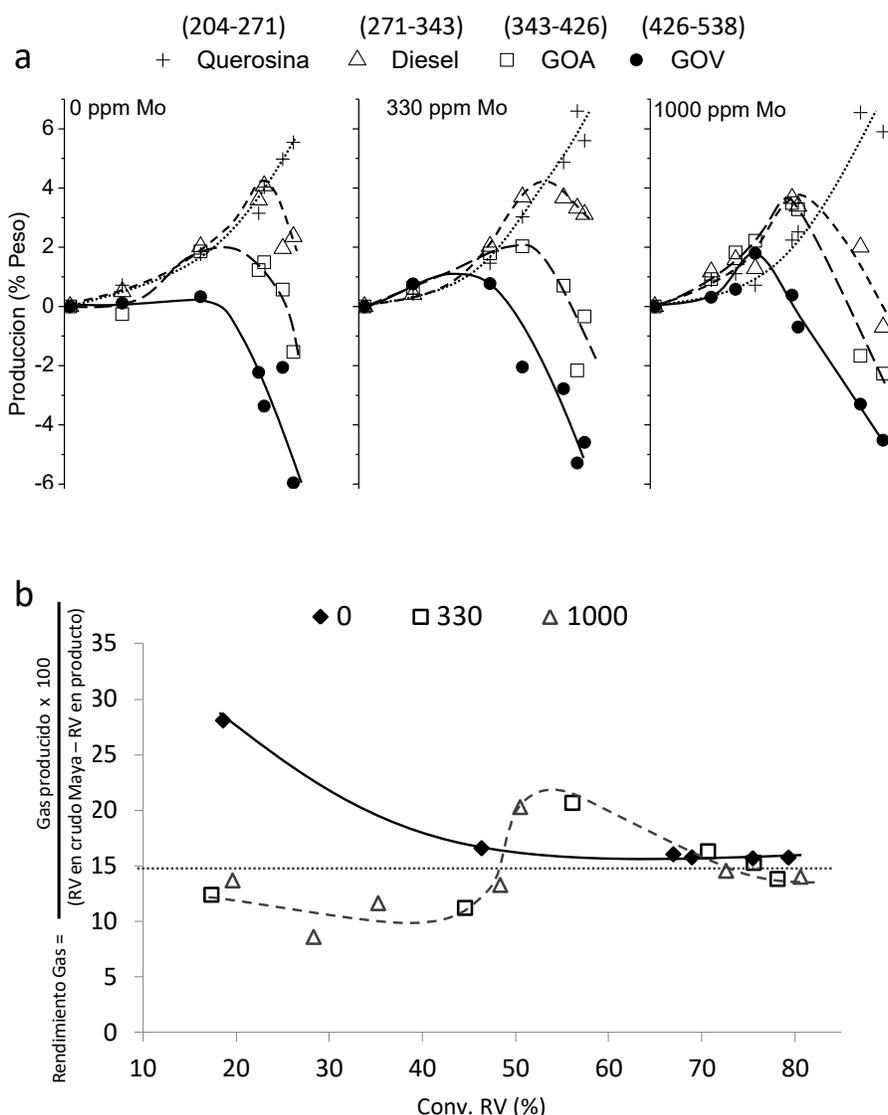


Figura 5.13. Producción de fracciones en la hidrodeseintegración térmica (0 ppm Mo) y catalítica (330 y 1000 ppm Mo) contra la conversión de RV. (a) Fracciones intermedias individuales y GOV, (b) Rendimiento Gas.

5.3.4. Diferencias y similitudes en el seguimiento del asfalteno total, de los gases y el coque en régimen catalítico y no catalítico.

El seguimiento del asfalteno total (extraído de precipitados y de líquidos después del hidropesamiento) contra la conversión de residuo correspondiente, reveló una tendencia lineal única tanto para la hidrodeseintegración térmica como la catalítica, ver Figura 5.14 a. Esto indica que las reacciones responsables de la conversión de asfaltenos son de naturaleza fundamentalmente térmica, lo que está en buen acuerdo con reportes de Panariti [12] que indican que, en presencia de catalizadores de hidrogenación, la ruptura C-C es térmicamente dirigida en ausencia de funciones ácidas catalíticas. Por ende, el proceso catalítico debería diferenciarse del no catalítico en la distribución de productos a partir de los asfaltenos. Como ya se mencionó en el capítulo 3, los productos típicos del rompimiento térmico de asfaltenos son gases y coque, de manera que la suma (asfalteno total + gases + coque) es un indicador de la capacidad del proceso para producir fracciones líquidas a partir de los asfaltenos. De hecho, al graficar dicha suma en la Figura 5.14b, los siguientes tres aspectos importantes se pueden notar:

- 1) La hidrodeseintegración térmica está caracterizada por una tendencia de crecimiento lineal con la conversión de residuo, lo que confirma la contribución de componentes no asfálticos del residuo a la formación de los productos sumados.
- 2) El proceso catalítico está constituido por dos etapas; la primera a conversiones de $RV < 50\%$ y la segunda a conversiones de $RV > 50\%$.
- 3) La existencia de dos etapas en la hidrodeseintegración térmica evidencia un cambio de un régimen catalítico a un régimen fundamentalmente térmico.

La primera etapa catalítica se caracteriza por una tendencia de disminución lineal de la suma de asfalteno total, coque y gas mostrando que, además de la inhibición de las rutas de contribución de los componentes no asfálticos del residuo, el asfalteno se transforma también hacia fracciones líquidas. La segunda etapa catalítica se caracteriza por un cambio abrupto en la tendencia asemejándose al comportamiento observado en la hidrodeseintegración térmica lo que indica un cambio en la naturaleza del hidropesamiento

de catalítico a netamente térmico, de manera que se refuerza la hipótesis de que el catalizador deja de estar disponible al ser arrastrado por los precipitados.

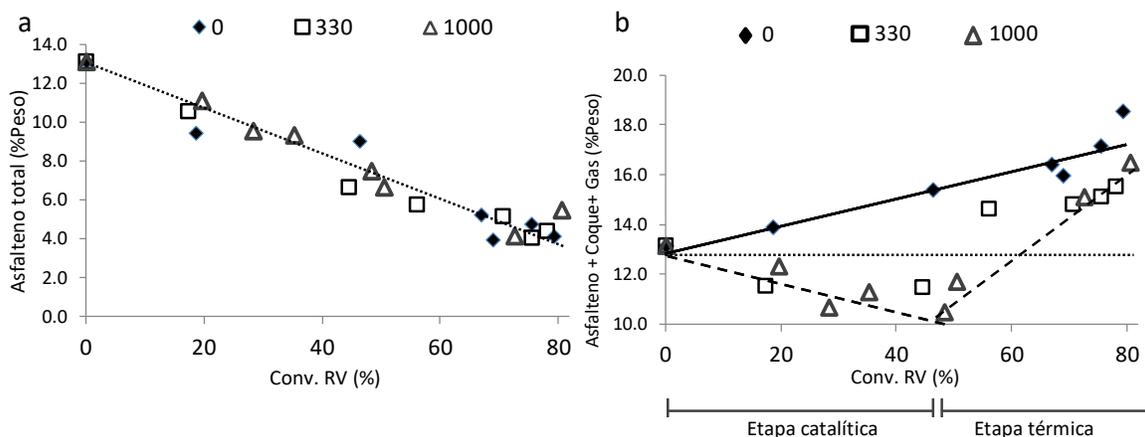


Figura 5.14. a) Asfalteno total después de hidroprocesamiento y b) suma de coque, gas y asfalteno total después de hidroprocesamiento. (♦) 0 ppm Mo, (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.

5.3.5. Seguimiento de la desalquilación de asfaltenos mediante pirólisis por análisis termogravimétrico (TGA).

Los termogramas de la pirólisis de asfaltenos extraídos de los productos líquidos de las hidrodesintegraciones térmicas y catalíticas se pueden apreciar en las Figuras 5.15 a y b respectivamente. Como referencia, al inicio de cada serie se presenta el termograma correspondiente al asfalteno extraído del crudo Maya. En dicho termograma, la pérdida de masa está asociada a la porción de las cadenas laterales del asfalteno fresco que son susceptibles de pirólisis. Lo cual indica que cerca del 45 % de la masa de un asfalteno promedio de crudo Maya forma productos volátiles y el 55 % restante tiende a formar coque. Tanto la serie térmica como la catalítica se pueden dividir en dos etapas definidas por la tendencia al incremento o reducción de la masa pirolizable del asfalteno, mostrando comportamientos opuestos entre ambas series.

En la serie térmica, la porción pirolizable del asfalteno disminuye progresivamente a mayor tiempo de operación en el intervalo de 0 a 5 horas, al final de dicho intervalo únicamente 25

% de la masa del asfalteno se volatiliza y el 75 % restante se convierte en coque (Figura 5.15a). Esto se explica por la pérdida progresiva de cadenas alifáticas del asfalteno durante la hidrodesintegración, confirmando como una fuente importante para la producción de gases. Los termogramas siguientes en la serie térmica, corresponden a muestras de asfalteno extraídas de productos líquidos hidrodesintegrados durante 8 y 11 horas respectivamente. En ellos la porción pirolizable parece incrementar hasta cerca de 45 %, lo cual podría tener dos explicaciones: 1) la ruptura térmica del núcleo aromático policondensado del asfalteno, o 2) el agotamiento del asfalteno original del crudo Maya y la formación de otro tipo de asfalteno proveniente de la condensación de componentes pesados del crudo, presumiblemente las resinas. La segunda explicación es la más viable dadas las condiciones de operación en esta tesis y la demostrada estabilidad de los poliaromáticos asfalténicos en procesos puramente térmicos [13-15].

En contraste, en la Figura 5.15b, se puede apreciar que los asfaltenos extraídos de productos líquidos hidrodesintegrados catalíticamente presentan una disminución inicial de la masa asociada a cadena alifática (de 45 % en crudo Maya hasta 35% después de 2 horas), sin embargo a partir de dos horas la situación se revierte y la proporción de masa pirolizable incrementa continuamente hasta 40 % para un tiempo de hidroprocesamiento de cinco horas. Momento a partir del cual la proporción de masa pirolizable comienza a disminuir hasta cerca de 32 % para hidroprocesamientos de 11 horas. La reducción inicial de la proporción de masa pirolizable se explica por la gran importancia de las reacciones térmicas sobre los radicales alifáticos de los asfaltenos, que parece reducirse conforme disminuye la longitud de cadena alifática durante las primeras dos horas de hidroprocesamiento. En este punto, parece ser que la velocidad a la que se reduce la longitud de cadena alifática es ligeramente rebasada por la velocidad a la que el corazón poliaromático del asfalteno es hidrogenado por el catalizador provocando el fraccionamiento de la estructura poliaromática de manera que al ser sometida a experimento de pirolisis se observa un incremento de masa volátil (en el intervalo de tiempo de operación de 2 a 5 horas) que no necesariamente corresponde a un incremento de cadena alifática lineal sino a fragmentos aromáticos catalíticamente hidrogenados y debilitados. Lo cual estaría indicando la apertura catalítica del corazón poliaromático del asfalteno. La

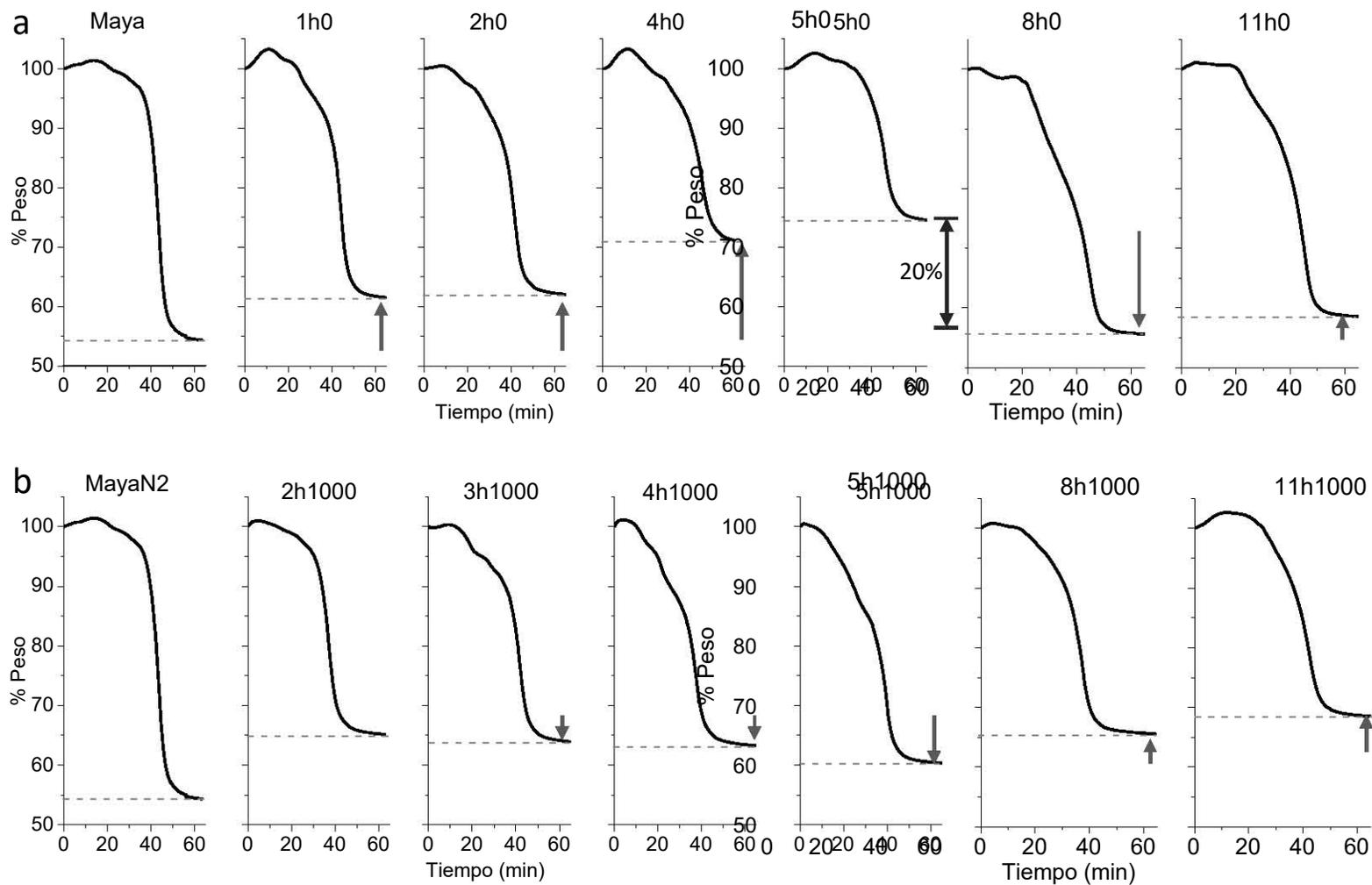


Figura 5.15. Termogramas de la pirólisis de asfaltenos extraídos de productos líquidos: a) Desintegración térmica (0 ppm Mo) y b) Hidrodesintegración catalítica (1000 ppm Mo). Tiempo de operación de 0 a 11 h.

reducción de masa volátil para asfaltenos hidrodésintegrados a partir de 8 horas (Conversión de RV > 50%) refuerza la hipótesis de precipitación del catalizador dado que se pasa a una etapa cuyo comportamiento es fundamentalmente térmico y equivalente a la primera etapa de la serie térmica en la Figura 5.15a.

5.3.6. Heterogeneidad del coque residual de la pirólisis de asfaltenos y facilidad de su combustión.

La combustión de los residuos de los experimentos de pirólisis aportó información cualitativa acerca de la naturaleza del coque residual, en particular, se buscó determinar el grado de heterogeneidad de las especies de carbón residual y el grado de dificultad de su combustión. La Figura 5.16, presenta los perfiles de DTA de la combustión del carbón residual de la pirólisis de muestras de asfalteno de la serie térmica. Los perfiles de DTA correspondientes a las primeras cinco horas aparecen en la Figura 5.16a comparados con el DTA del residuo correspondiente al asfalteno del crudo Maya. Los perfiles correspondientes a 8 y 11 horas aparecen en la figura 5.16b comparados con el DTA del residuo del asfalteno de 5 horas de desintegración térmica. En la Figura 5.16a se observa que el carbón residual de la pirólisis del asfalteno extraído del crudo Maya presenta el pico de combustión más delgado, cuyo máximo aparece a menor temperatura (508 °C). Lo cual indica que las especies de coque son más fáciles de quemar y más similares entre sí en comparación con los productos de hidroprocesamiento [16]. Conforme el tiempo de operación incrementa en el intervalo de 0 a 5 horas, se observa un ensanchamiento y un desplazamiento del máximo en los picos de combustión hacia mayores temperaturas (desde 508 °C para 0 h, hasta 546 °C para 5 h). Lo que refleja una heterogeneidad progresivamente mayor en las especies de coque residuales, así como también una mayor dificultad para quemarlas presumiblemente debido a un mayor grado de compactación, ver Figura 5.16 a. Sin embargo, la tendencia se revierte al pasar al pico correspondiente a 8 horas de operación, cuyo máximo y ancho resultaron menores que los del asfalteno tratado durante 5 horas (máximos a 532 °C para 8h contra 546 °C para 5h). Lo que concuerda con la hipótesis de que tras 8 horas de hidroprocesamiento térmico, el asfalteno presente en el producto líquido está fundamentalmente constituido por nuevas especies formadas a partir de las resinas, ver Figura 5.16 b. De manera que resulta natural el nuevo desplazamiento del máximo (558 °C) y el ensanchamiento del pico correspondiente al

coque residual del asfalteno tratado durante 11 horas, dado que es la evolución esperada a partir del nuevo asfalteno.

Los termogramas de DTA de la combustión de los residuos de carbón de la pirólisis de asfaltenos de la serie catalítica se presentan en las Figuras 5.17 a y b, ordenados de la misma forma que en el caso térmico. En dichas figuras se puede ver que la evolución de los DTA muestra un comportamiento consistente con los termogramas de los experimentos de pirólisis.



Figura 5.16. Termogramas DTA de la combustión del residuo de pirólisis de asfaltenos extraídos de líquidos producto de hidroprocesamiento térmico durante: a) 0 a 5 horas y b) 5 a 11 horas.

En general, tanto el ensanchamiento como el desplazamiento del máximo de los picos de combustión son menores con respecto de las muestras de la serie térmica, sobre todo en el intervalo de 0 a 5 horas de hidroprocesamiento (desde 508 °C para 0 h, hasta 524 °C para 5 h y 543 °C para 11 h), ver Figuras 5.17 a y b. Lo anterior evidencia que en el intervalo de operación que va de 0 a 5 h el catalizador actúa eficazmente manteniendo una proporción de radicales en los asfaltenos, que impiden el acoplamiento de las láminas poliaromáticas en pilas compactas reduciendo con ello la dificultad para quemar los residuos de pirólisis (observado en el menor desplazamiento de los máximos), e inhibiendo la formación de nuevas especies de asfalteno a partir de las resinas (inferido del menor ensanchamiento en

comparación con la hidrodesintegración térmica). El cambio de régimen catalítico a térmico es apreciable por comparación de los picos de combustión correspondientes a residuos de asfalteno hidrodesintegrado por 5 horas o más (conversión de RV > 50 %), donde, además del desplazamiento del máximo a mayor temperatura, se evidencia la existencia de un segundo evento térmico parcialmente superpuesto con el original cuya importancia crece con el tiempo de operación, reflejando la presencia de nuevas especies de asfalteno, véase la Figura 5.17b.

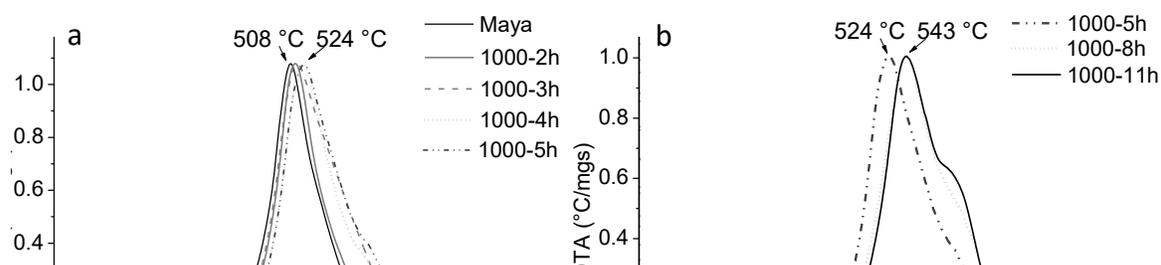


Figura 5.17. Termogramas DTA de la combustión del residuo de pirólisis de asfaltenos extraídos de líquidos producto de hidroprocesamiento catalítico durante: a) 0 a 5 horas y b) 5 a 11 horas.

5.3.7. Seguimiento del porcentaje de carbono alifático y aromático en muestras de asfaltenos extraídas de líquidos hidroprocesados en régimen catalítico y no catalítico.

Lo visto en las anteriores secciones, fue confirmado por la técnica de RMN para cuantificación del porcentaje de carbono alifático en muestras de asfalteno hidrodesintegrado catalítica y térmicamente durante 0, 2, 4, 8 y 11 horas cuyos resultados se grafican en la Figura 5.18. Donde es posible apreciar la continua disminución del porcentaje de carbono alifático en el asfalteno hidrodesintegrado térmicamente, en cuya serie de puntos el correspondiente a 8h de hidroprocesamiento es el único que sale de tendencia mostrando un importante incremento de carbono alifático asociado a la aparición de nuevas especies de

asfalteno provenientes de las resinas. Por su parte, los asfaltenos hidrodesintegrados con 330 ppm Mo mostraron una menor, pero también continua, disminución de la proporción de carbono alifático mientras que los asfaltenos hidrodesintegrados con 1000 ppm Mo, revelaron un importante incremento en la proporción de carbono alifático (de 51 % para el asfalteno del crudo Maya, hasta cerca de 80 % para asfaltenos hidrodesintegrados durante 4 y 8 horas), finalizando con una disminución del porcentaje de carbono alifático hasta cerca de 47 % para 11 horas hidroprocesamiento. Con lo que se confirman tanto la hipótesis de formación de nuevas especies de asfalteno en ausencia del catalizador, como la apertura del núcleo poli aromático del asfalteno en presencia del catalizador.

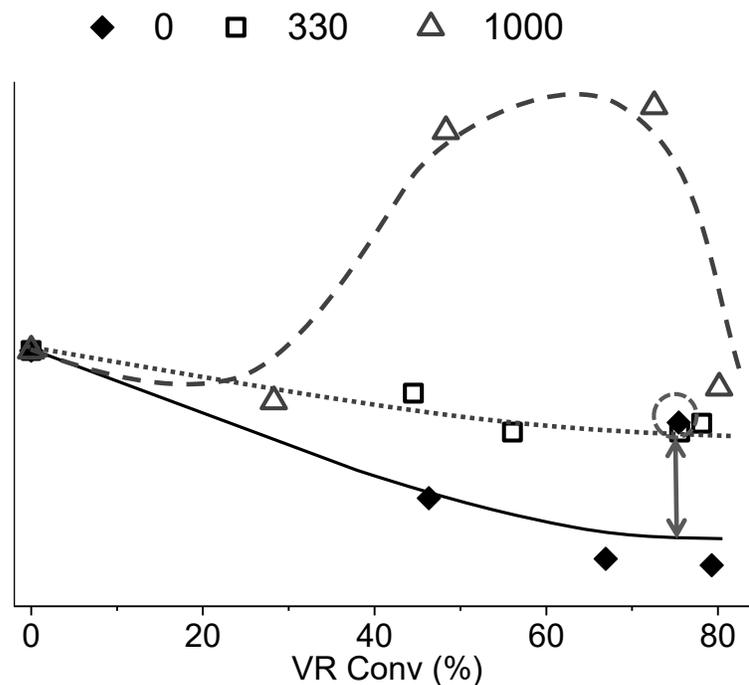


Figura 5.18. Resultados de RMN C13. Tendencias de la fracción de carbono alifático en asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidroprocesamiento. (◆) 0 ppm Mo, (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.

Con base en los anteriores resultados y con ayuda del software ChemSketch, se construyeron dos modelos para visualizar la evolución del asfalteno durante la hidrodesintegración térmica y la hidrodesintegración catalítica, ver Figuras 5.19 y 5.20 respectivamente. En ellos es posible apreciar que en ambos casos, catalítico y térmico, las cadenas alifáticas laterales son

afectadas térmicamente con la importante diferencia de que en el caso térmico la eliminación consecutiva de segmentos transcurre aceleradamente al no existir un agente capaz de captar el hidrógeno del medio y hacerlo reaccionar con los radicales libres que cada segmento eliminado deja tras de sí. Asimismo, se puede apreciar el incremento del carácter aromático del asfalteno tanto por la eliminación de sustituyentes alifáticos como por la formación de nuevos anillos. En contraste, el proceso catalítico transcurre con una combinación de reacciones de desintegración e hidrogenación que impiden la rápida desaparición de los sustituyentes alifáticos y que debilitan a los anillos aromáticos permitiendo la eventual ruptura de estos. En ambos casos se comprobó que los porcentajes de carbono alifático y el contenido de especies heteroatómicas estuviera dentro del intervalo impuesto por los resultados discutidos previamente.

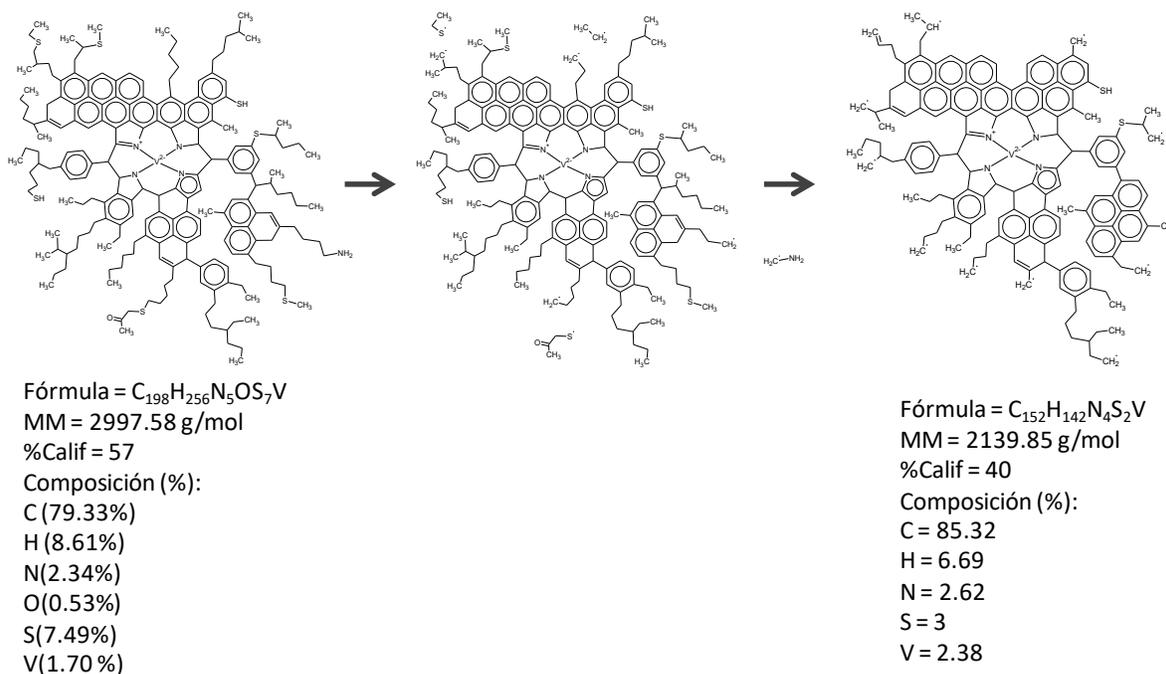


Figura 5.19. Modelo del proceso de transformación del asfalteno del crudo Maya pesado durante la hidrodesintegración térmica.

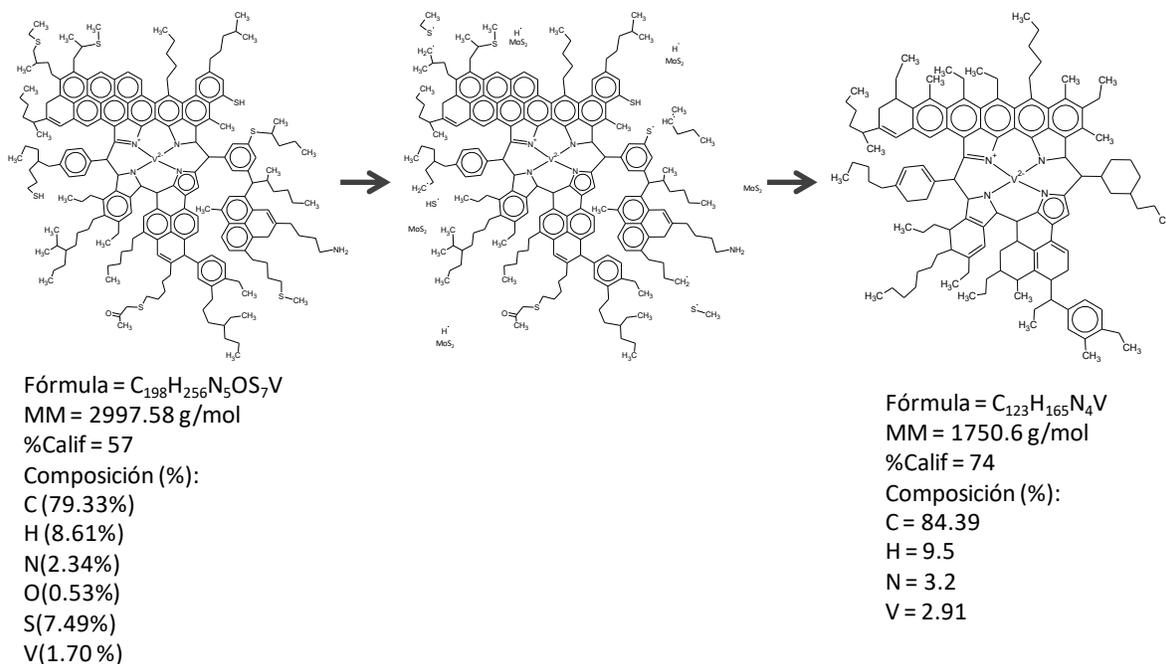


Figura 5.20. Modelo del proceso de transformación del asfalteno del crudo Maya pesado durante la hidrodesintegración catalítica.

5.3.8. Energías de activación aparentes de la pirólisis de los asfaltenos extraídos de líquidos hidroprocesados en régimen catalítico y no catalítico.

Los resultados del cálculo de la energía promedio de activación aparente (E_a) para la pirólisis de los asfaltenos mediante los termogramas en atmósfera de N_2 a distintas velocidades de calentamiento se muestran en la Tabla 5.2. En ausencia de catalizador, se puede ver un incremento de la energía de activación desde 243 kJ/mol para asfaltenos del crudo Maya hasta 264 kJ/mol para asfaltenos de la hidrodesintegración durante 4 horas. En trabajos similares, este tipo de diferencias ha sido asociado a la proporción de masa volatilizable del asfalteno, esto es, menores energías de activación para asfaltenos con cadenas alifáticas más extensas [17-19], lo que refleja la desalquilación progresiva de los asfaltenos en la desintegración térmica. Para esta misma serie, la disminución significativa de E_a después de 8 horas de hidrodesintegración es atribuible a las nuevas especies asfálticas observadas en las Figuras 5.15 a y 5.18. Algo parecido se puede decir de la hidrodesintegración catalítica donde la disminución de E_a a lo largo del proceso concuerda con el incremento de masa volatilizable del asfalteno y el incremento del porcentaje de carbono alifático observables en

las Figuras 5.15b y 5.18, esta vez inducidos por la actividad hidrogenante del catalizador que resulta en el debilitamiento del núcleo aromático policondensado del asfalteno y su apertura subsecuente, reduciendo la extensión de su fracción aromática. Los reportes de energía de disociación de cadenas alifáticas enlazadas a grupos aromáticos confirman nuestras tendencias de E_a dado que muestran menores energías para mayores extensiones de cadena [10,17,18]. Estos resultados están en buen acuerdo con el trabajo de E. Álvarez et al. [20] donde determinó valores en torno a 238 kJ/mol para la energía de activación aparente de asfaltenos extraídos del residuo de vacío de un crudo pesado, mediante experimentos de pirólisis. Asimismo, Y. Zhao [21] determinó valores alrededor de 176 kJ/mol para la energía de activación de asfaltenos de Atabasca a partir de experimentos de desintegración hidrotérmica.

Tabla 5.2. Efecto del tiempo de operación sobre la energía promedio de activación (E_a) para la pirólisis de los asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidrodeseintegración térmica y catalítica (0 y 1000 ppm Mo respectivamente), $T = 390\text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 9.7\text{ MPa}$.

Tiempo de hidrodeseintegración	E_a (kJ/mol)			
	Desviación		Desviación	
	0 ppm Mo	Estándar S	1000 ppm Mo	Estándar S
0h	243	29	243	29
2h	247	38	247	42
4h	264	42	222	25
8h	222	25	205	29

La concentración de catalizador también tuvo efectos visibles sobre la energía aparente promedio de activación, como se puede apreciar en la Tabla 5.3. La desintegración térmica durante 4 horas tuvo como resultado asfaltenos con $E_a = 264\text{ kJ/mol}$. El uso del catalizador resultó en una importante disminución de E_a en intervalo de concentración de 0 a 1000 ppm Mo (hasta 222 kJ/mol), sin embargo la utilización de una mayor concentración reportó cambios poco significativos. De manera que se puede asegurar que una concentración de catalizador de máximo 1000 ppm Mo es recomendable para este tipo de proceso, sobre todo

si se toma en cuenta que el catalizador utilizado es difícil de recuperar cuando hay formación de sólidos precipitados.

Tabla 5.3. Efecto de la concentración de catalizador en la energía promedio de activación (E_a) para la pirólisis de los asfaltenos extraídos de los productos líquidos de hidrodesintegración. $T = 390\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 9.7\text{ MPa}$ durante 4h.

Concentración de Mo (ppm)	E_a (kJ/mol)	S (kJ/mol)
0	264	42
330	230	25
1000	222	25
5000	218	21

5.3.9. Influencia del catalizador en la relación H/C y en la gravedad API de los productos líquidos.

El análisis elemental para determinación de la relación H/C de los productos líquidos reveló un carácter significativamente más alifático para los productos de hidrodesintegración catalítica que para los procesados en ausencia de catalizador, como se puede ver en la Figura 5.21. Esto evidencia que, a pesar de que la hidrodesintegración térmica induce rápidamente la formación de productos ligeros y el desasfaltado por precipitación de coque y asfaltenos (mismos que tienen un carácter aromático elevado), los hidrocarburos en los líquidos resultantes tienen una naturaleza más olefínica y aromática que los obtenidos en el proceso catalítico. Lo cual indica que las reacciones de desproporción y de eliminación de hidrógeno son importantes aun operando a $390\text{ }^\circ\text{C}$ con 9.7 MPa de presión de H_2 .

La evolución de las propiedades de los productos líquidos es consistente con los resultados presentados hasta este momento. Particularmente, la gravedad API tuvo un comportamiento visiblemente influenciado por la producción de cortes ligeros (gasolina y Queroseno, 271-). En la Figura 5.22a se puede apreciar que los productos líquidos de hidrodesintegración catalítica y térmica presentan gravedades API similares cuando la conversión de RV es menor a 40 %. A mayor conversión de RV los productos de hidrodesintegración catalítica presentan

gravidades API claramente mayores que los productos de hidroprocesamiento térmico. Este comportamiento coincide con el que presenta la evolución de los cortes ligeros 271-, que es prácticamente la misma para líquidos procesados catalítica y térmicamente a conversión de RV menor a 40 %, pero difiere importantemente a conversiones mayores en favor de la hidrodesintegración catalítica donde más cortes ligeros son producidos en comparación con los obtenidos térmicamente (ver Figura 5.22 b).

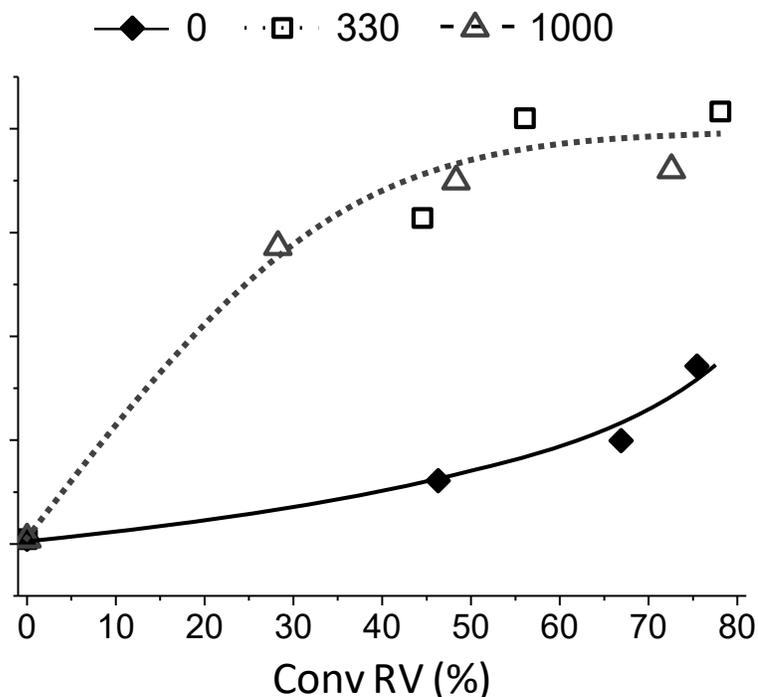


Figura 5.21. Efecto del catalizador en la relación H/C de los productos líquidos vs la conversión de RV. (◆) Térmico, (□) 330 ppm Mo y (△) 1000 ppm Mo.

5.3.10. Relación de la gravedad API con la producción de destilados ligeros (271-).

Teniendo en cuenta que la gravedad API es utilizada como referencia para clasificar a los crudos en ligeros y pesados (dado que los crudos con alto valor de gravedad API suelen tener bajos contenidos de componentes pesados) los resultados anteriores son coherentes con la naturaleza de la hidrodesintegración. Esto es debido a que, tanto en el caso catalítico como en el térmico, los componentes pesados sirven de alimentación para fracciones líquidas más ligeras, gases o sólidos precipitados, con la importante diferencia de que en la hidrodesintegración catalítica las fracciones líquidas son favorecidas.

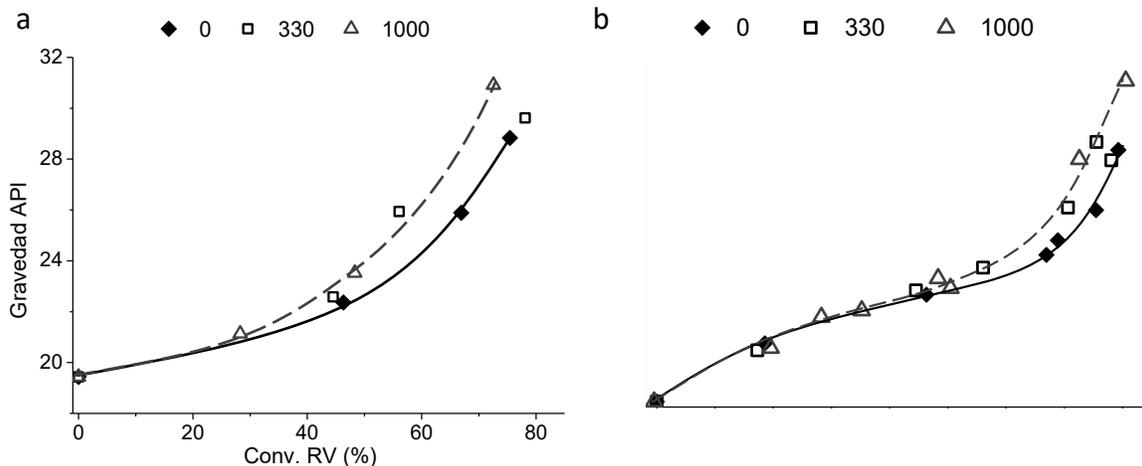


Figura 5.22. a) Evolución de la gravedad API con la conversión de RV comparada con b) evolución de los cortes ligeros (271-).

El alto grado de dependencia de la gravedad API con la cantidad de cortes ligeros producidos es apreciable al graficar la gravedad API contra la producción de los cortes ligeros 271-, ver Figura 5.23. Los puntos correspondientes a las hidrodeseintegraciones térmica y catalítica (0, 330 y 1000 ppm Mo) se distribuyen y ajustan por igual entorno a una sola tendencia lineal. En la misma gráfica se puede ver que es posible controlar la gravedad API del producto líquido mediante los cortes ligeros producidos y por lo tanto a través de la conversión de RV y que el intervalo de control es significativamente más amplio para la hidrodeseintegración catalítica que para la desintegración térmica. Adicionalmente, en la Figura 5.23 la extrapolación de la tendencia lineal hasta 19.43 °API (correspondiente al crudo Maya) muestra que la gravedad API incrementa a partir de una producción de cortes ligeros mayor a 5.2 % en peso, la cual corresponde a una Conv. RV cercana a 20 %, como se puede apreciar en la Figura 5.22 b. Este hallazgo tiene implicaciones importantes debido a que podría indicar la concentración mínima de cortes ligeros para que las partículas suspendidas y los componentes más pesados comiencen a precipitar, lo cual es consistente con el comportamiento del coque y los sólidos precipitados en la hidrodeseintegración térmica observado en la Figura 5.11 a, donde se advierte la existencia de coque suspendido a una conversión de RV menor a 20 % a pesar de la nula producción de sólido precipitado.



Figura 5.23. Correlación de la gravedad API con la producción de cortes líquidos ligeros (271-).

5.3.11. Tendencias en la HDM, la HDS y la HDN catalítica y no catalítica del petróleo Maya sintético mejorado.

En línea con los anteriores resultados, la hidro-desmetalización (HDM) de los productos líquidos de hidrodeseintegración térmica y catalítica presenta un comportamiento lineal que inicia pasando el 20 % de conversión de RV, ver Figura 5.24. Lo que indica que la desmetalización se activa con la aparición de sólidos precipitados y que los metales son eliminados a través de estos durante todo el proceso. La correlación del porcentaje de desmetalización es mucho mejor con la conversión de residuo que con la conversión de asfalteno ($R^2=0.989$ y $R^2= 0.931$, respectivamente) indicando que parte de los metales provienen de componentes no asfálticos en el residuo. Este hallazgo es consistente con publicaciones que reportan que cerca del 67 % de los metales en el crudo Maya residen en los asfaltenos y el restante 33 % es de naturaleza no asfáltica [1,22].

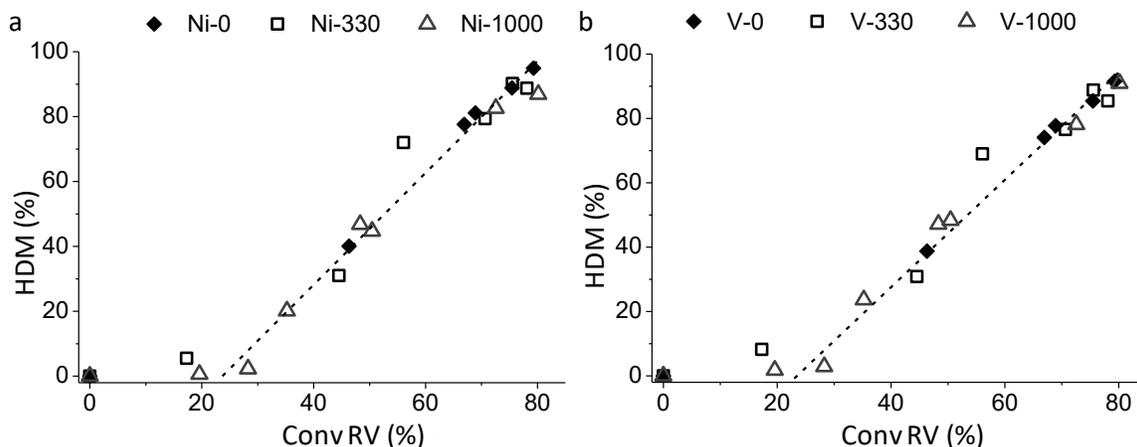


Figura 5.24. Evolución del porcentaje de hidro-desmetalización con la conversión de RV de los productos líquidos de hidrodesintegración: Níquel (a) y Vanadio (b). (◆) térmico, (□) 330 ppm Mo and (△) 1000 ppm Mo.

En contraste, la eliminación de azufre y nitrógeno (HDS y HDN, respectivamente) siguieron comportamientos lineales mejor correlacionados con la conversión de asfalteno que con la conversión de RV, ver Figura 4.25 a y b. En el caso de la HDS la hidrodesintegración catalítica reportó 6 % mayor eliminación de azufre que la desintegración térmica, sin embargo, en ambos casos la dispersión de valores en torno a la línea de tendencia fue significativamente pequeña ($R^2= 0.99$) evidenciando la naturaleza fundamentalmente asfáltica del azufre eliminado. Siguiendo la tendencia de la HDS se observa su ocurrencia durante todo el proceso, arrancando desde tiempo cero e incrementado con la conversión de asfalteno (y por lo tanto, con el tiempo de operación). Dicho comportamiento empata importantemente con el comportamiento de los gases, cuya tendencia también es lineal e inicia en el origen de coordenadas, sugiriendo que gran parte del azufre es eliminado con los gases y por ende en forma de H_2S . Este resultado concuerda con lo que se conoce acerca de la mayor energía de disociación de mercaptanos y compuestos alifáticos sulfurados en comparación con radicales alifáticos sulfurados enlazados a grupos aromáticos [10] y coincide con lo reportado por C. Zhang et al. [23] en un trabajo donde concluye que la hidrodesintegración del asfalteno inicia en las cadenas alifáticas, muy probablemente en los sitios donde átomos de azufre o nitrógeno forman puentes entre dos carbonos. Asimismo, Y.

Zhao et al. [24] en un trabajo parecido al anterior, encontró que la mayor parte del azufre eliminado del asfalteno se localizó en los gases (cerca del 90%).

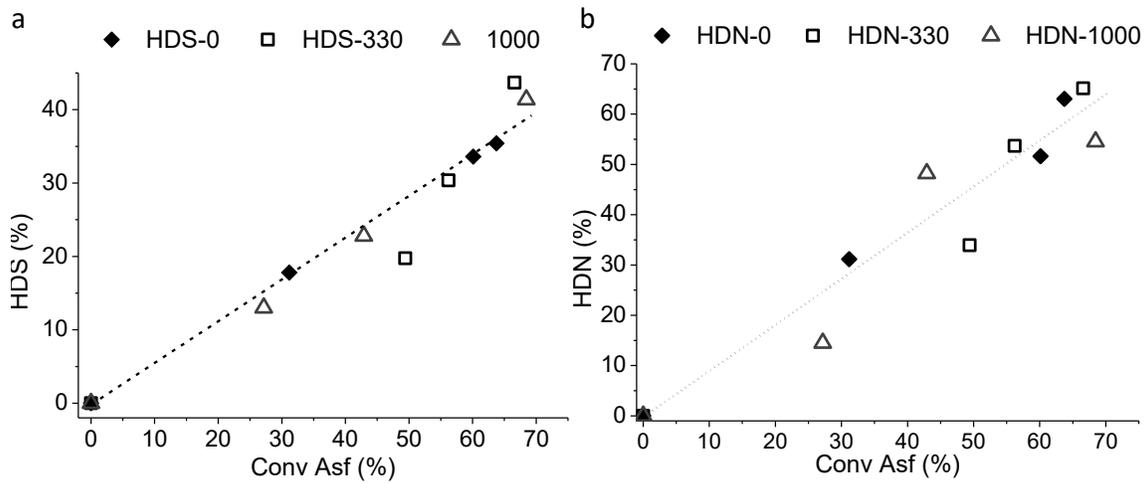


Figura 5.25. Efecto del catalizador en el contenido de azufre y nitrógeno en los productos líquidos como función de la conversión de asfalteno. a) HDS y b) HDN. (♦) Hidrodesintegración térmica y catalíticas (□) 330 ppm Mo y (Δ) 1000 ppm Mo.

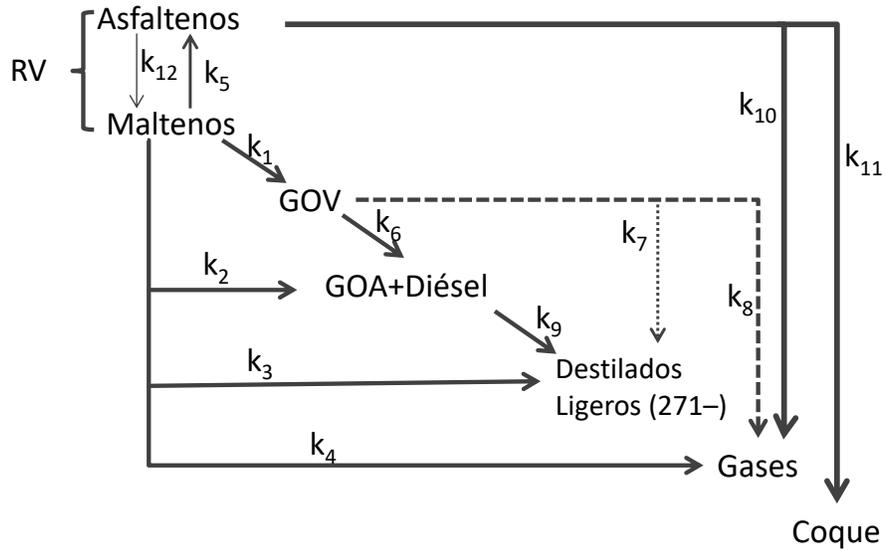
El caso de la eliminación de nitrógeno parece ser más complicado debido a que los productos de hidroprocesamiento catalítico presentan mayor dispersión en torno a la línea de tendencia, evidenciando una contribución significativa de las especies nitrogenadas no asfálticas. El mejor ajuste de los productos hidrodesintegrados térmicamente, se explica por la linealidad de las tendencias de los gases, los sólidos y el coque (Figura 5.11), sugiriendo que la mayor parte del nitrógeno eliminado estaría asociado al coque y a los asfaltenos que se precipitan.

5.3.12. Propuesta de las rutas de hidrodesintegración catalítica y no catalítica de las distintas fracciones producidas y sus relaciones cualitativas.

Por último, en la Figura 5.26 se presenta un esquema de las rutas de reacción paralelas y consecutivas para la transformación del petróleo crudo Maya pesado, propuestas sobre la base de los resultados analizados a lo largo de este trabajo. Excepto la transformación de asfaltenos en resinas (k_{12}), todas las rutas son permisibles para la hidrodesintegración térmica. Por lo observado en las Figuras 5.5, 5.11, 5.16 y 5.18 se espera que la contribución de los maltenos a la formación de coque suceda vía formación de asfaltenos y no directamente. Por lo anterior se descartó la formación de coque a partir de maltenos.

De manera similar, según lo observado en las Figuras 5.3, 5.12 y 5.13, la contribución del gasóleo de vacío GOV a la producción de los cortes intermedios (GOA+Diésel) es notable y mayor que la contribución directa de los maltenos ($k_6 > k_2$), mientras que la contribución directa del GOV a los cortes ligeros (271-) debe ser mínima ($k_7 \simeq 0$) en tanto que su contribución a la producción de gases (k_8) sólo es apreciable durante los primeros momentos de la desintegración térmica, lo que conduce a proponer el siguiente orden de importancia de las rutas de conversión del GOV ($k_6 > k_8 > k_7$). Asimismo, tomando en cuenta las primeras dos horas del régimen térmico en la Figura 5.13, se puede establecer que la velocidad con la que se produce el GOV es la misma con la que se transforma en fracciones más ligeras, conduciendo a la relación $k_1 = k_6 + k_8 + k_7$.

En cuanto a los gases, con ayuda de las Figuras 5.3, 5.4, 5.11, 5.13 y 5.15 se pudo determinar su producción únicamente a partir de asfaltenos, maltenos y GOV sin contribución visible de las otras fracciones líquidas y con el siguiente orden de importancia: $k_{10} > k_4 > k_8$. Razonamientos similares permitieron construir las relaciones adicionales presentes en la Figura 5.26. En cuanto a la hidrodesintegración catalítica, el MoS_2 inhibió la contribución de las resinas y el gasóleo de vacío a la formación de gases (k_4 , k_8), redujo la producción de coque a partir de los asfaltenos (k_{11}), suprimió la formación de asfaltenos a partir de maltenos (k_5), indujo la formación de resinas a partir de asfaltenos e incrementó la producción de cortes ligeros mediante el favorecimiento de la producción de las fracciones intermedias Diésel/GOA (k_2 , k_6).



Gases	$k_{10} > k_4 > k_8$	GOV	$k_6 > k_8 > k_7$
Destilados Ligeros (271 -)	$k_9 > k_3 > k_7$	Resinas	$k_1 \approx (k_6 + k_7 + k_8)$
Diesel+GOA (271 - 426 °C)	$k_6 > k_2 ; (k_6 + k_2) > k_9$	Asfaltenos	$k_{11} > k_{10} > k_5 > k_{12}$

Figura 5.26. Rutas de reacción propuestas para la transformación catalítica y no catalítica de petróleo pesado crudo Maya. Estimación cualitativa de la importancia de las reacciones.

Referencias C5.

1. F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquín, Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural parameters. *Catal Today*. 109 (2005) 178–84
2. J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, J.G. Speight, Asphaltene characterization as function of time on-stream during hydroprocessing of Maya crude. *Catalysis Today* 109 (2005) 162–166.
3. T. Garrett, P. Christensen, W. Vukovich, T. Yeung, The challenges of crude blending. Part 2. *Petroleum Technology Quarterly*, Q2 (2016) 33-41.
4. J. Singh, S. Kumar, M.O. Garg. Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues: A critique. *Fuel Processing Technology* 94 (2012) 131–144.
5. J.B. Joshi, A.B. Pandit, K.L. Kataria, R.P. Kulkarni, A.N. Sawarkar, D. Tandon, Y. Ram, M.M. Kumar. Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 8960–8988.
6. J.G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*. 4th ed. CRC Press; 2007.
7. A. Hart, G. Leeke, M. Greaves, J. Wood, Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation. *Fuel* 119 (2014) 226–235.
8. C. Leyva, M.S. Rana, F. Trejo, J. Ancheyta, On the Use of Acid-Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Petroleum. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7448-7466.
9. F.S. Mederos, J. Ancheyta, I. Elizalde. Dynamic modeling and simulation of hydrotreating of gas oil obtained from heavy crude oil. *Applied Catalysis A: General* 425– 426 (2012) 13– 27.
10. Raseev S. *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. New York, 680 Basel: Marcel Dekker, Inc.; 2003.
11. J. Singh, M.M. Kumar, A.K. Saxena, S. Kumar. Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 239–248.
12. N. Panariti, A. Del Bianco, G. Del Piero, M. Marchionna, P. Carniti. Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 2. Effect of operating conditions. *Appl Catal A: General* 204 (2000) 215–222.
13. J. McFarlane, J.R. Bell, D.K. Felde, R.A. Joseph III, A.L. Qualls, S.P. Weaver, Performance and Thermal Stability of a Polyaromatic Hydrocarbon in a Simulated Concentrating Solar Power Loop. *AIMS Energy* 2, 1 (2014) 41-70.
14. R.A. Shishavan, M. Ghashghae, R. Karimzadeh, Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2226–2234.

15. T.F. Yen, G.V. Chilingarian, *Asphaltenes and Asphalts Vol. 2*. 1st ed. The Netherlands, Elsevier, 2000.
16. M. Marafi, A. Stanislaus. Effect of initial coking on hydrotreating catalyst functionalities and properties. *Applied Catalysis A: General* 159 (1997) 259-267.
17. V. Calemma, R. Rausa, Thermal composition behavior and structural characteristics of asphaltenes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40-41 (1997) 569-584.
18. C.S. Hsu, P.R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 2*. Springer Science+Business Media, Inc. 2006.
19. G. Ansong, L. Zewen, Kinetic studies on the pyrolysis of asphaltenes from different types of kerogens. *Chinese Science Bulletin* 45 (2000) 53-54.
20. E. Álvarez, G. Marroquín, F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta, J.A.I. Díaz. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. *Fuel* 90 (2011) 3602–3607.
21. Y. Zhao, M.R. Gray, K.H. Chung. Molar Kinetics and Selectivity in Cracking of Athabasca Asphaltenes. *Energy & Fuels* 15 (2001) 751-755.
22. J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquín. Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes. *Energy Fuels*. 17 (2003) 1233-8.
23. C. Zhang, C.W. Lee, R.A. Keogh, B. Demirel, B.H. Davis. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes. *Fuel* 80 (2001) 1131-1146.
24. Y. Zhao, F. Wei, S. Zhang, Y. Yu. Kinetics and selectivity of asphaltene hydrocracking. *Fuel* 90 (2011) 1900–1906.

6) Conclusiones

Se comprobó que la desintegración térmica del petróleo crudo Maya pesado tiene como resultado la producción de altas cantidades de gases y coque a partir de componentes que cuentan con un alto potencial de transformación hacia líquidos valiosos limitando el rendimiento de productos líquidos. Aún con la utilización de altas presiones de H_2 y temperaturas moderadas la desintegración no-catalítica es un proceso de rechazo de carbono que desaprovecha una cantidad importante de la materia prima, como se puede ver al comparar el rendimiento líquido térmico (~82%) con el rendimiento líquido catalítico (~87%) obtenidos a 80% de conversión de RV.

Se comprobó que los componentes pesados del residuo (entre ellos los asfaltenos) se transforman efectivamente en fracciones líquidas valiosas mediante la utilización del sistema catalítico más simple posible MoS_2 disperso obtenido *in situ* a partir de $H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$ en polvo. Esto justifica los esfuerzos en el desarrollo de tecnologías de lecho disperso para la mejora de crudos pesados.

Se demostró que la desintegración de los componentes del petróleo es esencialmente térmica en un sistema catalítico simple como el de esta tesis, donde el catalizador es MoS_2 . La importancia del catalizador reside en su capacidad para contrarrestar el mecanismo de escisión β (entre otras reacciones) y debilitar a los anillos aromáticos de resinas y asfaltenos consiguiendo su eventual apertura térmica. Alcanzando valores de hasta 80 % de carbono alifático en muestras de asfalteno proveniente de una mejora catalítica, en comparación con el 52 % de carbono alifático propio del asfalteno del petróleo crudo Maya pesado.

Se demostró que el proceso de mejora catalítica se compone por dos etapas divididas por la aparición de precipitados a una conversión de RV cercana a 45 %. Siendo la primera etapa propiamente catalítica y la segunda etapa marcadamente térmica, lo que se explica por la pérdida de catalizador presumiblemente atrapado por los sólidos precipitados.

Durante la primera etapa de la mejora catalítica del petróleo crudo Maya pesado, la actividad del catalizador se aprecia en una menor producción de gases con respecto del proceso térmico y la ausencia de coque, así como también se aprecia en la proliferación de las fracciones intermedias (poco más de 9 % peso contra 5 % peso de la desintegración térmica). Durante

la segunda etapa el catalizador deja de estar disponible y el proceso experimenta un cambio de régimen catalítico a predominantemente térmico.

Variables de operación.

Se comprobó que la temperatura de operación es la variable de proceso más importante. Una temperatura de operación cercana a 350 °C implicaría tiempos de tratamiento demasiado prolongados para la obtención de conversiones significativas de RV. Temperaturas superiores a 400 °C limitan la acción del catalizador al hacer competir sus mecanismos de hidrogenación contra la intensificación de las reacciones típicas de los procesos térmicos como las reacciones de rompimiento β , desproporción, aromatización, etc. En este sentido, una temperatura de operación alta (mayor a 400 °C) implica tener un sistema más térmico que catalítico.

Se comprobó que utilizando 1000 ppm Mo y al casi duplicar la presión de operación de 5.5 a 9.7 MPa de H₂, la conversión de RV se redujo de 75 % a 50 %, lo que evidencia la posibilidad de controlar el proceso catalítico mediante presión de H₂.

La concentración del catalizador es otra variable de operación importante. La utilización de 330 ppm Mo permite apreciar los efectos catalíticos en el rendimiento líquido y la distribución de las fracciones producidas, pero resulta insuficiente para alcanzar los beneficios obtenidos con 1000 ppm. La utilización de 1000 ppm Mo evidencia perfectamente los efectos catalíticos transformando en fracciones valiosas a los asfaltenos y a los maltenos del residuo. Sin embargo, la utilización de 5000 ppm Mo no conduce a mejoras significativas. En este punto se debe notar que se espera que sistemas de lecho disperso más sofisticados (p.ej. donde los precursores hidrosolubles son pre tratados con el fin de ultradispersarlos) permitan la obtención de resultados similares o mejores que los obtenidos con 1000 ppm Mo pero con una menor concentración de catalizador.

El grado de conversión de RV es otra variable importante cuyo monitoreo permite prevenir la aparición de los sólidos precipitados en un lecho catalítico disperso, y de esta manera controlar a voluntad el paso del proceso catalítico a un proceso térmico.

Relaciones entre fracciones

Se comprobó que la producción de las fracciones líquidas sigue un esquema de reacciones paralelas y consecutivas donde el Queroseno (204-271) y la gasolina (204-) son los productos mayoritarios por ser los productos finales. La producción catalítica de gasolina fue mayor que la producción térmica (23 % y 17 % respectivamente) como consecuencia de la mayor producción de fracciones intermedias (271-538) durante la primera etapa de la hidrodésintegración catalítica.

Se demostró que las únicas fracciones responsables de la producción de gases son el GOV y el RV a temperaturas de operación menores a 400 °C.

La suma de productos relacionados con el asfalteno resultó ser un criterio simple capaz de reflejar la transición entre la etapa catalítica y la etapa netamente térmica del sistema de lecho disperso y se espera que sea efectivo para alimentaciones pesadas distintas al crudo Maya.

Se mostró que la eliminación de Ni, V y nitrógeno se hace a partir de componentes tanto asfálténicos como no-asfálténicos y está fuertemente asociada a la formación de coque, alcanzándose valores de HDM cercanos al 100 % y HDN cercanos al 70 %. En contraste, se mostró que el azufre eliminado es de naturaleza fundamentalmente asfálténica, lo que explica el limitado grado de desulfuración alcanzado (cerca de 40 % de HDS), con una conversión de RV de 80%.

La correlación de la gravedad API con la producción de los cortes ligeros (271-) reveló que estos últimos juegan un papel importante en la desestabilización del petróleo mejorado, determinando el límite inferior a partir del que se puede esperar la aparición de los sólidos precipitados, el cuál es mayor a 5 % de producción de cortes ligeros y corresponde a una conversión de residuo de vacío mayor a 20 %.

Por último, se consiguió elaborar un esquema de rutas de reacción con relaciones cualitativas que pueden servir como un buen punto de partida para establecer un modelo computacional de la hidrodésintegración del petróleo crudo Maya pesado en lecho disperso.

7) Apéndice A. Generalidades del petróleo

El petróleo es un líquido viscoso e inflamable, de color pardo oscuro que, en estado natural, se encuentra en yacimientos a diferentes profundidades en el interior de la tierra. La palabra petróleo engloba a un amplio conjunto de mezclas de una extensa variedad de compuestos cuya proporción varía dentro de límites específicos de un yacimiento a otro. Los hidrocarburos son los componentes esenciales del petróleo, pero también se encuentran pequeñas cantidades de elementos que se combinan con ellos (azufre, oxígeno, nitrógeno, níquel, vanadio, arsénico y cromo) [1,2].

El petróleo es de poca utilidad en estado natural. Su valor potencial reside en la distribución de fracciones destilables que tiene. En la bibliografía internacional es posible encontrar una variada clasificación de las fracciones del petróleo de acuerdo a sus intervalos de ebullición. Sin embargo, muchos coinciden (con ligeras diferencias) en los intervalos de temperatura asignados como los que se muestran en la Tabla A.1. Las fracciones más ligeras como la gasolina, el queroseno y el diesel (juntas referidas como 343⁻) son consideradas las de mayor valor económico debido a su extensa aplicación en la industria del transporte. De ahí los múltiples procesos centrados en la conversión de los cortes más pesados del petróleo hacia las fracciones más ligeras [3,4].

Tabla A.1. Clasificación de las fracciones del petróleo de acuerdo a intervalos de temperatura de destilación. Tomado de [5].

Fracción	Intervalo de Temperatura (°C)
Gasolina	(204 ⁻)
Queroseno, Jet fuel	(204-271)
Diésel	(271-343)
Gasóleo atmosférico (GOA)	(343-426)
Gasóleo de vacío (GOV)	(426-538)
Residuo de vacío (RV)	(538 ⁺)

A.1 Química del petróleo.

Los componentes químicos del petróleo suelen clasificarse por su estructura y por la presencia de grupos químicos que inciden en sus propiedades físicas y químicas. Dado que todo hidrocarburo tiene una base carbonada, se les suele referir por el número de carbonos como $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ donde n es el número de carbonos presente en la molécula. El tipo de hidrocarburos que coexisten en las mezclas de petróleo son parafinas, naftenos, aromáticos y olefinas (estas últimas en el caso de mezclas sintéticas). Las diferencias estructurales entre los hidrocarburos mencionados tienen efectos en propiedades importantes como el punto de ebullición. Como se puede apreciar en la Figura A.1, al comparar distintos tipos de hidrocarburos con el mismo número de carbonos, los puntos de ebullición se distribuyen en orden creciente de la siguiente forma: Isoparafinas < Olefinas < n-parafinas < naftenos < aromáticos. Por esta razón, ocurre que la distribución de especies parafínicas, nafténicas y aromáticas varía con la fracción de petróleo destilada.

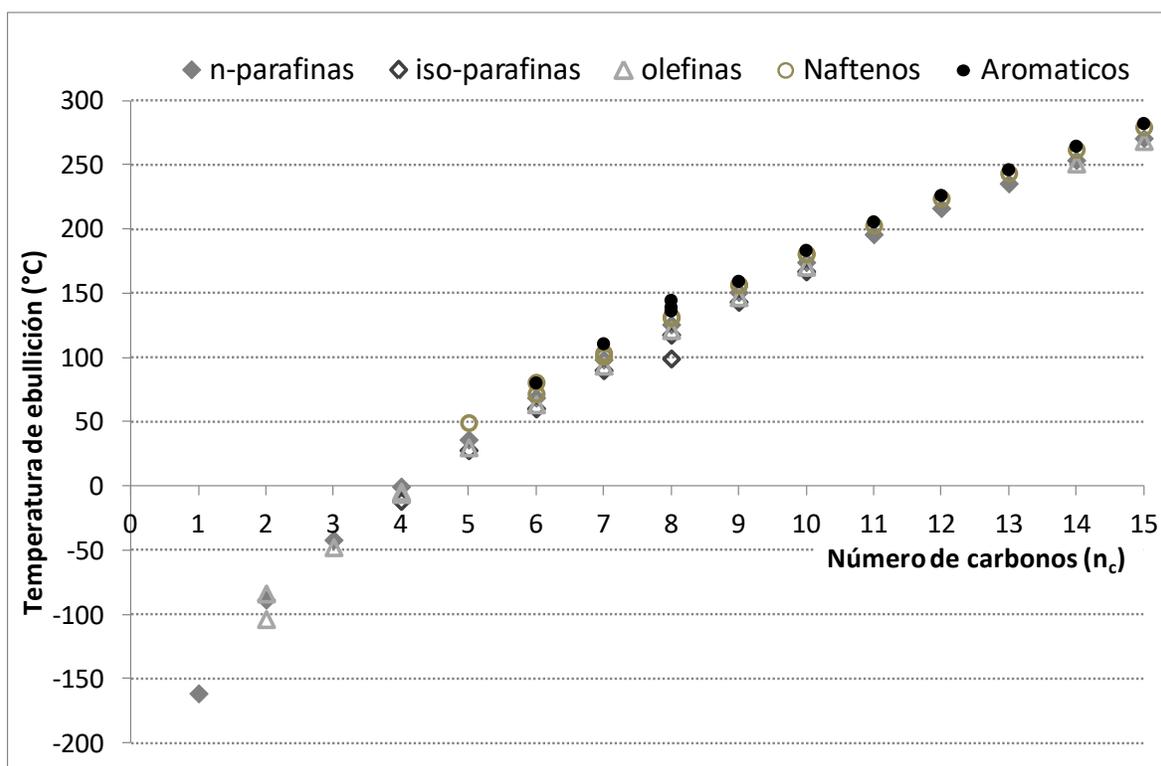


Figura A.1. Tendencias en los puntos de ebullición de los diversos tipos de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo o sintético. Datos tomados de [6,7].

A continuación se describen los grupos de clasificación más usuales para los componentes químicos del petróleo y la manera como suelen distribuirse en las diversas fracciones. Algunas moléculas representativas se muestran en la Figura A.2.

Parafinas. Son hidrocarburos saturados de cadena abierta lineal (n-parafinas) o ramificados (iso-parafinas) conocidos formalmente como alcanos. En el petróleo crudo suelen haber parafinas desde C₂ hasta C₅₅₊, sin embargo se ha observado que su fracción más importante está compuesta por moléculas entre C₇ y C₁₄ [8,9], y su cantidad varía desde 2 hasta 50 % peso dependiendo del tipo de crudo [9]. Las parafinas constituyen la principal composición de las gasolinas naturales (C₄ – C₁₁) [10,11] y se las prefiere en su forma isomerizada por su bajo punto de fusión y su alto octanaje. En fracciones intermedias (diésel y gasóleo atmosférico) (249 – 426 °C), las parafinas suelen cuantificarse en cerca del 30 % peso, mientras que en gasóleos de vacío (426 – 537 °C) llegan a presentarse en cantidades tan altas como 18 % peso [12]. La presencia de parafinas suele ser menor en residuos de vacío, como se infiere de su cuantificación de saturados (parafinas + naftenos), cuyo intervalo va desde 5 hasta 30 % en peso dependiendo del tipo de crudo [13-15]. Las reacciones industriales más importantes para las parafinas son la oxidación, isomerización catalítica y la sulfuración [9].

Naftenos. Formalmente conocidos como ciclo-alcanos, son hidrocarburos saturados que contienen mínimamente un grupo cíclico, no saturado, en su estructura molecular. En el petróleo crudo están comúnmente presentes como anillos de cinco o seis carbonos y son relativamente estables [16,17]. El ciclohexano es uno de los componentes abundantes en las gasolinas. El contenido de naftenos en crudos puede llegar hasta el 60 % de los hidrocarburos totales [9,18]. En fracciones intermedias (249 – 537 °C), suelen estar cerca del 30 % en volumen [10]. La cantidad de naftenos presentes en una fracción incrementa con su punto de ebullición (o con su peso molecular promedio) de manera que los sistemas de naftenos multianulares condensados se presentan en las fracciones más pesadas del petróleo.

Olefinas. Formalmente conocidas como alquenos, son hidrocarburos insaturados (uno o más enlaces dobles entre carbonos) naturalmente ausentes en los petróleos crudos vírgenes. Se presentan como producto del craqueo térmico, por lo que cabe esperarlas en petróleos

sintéticos y pueden ser indicativos de la importancia de las reacciones térmicas en procesos de mejora catalítica de las fracciones pesadas del crudo o de crudos pesados [18]. De hecho, la gasolina producida mediante FCC suele contener un 30 % volumen de olefinas [19].

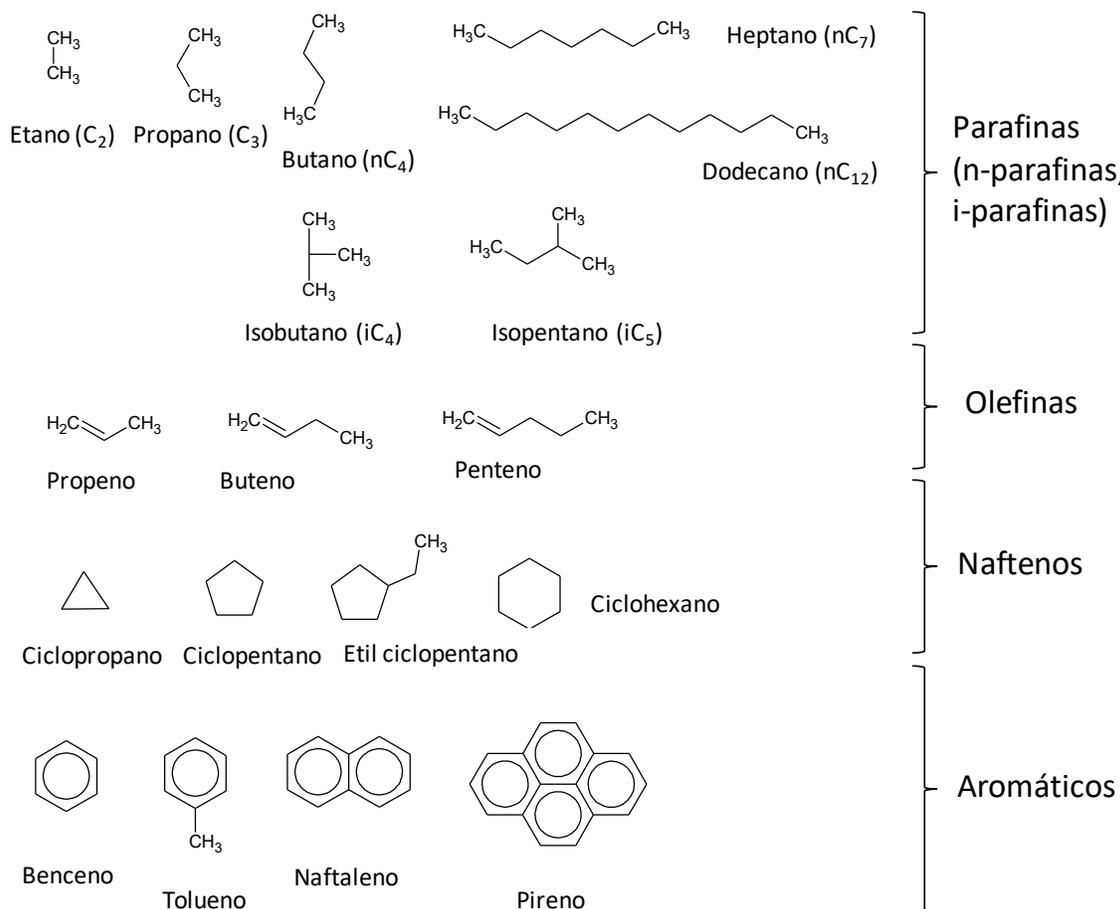


Figura A.2. Algunos ejemplos simples de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

Aromáticos. Hidrocarburos con uno o más anillos aromáticos en su estructura. Pueden tener sustituyentes de naturaleza diversa (parafinas, naftenos, etc). Son muy estables, lo que resulta en una elevada persistencia ambiental y el incremento de su potencial tóxico en medio ambiente. En gasolinas, la presencia de aromáticos totales puede llegar hasta cerca del 40 % en volumen. De los cuales el benceno ha sido fuertemente restringido debido a su probado carácter carcinogénico (< 3 % Vol en México, <1.7 % Vol en EU) [20,21]. El contenido de aromáticos en crudos convencionales suele ir de 15 a poco más de 30 % en peso mientras

que en crudos pesados y bitúmenes suele estar en el intervalo de 15 a 40 % en peso [18,22]. En general, la cantidad y complejidad de las especies aromáticas incrementa con el punto de ebullición de la fracción de petróleo a la que pertenece, en especial si las fracciones provienen de residuos de destilación o crudos previamente tratados por métodos térmicos [18, 23].

Resinas y asfaltenos. Las resinas y asfaltenos son las especies de hidrocarburos más pesadas y complejas en el petróleo. Ambas especies están constituidas por cadenas carbonadas altamente ramificadas y varios grupos aromáticos. Por regla general las resinas son menos pesadas que los asfaltenos y poseen una mayor proporción de hidrógeno en su composición.

Una parte del azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el crudo suele estar contenida en las resinas. Lo cual les imprime cierta polaridad, característica que juega un papel central en la estabilidad de los petróleos asfálticos. Por una parte, la sección alifática de las resinas es totalmente afín a las fracciones mayoritarias del crudo, mientras que las secciones polares y aromáticas son altamente afines a los asfaltenos. Dando lugar a un rol, para las resinas, como agente solubilizante de asfaltenos y estabilizador de la mezcla de petróleo. En general, aunque no siempre, un alto contenido de asfaltano coincide con un contenido toda vía mayor de resina [24].

Varias propiedades del petróleo han sido correlacionadas con el contenido de asfaltano. El contenido de nitrógeno, el contenido de azufre, la viscosidad, el residuo de carbono y la gravedad API son ejemplos conocidos de propiedades importantes que afectan el valor económico de un crudo y están relacionadas con la concentración del asfaltano en el petróleo. Razón por la cual, los esquemas tradicionales del refinamiento del petróleo han evitado tratar directamente con los asfaltenos durante el fraccionamiento optando por la utilización de alimentaciones con bajo contenido de asfaltano y/o por la introducción de etapas de desasfaltado cuando se procesan alimentaciones pesadas.

Compuestos azufrados. El azufre es un elemento indeseable pero inherente al petróleo. Su presencia en los crudos impacta de manera importante a los procesos aplicables para su refinación debido a que se producen gases corrosivos y se reduce el tiempo de vida de los lechos catalíticos, además de que los productos deben cumplir estrictas regulaciones sobre contenido de azufre para poder ser comercializados. La norma oficial mexicana restringe el

contenido de azufre a 30 ppm en peso, para cualquier tipo de gasolina, y a 15 ppm en peso, para diésel automotriz [20]. En consecuencia, el azufre constituye uno de los criterios más importantes para asignación de precios de crudos [5,25].

Los crudos convencionales suelen tener un contenido de azufre no mayor al 2 % en peso, mientras que los crudos pesados y bitúmenes exceden regularmente este límite llegando, ocasionalmente, a ser mayores al 6 % en peso [10, 18, 26, 27]. Por regla general, el contenido de azufre por corte de petróleo incrementa con su punto de ebullición, por lo que en los gasóleos y residuos se concentran las mayores proporciones de azufre, ver Figura A.3. En la Figura A.4 se presentan los hidrocarburos azufrados más comunes (resinas y asfaltenos ausentes). El azufre contenido en gasolinas se encuentra principalmente en forma de mercaptanos y algunas variedades de tiofeno.

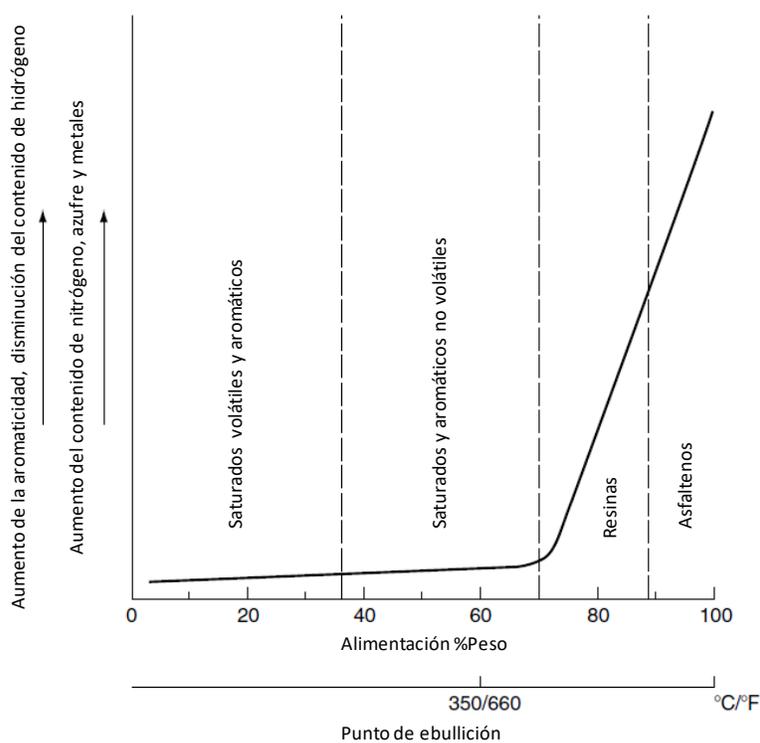


Figura A.3. Variación del tipo de compuestos con el punto de ebullición en petróleos. Modificado de [9].

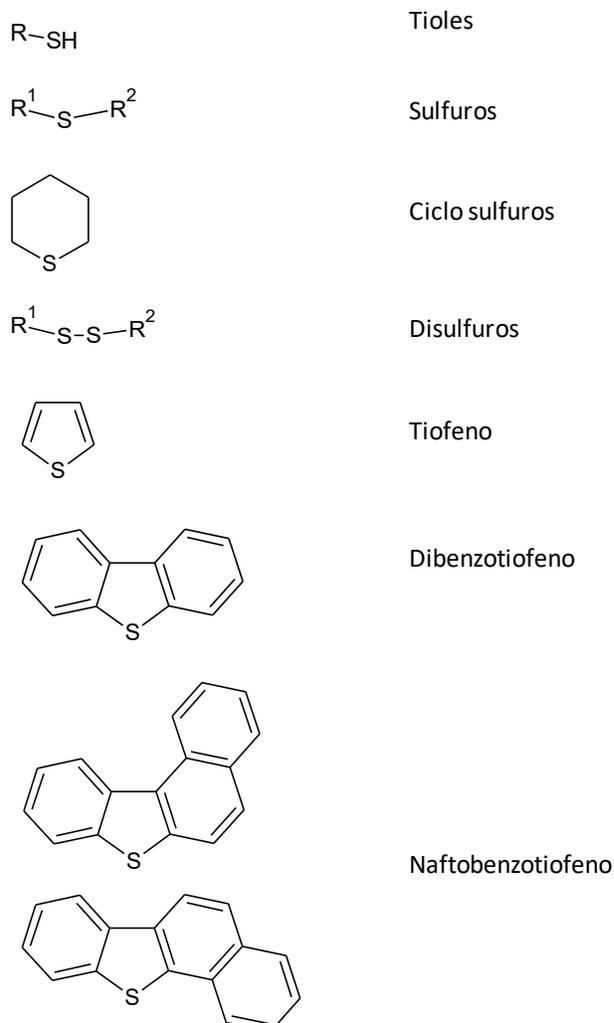


Figura A.4. Compuestos sulfurados típicos en cortes ligeros e intermedios (400 -).

Existe una importante correlación entre el contenido de azufre y la concentración de aromáticos [18, 6], por ello, es normal la presencia de variedades del benzotiofeno en cortes intermedios y pesados del petróleo mientras que en residuos de vacío el azufre suele estar incluido en las estructuras de las resinas y asfaltenos en ciclos tipo tiofeno y puentes tipo sulfuro [28].

Compuestos nitrogenados. El contenido de nitrógeno en distintos tipos de petróleo varía desde 0.02 a 1.5 %peso. Se sabe que la mayoría de los compuestos nitrogenados en el petróleo son cíclicos y se pueden clasificar como alcalinos o neutrales [9,18], ver Figura A.5. Como en el caso del azufre, el contenido de nitrógeno incrementa con el punto de ebullición de las

distintas fracciones del petróleo, ver Figura A.3, de manera que un gasóleo de vacío típico concentra entre el 25 y 30 % del nitrógeno total del crudo original correspondiente [29]. La presencia de nitrógeno en el petróleo es indeseable debido a la producción de subproductos corrosivos durante su procesamiento, envenenamiento de lechos catalíticos (principalmente por parte de compuestos de nitrógeno básico), aumento de la viscosidad durante el almacenamiento, formación de gomas y la producción de NOx a partir de la combustión de los productos comerciales [30]. Problemas que se intensifican con la cada vez mayor utilización de alimentaciones pesadas.

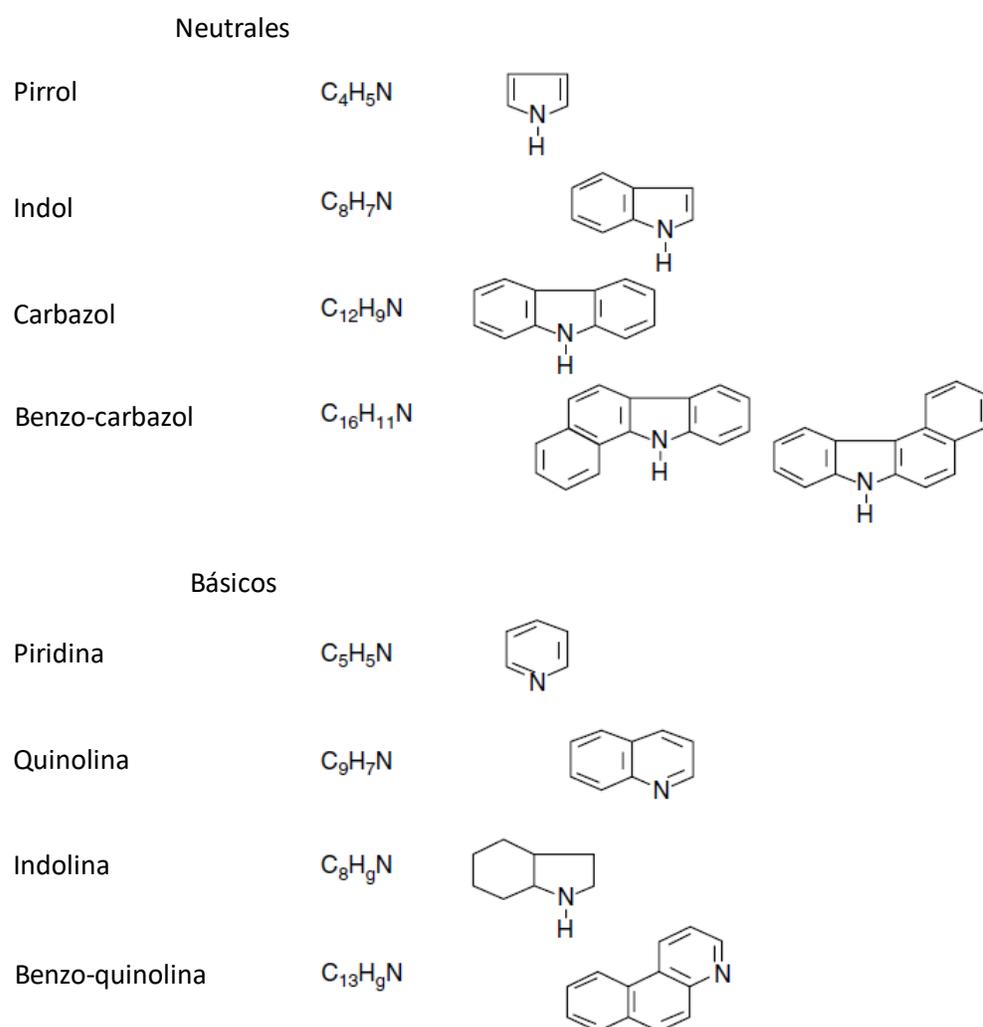


Figura A.5. Compuestos nitrogenados comunes en el petróleo. Modificado de [9].

Entre los compuestos nitrogenados notables en los componentes pesados del petróleo se encuentran algunas variedades de porfirinas coordinadas con metales pesados como níquel o vanadio. Se cree que derivan de la clorofila de plantas y algas, así como también de la hemoglobina de los animales que formaron la materia prima del petróleo. En la Figura 1.2B es posible apreciar un asfalteno con una piridina incorporada en su estructura.

Compuestos metálicos. Los metales más comunes en el crudo son vanadio, níquel, hierro, cinc, mercurio, sodio, potasio, calcio y magnesio. Los metales pesados (Fe, Ni, V, etc.) se encuentran en todas las variedades del petróleo, su concentración puede ir desde 0.01 hasta 0.1 %peso [9,18,25]. Estos metales tienen la capacidad de coordinarse con compuestos pirrólicos y las porfirinas. Los metales pesados afectan varios procesos de mejora especialmente porque envenenan a los catalizadores de desulfuración, desnitrogenación y rompimiento catalítico. Cantidades muy pequeñas de metales pesados en las alimentaciones para procesos de rompimiento catalítico afectan a los catalizadores y resultan en el aumento de los productos gaseosos y la formación de coque a expensas del rendimiento de la gasolina. Los residuos de destilación concentran la mayor parte de los metales pesados (ver Figura A.3) la eliminación de estos se consigue hasta en 95% mediante precipitación con solventes parafínicos aprovechando su coordinación con los grupos nitrogenados asfálticos.

8) Apéndice B. El procesamiento del petróleo

El procesamiento de los crudos fuera del yacimiento inicia con operaciones de desalado, cuyo objetivo es la eliminación de sales y partículas sólidas suspendidas de naturaleza diversa (arena, óxidos y sulfuros de hierro, etc.) [5]. En un esquema tradicional, la destilación sucede al desalado y posteriormente se efectúan tratamientos cuyo objetivo es la eliminación o reducción de contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno, silicio y metales pesados, así como la maximización de la utilización de los crudos mediante procesos térmicos y catalíticos cuya finalidad es el rompimiento de los hidrocarburos pesados en los gasóleos directos y en los residuos atmosféricos y de vacío. La Figura B.1 esquematiza los procesos regulares en una refinería moderna.

Dadas las características del petróleo pesado, su procesamiento no puede ser convencional y es más parecido a la serie de tratamientos que reciben los residuos, ver Figura B.1. Los esquemas más comunes incluyen la eliminación inicial de los asfaltenos y el tratamiento térmico o catalítico del producto desasfaltado. También se le suele mezclar con crudos intermedios o cortes pesados con el fin de producir mezclas comerciales cuyas ganancias vienen principalmente del volumen de venta. Pese a su aparente simplicidad, la práctica del mezclado de crudos presenta importantes problemas como la incompatibilidad de crudos que deriva en la precipitación de asfaltenos originando problemas de taponamiento de secciones de flujo e importantes ineficiencias en los sistemas de intercambio de calor.

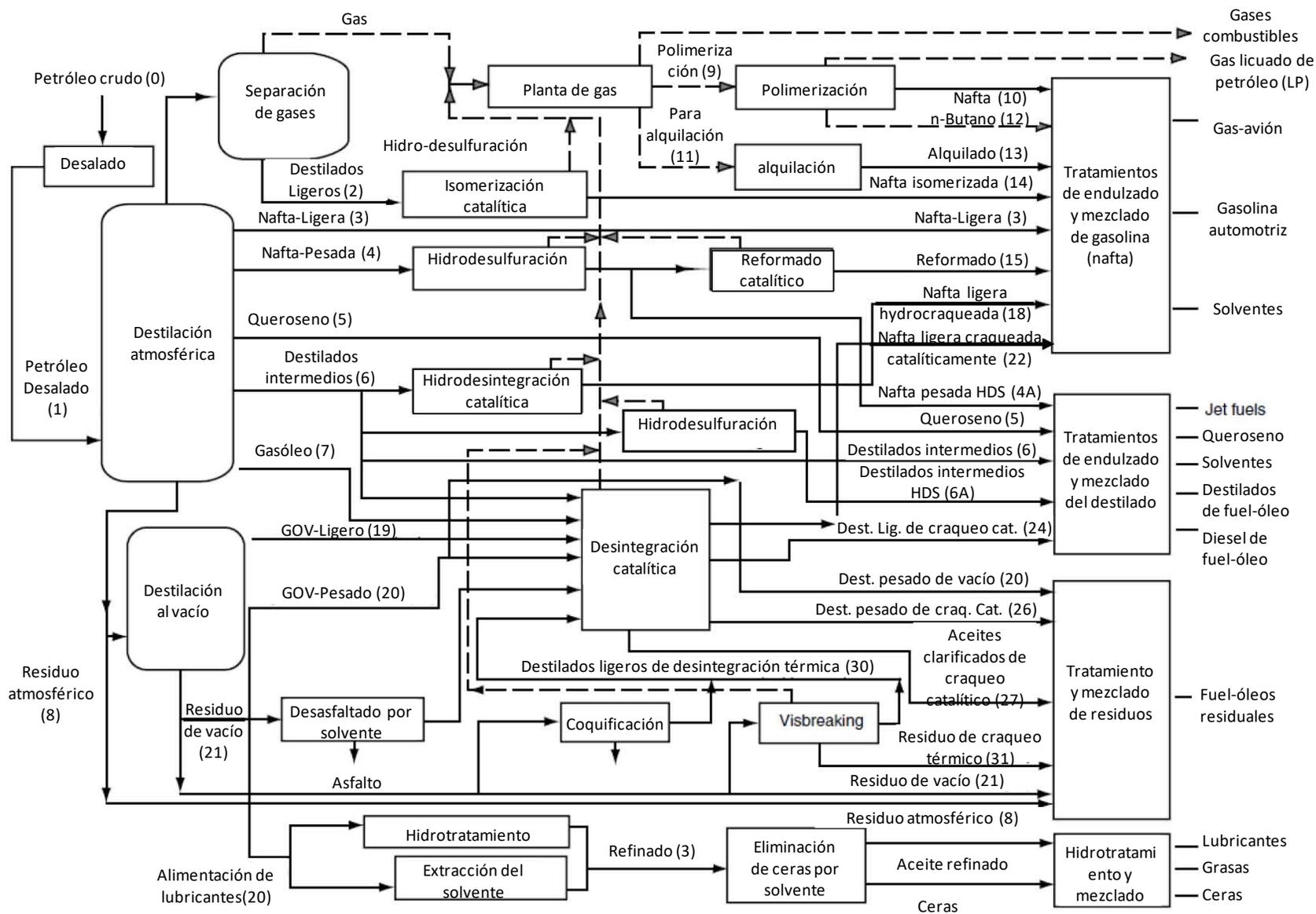


Figura B.1. Esquema de los procesos regularmente encontrados en una refinería moderna. Tomado de [31].

Referencias de los apéndices.

1. D.S.J. Jones & P.R. Pujadó, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2008.
2. Diccionario de Términos de PEMEX Refinación, PEMEX, 2000.
3. Y. Liu, L. Gao, L. Wen, B. Zong, Recent advances in heavy oil hydroprocessing technologies. Recent Pat. Chem. Eng. 2 (2009) 22-36.
4. S. Zhang, D. Liu, W. Deng, G. Que, A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. Energy Fuels 21 (2007) 3057–62.
5. S. Parkash, Refining Processes Handbook. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Burlington, MA, 2003.
6. M. R. Riazi, Characterization and Properties of Petroleum Fractions, 1 st ed. ASTM manual series: MNL50, January 2005.
7. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12809.html?rid=8d5e18a3-bf1c-49ce-9066-1f54ad05c12e>.
8. R. Paul Philp and Laurence Mansuy, *Petroleum Geochemistry: Concepts, Applications, and Results*, Energy & Fuels, 11, No. 4 (1997) 749-760.
9. Vasily Simanzhenkov Raphael Idem. Crude Oil Chemistry, Marcel Dekker, Inc. 2003.
10. A.-F. Chang, K. Pashikanti, and Y. A. Liu, *Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization*, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012.
11. A. Alvarez, L. C. Castañeda, J. Ancheyta, *On the application of petroleum feedstock modeling techniques for developing molecule-based models of hydrocarbon conversion processes*, Catalysis Today 220– 222 (2014) 198– 207.
12. J.J. Verstraete, N. Revellin, H. Dulot, D. Hudebine, Molecular reconstruction of vacuum gasoils, Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 49 (2004) 20-21.
13. E. Álvarez, G. Marroquín, F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta, J.A.I. Díaz. Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions. Fuel 90 (2011) 3602–3607.
14. A. Hauser, F. AlHumaidan, H. Al-Rabiah, NMR investigations on products from thermal decomposition of Kuwaiti vacuum residues, Fuel 113 (2013) 506–515.
15. A. Guo, X. Zhang, Z. Wang, Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry, Fuel Process. Technol. 89 (2008) 643–650.
16. M.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A.S. Elkilani, Fundamentals of Petroleum Refining, Cap. 2, Elsevier, 2010.
17. S.L. Silva, A.M.S. Silva, J.C. Ribeiro, F.G. Martins, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review, Analytica Chimica Acta, 707 (2011) 18– 37.
18. J.G. Speight, The chemistry and technology of petroleum. 4th ed. CRC Press; 2007.

19. R.E. Maples, Petroleum Refinery Process Economics. 2nd ed. PennWell Corporation; 2000.
20. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los Combustibles Fósiles Para la Protección Ambiental.
21. J. W. Weaver, L. R. Exum, L. M. Prieto, Gasoline Composition Regulations Affecting LUST Sites, EPA 600/R-10/001, January 2010.
22. Merv Fingas, Bruce Hollebone, Oil Spill Science and Technology. Prevention, Response and Cleanup. Ch 3 and 4, Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2011.
23. G.C. Laredo, S. Leyva, R. Álvarez, M.T. Mares, J. Castillo, J.L. Cano, Nitrogen Compounds Characterization in Atmospheric Gas Oil and Light Cycle Oil From a Blend of Mexican Crudes. Fuel 81 (2002) 1341-1350.
24. I.N. Evdokimov, Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content, Fuel, 84 (2005) 13-28.
25. James H. Gary, Glenn E. Handwerk, Petroleum Refining. Technology and Economics, Fourth Edition, Marcel Dekker, Inc. 2001.
26. Base de datos de propiedades de petróleos del Environmental Technology Center of Canada: <http://www.etc-cte.ec.gc.ca/databases/oilproperties/Default.aspx>
27. J. G. Weissman, R. V. Kessler, Downhole heavy crude oil hydroprocessing, Applied Catalysis A: General 140 (1996) 1-16.
28. H. Groenzin, O. C. Mullins, Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization, Ch 2 of the book: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumics, Springer Science+Business Media, LLC 2007.
29. G. Caeiro, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, J.M. Lopes, P. Matias, F. Ramôa Ribeiro. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil. Applied Catalysis A: General 320 (2007) 8–15.
30. J. Tong, J. Liu, X. Han, S. Wang, X. Jiang, Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Fuel 104 (2013) 365–371.
31. OSHA Technical Manual, Section IV, Chapter 2, Petroleum Refining Processes. https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html

9) Producción Académica

Publicaciones derivadas de esta tesis

1. Hydrocracking of Maya Crude Oil in a Slurry-Phase Reactor. II. Effect of catalyst load. Hugo Ortiz-Moreno, Jorge Ramírez, Felipe Sanchez-Minero, Rogelio Cuevas, Jorge Ancheyta. Fuel 130 (2014) 263–272.
2. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. H. Martinez-Grimaldo, Hugo Ortiz-Moreno, F. Sanchez-Minero, Jorge Ramírez, Rogelio Cuevas-Garcia, Jorge Ancheyta-Juarez. Catalysis Today, 220–222 (2014) 295-300.
3. Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. Hugo Ortiz-Moreno, Jorge Ramírez, Rogelio Cuevas, Gustavo Marroquín, Jorge Ancheyta. Fuel, 100 (2012) 186-192.
4. Prediction of Sulfur Content, API Gravity, and Viscosity Using a Continuous Mixture Kinetic Model for Maya Crude Oil Hydrocracking in a Slurry-Phase Reactor. Hector J. Martinez-Grimaldo, Juan C. Chavarria-Hernandez, Jorge Ramirez, Rogelio Cuevas, Hugo Ortiz-Moreno. Energy Fuels, 25 (2011) 3605–3614.

Presentaciones en congresos a partir de los resultados de esta tesis

- “Evolución de los asfaltenos durante hidrocraqueo catalítico y no-catalítico en reactores batch de lecho disperso”. Presentación en el XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis. CICat. Medellín, Colombia. Septiembre 2014.
- “Hidroprocesamiento de crudo Maya utilizando reactores catalíticos de lecho disperso”. Presentación en el XIII Congreso Mexicano de Catálisis. Puerto Vallarta, Jalisco, México. Abril 2013.
- “Mejora térmica y catalítica de petróleo crudo pesado utilizando reactores de lecho disperso.”. Presentación oral en el XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. CICat. Santa Fe, Argentina. Septiembre 2012.
- “Heavy Maya oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts.”. Presentación oral en el 244th ACS National Meeting: Division of Energy and Fuels: Heavy Hydrocarbon Resources: Characterization, Upgrading and Utilization. Philadelphia, Pennsylvania, USA. Agosto 2012.
- “Time on stream variations of heavy Maya oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts.” Presentación oral en el International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering. Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México. Junio 2012.
- "Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts. Effects of temperature, pressure and catalytic precursor." Presentación oral en el International Symposium on Feeds and Processes for the Production of Clean Fuels (ISAHOF). Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, México. Junio 2011.