

**“SIMULACIONES DE HIDROCRAQUEO”**

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE  
HIDROCRAQUEO, EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL ALIMENTO  
(VGO), USANDO UN MODELO DE CINÉTICA FUNDAMENTAL**

**LUIS CARLOS VILLAMIZAR DELGADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

**“SIMULACIONES DE HIDROCRAQUEO”**

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE  
HIDROCRAQUEO, EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL ALIMENTO  
(VGO), USANDO UN MODELO DE CINÉTICA FUNDAMENTAL**

**LUIS CARLOS VILLAMIZAR DELGADO**

**Documento para optar por el título de  
Ingeniero Químico**

**Directores**

**Ph.D GILBERT F. FROMENT  
Texas A&M University**

**Ph.D ROBERTO GALIASSO  
Texas A&M University**

**Lector,**

**Ph.D. Aristóbulo Centeno**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a:

Primero que todo quiero agradecer a DIOS por haberme permitido llegar hasta esta etapa de la vida, y por haberme permitido vivir todas esas bonitas experiencias con mis compañeros a lo largo de la vida universitaria. También a mis PADRES, familia y amigos por confiar en mi y brindarme el apoyo para poder cumplir con mis estudios.

La UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER (UIS) y a la UNIVERSIDAD TEXAS A&M (TAMU), por brindarme la oportunidad de poder realizar el proyecto con el convenio pactado entre estas universidades.

Al GRUPO DE INVESTIGACION EN INGENIERIA EN CINETICA Y CATALISIS de TAMU, por colaborarme en el desarrollo del proyecto entre los cuales se encuentran el Dr. GILBERT F. FROMENT, Dr. ROBERTO GALIASSO, profesores de TAMU, los ingenieros HANS KUMAR y PEDRO ROJAS estudiantes de doctorado de TAMU.

Al Dr. ARISTÓBULO CENTENO, profesor de la UIS por colaborarme en la revisión del documento final y al ingeniero MANUEL FERNANDO VALERO por sus valiosas recomendaciones.

## **DEDICATORIA**

Quisiera dedica este logro:

A mis PADRES quienes siempre se han esforzado y me han hecho sentir importante y me han dado los ánimos, apoyos y ejemplos suficientes para poder salir adelante en la carrera.

A DIOS por que siempre ha sido quien me ha ayudado a salir adelante en los momentos fáciles y difíciles. El es quien me seguirá dando vida para poder desarrollarme como profesional y cumplir mis otros sueños de ahora en adelante.

A mis AMIGOS Y COMPAÑEROS de toda la carrera Jennifer, Diana, Luis H y Luis F, por haberme dado el apoyo suficiente para salir adelante con los problemas que se nos presentaron en esta bonita experiencia en la UIS.

A DIANA K, por haberme brindado el apoyo sentimental el cual fue de gran ayuda en momentos de presión.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pag.</b>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS	3
2.1. Proceso de Hidrocraqueo	3
2.2. Química del Carbocatión	4
2.2.1. Reacciones de Hidrocraqueo en Parafinas	5
2.2.2. Reacciones de Hidrocraqueo en Naftenos	7
2.2.3. Reacciones de Hidrocraqueo en Aromáticos	8
2.3. Modelo de Hidrocraqueo	10
2.4. Estado del Arte	10
3. SIMULACIONES	13
3.1. Condiciones de operación	13
3.2. Simulaciones para clases individuales alimentadas	14
3.3. Simulaciones para el VGO	15
4. RESULTADOS	17
4.1. Clases Individuales de moléculas	17
4.1.1. Alimentando C <sub>20</sub> Parafinas	17
4.1.2. Alimentando C <sub>20</sub> Naftenos	20
4.1.3. Alimentando C <sub>20</sub> Aromáticos	22
4.2. Cambios en las distribuciones del VGO	25
4.2.1. Modificando la distribución de Parafinas en el VGO alimentado	25
4.2.2. Modificando la distribución de Naftenos en el VGO alimentado	26
4.2.3. Modificando la distribución de Aromáticos en el VGO alimentado	30
5. CONCLUSIONES	33
6. RECOMENDACIONES	34
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
ANEXOS	38

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pag.</b>
Figura 1.	Reacciones de hidro craqueo en los sitios metálicos y sitios ácidos del catalizador.	5
Figura 2.	Pasos elementales en el hidro craqueo de parafinas.	7
Figura 3.	Pasos elementales en el hidro craqueo de naftenos.	8
Figura 4.	Pasos elementales en hidro craqueo de aromáticos.	9
Figura 5.	Distribución de PARAFINAS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> Parafinas.	18
Figura 6.	Distribución de NAFTENOS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> Parafinas.	18
Figura 7.	Distribución TOTAL del producto por clases, alimentando C <sub>20</sub> Parafinas.	19
Figura 8.	Distribución de PARAFINAS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> MNA.	20
Figura 9.	Distribución de NAFTENOS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> MNA.	20
Figura 10.	Distribución TOTAL del Producto por clases, alimentado C <sub>20</sub> MNA.	21
Figura 11.	Distribución de PARAFINAS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> Naftenos.	21
Figura 12.	Distribución de NAFTENOS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> Naftenos.	21
Figura 13.	Hidrogenación de AROMÁTICOS alimentando C <sub>30</sub> Aromáticos.	23
Figura 14.	Distribución de PARAFINAS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> MAR.	24

Figura 15.	Distribución de AROMÁTICOS en el producto, alimentando C <sub>20</sub> MAR.	2
Figura 16.	Distribución TOTAL del producto por clases, alimentando C <sub>20</sub> MAR.	24
Figura 17.	Distribución de PARAFINAS en el producto, cambiando la distribución de parafinas en el alimento.	26
Figura 18.	Distribución TOTAL en el producto, cambiando la distribución de parafinas en el alimento.	26
Figura 19.	Diferentes Clases cambiando, el grado de ramificación en MNA alimentados.	27
Figura 20.	Diferentes Clases, cambiando el grado de ramificación en MNA alimentados.	27
Figura 21.	Distribución de NAFTENOS en el producto, cambiando el grado de ramificación de MNA en el alimento.	28
Figura 22.	Distribución TOTAL en el producto, cambiando el grado de ramificación de MNA en el alimento.	28
Figura 23.	Distribución de PARAFINAS en el producto, cambiando el número de anillos nafténicos en el alimento.	29
Figura 24.	Distribución de NAFTENOS en el producto, cambiando el número de anillos nafténicos en el alimento.	29
Figura 25.	Distribución de AROMÁTICOS en el producto, cambiando el grado de ramificación de MAR en el alimento.	30
Figura 26.	Distribución TOTAL en el producto cambiando, el grado de ramificación de MAR en el alimento.	30
Figura 27.	Hidrogenación de AROMÁTICOS, cambiando el número de anillos en el alimento.	31
Figura 28.	Distribución de AROMÁTICOS en el producto, cambiando el número de anillos Aromáticos en el alimento.	32
Figura 29.	Distribución TOTAL en el producto, cambiando el número de anillos Aromáticos en el alimento.	32

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pag.</b>
<i>Anexo A. Descripción del proceso de hidro craqueo</i>	38
<i>Anexo B. Modelo de Hidro craqueo</i>	44
<i>Anexo C. Tablas de la metodología de simulación del VGO</i>	49
<i>Anexo D. Análisis para el grado de ramificación en moléculas de 2 anillos en el VGO alimentado</i>	52

## RESUMEN

**TITULO: SIMULACIONES DE HIDROCRAQUEO: DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDROCRAQUEO, EN FUNCIÓN DE LA NATURALEZA DEL ALIMENTO (VGO), USANDO UN MODELO DE CINÉTICA FUNDAMENTAL.\***

**AUTOR: LUIS CARLOS VILLAMIZAR DELGADO\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Mecanismo del ión carbocatión, Hidrocraqueo de VGO, Hidrocraqueo simulaciones, parafinas, naftenos, aromáticos.

## DESCRIPCION

Al modificar la distribución de hidrocarburos de aceites pesados en el alimento cambia la distribución del producto de hidrocraqueo. Debido a esto, la industria química requiere simulaciones de hidrocraqueo para mejorar el proceso, reduciendo gastos de experimentación y operación.

En esta investigación se estudió el efecto del alimento en la distribución del producto. Se realizaron simulaciones del proceso, basadas en un modelo de cinética fundamental de hidrocraqueo, para unas condiciones de operación usadas industrialmente en el proceso. Inicialmente, se alimentaron al reactor componentes de clases moleculares individuales  $C_{20}$  y  $C_{30}$ , modificando el número de ramificaciones y el número de anillos. Finalmente, se describió el efecto en el producto de los cambios en las distribuciones de parafinas, naftenos y aromáticos del Gasóleo de Vacío (VGO), modificando el número de ramificaciones y el número de anillos en el VGO.

Se encontró que los cambios en las distribuciones de parafinas y aromáticos del VGO alimentado, no cambian significativamente la distribución del producto para las diferentes clases, porque el porcentaje en peso de estas clases en el alimento es bajo; en cambio los naftenos producen la mayor cantidad de parafinas por de-alquilación.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico Químicas, departamento de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Chemical Engineering Department, Texas A&M University, *Directores: Ph.D. Gilbert F. Froment y Ph.D. Roberto Galiasso*

## SUMMARY

**TITLE: HYDROCRACKING SIMULATIONS: DETERMINATION OF THE PRODUCT COMPOSITION IN THE HYDROCRACKING, IN FUNCTION OF THE FEEDSTOCK NATURE (VGO), USING A FUNDAMENTAL KINETIC MODEL\* .**

**AUTHOR: LUIS CARLOS VILLAMIZAR DELGADO\*\***

**KEYWORDS:** Carbocation mechanism, VGO Hydrocracking, Hydrocracking simulations, paraffins, naphthenes, aromatics.

## DESCRIPTION

When modifying the hydrocarbon distribution of heavy oils in the feedstock, the hydrocracking product distribution changes. Then, to improve the process, the simulations are required for the chemistry industry, reducing the expenses in experimentation, the product cost and optimizing the operating conditions.

This approach studied the effect of the feedstock in the product distribution. The simulations of the process were based in a fundamental hydrocracking kinetic model, for operating conditions used in the industrial process. Initially, C<sub>20</sub> and C<sub>30</sub> components of single molecular classes were fed into the reactor, changing the branching and the number of rings. Finally the effect on the product of the changes in the paraffins, naphthenes and aromatics distributions of the vacuum gas oil (VGO) was described, changing the branching and the number of rings on VGO.

The results obtained in the individual classes' simulations describe a reaction mechanism based on the molar product distributions by carbon number. In this approach was founded that the changes in the paraffins and aromatics distributions of the VGO fed, do not change significantly the product distribution of the different classes, because the weight percent of those classes in the feed is low; but on the other hand, the naphthenes produce the highest amount of paraffins by de-alkylation.

---

\* Grade Work

\*\* Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander; Chemical Engineering Department, Texas A&M University, *Advisors: Ph.D. Gilbert F. Froment and Ph.D. Roberto Galiasso*

## 1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de hidrocraqueo se transforman aceites pesados en combustibles para transporte, tales como gasolina, diesel, entre otros. Por muchos años, se ha estudiado este proceso para mejorar la calidad en el producto. Los crudos procesados en las refinerías de petróleo, y en diversos procesos petroquímicos, generalmente consisten de familias de series homologas de hidrocarburos como parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Estas familias de hidrocarburos contienen un gran número de componentes entre  $C_3$  y  $C_{33}$ , los cuales conforman un típico gasóleo de vacío (VGO), [4 y 20].

El desarrollo de modelos cinéticos confiables para el proceso de hidrocraqueo es una actividad importante, desde el punto de vista comercial y de investigación. El uso de modelos de proceso comprensivos, con una representación exacta de cinéticas de hidrocraqueo, reduce los altos costos de experimentación en plantas piloto. Estos modelos son usados en procesos de diseño para predecir condiciones óptimas de operación y características del producto [10]. Se han llevado a cabo investigaciones que buscan identificar el mecanismo de reacción de los aceites pesados, donde estos modelos representen y predigan las diferentes variables del proceso.

Una pequeña mejora en el proceso puede representar un gran cambio económico, debido al mercado de combustibles a nivel mundial; por esta razón, es importante saber como varía la distribución del producto con respecto al VGO alimentado en el proceso. En esta investigación se utilizó un algoritmo de computador que incorpora la química del ion carbanion y todo el modelamiento de un reactor de hidrocraqueo, para analizar el efecto de los cambios en la distribución de parafinas, naftenos y aromáticos del alimento en las características del producto;

estos análisis se realizaron para una geometría de reactor, propiedades del catalizador y condiciones de operación dadas.

En el primer capítulo de este documento se muestra una breve revisión de algunos aspectos teóricos importantes acerca de la química del ion carbanion en el proceso de hidrocrackeo, además del estado del arte. En el siguiente se encuentra la metodología de simulación que se utilizó para clases de moléculas individuales y para el VGO. Los resultados y discusión de las simulaciones se encuentran en el capítulo 4 y finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo contiene una breve explicación del proceso de hidrocrackeo, donde se describen las reacciones involucradas en el proceso con base en la química del ión carbocatión. Finalmente, se presenta el estado del arte del desarrollo del modelo cinético y los mecanismos de hidrocrackeo que se han trabajado.

### 2.1. *Proceso de Hidrocrackeo*

En el proceso de hidrocrackeo, la producción de combustibles ha tenido un rápido crecimiento en el mundo a lo largo de los años; la capacidad se incrementó en Estados Unidos de 3000 Barriles estándar por día (BPSD) en 1961 hasta acerca de 120.000 BPSD [21]. Además, se estima que serán 200 millones de toneladas por año y el crecimiento mas alto se espera que sea en la zona de Asia pacifica. El hidrocrackeo, esta básicamente orientado a producir destilados medios con excelentes calidades. Gasolinas, diesel y otros combustibles se obtienen, con contenidos de azufre muy bajos y buenas propiedades de combustión (Por ejemplo, diesel con números de cetano relativamente altos); esto debido al uso de altas presiones de hidrogeno, lo cual aumenta también la saturación de aromáticos y la remoción de heteroátomos contenidos en el alimento (Azufre- nitrógeno), [20].

Las reacciones de hidrocrackeo ocurren a través del rompimiento de enlaces carbono-carbono, acompañado de isomerización e hidrogenación simultáneas. El hidrocrackeo es catalizado por materiales ácidos, y procede por el mecanismo de iones carbocationes usado en el craqueo catalítico convencional.

En el *Anexo A*, hay una descripción general del proceso de hidrocrackeo con aspectos generales del efecto de las variables, catalizadores y finalmente una comparación con el craqueo catalítico.

## 2.2. Química de Carbocationes

Los mecanismos de las reacciones de hidrocrackeo las cuales son heterogéneas, han sido propuestos con base en la química del carbocatión; la cual ha sido utilizada para explicar las reacciones de craqueo catalítico, que junto con isomerización e hidrogenación, conforman la red de reacciones en el hidrocrackeo. Las reacciones iniciales del hidrocrackeo, son similares a las reacciones de craqueo catalítico; se diferencian en que la presencia de hidrógeno en exceso, genera productos hidrogenados durante el hidrocrackeo, e inhibe algunas reacciones secundarias, como por ejemplo, la formación de coque.

La *figura 1*, muestra las reacciones para un hidrocrackeo ideal, las cuales ocurren en los sitios ácidos y metálicos; estas reacciones son numeradas a continuación: el primer paso en el craqueo de alcanos o cicloalcanos es la de-hidrogenación, en los sitios metálicos, produciendo alcanos insaturados llamados también olefinas (1). Los alcanos insaturados migran a los sitios ácidos, donde se protonan dando origen a los iones carbocationes(2), donde isomerizan (3) por medio de:

1. Cambios híbridos, que cambian la posición de la carga con el carbono vecino.
  2. Cambios de metil, en los cuales la carga positiva y el metil vecino llamado  $\alpha$ -metil, son intercambiados.
  3. Reacciones de formación del anillo ciclopropano positivo (PCP), entre el carbono que lleva la carga positiva, el carbono  $\alpha^*$  y el carbono  $\beta^{**}$ . Este anillo puede abrir por los 3 lados, formando dos nuevos isómeros y alterando el grado de ramificación y el número de carbonos en un anillo (PCP: *Figura 5 reacción 2*)
- Finalmente, los iones resultantes rompen un enlace C-C por corte en el carbono- $\beta$  (Denominado corte- $\beta$ ) para generar nuevos iones carbocationes y una nueva familia de olefinas (4). Después, ocurre la desorción de las olefinas formadas de los sitios ácidos; éstas se difunden hacia los sitios metálicos para ser hidrogenadas, y desorbidas como parafinas (5).

---

\* El carbono  $\alpha$  es el que precede al carbono que lleva la carga positiva.

\*\* El carbono  $\beta$  es el que precede al carbono  $\alpha$ .

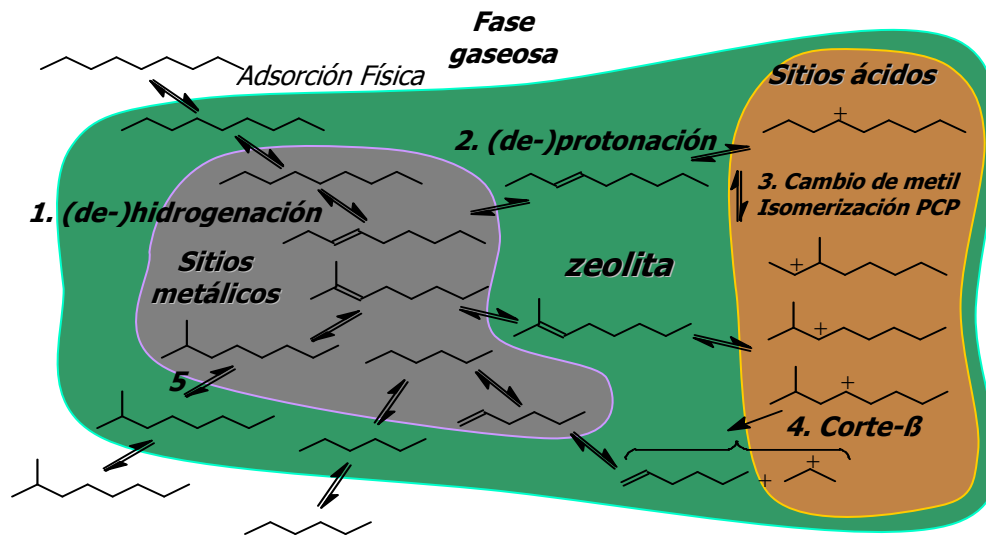


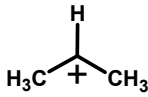
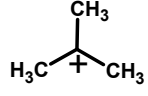
Figura 1. Reacción de hidrocrackeo en los sitios metálicos y sitios ácidos del catalizador.

### 2.2.1. Reacciones de Hidrocrackeo en Parafinas

El craqueo de parafinas ocurre por corte-β. Durante la reacción se forman carbocationes terciarios o secundarios. La velocidad de reacción de los cortes-β depende de la estructura y localización de la carga positiva. Por ejemplo, si la carga positiva es terciaria, y después del craqueo el carbocatión formado es terciario, esta reacción se denomina terciario-terciario (t-t); pero si el carbocatión formado es secundario (s), se denomina (t-s). Estas velocidades de reacción decrecen de la siguiente manera: (t-t) >> (s-t) > (t-s) > (s-s).

La energía requerida para la formación del carbanion se incrementa con un incremento en el número de hidrógenos enlazados al átomo de carbono que lleva la carga positiva. En contraste, la estabilidad del carbanion decrece a medida que se incrementan las energías de ionización. Los valores relativos de las energías de ionización para iones primarios, secundarios y terciarios están dados en la tabla 1, [12].

Tabla 1. Energías de ionización de carbocationes

Carbocatión	Tipo	Nombre del Catión	Estructura	Energía de Ionización	Estabilidad
A	Primario	Metil	$\text{CH}_3^+$	87.864KJ/gmol	C>B>A
B	Secundario	Isopropil		58.576KJ/gmol	
C	Terciario	Tertbutil		0.0 KJ/gmol	

El craqueo de isómeros ocurre preferencialmente cerca del centro de la cadena del hidrocarburo; este rompimiento no favorece la formación de metano, ni etano. El craqueo del corte- $\beta$  ocurre en mayor proporción con isómeros di- y tri-ramificados, que con mono-ramificados, para carbocationes largos. El número de isómeros ramificados y el número de productos del craqueo, incrementan significativamente al incrementar la longitud de la cadena.

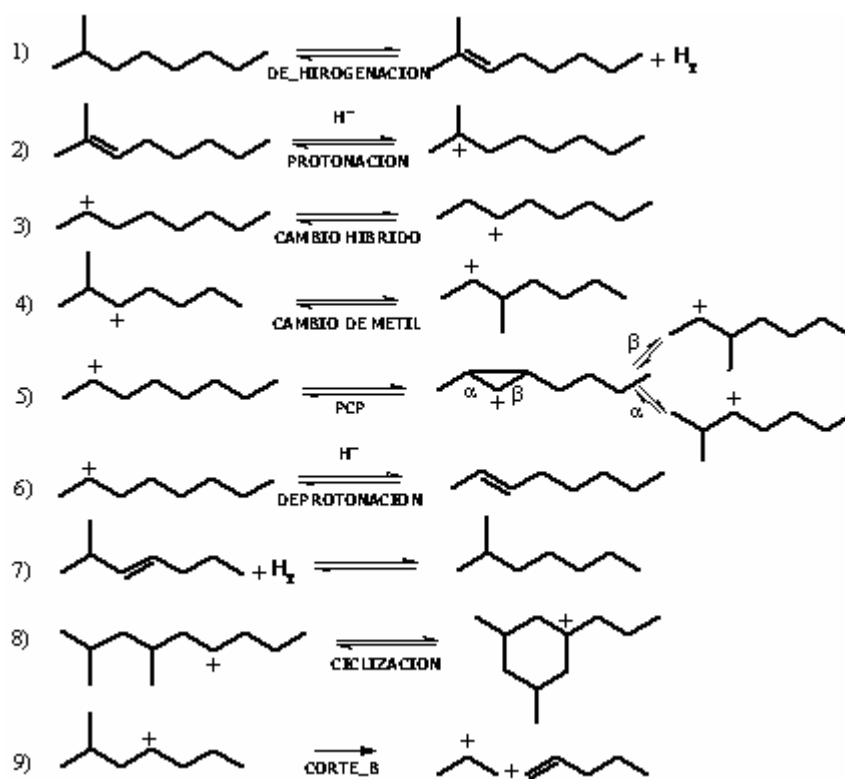
El análisis en las distribuciones del producto muestra que muchos caminos de reacción son posibles; pero, siempre se prefiere el craqueo de carbocationes terciarios. La *figura 2* muestra las reacciones elementales correspondientes a las parafinas; se observa que, las reacciones de hidrogenación/ de-hidrogenación e isomerización son reversibles (*reacciones 1-8, figura 2*), pero el craqueo es irreversible (*reacción 9, figura 2*). La velocidad de reacción, de las reacciones más importantes, decrece de la siguiente manera:  $R_{\text{Corte-}\beta(\text{t-t})} > R_{\text{Cambios de Metil}} > R_{\text{PCP}}$ .

### 2.2.2. Reacciones de Hidrocraqueo en Naftenos

Las reacciones de hidrocraqueo de naftenos son similares a las observadas en parafinas. Los naftenos son deshidrogenados en sitios metálicos para formar de mono-olefinas cíclicas; éstas son protonadas como carbocationescíclicos, que

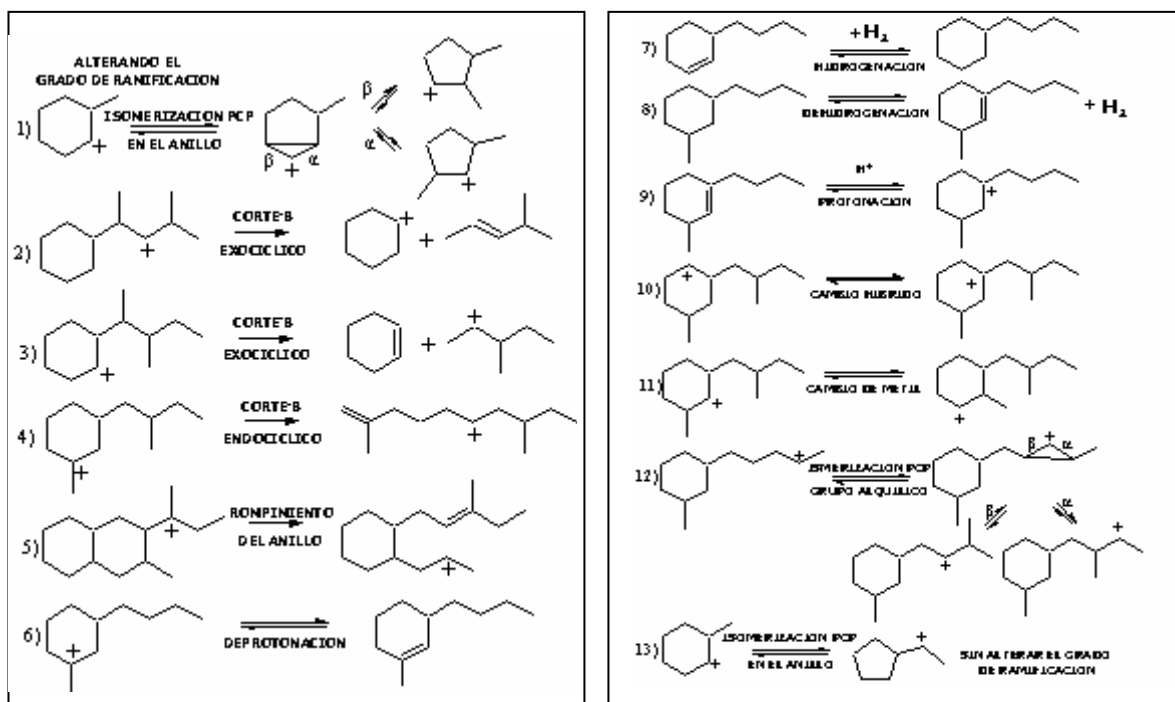
luego isomerizan a través de cambios híbridos, cambios de metil y PCP, descritos anteriormente. La *figura 3* representa las reacciones más importantes en el hidrocrqueo de naftenos.

*Figura 2. Pasos elementales en el hidrocrqueo de parafinas*



Cuando el craqueo ocurre en las cadenas laterales de los naftenos, se denomina corte- $\beta$  exocíclico (*reacciones 2 y 3 de la figura 3*); este craqueo produce una olefina y una especie catiónica. Si el corte- $\beta$  es en el anillo, se denomina endocíclico (*reacciones 4 y 5 de la figura 3*), y produce solo una especie que contiene doble enlace y un átomo cargado positivamente. Comparando el corte- $\beta$  exocíclico con el endocíclico de los naftenos, el corte- $\beta$  endocíclico es mucho más lento; en otras palabras, la de-alquilación es mucho más rápida que el rompimiento del anillo. La diferencia mas importante entre iones de parafinas y naftenos es la dificultad de hacer el rompimiento del anillo nafténico; las moléculas de un anillo solo rompen el anillo bajo condiciones severas [7].

Figura 3. Pasos elementales en el hidrocrqueo de naftenos.



### 2.2.3. Reacciones de Hidrocrqueo en Aromáticos

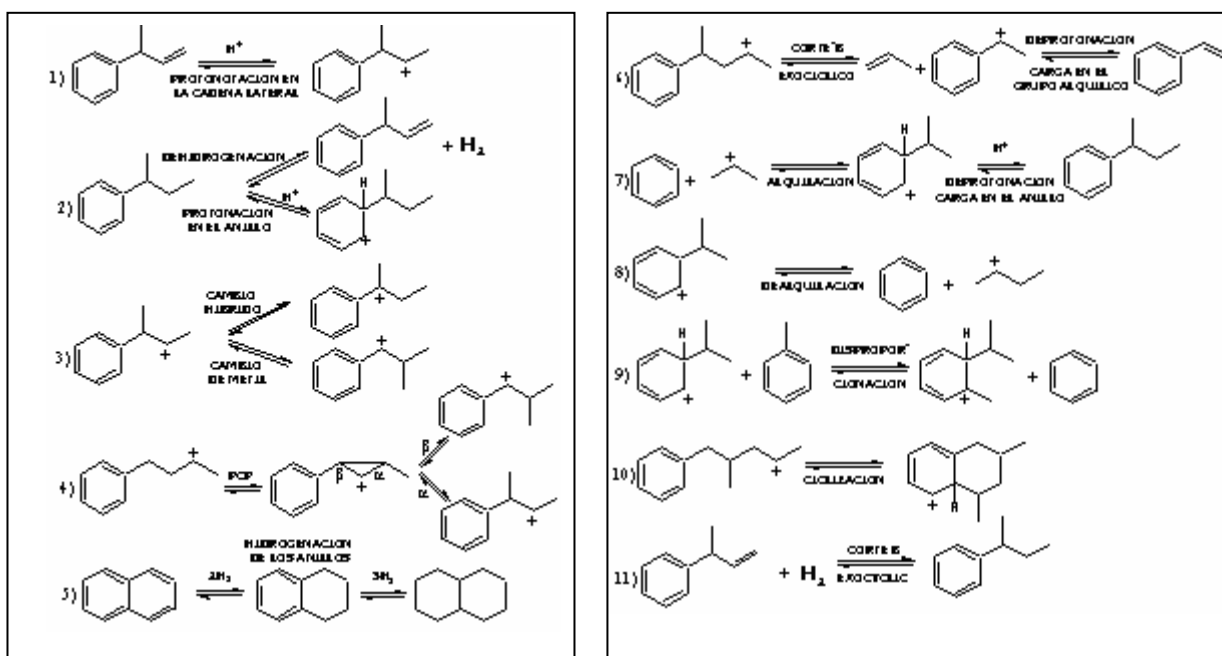
Las reacciones en aromáticos son similares a las de las parafinas y naftenos; pero, los aromáticos son hidrogenados antes del rompimiento del anillo. El análisis de los productos para diferentes reacciones de hidrocrqueo indica que, el principal camino de reacción es: *hidrogenación*  $\rightarrow$  *rompimiento del anillo*  $\rightarrow$  *dealquilación*. Las velocidades de reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos decrecen en el orden que decrece el número de anillos aromáticos [14]:

$$R_{\text{(de dos anillos aromáticos)}} > R_{\text{(de un anillo aromático y un anillo nafténico)}} > R_{\text{(de un anillo aromático)}}.$$

Los aromáticos son altamente reactivos si las cadenas laterales tienen más de 3 átomos de carbono. El hidrocrqueo de alquilbencenos con cadenas laterales de 3 a 5 átomos de carbono da productos relativamente simples. Por ejemplo, el hidrocrqueo de poli-alkilbencenos con cadenas laterales cortas resulta en isoparafinas livianas, más  $C_{10}$  y  $C_{11}$  metilbencenos como productos principales.

En la *figura 4* se muestran algunas reacciones para los aromáticos. Las cadenas laterales de los compuestos aromáticos experimentan deshidrogenación en los sitios metálicos del catalizador; la reacción genera una olefina aromática, que se protona en los sitios ácidos para producir un ión carbocatión (*reacción 1, figura 4*) que puede ser isomerizado. En la *reacción 7* de la *figura 4* se observa la alquilación de los aromáticos, en la cual se forma el enlace carbono-carbono; entre otras reacciones importantes en aromáticos, están la de-alquilación e hidrogenación (*reacciones 5 y 8 respectivamente figura 4*), etc.

*Figura 4. Pasos elementales en hidrocrackeo de aromáticos*



Cuando las moléculas aromáticas vienen del craqueo (la carga positiva puede estar dentro del anillo aromático) la cadena lateral se rompe más fácilmente, dando lugar a la de-alquilación. Todos los iones carbocationes pueden deprotonar, para generar las correspondientes olefinas; finalmente, éstas son hidrogenadas rápidamente en los sitios metálicos del catalizador.

## **2.4. Modelo de Hidrocraqueo**

El modelo usado para las simulaciones de hidrocraqueo es una herramienta usada en la simulación de reactores de lecho empacado, los cuales se usan en la industria química en el proceso de hidrocraqueo. Esta herramienta se llama “**HYDROSIM**” y simula con base en la química del carbocatión para la **generación de la red de reacciones**, en la cual, el reactante y el producto son representados por matices Boleanas, [1 y 6].

Una vez se completa la red de reacción, el **modelamiento de parámetros de la rata de reacción** identifica el grupo independiente de coeficientes de reacción. Este modelo utiliza el concepto de *eventos individuales* y la relación de *Evans-polanyi* para la energía de activación; estas relaciones reducen considerablemente el número de velocidades de reacción, ya que el número de eventos individuales es más pequeño que el número de reacciones de la red de reacción. Los parámetros del *evento cinético individual* son incluidos en las velocidades de reacción y requieren la geometría del estado de transición, o complejo activado de varias reacciones elementales; estos parámetros se pueden calcular usando algún paquete de quantum como por ejemplo, GAUSSIAN, MOPAC y GAMESS [10].

Después del cálculo de los parámetros se calculan los coeficientes de grupo (**Lumping coefficient**), para generar las expresiones de reacción. Una vez la expresión cinética es conocida, se inserta en un modelo de reactor apropiado para la estimación de parámetros y estudios de simulación. En el *Anexo B*, hay un breve resumen de la generación de la red y el modelamiento de los parámetros usados en la construcción del modelo.

## **2.5. Estado del arte**

Para predecir el comportamiento de los procesos, se necesita el modelamiento matemático, el cual empieza a ser muy complejo en procesos catalíticos, debido al

gran número de reacciones que dificultan la medida de las composiciones del alimento y el producto. Sin embargo, el modelo “**HYDROSIM**” incorpora los elementos necesarios para la simulación de este tipo de procesos.

Este modelo contiene el entero detalle de los caminos de reacción de los compuestos individuales alimentados y compuestos intermediarios de la reacción. Estos caminos se expresan en términos de pasos elementales tales como cambio de metil o corte- $\beta$ , los cuales pueden ocurrir en varias posiciones de la misma molécula. Debido a esto, para cada tipo de paso elemental, se asigna un coeficiente de velocidad de reacción único, lo cual conlleva a una excesiva simplificación. Cierta número de pasos elementales, compone las reacciones de la red de reacción; estos pasos elementales, son más pequeños que el número de moléculas en la mezcla. Sin embargo, aspectos configuracionales de reactante y producto, como el número de enlaces C-C y el grado de ramificación también contribuyen al valor de estos coeficientes de la velocidad de reacción.

El modelo se realizó con base en una investigación originalmente desarrollada por *Clymans y Froment (1984)* para craqueo térmico [6]. En 1985, *Baltanas y Froment* usaron un algoritmo de computador para generar la red completa de reacción del hidrocaqueo de parafinas [1]. En 1989, *Baltanas y Froment* consideraron en el modelo una nueva metodología, conocida como la cinética del evento individual para modelar reacciones complejas [2]. En 1991, *Vynkier y Froment* extendieron la investigación del evento individual a alimentos complejos; ellos introdujeron el concepto de coeficiente de grupo (**Lumping coefficient**) para formular las expresiones de las velocidades de reacción en una manera conveniente, para un número limitado de los grupos llamados **Lumps** [22], basados en tipos de compuestos del alimento y del producto tales como: C<sub>20</sub> normal-parafinas, C<sub>20</sub> mono-naftenos mono-ramificados, etc. Además, se resolvió el problema relacionado del análisis detallado insuficiente de las corrientes de alimento, sin perder signos importantes de la química y la característica fundamental de los parámetros cinéticos involucrados.

En 1999, *Dewachtere* aplicó el evento individual en la simulación de una unidad de craqueo catalítico comercial procesando gasóleo de vacío [7]. En el 2000, *Martens* estimó los parámetros de los eventos individuales para el hidrocraqueo de alcanos en zeolitas Pt/US-Y y encontró que un número finito y limitado de parámetros cinéticos podrían describir el hidrocraqueo de alimentos pesados [17]. En el 2001 *Martens G.G.*, implementó el modelo para el hidrocraqueo de VGO y concluyó que el modelo “**HYDROSIM**” es una poderosa herramienta en el diseño optimización y control para unidades de hidro-procesamiento industrial [18]. En una manera similar, *Govindhakannan, J.* 2003, trabajó en el modelamiento de hidrocraqueo de VGO y los resultados obtenidos fueron representativos de los datos experimentales [13]. En el 2005, *G. F. Froment* concluyó que el modelamiento cinético de procesos complejos en catalizadores ácidos en términos de pasos elementales de química de carbocatión, da información detallada en el espectro del producto [10].

En cuanto al mecanismo de reacción de alimentos complejos se han desarrollado algunas investigaciones. En 1986, *Martens J. A.* realizó el craqueo primario para diferentes parafinas [16]. *Martens*, realizó un análisis cualitativo en base a la distribución de productos de hidrocraqueo, por medio de mecanismos de iones carbaniones, desarrollando diferentes mecanismos para las parafinas. Otra descripción del mecanismo de reacción de hidrocraqueo fue realizada por *Carlonda L. R. y Michael T. K.* en 1994, quienes describieron el mecanismo de compuestos tales como n-alkilbenceno [5]. Existen otros casos en la descripción de mecanismos de reacción aromáticos, como por ejemplo: “*Hidrogenación de aromáticos en la fase líquida*” [14], entre otros.

Con esta investigación se contribuirá a comprender mejor las complejidades del proceso de hidrocraqueo, haciendo una descripción general de los comportamientos en la distribución del producto con respecto a los cambios en la mezcla total de VGO alimentada, con el fin de tener una mejor idea del mecanismo de reacción de este alimento complejo.

### 3. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

En este capítulo se mencionan las *condiciones de operación* utilizadas para las simulaciones que se realizaron, en las cuales se analizó la distribución del producto de hidrocrqueo. Estas simulaciones se dividen en dos partes: Las *simulaciones de clases de moléculas individuales* alimentando parafinas, naftenos y aromáticos con diferentes grados de ramificación y diferente número de anillos; y las *simulaciones de la mezcla total VGO* modificando las distribuciones del grado de ramificación y del número de anillos de los hidrocarburos en la mezcla.

#### 3.1. Condiciones de operación

Las condiciones de operación se resumen en la *tabla 2*; estas, se tomaron de acuerdo a condiciones de operación usadas industrialmente. La *tabla 2* muestra la geometría del reactor, propiedades del catalizador y condiciones de operación usadas en las simulaciones.

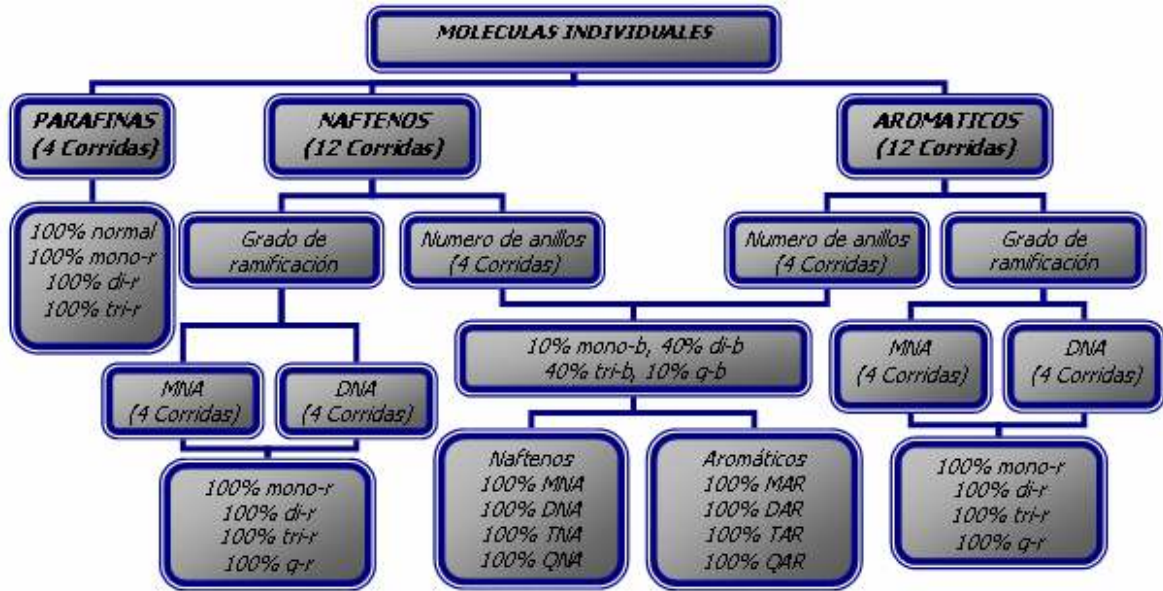
*Tabla 2. Condiciones para las simulaciones*

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
PRESIÓN	150Bar
TEMPERATURA	350°C
RELACION H <sub>2</sub> /ALIMENTO	21.37 (mol/mol)
RATA DE FLUJO DEL ALIMENTO	80.56 Kmol/h
<b>GEOMETRIA DEL REACTOR</b>	
LONGITUD DEL REACTOR	9m
DIAMETRO DEL REACTOR	1.8m
<b>PROPIEDADES DEL CATALIZADOR</b>	
CATALIZADOR UTILIZADO	Zeolita Pt/US-Y
DIAMETRO DE PARTICLULA	0.003m
POROSIDAD DEL LECHO	0.4
DENSIDAD DE BULTO DEL CAT.	831 Kg cat/M <sup>3</sup>
VOLUMEN DEL MICROPORO DEL CATALIZADOR	0.00028 M <sup>3</sup> /KgCat

### 3.2. Simulaciones para clases individuales alimentadas

El análisis de clases individuales se realizó para moléculas de C<sub>20</sub> y C<sub>30</sub> con las condiciones de operación dadas en la *tabla 2*. Se alimentaron al reactor cada una de las clases individuales mostradas en el *esquema 1*.

*Esquema 1. Clases individuales alimentadas al reactor, modificando el grado de ramificación y el número de anillos*



Por ejemplo, para 100% C<sub>20</sub> normal-parafinas, sólo se alimentaron parafinas normales de 20 átomos de carbono. Similarmente para las parafinas mono-, di- y tri-ramificadas. En los naftenos y aromáticos, el **grado de ramificación** se cambió para los mono-naftenos (MNA), di-naftenos DNA, mono-aromáticos (MAR), di-aromáticos (DAR). Otros compuestos mencionados en el *esquema.1* son: tri-naftenos (TNA), q-naftenos (QNA), tri-aromáticos (TAR) y q-aromáticos (QAR).

Para las simulaciones en las cuales se modificó el **número anillos** en los naftenos y aromáticos, se alimentó al reactor las clases mostradas en el *esquema 1*, manteniendo la distribución del grado de ramificación en 10, 40, 40 y 10% peso para las clases mono-, di-, tri y q-ramificadas, respectivamente.

### 3.3. Simulaciones para el VGO

Las condiciones del producto cambian significativamente debido al VGO alimentado, por eso, es importante conocer el comportamiento de las características del producto debido a cambios en la distribución de parafinas, naftenos y aromáticos en el alimento.

La distribución de VGO en %peso de las distribuciones de ramificaciones de cada una las clases que se usaron para las simulaciones se muestra en la *tabla 3* donde el porcentaje de las clases decrece de las siguiente manera: Naftenos > Parafinas> Aromáticos > Nafteno-Aromáticos. Por ejemplo, la distribución de las iso-parafinas, consideradas en el modelo, tienen uno, dos o tres grupos metílicos; la distribución de las moléculas cíclicas depende del número de anillos, tales como mono- (M), di- (D) y tri (T) anillos, donde también existe una distribución de acuerdo al número de ramas en la molécula.

*Tabla 3. Diferentes clases en la composición del VGO Alimentado*

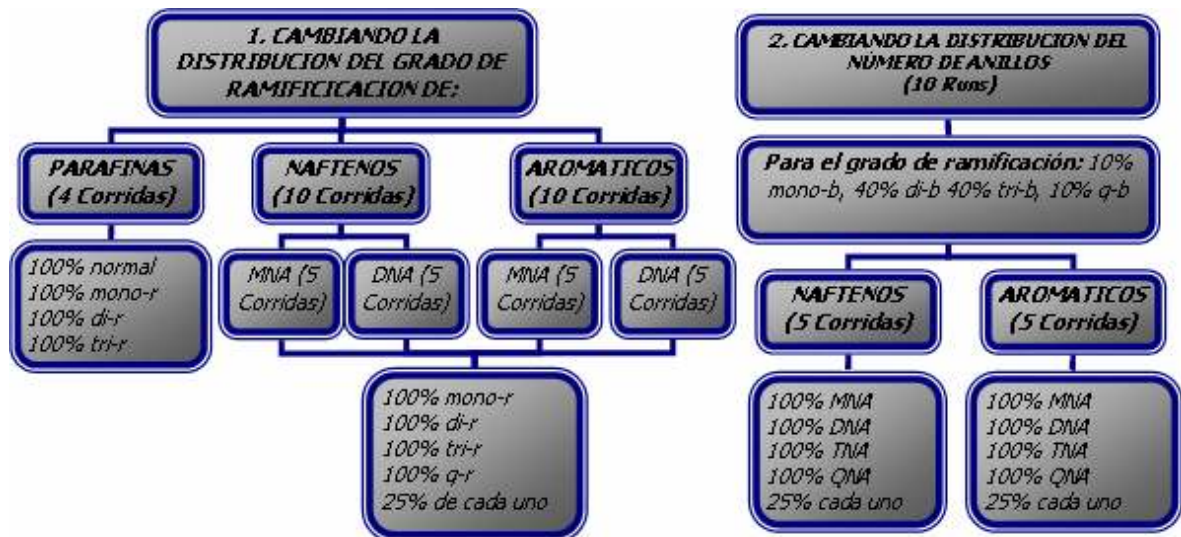
	CLASES	DISTRIBUCION	RAMIFICACIONES
<b>VGO</b>	<b>Parafinas</b>	Normal	-
		Iso-parafinas	Mono-(60%), di-(25%), y tri-ramificadas (15%)
	<b>Naftenos</b>	MNA, DNA, TNA, QNA.	Mono- ramificados (10%)
	<b>Aromáticos</b>	MAR, DAR, TAR, QAR	Di- ramificados (40%)
	<b>Nafteno-Aromáticos</b>	NMA, NDA, NTA, DNMA, DNDA, TNMA.	Tri- ramificados (40%) Q- ramificados (10%)

Los nafteno-aromáticos mostrados en la *tabla 3* son los siguientes: nafteno mono-aromáticos (NMA), nafteno di-aromáticos (NDA), nafteno tri-aromáticos (NTA), di-nafteno mono-aromáticos (DNMA), di-nafteno di-aromático (DNDA), tri-nafteno mono-aromáticos (TNMA).

Con el fin de ver el efecto del numero de ramificaciones para las diferentes moléculas del VGO alimentado se realizaron 24 corridas que se numeran en el

esquema 2-(1). Estas se realizaron cambiando la distribución en el **número de ramificaciones** de las parafinas, mono-naftenos (MNA), di-naftenos (DNA), mono-aromáticos (MAR), y di-aromáticos (DAR); se mantuvieron constantes las composiciones de las otras clases. Con relación al efecto de la distribución en el **número de anillos**, se modificaron las distribuciones en naftenos y aromáticos como se muestra en el esquema 2-(2) y se mantuvo la misma distribución en el alimento para las otras clases.

Esquema 2. Simulaciones realizadas: (1) cambiando la distribución del grado de ramificación en parafinas, naftenos y aromáticos. (2) cambiando el número de anillos en naftenos y aromáticos



## 4. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos y se dividen en dos partes. La primera parte es el análisis para las **clases individuales**, en esta parte se describió el mecanismo de reacción con base en las distribuciones del número de moles en función del número de carbonos de las moléculas en el producto. En la segunda parte se modificó el grado de ramificación y el número de anillos del **VGO** alimentado y se realizó un análisis basado en el porcentaje en peso versus el número de átomos de carbono, en las distribuciones de compuestos tales como parafinas, naftenos, aromáticos y distribuciones totales en el producto.

### 4.1. Clases Individuales de moléculas

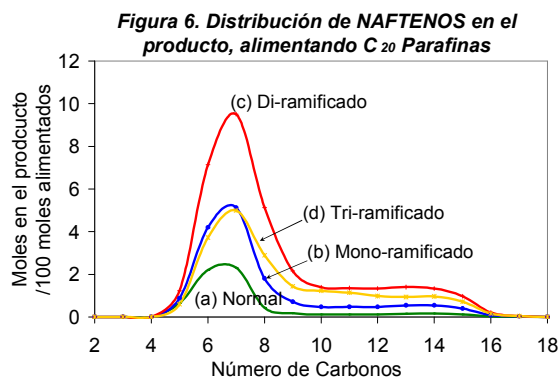
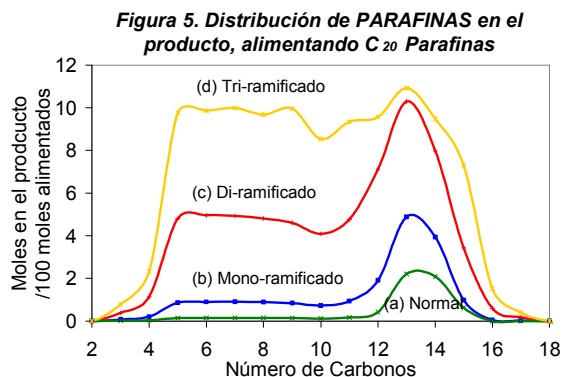
Se alimentó al reactor  $C_{20}$  Parafinas,  $C_{20}$  Naftenos y  $C_{20}$  Aromáticos individualmente y se propuso un mecanismo de reacción para cada uno de ellos, con base en el comportamiento de la distribución molar del producto.

#### 4.1.1. Alimentando $C_{20}$ Parafinas

En las *figuras 5 y 6* se observa el comportamiento del **grado de ramificación** de las diferentes parafinas para los cuatro casos considerados (Parafinas en el alimento: (a) normal, (b) mono-, (c) di- y (d) tri-ramificadas). En estas figuras, se observa un pico para la distribución de parafinas en  $C_{14}$  y otro pico para la distribución de naftenos en  $C_6$ . Podemos observar también, que para cada una de las ramificaciones de las parafinas alimentadas, la distribución del producto de parafinas y naftenos se ve afectada.

Las parafinas di- y tri-ramificadas tienen el mayor número de moles en la distribución; este comportamiento se debe a que estas moléculas reaccionan más

rápido, e incrementan la cantidad de naftenos y parafinas livianas en la distribución del producto.



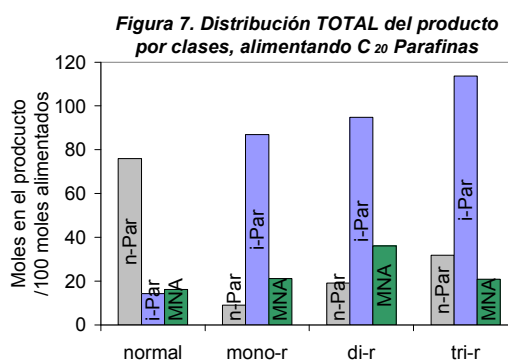
Con base a las *figuras 5 y 6*, se puede concluir que la ciclización ocurre simultáneamente con la isomerización y craqueo de las moléculas. La ciclización incrementa el número de moles de naftenos, los cuales por de-alquilación, incrementan la cantidad de parafinas más livianas en el producto. Debido a estos comportamientos, en la *figura 5* podemos observar que el craqueo se facilita si el grado de ramificación de las parafinas alimentadas incrementa, ya que para parafinas tri-ramificadas, la producción de parafinas más livianas es mayor. Sin embargo, productos idénticos se craquean y forman a partir parafinas con diferente grado de ramificación, lo cual indica que las parafinas antes del craqueo, incrementan el grado de ramificación, porque el corte- $\beta$  t,t tiene los parámetros de la velocidad de reacción más altos para el craqueo de enlaces C-C, lo cual facilita el rompimiento de las moléculas.

Las *figuras 5 (a) y 6 (a)* muestran que cuando normal-parafinas se alimentan al reactor, no ocurre craqueo, pero estas moléculas son isomerizadas y ciclizadas, produciendo principalmente naftenos; estos naftenos son de-alquilados dando un pico en C<sub>14</sub> para parafinas y otro pico en C<sub>6</sub> para naftenos. Mientras que para los casos de parafinas ramificadas el craqueo es inminente.

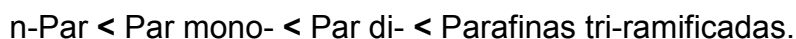
La producción más alta de parafinas producidas es C<sub>13</sub> y C<sub>14</sub>, y para los naftenos es entre C<sub>5</sub> y C<sub>8</sub> porque la de-alquilación ocurre cerca al anillo formado, debido a

los átomos de carbono terciario para cada uno de los 4 casos. Sin embargo, el hidrocrackeo de parafinas, produce parafinas más livianas a través del crackeo que a través de-alquilación de anillos formados.

La *figura 7* muestra el efecto de la ramificación de parafinas en la producción de naftenos, para los casos mostrados en la *figura 5*. El comportamiento general de las parafinas alimentadas muestra que se facilita más la producción de se naftenos a partir de parafinas di-ramificadas que de parafinas normales, mono- y tri-ramificadas. Mientras, las parafinas tri-ramificadas tienen la producción más alta de iso-parafinas ya que son craqueadas más rápido que ciclizadas, porque hay mayores posibilidades en la molécula para que ocurra el corte- $\beta$ .



El mismo análisis se realizó para C<sub>30</sub> parafinas e independientemente del número de átomos de carbono, siempre la producción de naftenos tiene el pico más alto en C<sub>6</sub> y las parafinas en C<sub>n-6</sub> donde  $n$  es el número de átomos de carbono de las parafinas alimentadas. En conclusión, los resultados obtenidos para las clases individuales de parafinas muestran en general que las iso-parafinas son convertidas en parafinas más livianas, más rápido que las normal-parafinas, debido a que el crackeo y la ciclización, incrementan con el grado de ramificación. Los naftenos formados son de-alquilados produciendo los naftenos y parafinas respectivamente, las cuales isomerizan y craquean nuevamente. El crackeo y la cyclization-de-alquilación de parafinas incrementan en la siguiente manera:



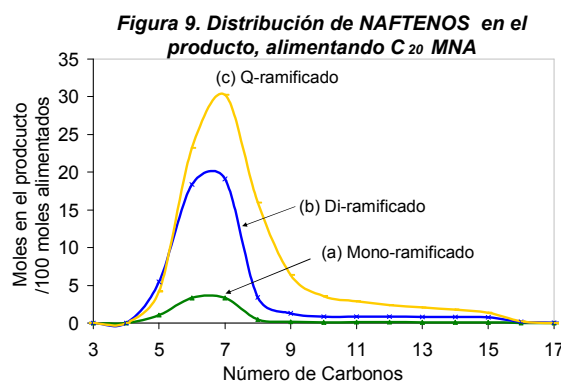
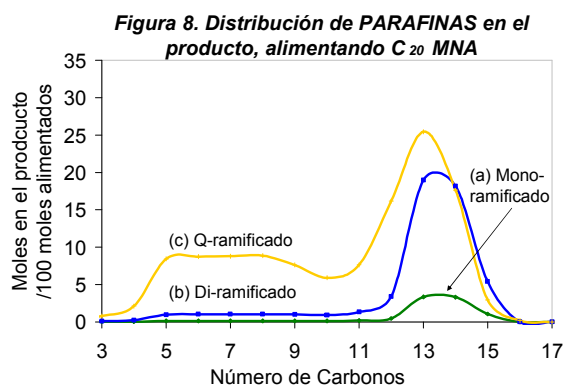
Este mecanismo de reacción de hidrocrackeo de parafinas se resume en el *esquema 3*.

Esquema 3. Mecanismo de hidro craqueo de parafinas



#### 4.1.2. Alimentando C<sub>20</sub> Naftenos

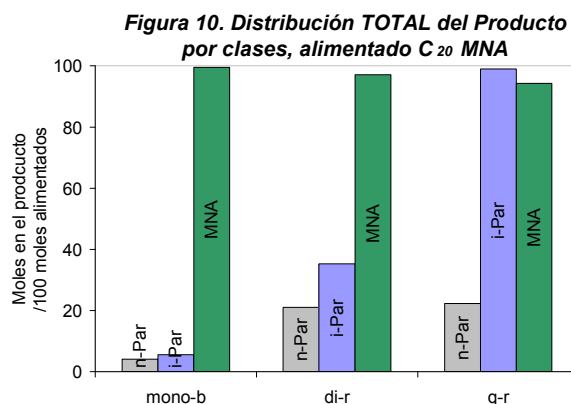
Para los naftenos, se modificó el **grado de ramificación** y el **número de anillos** del alimento, con el fin de ver el efecto sobre la de-alquilación y la distribución de parafinas y naftenos en el producto. En las *figuras 8 y 9* se muestra la distribución molar del producto para 3 tipos de C<sub>20</sub> MNA (Mono-, di- y q-ramificados) y se observa el efecto del **grado de ramificación**.\*



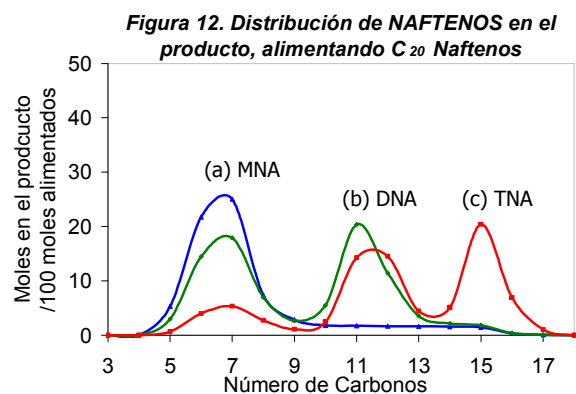
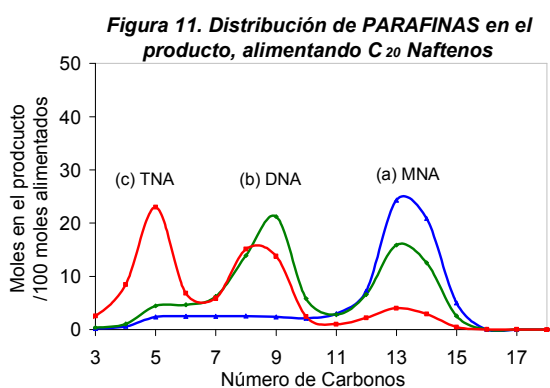
La distribución de naftenos de la *figura 9*, muestra que estas moléculas se incrementan en el rango entre C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> para las diferentes ramificaciones de los MNA alimentados, porque la de-alquilación ocurre cerca al anillo debido a los átomos de carbono terciarios. En contraste, en la *figura 8*, las parafinas incrementan en moléculas entre C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>. Sin embargo, algunas parafinas se producen en el rango menor de C<sub>11</sub>, porque en los naftenos alimentados pueden tener más de una cadena alquílica, lo cual es más común para naftenos con 4 ramificaciones. En conclusión, cuando el grado de ramificación aumenta, la de-alquilación será más rápida debido al número de átomos de carbono terciarios.

\* El número de carbonos primarios mide el grado de ramificación en los naftenos.

La *figura 10* muestra que el número de moles de MNA en la distribución del producto, tiene un cambio despreciable cuando se modifican los grados de ramificación de los MNA alimentados. Este resultado, indica que el rompimiento del anillo de MNA es muy bajo a esas condiciones de operación. Sin embargo, cuando el grado de ramificación incrementa en los naftenos alimentados, el % peso de las parafinas en la distribución del producto también incrementa, disminuyendo el % peso de los naftenos por de-alquilación. Debido a estos comportamientos podemos deducir que la de-alquilación junto con el rompimiento del anillo en los naftenos, incrementa en la siguiente manera: mono-r < di-r < q-ramificado.



Se graficaron las distribuciones en el producto en las *figuras 11 y 12* modificando el **número de anillos** para los C<sub>20</sub> naftenos (MNA, DNA y TNA), y se mantuvo la distribución del grado de ramificación de la *tabla 3*.



En las distribuciones del producto de las *figuras 11 y 12*, se muestran unos picos para cada uno de los casos debido a la de-alquilación y al rompimiento del anillo. Por ejemplo, para los DNA en el caso (b), la distribución de parafinas tiene un pico

en C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> por la de-alquilación de los DNA alimentados y otro en C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> por de-alquilación de MNA formados debido al rompimiento del anillo de los DNA alimentados. Entonces, la distribución de naftenos en el producto tiene unos picos en C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> y C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> respectivamente. Esto indica, que indica que los naftenos de varios anillos experimentan rompimiento de anillo, formando nuevos naftenos que ocasionan que las parafinas producidas por de-alquilación, sean más largas. El comportamiento para moléculas de 1 y 3 anillos ((a) MNA y (c) TNA) es similar al de DNA. Entonces, en estas distribuciones de parafinas y de naftenos en el producto, se observa una dependencia con el rompimiento del anillo con el número de anillos y la longitud de las cadenas laterales en la molécula.

Finalmente, en el *esquema 4* presenta el mecanismo de reacción de hidro craqueo de naftenos; este mecanismo representa básicamente la de-alquilación y rompimiento del anillo las cuales incrementan cuando el grado de ramificación incrementa. Los naftenos formados por rompimiento del anillo son también de-alquilados produciendo parafinas que son craqueadas y forman nuevos naftenos que a su vez producen parafinas con pesos moleculares más bajos.

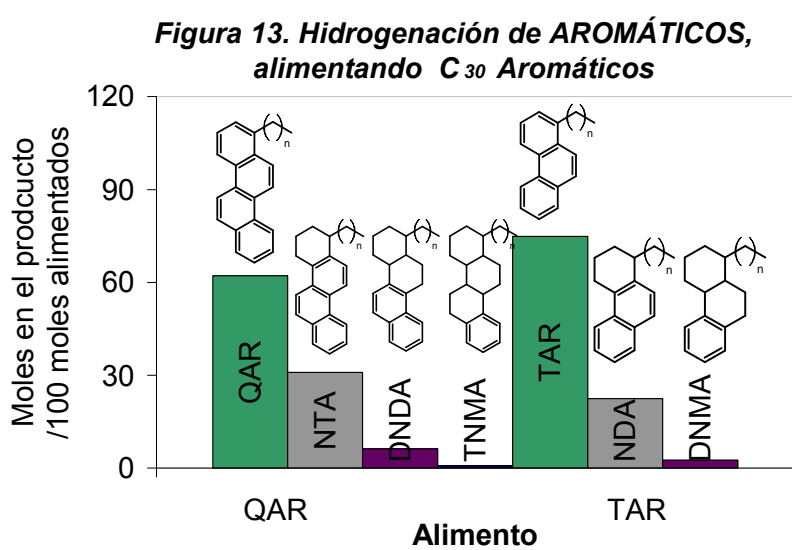
*Esquema 4. Mecanismo de hidro craqueo de naftenos*



#### 4.1.3. Alimentando C<sub>20</sub> Aromáticos

Para los aromáticos, se modificó el **número de anillos** y **grado de ramificación** del alimento, con el fin de observar el efecto de la de-alquilación e hidrogenación en las distribuciones del producto; estas reacciones son importantes en el hidro craqueo de compuestos aromáticos. Entonces, se graficaron las distribuciones de moles en el producto en función del número de carbonos.

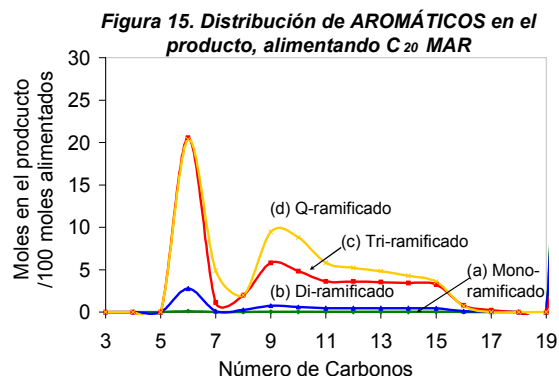
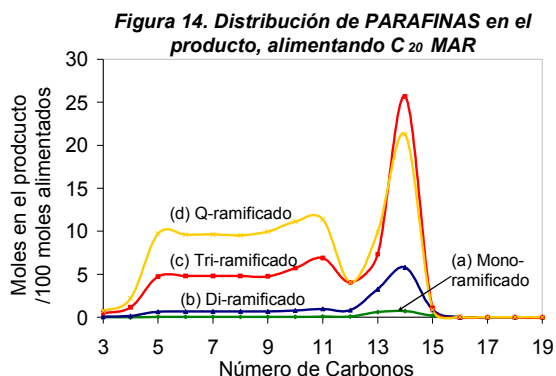
Para el análisis del **número de anillos** se graficó la *figura 13* donde se muestra la hidrogenación de C<sub>30</sub> TAR y C<sub>30</sub> QAR. En esta figura, se observa que la hidrogenación de moléculas de 4 anillos es más rápida que la hidrogenación de moléculas de 3 anillos ya que en la distribución, hay menos moles de QAR que de TAR, y existen más nafteno-aromáticos provenientes de QAR. Entonces, se puede decir, que en el VGO la hidrogenación incrementa, cuando incrementa el número de anillos.



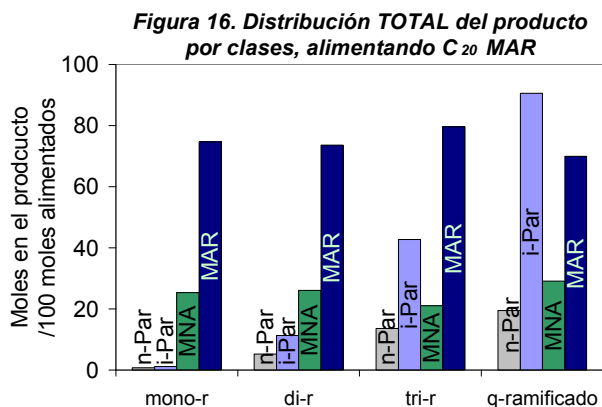
Se alimentaron al reactor C<sub>20</sub> MAR para analizar el efecto del **grado de ramificación** y se graficaron las distribuciones de parafinas y aromáticos en el producto en las *figuras 14 y 15*. En estas figuras, se observan tres picos debido a la de-alquilación de los aromáticos alimentados y los naftenos formados. Al igual que en los naftenos, la de-alquilación ocurre cerca al anillo, formando en su gran mayoría C<sub>6</sub> aromáticos. Sin embargo, hay algunos aromáticos con más de 6 átomos de carbono debido a moléculas con más de un sustituyente en el alimento.

Por ejemplo, para C<sub>20</sub> MAR q-ramificados (*d*), la distribución de aromáticos en el producto de la *figura 15* muestra 3 picos: C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>15</sub>, debido a que los C<sub>20</sub> MAR son de-alquilados produciendo parafinas de C<sub>5</sub>, C<sub>11</sub> y C<sub>14</sub> respectivamente (*figura 14 (d)*) de acuerdo al número de cadenas laterales de los aromáticos alimentados.

El mismo comportamiento se observó en aromáticos tri- y di-ramificados. De acuerdo a las figuras, cuando el grado de ramificación incrementa en los aromáticos, también incrementa la de-alquilación produciendo mayor cantidad de parafinas. La diferencia con los naftenos, es que los aromáticos son hidrogenados antes de abrir el anillo, sin embargo, experimentan de-alquilación simultáneamente con hidrogenación. Entonces, La de-alquilación incrementa en la siguiente manera: MAR mono- < di- < tri- < q-ramificados.



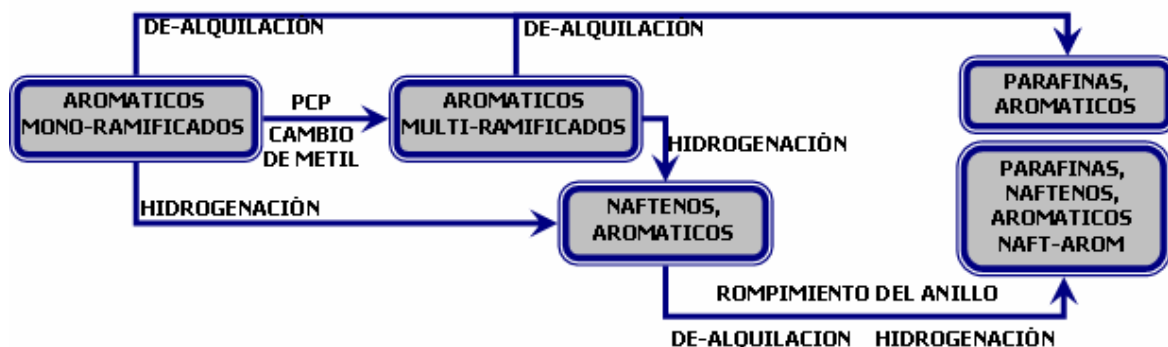
La *Figura 16* muestra la distribución molar del producto por clases, para los 4 tipos de MAR ramificados; se observa, que la hidrogenación no se alteró con el grado de ramificación, porque los cambios en los MAR y NMA son despreciables para los diferentes grados de ramificación.



De acuerdo con la información anterior de los aromáticos, el mecanismo de hidrocrqueo e isomerización para los aromáticos se resume en el *esquema 5*. Los aromáticos alimentados son hidrogenados, isomerizados y de-alquilados, para formar aromáticos multi-ramificados, nafteno-aromáticos, aromáticos mas livianos

y naftenos respectivamente. Estos compuestos formados rompen sus cadenas alquílicas produciendo parafinas, naftenos y aromáticos.

Esquema 5. Mecanismo de hidrocrqueo de aromáticos.



#### 4.2. Cambios en las distribuciones del VGO

Los resultados obtenidos muestran las distribuciones del producto en porcentaje en peso versus el número de átomos de carbono. Para el análisis se modificó la distribución del **grado de ramificación** de parafinas, naftenos y aromáticos; y el **número de anillos** de naftenos y aromáticos del VGO alimentado.

##### 4.2.1. Modificando la distribución de parafinas en el VGO alimentado

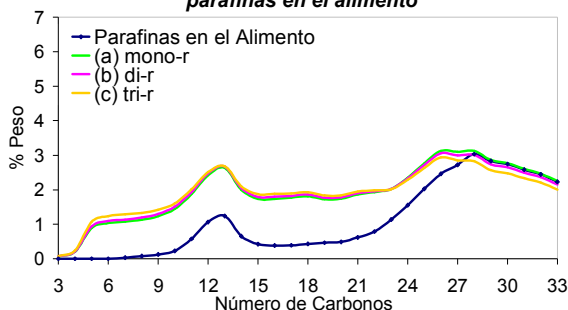
En las *figuras 17 y 18*, se observa el efecto de la distribución del **grado de ramificación** de las parafinas del VGO alimentado sobre el producto, para 3 casos diferentes (distribución de parafinas en el alimento: 100% mono-r, 100% di-r y 100% tri-ramificada).

La distribución del producto incrementa en parafinas más livianas cuando el grado de ramificación aumenta. En la *figura 17* se puede observar que para un alimento con 100% en parafinas tri-ramificadas en la distribución de parafinas del alimento (c), la distribución de parafinas en el producto es mas baja entre  $C_{23}$  y  $C_{33}$  que las otras distribuciones, pero entre  $C_3$  y  $C_{23}$  es mas alta debido a que un incremento en el grado de ramificación hace que el craqueo sea mas rápido. Así mismo, los

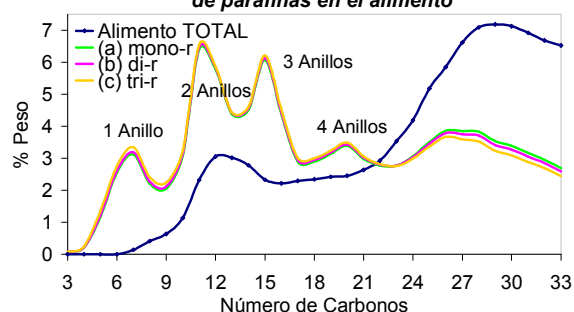
resultados muestran que la conversión incrementa cuando el grado de ramificación incrementa en la siguiente manera: mono-r(0.522)<di-r(0.498)<tri-r(0.483), debido a la disminución de moléculas pesadas.

Los cambios en la distribución de parafinas, tienen una influencia mínima en la distribución total (*figura 18*), debido a que son despreciables. Sin embargo, la distribución total muestra 4 picos, los cuales corresponden a moléculas cíclicas de-alkiladas tales como naftenos, aromáticos y nafteno-aromáticos para los cuáles hay un análisis mas específico en las próximas sesiones de este capítulo.

**Figura 17. Distribución de PARAFINAS en el producto, cambiando la distribución de parafinas en el alimento**



**Figura 18. Distribución TOTAL en el producto, cambiando la distribución de parafinas en el alimento**



Entonces, la distribución del producto no depende de la distribución del grado de ramificación de las parafinas del VGO alimentado, porque aunque el craqueo de parafinas di- y tri-ramificadas es más rápido que el craqueo de parafinas mono-ramificadas, la mayor cantidad de parafinas del producto provienen de la de-alkilación de compuestos cíclicos.

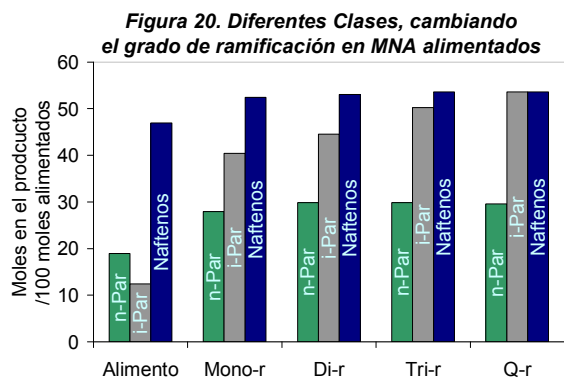
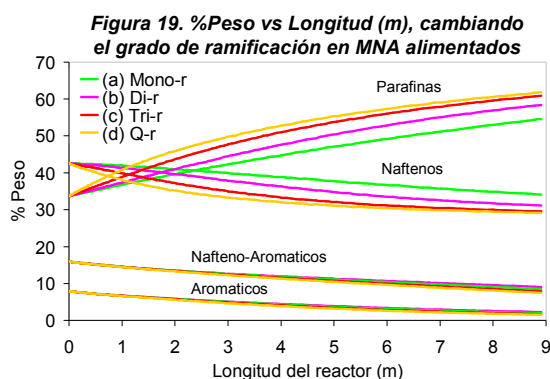
#### 4.2.2. Modificando la distribución de naftenos en el VGO alimentado

La discusión de naftenos se basa en el efecto de la distribución del **grado de ramificación** y el **número de anillos** de MNA en el VGO, sobre la distribución del producto.

La *figura 19* muestra el comportamiento a lo largo del reactor, para 4 casos de la distribución del **grado de ramificación** de MNA en el VGO alimentado ((a)mono-

(b)di-, (c)tri- y (d)q-ramificados). En todos los casos se observa que el %peso de parafinas esta incrementando, debido principalmente a la de-alquilación de naftenos, ya que estos decrecen proporcionalmente con el incremento de las parafinas; mientras el %peso de los otros compuestos cíclicos, no cambia significativamente. Sin embargo los porcentajes en peso de las diferentes moléculas pueden aumentar o disminuir mas rápido dependiendo del grado de ramificación de los naftenos alimentados.

Cuando los MNA alimentados son 100% q-ramificados (*caso (d) figura 19*), el %peso de parafinas incrementa mas rápido que cuando son 100% mono-ramificados (*caso (a) figura 19*), porque los MNA q-ramificados tienen una probabilidad mas alta de reaccionar debido a que tienen más átomos de carbono terciarios. Los resultados muestran que al igual que en las parafinas, la *conversión* en este caso, también incrementa con un aumento en el grado de ramificación: MNA *mono-* (0.431) < *di-*(0.481) < *tri-*(0.512) < *q-ramificados* (0.525) debido a que para naftenos q-ramificados, es más probable de-alquilar, entonces las moléculas más pesadas se convierten rápidamente, incrementando la conversión. Debido a esto, cuando el grado de ramificación de naftenos incrementa en el alimento, el %peso de parafinas en la distribución del producto también incrementa.

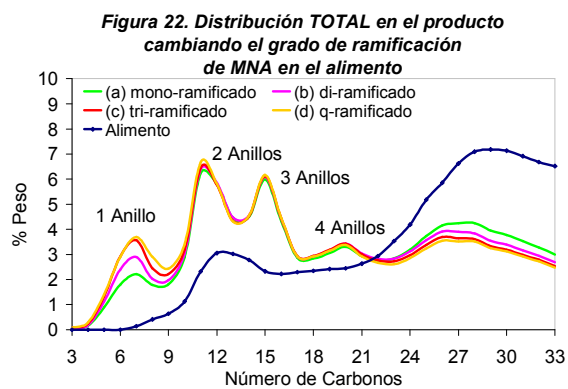
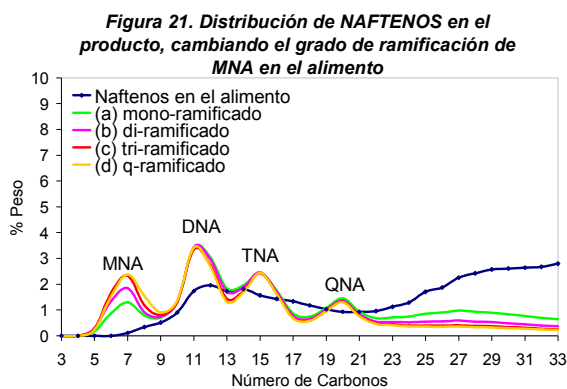


En la *figura 19* se aprecia que el %peso de naftenos decrece para los diferentes casos, pero en la *figura 20*, el número de moles permanece prácticamente invariable, debido a que estos compuestos son de-alquilados sin romper el anillo, y además son producidos a partir de compuestos aromáticos y nafteno-aromáticos.

Por otro lado, cuando el grado de ramificación incrementa en MNA también incrementan las iso-parafinas en la distribución del producto porque en la mayoría de los casos, las cadenas laterales de-alkiladas tienen más de una ramificación.

En la *figura 21*, se observa que los C<sub>6</sub> MNA incrementan cuando el grado de ramificación incrementa para los 4 casos diferentes mencionados en la *figura 19*, porque la de-alkilación de naftenos con mayor grado de ramificación, es más rápida. Para MNA q-ramificados (*figura 21 (d)*), se observa que la distribución es la más alta entre C<sub>3</sub> y C<sub>11</sub>, debido a que hay mayor número de sustituyentes y entonces estas moléculas son de-alkiladas más fácilmente. Los picos más altos entre C<sub>12</sub> y C<sub>33</sub> son para MNA mono-ramificados (*figura 21(a)*) debido a que estos solo tienen un sustituyente y solo hay una posibilidad para la de-alkilación, entonces la probabilidad de reacción de moléculas pesadas es más baja.

La distribución total del producto para los 4 casos del grado de ramificación de MNA, es directamente influenciada por la distribución de naftenos en el producto (*figura 22*), e incrementa con el incremento del % peso de naftenos de la *figura 21*.

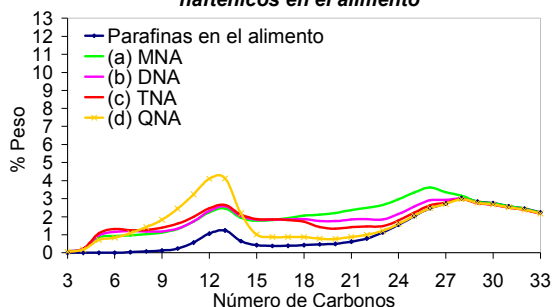


Con los resultados obtenidos anteriormente, podemos concluir que los naftenos producen gran cantidad de parafinas, la cual incrementa más rápido si el grado de ramificación de los naftenos alimentados es mayor, ya que los naftenos son más fáciles de de-alkilar cuando hay más átomos de carbono terciarios.

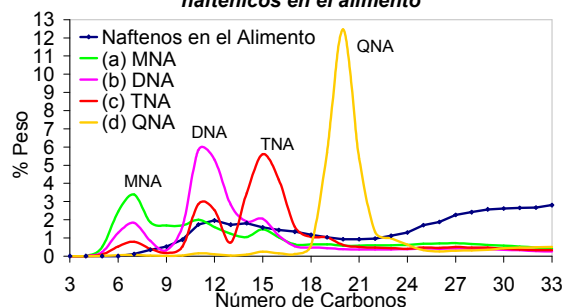
Las *figuras 23 y 24* muestran la distribución de parafinas y naftenos en el producto para 4 casos en la distribución de naftenos del VGO alimentado respectivamente modificando el **número de anillos** ((a) 100% MNA, (b) 100% DNA, (c) 100% TNA y (d) 100% QNA).

Con respecto a estas figuras, observamos que %peso de parafinas en la distribución del producto, incrementa cuando el número de anillos nafténicos disminuye en el alimento, ya que una molécula con el mismo número de átomos de carbono y con 1 o 2 anillos, tienen cadenas alquílicas mas largas que cuando los naftenos tienen 3 o 4 anillos. Por ejemplo, cuando el alimento es 100% en QNA en la distribución del número de anillos de naftenos alimentados ((d) *figura 23*), el %peso de parafinas livianas ( $C_3$ - $C_{16}$ ) es el más alto porque los sustituyentes de los QNA, producen parafinas más cortas que los otros compuestos.

**Figura 23. Distribución de PARAFINAS en el producto, cambiando el número de anillos nafténicos en el alimento**



**Figura 24. Distribución de NAFTENOS en el producto, cambiando el número de anillos nafténicos en el alimento**



En la *figura 23* se puede observar que la producción de parafinas livianas incrementa de la siguiente manera para cambios en el numero de anillos en los naftenos alimentados con el mismo número de átomos de carbono: MNA < DNA < MNA < QNA.

En la *figura 24*, cada pico corresponde a MNA, DNA, TNA y QNA como  $C_6$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{15}$  y  $C_{20}$  respectivamente, debido a que la de-alkilación de los naftenos esta ocurriendo cerca del anillo. Se observa también el rompimiento del anillo; por ejemplo, para el caso de TNA (*figura 24 (c)*) la distribución del producto tiene picos

en C<sub>6</sub>, C<sub>11</sub> y C<sub>15</sub> para MNA, DNA y TNA formados a partir de los TNA alimentados. De acuerdo con la *figura 24*, el rompimiento de anillos para la formación de MNA incrementa en la siguiente manera: DNA>TNA>QNA.

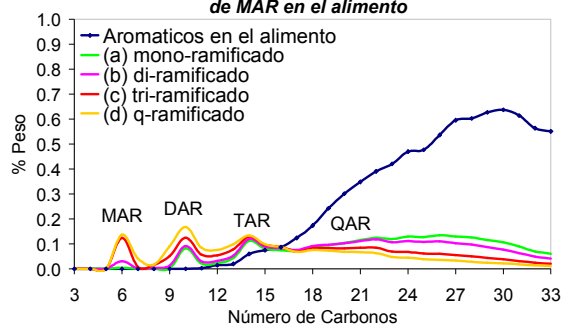
Entonces, para un VGO que contenga naftenos con un alto grado de ramificación y número de anillos, la producción de parafinas livianas incrementará en gran proporción. Con respecto al grado de ramificación de moléculas de 2 anillos (DAN), las figuras de las distribuciones del producto son numeradas en el *anexo D*, y muestran un comportamiento similar al de los MNA.

#### 4.2.3. Modificando la distribución de Aromáticos en el VGO alimentado

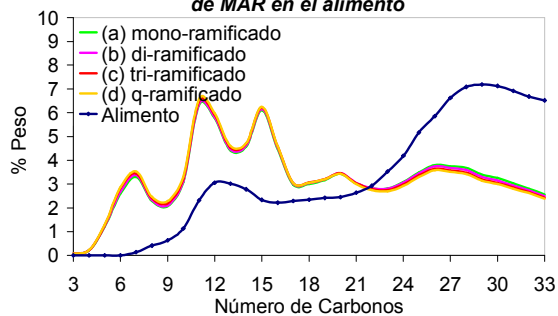
La *figura 25* muestra el comportamiento para el **grado de ramificación** de compuestos MAR ((a)mono-, (b)di-, (c)tri- y (d)q-ramificados); y la *figura 26* muestra la distribución total por número de carbono debido a la suma de todos los compuestos producidos por el hidrocrqueo del VGO para las distribuciones anteriores.

Para aromáticos q-ramificadas (*figura 25 (d)*) hay mayor %peso de aromáticos entre C<sub>6</sub> y C<sub>16</sub> y menor entre C<sub>17</sub> y C<sub>33</sub> debido a que son convertidos en livianos mas rápido que los otros compuestos; lo contrario se observa para aromáticos mono-ramificadas (a). Esto indica que las parafinas livianas incrementan cuando el grado de ramificación de los aromáticos alimentados incrementa.

**Figura 25. Distribución de AROMÁTICOS en el producto, cambiando el grado de ramificación de MAR en el alimento**

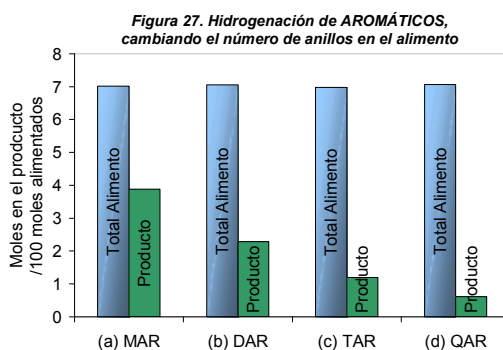


**Figura 26. Distribución TOTAL en el producto cambiando, el grado de ramificación de MAR en el alimento**



Al igual que en los casos anteriores, si el grado de ramificación incrementa, la conversión incrementa de la siguiente manera: mono-r(0.500) < di-r(0.512) < tri-r(0.525) < q-ramificados(0.534). La influencia de los cambios en la distribución de parafinas en el producto, no tiene cambios significativos en la distribución total debido a que los MAR en el alimento tienen un %peso bajo (*figura 26*), que se encuentra entre 3 y 4% en peso distribuido de la siguiente manera: MAR > DAR > TAR > QAR.

La hidrogenación de aromáticos se ve afectada por la distribución del **número de anillos** en el VGO alimentado. En la *figura 27*, se muestra la hidrogenación para el VGO en cada uno de los casos en la distribución de anillos en el VGO alimentado ((a) MAR, (b) DAR, (c) TAR y (d) QAR). Esta figura compara el número de moles de los aromáticos en el alimento con los aromáticos en el producto, y para cada uno de los casos muestra que la hidrogenación incrementa cuando el número de anillos incrementa. Por ejemplo, el número de moles en la distribución del producto para MAR es 3.9, mientras para QAR es 0.6.



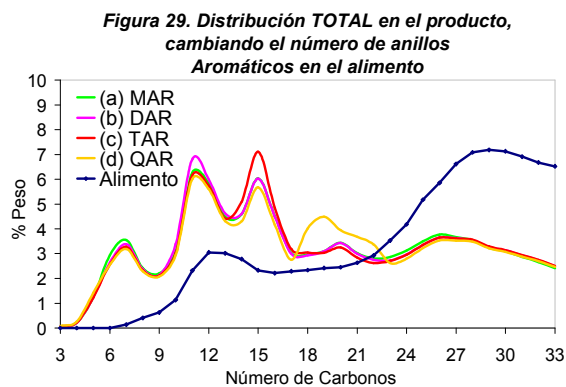
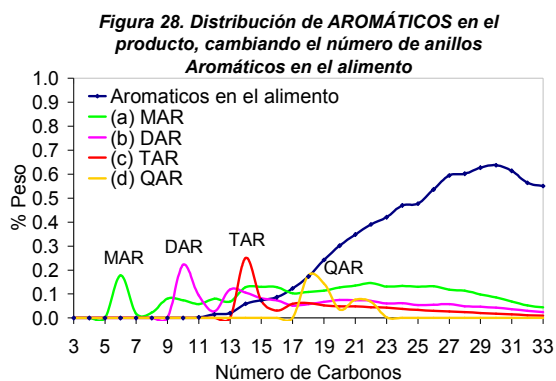
Para cada uno de los casos mencionados de la *figura 27*, en la *figura 28* se graficó la distribución de aromáticos por número de carbonos en el producto, cada pico representa los MAR, DAR, TAR y QAR respectivamente. En este caso no hay rompimiento del anillo en moléculas nafteno-aromáticas formadas, porque el modelo no incluye esta reacción para los nafteno-aromáticos, entonces, los nafteno-aromáticos son hidrogenados solamente, para la producción de naftenos. Por ejemplo, en la hidrogenación de TAR (*Figura 28 (c)*) se forman nafteno-mono-aromáticos (NMA) los cuales son hidrogenados produciendo compuestos

nafténicos con dos anillos, pero no abren el anillo nafténico para contribuir con la producción de MAR. Así, los aromáticos alimentados no producen aromáticos con menos número de anillos porque estos son convertidos en nafteno-aromáticos y naftenos pero no en aromáticos con menor número de anillos.

Todos estos cambios generados por la variación en la distribución del número de anillos aromáticos en el alimento son menores del 1% peso y entonces la influencia en la distribución total es mínima. Sin embargo, cada uno de los picos de la distribución total del producto (*figura 29*), incrementa dependiendo de la distribución de aromáticos en el alimento. Por ejemplo, para 100% MAR en la distribución de anillos aromáticos en el alimento (*figura 29 (a)*), incrementa la distribución total del producto en C<sub>6</sub>; lo mismo ocurre para las otras moléculas.

Entonces, la hidrogenación de anillos aromáticos decrece de la siguiente forma

$$R_{QAR} > R_{NTA} > R_{TAR} > R_{NDA} > R_{DAR} > R_{NMA} > R_{MAR}$$



El mismo análisis se realizó para los DAR y algunas graficas se muestran en el *anexo D*, pero básicamente el comportamiento es el mismo que los MAR.

## 5. CONCLUSIONES

En base al análisis realizado con moléculas individuales, se lograron proponer unos mecanismos de reacción de parafinas, naftenos y aromáticos, los cuales fueron de gran ayuda en el análisis de los diferentes efectos en el producto, causados por las distribuciones de hidrocarburos en el alimento.

Al modificar la *distribución de iso-parafinas* en el VGO alimentado, las distribuciones de parafinas en el producto no cambian significativamente, ya que el porcentaje de peso de las parafinas en el producto, no solo aumenta debido a la isomerización y craqueo de estos compuestos, sino que la distribución depende también del craqueo de los compuestos cíclicos, los cuales tienen una gran proporción en el alimento.

La *de-alquilación* de compuestos cíclicos, principalmente naftenos debido a su alto porcentaje en peso en el alimento, es el principal mecanismo para la producción de parafinas en el hidrocraqueo de VGO. Un incremento en el *grado de ramificación* de los compuestos cíclicos (Naftenos, Aromáticos, Nafteno-aromáticos) incrementa la de-alquilación, aumentando la cantidad de parafinas ramificadas, las cuales reaccionan mas rápido, modificando las distribuciones del producto.

El contenido de aromáticos en mezclas de VGO convencionales causa cambios en la distribución del producto de naftenos, aromáticos y nafteno-aromáticos, debido a que un aumento de moléculas aromáticas en el alimento, incrementa la velocidad de hidrogenación produciendo naftenos y nafteno-aromáticos rápidamente. Sin embargo un alto contenido de aromáticos puede desactivar el catalizador.

## 6. RECOMENDACIONES

El análisis se realizó para la distribución por número de carbonos básicamente. Con un estudio más profundo de este análisis, se puede determinar la calidad del producto para los combustibles (por ejemplo el número de cetano), lo cual es importante para tener conocimiento sobre las pérdidas o ganancias económicas que pueden ocasionar las distribuciones de hidrocarburos en el alimento.

Aunque en la industria es comúnmente usado un reactor adiabático, en el cual la temperatura incrementa debido a las reacciones exotérmicas y decrece por la inyección de hidrógeno a lo largo del reactor, el análisis realizado para el reactor isotérmico es importante, ya que la temperatura esta siempre dentro de un rango no muy grande, el cual considera una temperatura promedio para las simulaciones isotérmicas. Sin embargo, un estudio próximo puede estar orientado a realizar simulaciones adiabáticas para observar los cambios que pueden ocurrir debido a pequeños incrementos o disminuciones de temperatura.

En el modelo las reacciones consideradas son isomerización y craqueo, pero en la primera etapa del proceso de hidrocrqueo, están ocurriendo reacciones de hetero-moléculas (azufre-desulfuración, nitrógeno-(de)nitrogenación, y oxígeno). Es recomendado incluir estas reacciones para desarrollar el modelo completo del proceso de hidrocrqueo (Hidrotratamiento e Hidrocrqueo juntos).

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALTANAS, Miguel, FROMENT, Gilbert, *“Computer Generation of Reaction Networks and Calculation of Product Distributions in the Hydroisomerization and hydrocraqueo of Paraffins on Pt-containing Bifunctional Catalysts”* Comp. & Chem. Eng. 1985, 91, 71-81.
2. BALTANAS Miguel, VAN RAEMDONCK, Kristiaan, FROMENT, Gilbert, MOHEDAS, Sergio, *“Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocraqueo on Noble-Metal Loaded Faujasities. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization”*, Ind. Eng. Chem, Res. 1989, 28, 899-910.
3. BHUTANI Naveen, RAY Ajay, and RANGAIAH G. P. *“Modeling, Simulation, and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocraqueo Unit”* Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 1354-1372.
4. BILLON, A. and BIGERD, P. H. *“Petroleum Refining. 3 Conversion Processes”*. Institut Francais du petrole editorial P. Leprince, Paris 2001. pag. 333-364.
5. CARLONDA Rusel and MICHAEL Klein. *“Catalytic Hydrocraqueo Reaction Pathways, Kinetics, and Mechanisms of n-Alkylbenzenes”*. Center for Catalytic Science and Technology, Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, Delaware 1994).
6. CLYMANS, P.J., FROMENT, Gilbert., *“Computer Generation of Reaction path and Rate Equations in the Thermal Craqueo of Normal and Branched Paraffin,”* Camp. & Chem. Eng. 1984, 8, 2, 137-142.

7. DEWACHTERE, N.V. SANTELLA, F., FROMENT, Gilbert, "*Application of a Single Event Kinetic Model in the Simulation of an Industrial Riser Reactor for the Catalytic Craqueo of Vacuum Gas Oil*," Chem, Eng. Sci, 1999, 54,3653-3660.
8. FENG, Wu, VYNCKIER, Erik, FROMENT, Gilbert., "Single-Event Kinetics of Catalytic Craqueo," Laboratorium voor Petrochemische Techniek, Universiteit Gent, Krijgslaan 281, B-9000 Gent, Belgium. Int Eng. Chem. Ret, 1993, 32, 2997-3005.
9. FROMENT, Gilbert, "Kinetic Modeling of Acid-Catalyzed Oil Refining Processes", *Catalysis today*. 1999, 52,153-163.
10. FROMENT Gilbert. "*Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes*" Department of Chemical Engineering, Texas A & M University, College Station, TX, USA *Catalysis Reviews*, 47:83–124, 2005.
11. GARY, J. H. HANDWERK, GE, *Petroleum Refining - Technology and Economics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
12. GATES, B.C., KATZER, J.R., SCHUIT, G.C., *Chemistry of Catalytic Process*, McGraw Hill. New York, 1979.
13. GOVINDHAKANNAN, Jagannathan. "Modeling of a Hydrogeanted Vacuum Gas Oil Hydrocracker" Thesis for Doctor of Philosophy Texas Tech University May 2003. pag 1-51 and 88-102.
14. LYLKANGAS Mikko. "Kinetic Modeling Of Liquid-Phase Hydrogenation Reactions" Helsinki University of Technology, *Industrial Chemistry Publication Series Teknillisen kemian julkaisusarja, Espoo 2004 #17, pag 19-25*.

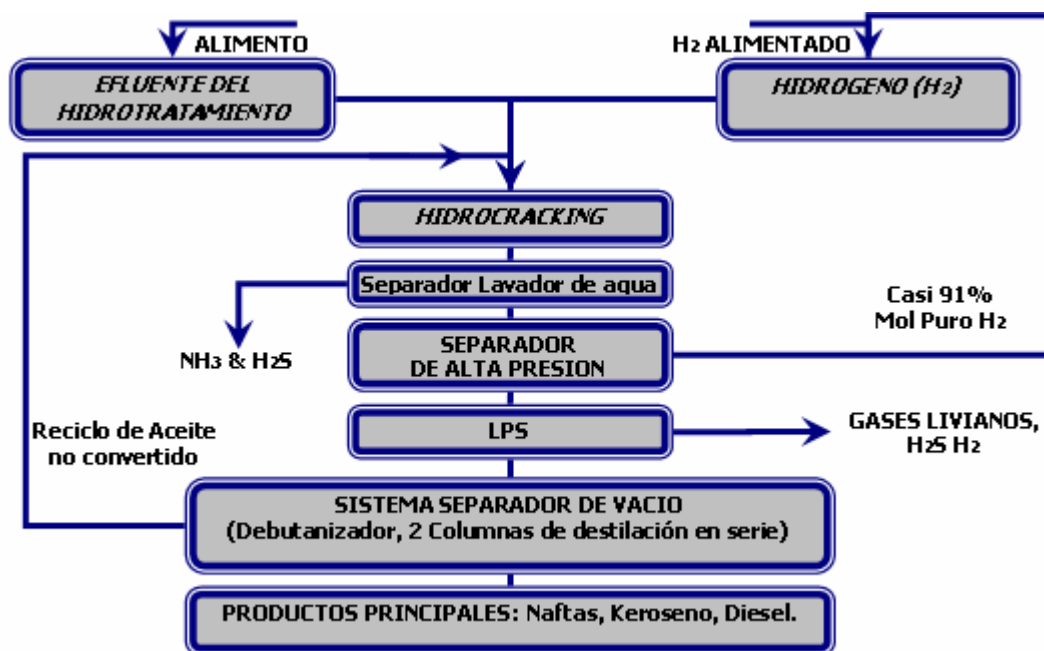
15. MARIN Guy. "Production of Low-Aromate Fuels: Kinetics and Industrial Application of Hydrocracking" Laboratorium voor Petrochemische Techniek Universiteit Gent 2002-2003
16. MARTENS J.A., JACOBS P.A. "Qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites", Laboratorium voor Oppervlaktechemie, Katholieke Universiteit Leuven, *Applied Catalysis*, 20 (1986) 239-281.
17. MARTENS, G.G., MARIN, Guy, MARTENS, J.A., JACOBS, P. A., BARON, G.V.A. "Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C<sub>8</sub> to C<sub>12</sub> Alkanes on Pt/US-Y zeolites," *J. Catal*, 2000, 195, 253-261.
18. MARTENS, G.G., MARTENS, G.B. "Kinetics for hydrocracking based in structural classes" *AIChE Journal*. Res 2001, 47, 1607-1622.
19. MCKETTA, L. "Petroleum Processing Handbook Marcel Dekker", New York 1992 and Meyers, R.A., "Handbook of Petroleum Processes", Mc Graw-Hill, New York, 1996.
20. MINDERHOUD, J.K. VAN VEEN, Jar, HAGEN, A.P., "Hydrocracking in the Year 2000: A Strong Interaction between Technology Development and Market Requirements," *Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, Elsevier Science WV.*, 1999, 3-20.
21. SCHERZER, J. and GRUIA, A, J, "Hydrocracking Science and Technology". *Marcel Dekker inc, New York, 1996.*
22. VYNCKIER, Erik, FROMENT, Gilbert, "Modeling of the Kinetics of Complex Process Based upon Elementary Steps. Kinetics and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures," *Elsevier Publishers, Amsterdam. 1991, 131-161.*

## ANEXOS

### Anexo A. Descripción del proceso de hidrocrqueo

La primera planta de hidrocrqueo en el mundo se puso en funcionamiento en 1959 por “**Standard Oil Company**” (ahora **Exon Mobil**) de California. La unidad era pequeña, y producía 1000 barriles por día (BPSD), la cual se instaló para complementar una unidad existente de fluido de craqueo catalítico. Esta fue reconocida rápidamente como flexible por producir variadas relaciones de gasolina y destilado medios. El proceso es representado por el siguiente diagrama de bloques (figura A.1).

Figura A.1. Diagrama de bloques del proceso de hidrocrqueo



Usualmente el proceso emplea dos reactores en serie: en la primera etapa hay un hidrotratador (HT) donde se lleva a cabo el hidrotratamiento y en la segunda etapa un hidrocrqueador (HC) para llevar a cabo el hidrocrqueo. El alimento fresco al hidrotratador (gasoleo de vacío pesado HVGO) es una mezcla homogénea varios hidrocarburos clasificados como parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos, los

cuales contienen, azufre en forma de tioles, mercaptanos, sulfitos, disulfitos, y tiofenos, y nitrógeno en forma de indoles, piridinas, quinolinas, y aminas, y compuestos metálicos también presentes. Este proceso se lleva a cabo a elevada temperatura y presión con atmósferas ricas en hidrógeno para convertir de aceites pesados a destilados medios.

El diagrama de flujo simplificado del proceso se muestra en la *figura A.2* la cual incluye los rangos más comunes de las variables de proceso [4]. El HT y HC consisten de 2 y 4 lechos respectivamente, los cuales, controlan la temperatura con el H<sub>2</sub> alimentado entre los lechos. En el HT se descomponen compuestos como azufre, nitrógeno en ácido sulfhídrico, amoníaco y agua, mientras aromáticos y olefinas son hidrogenadas. **El alimento para el HC** es una mezcla de producto del HT, aceite no convertido reciclado y gas e hidrogeno reciclado. El alimento se hidrogena e hidrocraquea en presencia de un catalizador bifuncional. Las reacciones explicadas en el capítulo 2 de este documento, toman lugar en el reactor de hidrocraqueo.

La mezcla del producto, además de los hidrocarburos entre C<sub>1</sub> y C<sub>33</sub> contiene productos tales como amoníaco, ácido sulfhídrico, e hidrógeno que no han reaccionado. El efluente del HC se envía al separador lavador de agua (WWS) para remover la mayoría del NH<sub>3</sub>. Una pequeña cantidad despreciable de H<sub>2</sub>S se pierde durante el proceso. Los componentes más livianos e hidrógeno se separan en el separador de alta presión (HPS). Los gases livianos se recuperan casi en un 91% mol de hidrógeno puro, y se comprimen y mezclan con H<sub>2</sub>. Este gas es reciclado a los dos reactores (HP y HC): una parte se mezcla con el alimento, y otra mantiene las temperaturas del HT y HC por enfriamiento entre los lechos de catalizador. El H<sub>2</sub>S se recupera en el separador de baja presión (LPS). Cierta cantidad de H<sub>2</sub> se pierde en los gases de salida. El producto líquido del fondo del LPS se enfría y es enviado a un sistema de separación que consiste de debutanizador (donde productos livianos como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, LPG, etc se recuperan por el tope) y dos columnas de destilación multicomponente en serie. Los

productos principales de las dos columnas son naftas (nafta liviana y nafta pesada), keroseno KS, destilados medios MDS (diesel liviano y diesel pesado).

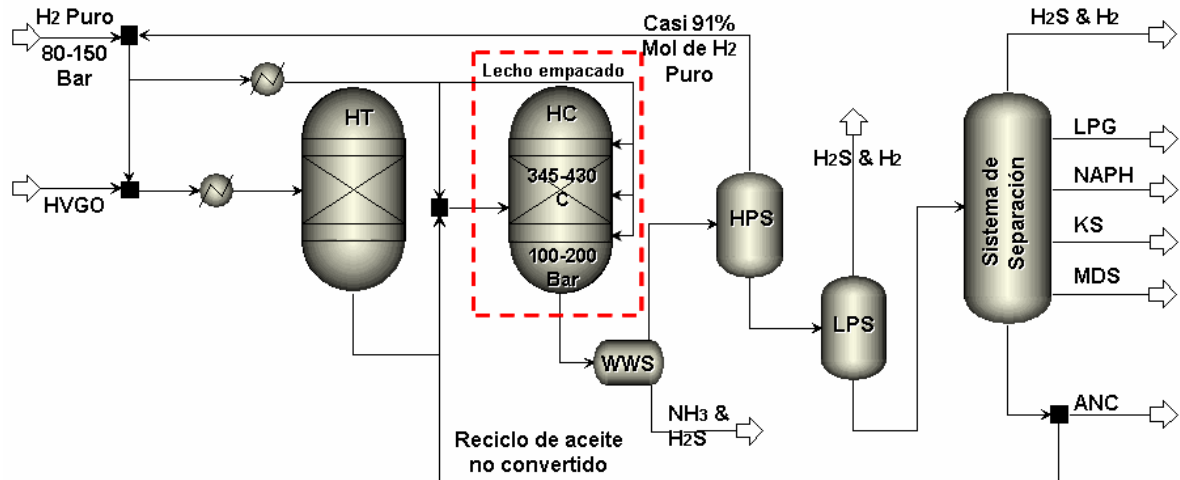


Figura A.2. Diagrama de flujo simplificado de la unidad de hidrocrackeo [3]. Relación de  $H_2$ /alimento ( $m^3/m^3$ ) 800-1000; Velocidad espacial ( $1/h$ ) 0.2-2; Conversión 60-100% Rango de condiciones de operación de [4].

Las ventajas del hidrocrackeo son las siguientes: a) Mayor conversión total en la refinería; b) Azufre, nitrógeno y oxígeno son removidos; c) Olefinas y aromáticos son saturados; d) El balance de gasolina y producción de destilados es mejor; e) Se obtiene gasolina mejorada con mejor calidad de octano; f) fracciones de jet y diesel con muy buenas propiedades de combustión; g) relativamente alta cantidad de isobutano en la fracción de butano [11].

✓ *Efecto de las variables en el hidrocrackeo*

La **temperatura** es la variable que mas influye en el control de la conversión. Sin embargo, la conversión incrementa con la presión parcial de hidrógeno y disminuye con la presión parcial de amoniaco; el efecto del hidrógeno es mucho mayor, entonces, el efecto neto del incremento de la **presión total** es el incremento de la conversión. De acuerdo al tiempo de uso del catalizador es necesario incrementar la temperatura promedio para compensar las pérdidas en la actividad del catalizador (0.1 F/día) [11], estos incrementos se controlan

por inyección de hidrógeno frío entre los lechos de catalizador. Por otro lado, la **velocidad espacial**, generalmente se reporta como "velocidad espacial de líquido por hora" (LHSV) y se define como la relación del flujo de líquido volumétrico a volumen de catalizador. El volumen de catalizador es constante; entonces la velocidad espacial varía directamente con el flujo de alimentación. Cuando el flujo de alimentación incrementa, el tiempo de contacto del catalizador para un volumen de alimento decrece, disminuyendo también la conversión. En conclusión, una combinación de LHSV bajo, una alta presión, y una alta temperatura del reactor resulta en altos niveles de conversión.

Es importante tener conocimiento acerca de cómo las composiciones y **distribuciones en el alimento**, cambian la calidad del producto. El hidrocrackeo de un alimento específico depende de sus composiciones y propiedades; un alimento con alto contenido de parafinas requerirá temperatura alta debido a que las parafinas normales son difíciles de craquear. Un alimento con alto contenido de aromáticos requiere un catalizador con buena habilidad de hidrogenación para que los aromáticos sean hidrogenados y craqueados rápidamente. Los compuestos poli-aromáticos son absorbidos preferencialmente en el catalizador debido a que son más polares que los otros compuestos alimentados, entonces se depositan, ayudando a la formación de coque, lo cual acelera la desactivación del catalizador. Debido a esto es necesario que el proceso trabaje con presiones entre 100 y 200 Bares y una cantidad suficiente de  $H_2$  para la saturación de este tipo de compuestos. Otro compuesto que puede desactivar el catalizador con su contacto es el nitrógeno orgánico.

#### ✓ *Catalizadores en hidrocrackeo*

Los catalizadores requeridos en hidrocrackeo son de función dual debido a que estas reacciones ocurren al mismo tiempo en los sitios ácidos y básicos presentes en el catalizador. El soporte ácido facilita el craqueo e isomerización,

mientras los sitios metálicos la hidrogenación y de-hidrogenación. La proporción entre los sitios metálicos y los sitios ácidos depende de las distribuciones del producto deseadas. El soporte ácido consiste de óxidos amorfos (por ejemplo, silica-alumina), una zeolita cristalina (más comúnmente modificada zeolita Y) más un recubrimiento (por ejemplo, aluminio) o una mezcla de zeolitas cristalinas y óxidos amorfos. Los metales usados son metales nobles (Paladio y Platino) o metales de los grupos VIA (molibdeno, tungsteno) y grupo VIIA (cobalto, níquel), los cuales reducen la coquización (acumulación de carbono en el catalizador), [21]. Hay un número de catalizadores disponibles en la literatura, los cuales se adaptan al proceso, material alimentado y producto deseado [19].

✓ *Hidrocraqueo vs. Craqueo Catalítico*

En el craqueo catalítico, el uso de presiones parciales bajas de hidrógeno incrementa la rata de coquización, la formación de olefinas, y además, hay menos conversión de aromáticos policíclicos los cuales hacen que varios puntos de reacción en el catalizador se pierdan. Por otro lado, el hidrocraqueo incrementa la producción de productos hidrogenados y la alta producción de líquido, en este proceso no se pierden carbonos del alimento porque no hay coquización. El uso de altas presiones parciales de hidrógeno y de relativamente bajas temperaturas decrece la formación de coque y favorece la hidrogenación de olefinas y compuestos aromáticos. Entonces, alimentos pesados ricos en aromáticos polinucleares los cuales son resistentes al craqueo catalítico pueden ser tratados en el hidrocraqueo. Una ventaja clave del hidrocraqueo sobre el craqueo catalítico es la flexibilidad del proceso, la cual permite además, la optimización de la producción y calidad de una variedad de productos. El hidrocraqueo se trabaja a temperaturas mucho más bajas que el craqueo catalítico y es considerado como craqueo catalítico con hidrogenación súper impuesta.

El hidrocrackeo requiere un equipo de alta presión más costoso que el de craqueo catalítico el cual consume grandes cantidades de hidrógeno. El precio de los catalizadores de hidrocrackeo es más alto que el precio de los catalizadores de craqueo catalítico. Pero, una alta conversión requiere de una alta inversión de capital y por eso, las refinerías desde antes de 1980 han reemplazado las unidades de hidrotratamiento de VGO por unidades de hidrocrackeo. Sin embargo, el hidrocrackeo a presiones medias ahorra los costos de inversión significativamente y hace posible optimizar el consumo de hidrógeno, la vida del catalizador, y la calidad del producto.

## **Anexo B. Modelo de Hidrocraqueo**

En éste anexo hay una breve explicación del programa "**HYDROSIM V 1.1**", el cual fue usado para las simulaciones de hidrocraqueo y es propiedad de *Texas A/M University* y fue utilizado con autorización del *Dr. Gilbert Froment*. El resumen incluye la generación de la red y el modelamiento de parámetros incluidos en el modelo.

### ✓ *Generación de la red*

La generación de la red considera todas las posibles especies de reactantes y productos para un componente alimentado aplicando las reglas de la química del ión carbocatión. La red de reacción para un componente alimentado se genera en una secuencia particular. Utilizando el mecanismo de hidrocraqueo mostrado en la *figura 1* del capítulo 2. Entonces, la generación de la red se completa cuando todas las posibles especies han experimentado todos los posibles pasos elementales. Para la generación de dicha red, existe un algoritmo para cada una de las clases, tales como parafinas, naftenos y aromáticos.

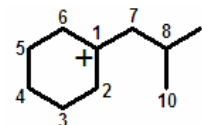
La red de reacción se genera por medio de matrices Boleanas que representan reactantes y productos; dicho proceso fue usado por *Clymans y Froment (1984)* [6] en la generación de la red del craqueo térmico de parafinas normales y ramificadas. Estas matrices son simétricas y el orden de la matriz es igual al número de átomos de carbono en la estructura del hidrocarburo "n". El número total de entradas de "1" en una fila o una columna determina así los átomos primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios y vecinos  $\beta$  de cada átomo de carbono en un hidrocarburo. Las relaciones de matrices booleanas ocupan una cantidad considerable de espacio la memoria en el computador, entonces en 1985 *Baltanas* utilizó la caracterización de un vector para representar y almacenar la

estructura de los reactantes y productos hidrocarburo [5]. Por ejemplo, la matriz booleana del ion carbanion (isobutilciclohexil)-1<sup>+</sup>, se muestra en la *tabla B.1*.

En la representación del vector, el primer elemento representa la localización de la carga positiva, los próximos "*n*" elementos representan la naturaleza de los átomos de carbono y los últimos "*n*" elementos indican el tipo de átomos de carbono. Para los primeros "*n*" elementos, los indicadores 1, 2, 3 y 4 representan los átomos de carbono primario, secundario, terciario y cuaternario respectivamente. Para los próximos "*n*" existe una serie de números arbitraria de usada para designar el tipo de átomos de carbono en especies de hidrocarburos [9]: 1) carbono aromático cabeza-puente, 2) carbono olefínico cabeza-puente, 3) carbono nafténico cabeza-puente, 4) carbono aromático, 5) carbono ciclo-olefínico, 6) carbono nafténico, 7) carbono olefínico acíclico y 8) carbono parafínico acíclico. Entonces, el tamaño del vector será 2*n*+1. El vector correspondiente a la matriz del (isobutilciclohexil)-1<sup>+</sup> mostrado en la *tabla B.1*, se muestra en la *figura B.1 (1)*.

*Tabla B.1. Matriz para el carbanion: (isobutilciclohexil)-1<sup>+</sup>*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1				1	1			
2	1		1							
3		1		1						
4			1		1					
5				1		1				
6	1									
7	1							1		
8							1		1	1
9								1		
10								1		



Otro ejemplo para la representación de vectores fue usado por *Froment (2005)* [10] para representar el compuesto nafteno-aromático de la *figura B.1 (2)* sin carga y número total de 37 posiciones. Otros ejemplos de la representación de vectores se muestran en la *tabla B.2*.

Figura B.1. Representación de Iones carbocationes por medio de vectores

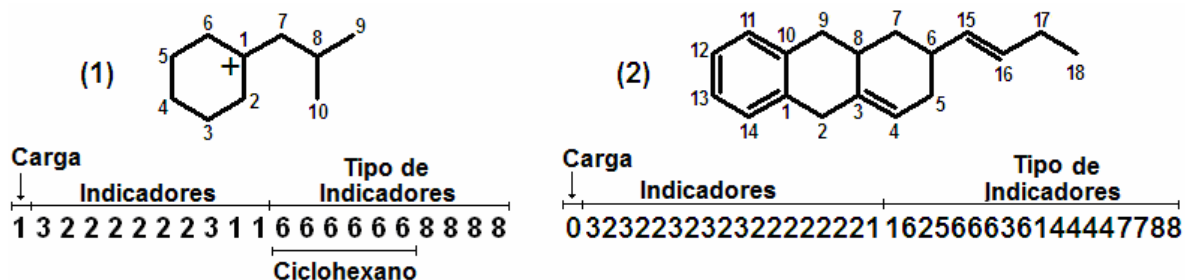


Tabla B.2. Ejemplos de representaciones de los vectores para algunas reacciones de hidrocrackeo

TIPO DE REACCIÓN	REACTIVOS Y PRODUCTOS	VECTORES	REACCIÓN
Isomerización $\beta$ (PCP) de 1,3 dimetil-ciclohexano+5,	Reactivo	1 22323211 66363688	
	Producto	1 23232111 63636888	
Rompimiento del anillo de, 1,2-dimetil ciclohexano+6,	Reactivo	1 23322211 63366888	
	Producto	2 12222221 88888778	
De-Alquilación de 1,2-dimetil ciclohexano+6	Reactivo	1 32222221 36666888	
	Productos	1 22222 66666	
		0 121 778	
Hidrogenación de propil-benceno	Reactivo	0 32222221 144444888	
	Producto	0 32222221 366666888	

Las reacciones que se toman en cuenta en la generación computacional de la red son: *El cambio híbrido; el cambio de metil; y el PCP* (explicados en la sección 2.2) La secuencia en las matrices boleadas identifica los átomos vecinos  $\beta$  por medio de la multiplicación de la matriz booleana por sí misma  $(M^2-1)$ , cambiando los elementos de la diagonal por cero (0). La formación de PCP se representa en la matriz uniendo los carbonos  $\beta$  y sólo son considerados para la formación de anillos PCP átomos de carbono beta primario, secundario o terciario. Para cada

PCP se craquean por los enlaces que están en el anillo y uno de los compuestos será el mismo que el reactivo, formando dos compuestos nuevos por cada PCP reaccionante. Un ejemplo de isomerización PCP se muestra en la *reacción 5 de la figura 2 (capítulo 2)* para el n-octano-2<sup>+</sup>.

El craqueo de una molécula puede ocurrir solo cuando el carbono beta es terciario o cuaternario, porque si es secundario, no se tiene en cuenta ya que formará un carbanion primario el cual es muy inestable. La red de reacción de los naftenos y aromáticos tiene los mismos pasos que las parafinas, pero los naftenos pueden experimentar también rompimiento del anillo y los aromáticos hidrogenación.

✓ *Modelamiento de los parámetros de las velocidades de reacción.*

El modelo se basa en la teoría del estado de transición, e introduce el *evento individual* [22] para la reducción de parámetros y la relación de *Evans-Polanyi* para la energía de activación. El concepto del *evento individual* tiene en cuenta el efecto de la estructura de un paso elemental y la relación de *Evans-Polanyi* tiene en cuenta el efecto de la estructura y la longitud de la cadena sobre la contribución de entalpía en los coeficientes en la expresión de velocidad de reacción de un tipo de paso elemental.

También se deben calcular los coeficientes de grupo (***Lumping coefficients***) porque los hidrocarburos individuales se reagrupan en un esquema de reacción, reduciendo la red de reacción fundamental, a pasos elementales. Estos coeficientes de grupo son función del número de átomos de carbono de las moléculas, de las constantes de equilibrio e hidrogenación, de la fracción molar, números de simetría global y el número de elementos individuales para cada reacción de isomerización considerada. Estos coeficientes se calculan de la red de reacción generada como una suma que comprende un número de términos correspondientes a cada uno de los pasos de isomerización elementales [22].

### ✓ *Modelo del Reactor*

Industrialmente, el hidrocrqueo de fracciones de petróleo se desempeña en reactores multifase adiabáticos del lecho fijo comprendiendo tres fases: un lecho fijo mezclado de pelets de catalizador, una fase vapor, y una fase líquida con flujo descendiente. La fase líquida comprende hidrocarburos alimentados con gases disueltos tales como hidrógeno e hidrocarburos livianos, mientras la fase gaseosa principalmente consiste hidrógeno y componentes alimentados evaporados. La fase líquida es considerada en régimen de flujo pistón y esta en contacto con la fase vapor y la fase sólida.

El modelo que describe la hidrodinámica, fijando las fases líquida y gaseosa como flujo pistón, conduciendo a la ecuación de continuidad de un componente de la fase gaseosa [18]. Asumiendo el catalizador completamente humedecido, la rata de flujo molar de un componente en la fase gaseosa puede cambiar solamente debido a la transferencia de masa hacia o desde la fase líquida, entonces se usa el modelo de las dos películas para describir la transferencia de masa del flujo molar para un componente. La resistencia total para la transferencia de masa es compuesta de resistencias a la transferencia entre las dos películas. Para las condiciones usadas, la resistencia a la transferencia masa y calor entre la superficie catalizador y el líquido es despreciable, entonces, posibles gradientes de temperatura dentro del catalizador no se consideran. Para resolver el sistema de ecuaciones de continuidad, se utilizan algunas correlaciones explicadas en el artículo de *Martens, G. G. 2001 (Pag. 1615-1617) [18]*.

### **Anexo C. Tablas de la metodología de simulación del VGO**

Todas las composiciones mostradas en las distribuciones del grado de ramificación y el número de anillos están en porcentaje en peso.

#### ✓ **Variación del grado de ramificación en iso-parafinas**

Los cambios para el grado de ramificación en parafinas se muestran en la *tabla C.1* alimentando parafinas mono-, di- y tri-ramificadas para cada uno de los casos respectivamente.

*Tabla C.1. Cambiando la distribución de i-Parafinas*

Numero de Corrida	%peso de Parafinas			Comentario
	Mono (M)	Di(D)	Tri (T)	
1	100	0	0	Solo Mono-r
2	0	100	0	Solo Di-r
3	0	0	100	Solo Tri-r
4	33.3	33.3	33.3	Iguals

#### ✓ **Variación del grado de ramificación en Naftenos**

El análisis se realizó para los naftenos de uno y dos anillos. Para MNA se cambió la distribución del grado de ramificación en el alimento y se mantuvo la distribución del grado de ramificación para DNA, TNA, QNA y el resto de los componentes de la mezcla; esas corridas se muestran en la *tabla C.2. (Corridas 6-10)*.

La misma metodología se utilizó para DNA, manteniendo la distribución del grado de ramificación para MNA, TNA, QNA y el resto de los componentes de la mezcla (*tabla C.3 corridas 11-15*).

✓ **Variación del grado de ramificación en aromáticos**

Como en los naftenos, el análisis para los aromáticos se realizó modificando la distribución en el grado ramificación para MAR (corridas 21-25 tabla C.2) y DAR (corridas 26-30 tabla C.3).

Tabla C.2. Cambiando la composición de MNA y MAR

Numero de Corrida en Naftenos	Numero de Corrida en Aromáticos	Mono-Naftenos (MNA) y Mono-Aromáticos (MAR)				Comentario
		Grado de ramificación				
		Mono-r	Di-r	Tri-r	Tetra-r	
6	21	100	0	0	0	Solo Mono-r
7	22	0	100	0	0	Solo Di-r
8	23	0	0	100	0	Solo Tri-r
9	24	0	0	0	100	Solo Q-r
10	25	25	25	25	25	Iguales

Tabla C.3. Cambiando la composición de DNA y DAR

Numero de Corrida en Naftenos	Numero de Corrida en Aromáticos	Di-Naftenos (DNA) y Di-Aromáticos (DAR)				Comentario
		Grado de ramificación				
		Mono-r	Di-r	Tri-r	Tetra-r	
11	26	100	0	0	0	Solo Mono-r
12	27	0	100	0	0	Solo Di-r
13	28	0	0	100	0	Solo Tri-r
14	29	0	0	0	100	Solo Q-r
15	30	25	25	25	25	Iguales

✓ **Variación del número de anillos en los naftenos**

La discusión se realizó para cinco corridas diferentes cambiando la distribución en el número anillos, manteniendo la misma distribución del número de carbonos en el alimento para las otras moléculas de la mezcla total. Los cambios se muestran en la tabla C.4 (corridas 16-20).

Tabla C.4. Cambiando la composición del número de anillos nafténicos

Numero de corrida	Number Anillos Nafténicos				Comentarios
	MNA	DNA	TNA	QNA	
16	42.429	0	0	0	MNA
17	0	42.429	0	0	DNA
18	0	0	42.429	0	TNA
19	0	0	0	42.429	QNA
20	10.607	10.607	10.607	10.607	Iguals

✓ **Variación del número de anillos en aromáticos**

La distribución del número de anillos aromáticos se modificó con el fin de discutir acerca del efecto sobre la composición del producto. Los cambios para el número de anillos aromáticos se muestran en la *tabla 3.5 (corridas 31-35)*

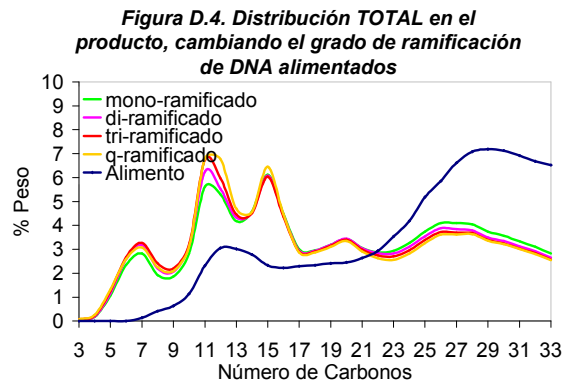
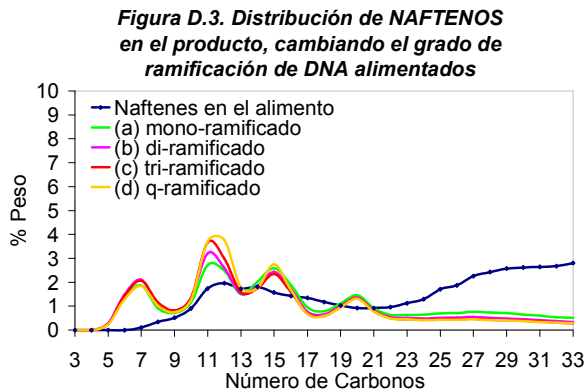
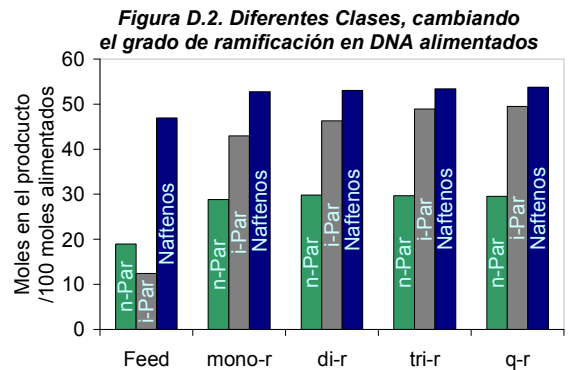
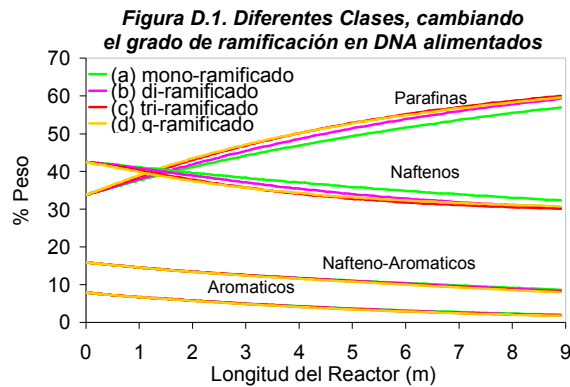
Numero de corrida	Número de Anillos Aromáticos				Comentarios
	MAR	DAR	TAR	QAR	
31	7.9280	0	0	0	MAR
32	0	7.9280	0	0	DAR
33	0	0	7.9280	0	TAR
34	0	0	0	7.9280	QAR
35	1.9830	1.9830	1.9830	1.9830	Iguals

*Tabla C.5. Cambiando la composición del número de anillos aromáticos*

## Anexo D. Análisis para el grado de ramificación en moléculas de 2 anillos en el VGO alimentado.

### A. NAFTENOS DE 2 ANILLOS (DNA)

El comportamiento de la distribución del grado de ramificación de DNA tiene un efecto similar al que producen los cambios realizados en la distribución del grado ramificación de MNA. La diferencia es que en los DNA, el % peso de las parafinas producidas es más pequeño que en los MNA, porque la de-alkilación de DNA produce parafinas mas cortas. Cambiando el grado de ramificación en DNA se graficaron las *figuras D.1-D.4*.



## B. AROMÁTICOS DE 2 ANILLOS (DAR).

Para observar el efecto del grado de ramificación en DAR, se graficaron las *figuras D.5 y D.6*. En la *figura D.5* podemos observar que el % peso de los aromáticos con 6 átomos de carbono no esta cambiando debido a que dichos cambios se realizaron para compuestos DAR, lo cual no afecta la distribución de compuestos MAR. La *figura D.6* muestra que los cambios debidos al grado de ramificación DAR son insignificantes.

