

**ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA REACTIVIDAD DE  
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO**

**GABRIEL FELIPE ROJAS TÉLLEZ**

**MARÍA FERNANDA QUIROGA RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA REACTIVIDAD DE  
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO**

**GABRIEL FELIPE ROJAS TÉLLEZ**

**MARÍA FERNANDA QUIROGA RODRÍGUEZ**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director:**

**Adán Yovani León Bermúdez. Ing. Químico, M.sc.**

**Co-Director:**

**Dionisio Laverde. Ing. Metalúrgico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Reconocemos el apoyo continuo y confianza por parte del M.sc. Adan Yovani León Bermúdez, el cual fue crucial en el desarrollo de este trabajo. Agradecemos sus significativos comentarios y consejos, lo que hemos aprendido nos ayudará tanto en el ámbito profesional como personal.*

*Agradecemos al Dr. Dionisio Laverde Cataño por permitirnos hacer parte de este proyecto de investigación.*

*Agradecemos al Grupo de Investigación en Corrosión – GIC, por su atención y colaboración durante los ensayos experimentales.*

*Al Parque Tecnológico Guatimar, por su colaboración al permitirnos el desarrollo de las pruebas realizadas.*

## DEDICATORIA

*A Dios por ser mi guía en este camino y por brindarme protección y conocimiento  
para culminar este proyecto,*

*A mi madre por su amor, comprensión, esfuerzo y dedicación, sin ella nada  
hubiese sido posible,*

*A mis hermanas y mi tía quienes siempre me apoyaron y fueron una luz en todos  
los obstáculos,*

*A mis amigos por los buenos momentos, amabilidad y comprensión.*

*A mis profesores por sus enseñanzas en todo el camino,*

*A Jorge por el apoyo y compañía en los momentos difíciles,*

**María Fernanda Quiroga Rodríguez**

*A Dios por cuidarme y darme todas las posibilidades para poder alcanzar este logro en mi vida.*

*A mis padres que con su incondicional amor y cuidado me dieron las ganas y el ejemplo para lograr alcanzar mis metas, a mi hermano por su compañía y cuidado a lo largo de todos estos años.*

*A mis amigos por su amistad y compañía a lo largo de esta vida universitaria.*

*A los profesores que me formaron para ser un gran profesional pero sobre todo una gran persona.*

**Gabriel Felipe Rojas Téllez.**

## RESUMEN

**TITULO:** ESTIMACIÓN DE PARAMETROS CINÉTICOS EN LA REACTIVIDAD DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.<sup>1</sup>

**AUTORES:** María Fernanda Quiroga Rodríguez<sup>2</sup>

Gabriel Felipe Rojas Téllez<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Fracciones pesadas del petróleo, craqueo térmico, hidroconversión, *upgrading*, modelo cinético, pseudocomponentes, TGA.

### CONTENIDO:

La demanda de petróleo y sus derivados han mostrado un fuerte crecimiento en los últimos años. La OPEP (Organización De Países Exportadores de Petróleo) estima una producción de 61 mmbpd para el 2025, satisfaciendo tan solo la mitad de la demanda mundial para esa fecha. Debido a esto las refinerías han venido centrando su interés en la exploración y explotación de crudos pesados. El crudo pesado es difícil de procesar y de baja calidad por su alto contenido de asfaltenos, metales y heteroátomos. Por esta razón se han venido promoviendo el desarrollo de nuevos métodos para el mejoramiento de los procesos de conversión para transformar el crudo pesado en productos con mayor valor agregado como destilados medios y gasóleos de alta calidad.

Las tecnologías más utilizadas en la industria para la conversión de crudo pesado, son los procesos de *upgrading* entre los cuales se encuentran los procesos de rechazo de carbono y adición de hidrogeno que permiten el rompimiento de moléculas de alto peso molecular para la obtención de destilados. Debido a esto es necesario desarrollar modelos cinéticos para predecir el comportamiento de materias primas bajo condiciones de reactividad. En este trabajo se desarrolló un modelo cinético por pseudocomponentes a partir del método de Monte Carlo como lo propone Hasam *et al* en sus estudios para estimar los parámetros cinéticos en la reactividad de las fracciones pesadas del petróleo para los procesos de craqueo térmico e hidroconversión a las temperaturas de operación encontradas en la zona de reactividad por descomposición térmica en el análisis por termogravimetría (TGA) y las curvas de destilación estimadas en función de la densidad por la función de probabilidad de Riazi.

---

<sup>1</sup> Proyecto de grado

<sup>2</sup>Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: LEON BERMUDEZ Adam Ing. Químico M. Sc. Co-director: LAVERDE CATAÑO Dionisio Ing. Químico. Ph. D.

## ABSTRACT

**TITLE:** ESTIMATING KINETIC PARAMETERS IN THE REACTIVITY OF HEAVY OIL FRACTIONS<sup>1</sup>

**PROJECT'S AUTHORS:** María Fernanda Quiroga Rodríguez<sup>2</sup>

Gabriel Felipe Rojas Téllez<sup>2</sup>

**KEY WORDS:** Heavy oil fractions, thermal cracking, hydroconversion, upgrading, TGA, kinetic model, pseudocomponents.

### CONTENTS:

Oil demand and its products have shown strong increased in recent years. OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) estimated a production of 61 MMbpd by 2025, covering only half of the world demand for that year. Due to this the refineries have been focusing their interest in the exploration and exploitation of heavy oil. The heavy oil is difficult to process because its low quality for its high content of asphaltenes, metals and heteroatoms. For this reason they have been promoting the development of new methods for improving conversion processes to transform heavy oil into higher value-added products such as middle distillates and diesel.

The most used technologies in industry for converting heavy oil are upgrading processes among which are the carbon rejection processes and addition of hydrogen which allow the breaking of high molecular weight molecules to obtain distillates. Because of this kinetic models must be developed to predict the behavior of raw materials under reactivity conditions. In this paper a lump kinetic model was developed using the Monte Carlo method as proposed by Hasam *et al.* in their studies to estimate kinetic parameters on the reactivity of heavy oil fractions to the processes of thermal cracking and hydroconversion a operating temperatures were found it the reactivity zone by thermal decomposition in the analysis by thermogravimetry and distillation curves estimated in function of density for the Riazi probability function.

---

<sup>1</sup>Project degree

<sup>2</sup>Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.

Director: M. Sc. LEON BERMUDEZ Adam. Co-director: Ph. D. LAVERDE CATAÑO Dionisio.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	14
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
1.1 FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.....	20
1.2 ANÁLISIS TÉRMICO POR TERMOGRAVIMETRÍA.....	20
1.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	21
1.3.1 Selección de factores y dominio experimental .....	21
1.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial $2^2+1$ .....	21
1.3.3 Interpretación de resultados.....	22
1.4 PRUEBAS DE REACTIVIDAD TÉRMICA EN UN REACTOR BATCH.....	22
1.4.1 Descripción experimental.....	23
1.5 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS.....	23
1.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	26
2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	27
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.....	27
2.2 ANÁLISIS TÉRMICO POR TERMOGRAVIMETRÍA.....	27
2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTAL.....	28
2.3.1 Selección de factores y dominio experimental.....	28
2.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial $2^2 + 1$ .....	28
2.3.3 Interpretación de resultados.....	29
2.4 PRUEBAS DE REACTIVIDAD TÉRMICA.....	29
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.....	31

2.5.1 Densidad.....	31
2.5.2 Curvas de destilación.....	32
2.6 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS .....	35
3.CONCLUSIONES .....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	51

## LISTA DE FIGURAS.

	Pág.
Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología experimental.....	19
Figura 2. Modelo de reacción.....	26
Figura 3. Rango de temperaturas de craqueo térmico para las muestras M3(a) y M4 (b) usando la técnica de termogravimetría a 15°C/min. ....	27
Figura 4. Rendimiento de coque, destilados y gases de la muestra M1: craqueo térmico (a) e hidroconversión (b). ....	30
Figura 5. Producción de coque por el proceso de craqueo con hidrógeno a diferentes temperaturas para todas las muestras. ....	31
Figura 6. Densidad medida para la M1 para ambos procesos.....	31
Figura 7. Validación del modelo para el cálculo de la TBP. ....	33
Figura 8. Curva destilación muestra M1 para el proceso de craqueo térmico a 3 temperaturas distintas.....	34
Figura 9. Porcentaje de destilados producidos en las pruebas de reactividad para la muestra M1. ....	35
Figura 10. Linealización ecuación de Arrhenius para muestra M3: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno. ....	38
Figura 11. Distribución de energías de activación por pseudocomponentes: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno. ....	39
Figura 12. Rendimiento de productos experimental vs calculado por el modelo cinético para la muestra M3: a- craqueo térmico y b- craqueo con hidrógeno.....	41

## LISTA DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1. Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas.....	20
Tabla 2. Factores para el diseño experimental. ....	21
Tabla 3. Matriz de experimentos. ....	22
Tabla 4. Posibles efectos en el diseño de experimentos. ....	22
Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de las fracciones pesadas del petróleo. ....	27
Tabla 6. Niveles de los factores. ....	28
Tabla 7. Plan de experimentación y respuestas medidas. ....	28
Tabla 8. Cálculo de los efectos. ....	29
Tabla 9. Constantes de regresión lineal modelo predictivo curvas de destilación. ....	32
Tabla 10. Errores obtenidos por el modelo para las muestras de validación. ....	33
Tabla 11. Energías de activación y constantes de A para la muestra 3. ....	39

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: Rendimiento Productos de reactividad.....	51
ANEXO B: Curvas termogravimetría. ....	54
ANEXOC: Grafica factores experimentales.....	55
ANEXOD: Medidas densidad. ....	56
ANEXO E: Curvas de destilación.....	58
ANEXO E: Modelo cinético. ....	62

## INTRODUCCIÓN

La demanda de petróleo y sus derivados han mostrado un fuerte crecimiento en los últimos años, se espera que la demanda total en el mundo aumentará hasta 123 mmbpd (millones de barriles por día) para el año 2025. La OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) ha estimado una producción de 61 mmbpd para esta fecha, lo que indica que las refinerías tienden al crecimiento como consecuencia del aumento demográfico y al consumo de combustibles y productos petroquímicos[1].

Durante las últimas décadas las tendencias muestran una disminución en las reservas de crudos livianos y un aumento en la producción de crudos pesados, con el cual se proyectan altos incrementos en la producción de fondos de vacío y fracciones pesadas. El consejo mundial del petróleo han dado la definición de petróleo pesado como aquella sustancia cuya viscosidad libre de gas esta entre 100 y 10.000 cp. A la temperatura del depósito original, con una gravedad API entre 10° y 20 °. La agencia internacional de energía estima que de los 6 billones de barriles de crudo pesado como reservas probables en todo el mundo, sin embargo existen dificultades en su exploración y posterior explotación debido a los problemas de recobro de la sub-superficie de la tierra a través de medios convencionales, dado que se requieren métodos de estimulación térmicos y químicos en los depósitos o yacimientos. El crudo pesado, es complejo, de color negro, altamente denso, y extremadamente viscoso, es también de alto peso molecular, con una relación baja de hidrógeno-carbono (H / C), este contiene impurezas tales como níquel, vanadio, hierro, calcio, silicio, compuestos de nitrógeno, oxígeno y azufre[2][3].

Para caracterizar y clasificar el crudo pesado se utiliza el método de separación SARA, para obtener sus 4 fracciones representativas como saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Estas cuatro fracciones se clasifican en base a la solubilidad y polaridad de sus componentes. Los compuestos saturados son hidrocarburos

no polares, compuestos principalmente por n-parafinas, iso-parafinas y ciclo-parafinas, su formación hacia coque es mínima en los procesos de conversión. Los compuestos aromáticos son derivados de los anillos de benceno con un mayor peso molecular, tienen estructuras simples en comparación con las resinas y asfáltenos, y son solubles en n-hexano. Las resinas son pegajosas, tienen alta viscosidad y son solubles en parafinas como heptano, pero insolubles en menor proporción en disolventes parafínicos como propano y butano. Las resinas están constituidas por compuestos poli aromáticos y naftenicos conformados por 4 o 6 anillos de benceno; Sin embargo su complejidad estructural depende de la naturaleza del crudo y del proceso de refinación del mismo.

Los asfáltenos son la fracción con mayor complejidad, son sustancias no volátiles y amorfas, que existen como coloides peptizados por las resinas en el crudo y sus fracciones más pesadas. Los asfáltenos están conformados por un gran número de anillos aromáticos policondensados y contienen altas cantidades de heteroátomos y metales como nitrógeno, oxígeno, azufre, vanadio, níquel, hierro entre otros. Los asfáltenos son insolubles en n-alcanos, tales como n-pentano y n-heptano, pero solubles en benceno, tolueno y disulfuro de carbono[4].

Los crudos pesados son de baja calidad y más difíciles de procesar debido a la presencia de altos contenidos de asfáltenos, heteroátomos y metales[1][4][ 5]. Por esta razón las refinerías han venido promoviendo el desarrollo de nuevos métodos para el mejoramiento de procesos que permitan transformar estas materias primas en productos de mayor valor agregado como destilados medios y gasóleos de alta calidad[7].

Considerando lo anterior, las tecnologías desarrolladas que permiten la transformación de crudos pesados y residuos del petróleo convencional incluyen procesos de *upgrading* que se basan en el rechazo de carbono, la adición de hidrógeno y la combinación de estas dos vías[8].

Desde otro punto de vista, las tecnologías de *upgrading* se pueden clasificar como catalítica (adición de hidrógeno) y no catalítica (rechazo de carbono). El rechazo de carbono es uno de los primeros procesos de conversión aplicados en la industria petrolera, y se ha utilizado desde 1913 para el tratamiento de hidrocarburos pesados bajo condiciones moderadas de temperatura y presión. Este grupo de tecnologías incluye procesos tales como viscoreducción, craqueo térmico, gasificación y coquización[8][9].

Los procesos de conversión de rechazo de carbono se derivan de su bajo capital y costos de operación y una mayor tolerancia a las materias primas con alto contenido de metal y asfaltenos en comparación con los procesos de hidroconversión. La calidad de los productos de los procesos de conversión térmica depende principalmente de las propiedades de las materias primas y su composición SARA, y en gran medida, de las condiciones del proceso y las tecnologías de procesamiento.

El craqueo térmico es un proceso de conversión usado en la descomposición de los constituyentes del petróleo a temperaturas superiores de 350°C, por la cual las moléculas de alto peso molecular son convertidas en moléculas de bajo peso molecular. Las reacciones involucran el rompimiento de los enlaces carbono-carbono, donde los constituyentes con elevado punto de ebullición son convertidos en productos de bajo punto de ebullición. Sin embargo, ciertos productos primarios interactúan por reacciones de radicales libres, que inducen a la formación de constituyentes de peso molecular más elevado en comparación con la carga procesada. Entre tanto los destilados producidos por craqueo térmico, tales como nafta, queroseno y gasóleo se mezclan con corrientes de destilación directa y otros cortes de petróleo similares de otras unidades de procesamiento para su posterior tratamiento, para producir productos derivados del petróleo finales con las especificaciones deseadas. Por tanto el tratamiento de fracciones pesadas del petróleo existe un gran interés en la reactividad en los procesos de conversión [10]–[14].

En los procesos de conversión con hidrógeno de fracciones pesadas del petróleo como los fondos de vacío, permiten ampliar la producción de gases y destilados medios, debido al rompimiento de moléculas de alto peso molecular a la hidrogenación de olefinas y anillos aromáticos subproductos de las reacciones. Por otra parte, las reacciones de hidrogenación y el control de la temperatura del proceso de conversión permiten controlar una mayor formación de coque, siendo este residuo el cuello de botella de los procesos de hidroconversión[15][16].

Los procesos de conversión, son procesos flexibles a la refinación de fracciones pesadas del petróleo para obtener productos con puntos de ebullición inferiores a los 520°C, con niveles aceptables de heteroátomos y metales, por otra parte, el mayor contenido de estos son eliminados en forma de coque.

Los procesos de conversión por craqueo térmico e hidrogenación implican condiciones de operación de temperatura en el rango de 370 a 425 °C (de 700-800 °F) y presiones del orden de 350 a 2500 psi o incluso mayores. Las reacciones a menudo son lentas, y por lo tanto requieren tiempos de reacción entre 2-4 horas[17]

Debido a la importancia que tienen los procesos de *upgrading* en la de refinería de petróleo, es necesario desarrollar modelos cinéticos apropiados para predecir el comportamiento de diversas materias primas bajo condiciones de reacción. Un número de estudios han sido reportados en la literatura para centrar la atención en la cinética del proceso y la relación entre la naturaleza de las cargas y las condiciones del proceso, tales como temperatura, presión y tiempo de residencia, en los rendimientos del producto.

Ancheyta *et al.*[18], y Dong[19] , lograron establecer los parámetros cinéticos para crudos pesados y fondos de vacío en condiciones de conversión usando un modelo de pseudocomponentes. Los resultados evidenciaron la dependencia del

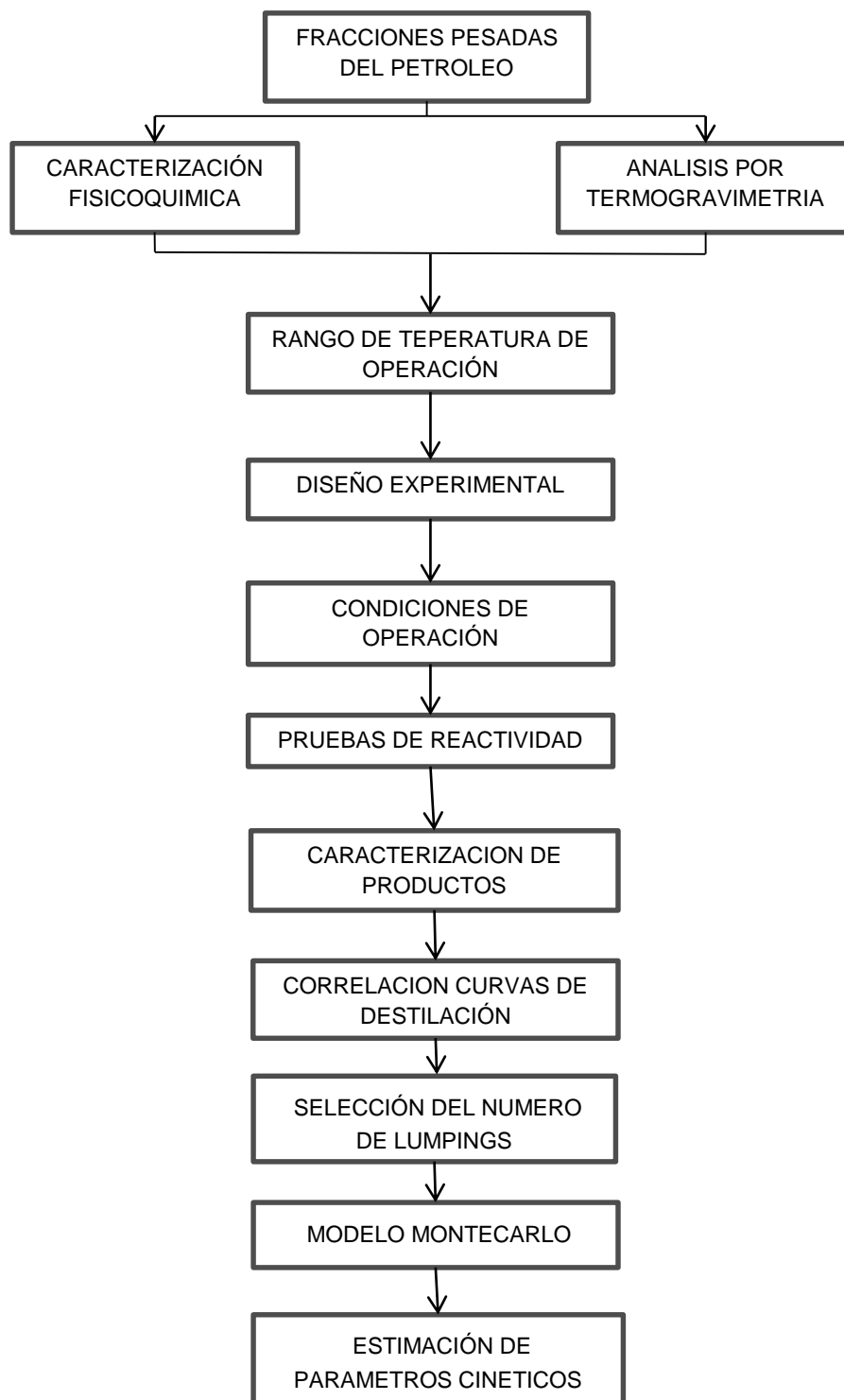
catalizador y de la temperatura en la conversión de los productos. Es importante construir un modelo que permita establecer los parámetros cinéticos que gobiernan los procesos de conversión de las fracciones pesadas del petróleo. Esto es posible a partir de estudios orientados mediante un modelo de seudocomponentes, que permita predecir a partir de las condiciones de conversión el rendimiento de sus productos.

En el presente trabajo como alternativa se estudia la técnica de termogravimétrica (TGA) con la finalidad de determinar la zona de mayor reactividad y las condiciones de temperaturas apropiadas para las pruebas de conversión. Posteriormente con el rendimiento de los productos, y el modelo matemático desarrollado por seudocomponentes a partir del método de Monte Carlo usando Excel en Visual Basic, se obtuvieron los parámetros cinéticos para cada una de las pruebas realizadas.

El desarrollo de esta investigación y su importancia, permitirán contribuir al comportamiento de las fracciones pesadas del petróleo en los procesos de conversión a partir del análisis y estimación de los parámetros cinéticos por seudocomponentes.

# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología experimental.



Fuente: Autores.

## 1.1 FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.

Para esta investigación se seleccionaron 4 muestras provenientes de la refinación de crudos colombianos, de las cuales dos son fondos de vacío y dos son cargas pesadas de petróleo sin asfáltenos. En la Tabla 1, se muestran los métodos ASTM usados para la caracterización.

**Tabla 1.** Métodos ASTM usados para la caracterización de las cargas.

Propiedad fisicoquímica	Método
API	ASTMD-287
SARA	ASTMD-2007
Curva de destilación	ASTMD-7169

Fuente: Autores.

## 1.2 ANÁLISIS TÉRMICO POR TERMOGRAVIMETRÍA.

Las pruebas de análisis térmico se realizaron en una balanza termogravimétrica TA Instruments Discovery Series. En los ensayos se analizaron cantidades aproximadas de 6 a 8 mg de las muestras en estudio. El análisis por termogravimetría se llevó a cabo en 2 etapas:

### Etapa 1:

Las muestras se someten a una velocidad de calentamiento de 15°C/min desde temperatura ambiente hasta 800°C con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

### Etapa 2:

Con los resultados obtenidos en la primera etapa se determina la pérdida de masa en función de la temperatura de las muestras estudiadas, por zonas de reactividad térmica por descomposición. En base a este análisis se obtiene la temperatura crítica y la zona de reactividad para establecer los rangos de temperatura donde existe mayor conversión por reacciones de craqueo térmico.

### 1.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Se requiere comprobar el efecto que tienen dos factores en el porcentaje de formación de coque en los procesos de craqueo térmico e hidroconversión y si hay alguna interacción entre estos factores. Por este motivo se optó por un diseño de experimento factorial  $2^2+1$ , con un punto central, este punto central con el objetivo de garantizar la linealidad de los factores[20][21].

**1.3.1 Selección de factores y dominio experimental.** Existen diversas variables que afectan la formación de coque, se toma como factores las 2 variables de mayor influencia en el proceso, con tres niveles, uno alto (+) y uno bajo (-) y un punto central (c).

**Tabla 2.** Factores para el diseño experimental

Factores	
<b>X1</b>	Temperatura [°C]
<b>X2</b>	Tiempo [min]

Fuente: Autores.

**1.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial  $2^2+1$ .** Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores, siendo los extremos de su dominio los más adecuados; la variación se debe realizar para cada posible combinación de los factores, Esto permite diferenciar si el efecto depende de qué valor tomen los demás. En la presente investigación se agregó un punto central para comprobar la existencia o no de una curvatura en el diseño experimental. En la matriz 3 y 4 se muestra la matriz de experimentos y las posibles combinaciones del diseño factorial  $2^2+1$  para un total de 5 pruebas para los procesos de craqueo térmico.

**Tabla 3.**Matriz de experimentos.

	X1	X2
<b>1</b>	-	-
<b>2</b>	+	-
<b>3</b>	c	c
<b>4</b>	-	+
<b>5</b>	+	+

Fuente: Autores.

### 1.3.3 Interpretación de resultados.

**Tabla 4.**Posibles efectos en el diseño de experimentos.

Efecto	
<b>Promedio</b>	$b_0$
<b>T</b>	$b_T$
<b>T</b>	$b_t$
<b>Txt</b>	$b_{T \times t}$
<b>Curvatura</b>	$b_c$

Fuente: Autores.

Si no existen efectos de interacción significativos, se procede a interpretar los efectos principales.

## 1.4 PRUEBAS DE REACTIVIDAD TÉRMICA EN UN REACTOR BATCH.

Las muestras estudiadas fueron sometidas a los procesos de craqueo térmico e hidroconversión, en un autoclave tipo Bach, para las diferentes condiciones de temperatura, y de esta manera analizar la influencia de ésta en los dos procesos.

Las temperaturas seleccionadas para llevar a cabo las reacciones, se basaron en el análisis termogravimétrico que se realizó para conocer la zona de mayor reactividad y el tiempo de reacción se seleccionó a partir del estado del arte[22]–[24].

#### 1.4.1 Descripción experimental

**Preparación de las muestras:** se realiza el pesaje y el registro correspondiente de la muestra en estudio para cada prueba de reacción, usando una balanza analítica. Para las pruebas se dispone de un reactor Bach tipo autoclave. En el proceso de hidroconversión se adicionó un catalizador a una razón de 150 ppm y se presurizó con hidrógeno a 600 psi. En el proceso por craqueo térmico se presurizó con nitrógeno a 150 psi. Las presiones utilizadas para las reacciones se determinaron a partir de estudios realizados por varios autores.

**Fase de reactividad:** Las temperaturas de reacción que se llevaron a cabo fueron a 370°C, 390°C y 410°C durante un periodo de 4 horas, en condiciones isotérmicas. Posteriormente el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente.

**Desmante y limpieza del reactor:** Se procede a extraer los gases del reactor, seguidamente se registra el peso de la muestra y se obtiene la muestra por dilución con tolueno.

**Separación de productos:** Se realiza una filtración al vacío de la solución obtenida en la limpieza del reactor, con el fin de separar la parte sólida (coque) de los destilados solubles en tolueno. Finalmente los destilados son purificados por rotoevaporación con el propósito de obtenerlos libres de trazas de solvente.

#### 1.5 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS.

**Medición de la densidad por el método de dilución:** el método utilizado por el cual se midieron las densidades fue propuesto por León *et al.* [25]. La metodología consiste en disolver las muestras en un solvente, a diferentes concentraciones. En este estudio se tomaron concentraciones de 1%, 3% y 5% en peso, con el propósito de generar una correlación lineal que permita medir la densidad cuando ésta sea del 100%, es decir cuando la muestra se encuentra en estado puro.

**Curvas de destilación de Productos:** el propósito de esta sección consiste en describir las fases desarrolladas para evaluar y comparar los resultados de

extensión de datos de las curvas TBP de destilados obtenidos en procesos de reactividad de fracciones pesadas del petróleo, usando la función de probabilidad de Riazi. Se eligieron 35 muestras con curvas de destilación previamente seleccionadas a partir de estudios publicados buscando cubrir un intervalo amplio de composiciones [26]–[29]. El desarrollo de la parte experimental se elaboró en tres etapas principales: en la primera etapa se comparan los resultados de predicción de las curvas de destilación para el set de 35 muestras con la función de probabilidad de Riazi. En la segunda etapa, se desarrollaron las correlaciones de los parámetros obtenidos de la función de probabilidad de Riazi en función de la densidad de las muestras evaluadas. En la tercera etapa, se valida el modelo de extensión de curvas TBP obtenido con la función de probabilidad de Riazi para dos muestras seleccionadas de las 35 consultadas, comparando los valores calculados por el modelo con los obtenidos por literatura.

$$\frac{T - T_o}{T_o} = \left[ \frac{A}{B} \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]^{1/B} \quad (1)$$

Donde T es la temperatura de ebullición para un punto dado de porcentaje en peso, x el porcentaje en peso, T<sub>0</sub> la temperatura inicial de ebullición y A y B parámetros de la ecuación.

Si linealizamos la expresión anterior, tenemos:

$$Y = C_1 + C_2 X \quad (2)$$

Dónde:

$$X = \ln \left( \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right) \quad (3)$$

$$Y = \ln \left( \frac{T - T_o}{T_o} \right) \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{C_2} \quad (5)$$

$$A = B \exp(C_1 \cdot B) \quad (6)$$

La exactitud de la solución del modelo de Riazi depende del parámetro desconocido  $T_0$ , el cual tiene como objetivo minimizar la desviación estándar absoluta y encontrar el mejor mayor valor del coeficiente de correlación  $R^2$ .

En este caso, las constantes  $C_1$  y  $C_2$  se pueden determinar mediante una regresión lineal usando mínimos cuadrados de  $Y$  contra  $X$ , con un valor inicial de  $T_0$ , y los parámetros  $A$  y  $B$  se determinan a partir de  $C_1$  y  $C_2$

La estimación de cada uno de los parámetros de las funciones de probabilidad se determinaron con regresión no lineal dejando constante los parámetros  $T_0$  y  $A$  y variando el parámetro  $B$  con el uso de la herramienta solver de Excel.

Para seleccionar el mejor modelo estadístico son utilizados los siguientes criterios:

La menor suma de los cuadrados de los errores RMSE:

$$\text{RMSE} = \sum_{i=1}^n (T_{\text{exp},i} - T_{\text{cal},i})^2 \quad (7)$$

La menor media de los cuadrados de los errores (menor varianza):

$$\text{SD} = \left( \frac{\text{RMSE}}{n - 2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Mayor coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

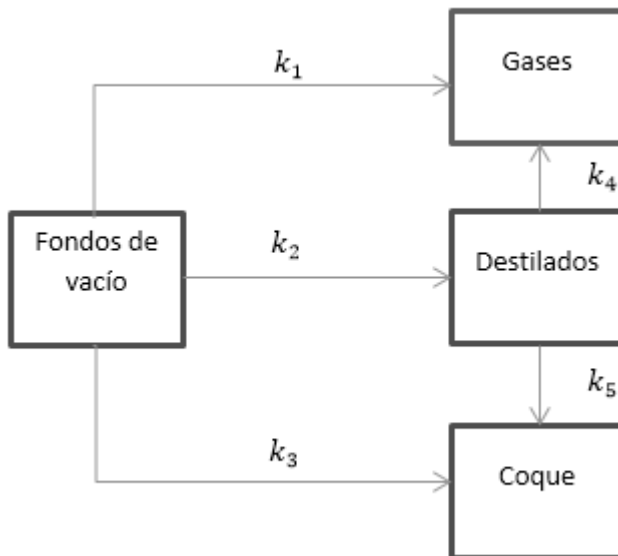
Finalmente, con el modelo se determinaron las curvas de destilación para los destilados obtenidos en este proyecto.

## 1.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Se realizó un estudio cinético usando un modelo de seudocomponentes para estimar los parámetros cinéticos de las reacciones catalíticas y no catalíticas en la reactividad de fracciones pesadas del petróleo.

Se determinaron cuatro seudocomponentes para este estudio, fondos de vacío, destilados, coque y gases, en donde los procesos de conversión van dirigidos de la siguiente manera.

**Figura 2.** Modelo de reacción.



Fuente: Autores.

Por medio de ecuaciones diferenciales se describe el modelo para calcular las constantes de velocidad de reacción y seguidamente se crea un algoritmo basado en el método de Monte Carlo para encontrar el valor a los parámetros cinéticos, el rendimiento de los destilados se determinó con las curvas de destilación estimadas.

## 2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo del proyecto de investigación de acuerdo a la metodología expuesta en el literal anterior.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO.

En la Tabla 5 se reporta la caracterización de las muestras seleccionadas.

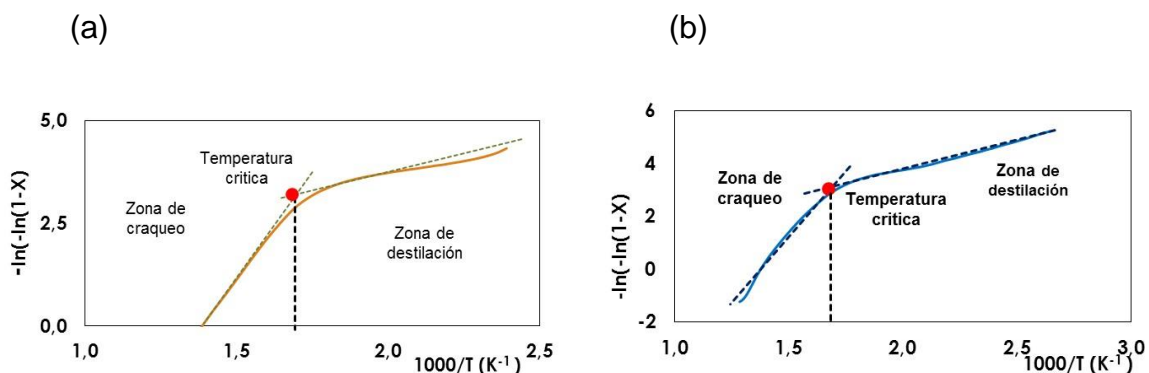
**Tabla 5.** Caracterización fisicoquímica de las fracciones pesadas del petróleo.

Propiedad fisicoquímica	M1	M2	M3	M4
API	2,3	7	11	15
Saturados %P	13	12	17	12
Aromáticos %P	43	46	55	49
Resinas %P	20	37	27	39
Asfáltenos %P	26	5	-	-
Curva destilación				
T <sub>10</sub>	539	542	531	540
T <sub>30</sub>	607	599	578	595
T <sub>50</sub>	706	662	636	654

Fuente: Autores.

### 2.2 ANÁLISIS TÉRMICO POR TERMOGRAVIMETRÍA.

**Figura 3.** Rango de temperaturas de craqueo térmico para las muestras M3(a) y M4 (b) usando la técnica de termogravimetría a 15°C/min.



Fuente: Autores.

En la Figura 3 se observan las zonas de destilación y de craqueo obtenidas a partir del estudio de reactividad térmica por descomposición a una velocidad de calentamiento de 15°C/min para las muestras 3 y 4, para las muestras 1 y 2 se encuentran sus respectivas gráficas en anexo B. Jaber *et al.*[30] reportaron en sus estudios una temperatura crítica de 305°C para crudos pesados. Sin embargo, en esta investigación la temperatura crítica se encuentra en los intervalos comprendidos entre 330°C y 450°C. Basados en los resultados obtenidos se decidió estudiar los valores centrales a 370, 390, y 410°C como las temperaturas bases para el análisis de esta investigación.

## 2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTAL.

### 2.3.1 Selección de factores y dominio experimental.

**Tabla 6.** Niveles de los factores.

Factores		Dominio experimental		
		Nivel (-)	Nivel (c)	Nivel (+)
<b>X1</b>	Temperatura [°C]	370	390	410
<b>X2</b>	Tiempo [min]	120	240	360

Fuente: Autores.

### 2.3.2 Matriz de experimentos: Diseño factorial 2<sup>2</sup> + 1

**Tabla 7.** Plan de experimentación y respuestas medidas.

Plan Experimentación		Respuesta Craqueo Térmico
T[°C]	t[min]	% Coque
<b>370</b>	120	0,214
<b>410</b>	120	21,797
<b>390</b>	240	18,05
<b>370</b>	360	8,413
<b>410</b>	360	30,842

Fuente: Autores.

### 2.3.3 Interpretación de resultados.

**Tabla 8.** Cálculo de los efectos.

Craqueo Térmico		
Efecto		Valor
Promedio	$b_0$	15,317
T	$b_T$	22,006
T	$b_t$	8,662
Txt	$b_{T \times t}$	-30,419
Curvatura	$b_c$	-2,733

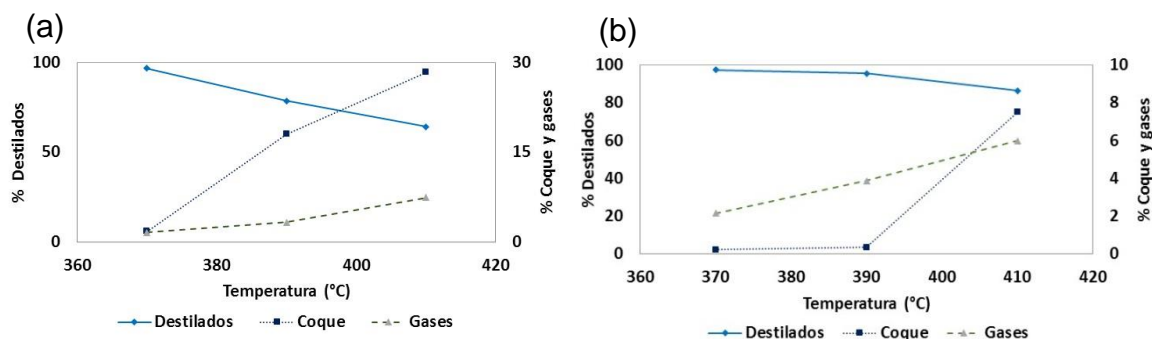
Fuente: Autores.

Los efectos  $b_t, b_T$  miden como afecta cada factor en la formación de coque. El factor más influyente en el rendimiento fue la temperatura. El valor  $b_T$  indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad cuando la temperatura cambia de 370 a 410°C. El segundo factor  $b_t$  provoca un menor cambio en el rendimiento cuando se hace variar el tiempo de reacción de 120-360 min. Debido al menor cambio que el tiempo produce en el rendimiento de coque y a la no interacción entre los factores  $b_t$  y  $b_T$  como se puede ver en el anexo C, se seleccionó un tiempo intermedio para el desarrollo de las pruebas de este proyecto.

### 2.4 PRUEBAS DE REACTIVIDAD TÉRMICA.

En la Figura 4 se reporta el comportamiento de los tres productos obtenidos por craqueo térmico e hidroconversión para la M1 en función de la temperatura. Las gráficas de las tres muestras restantes se reportan en el Anexo A.

**Figura 4.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la muestra M1: craqueo térmico (a) e hidroconversión (b).



Fuente: Autores.

Los resultados obtenidos evidencian que el rendimiento de coque incrementa con el aumento de la temperatura, mostrando una tendencia casi lineal en el proceso de craqueo térmico, como lo reporta Martínez *et al.*[31].

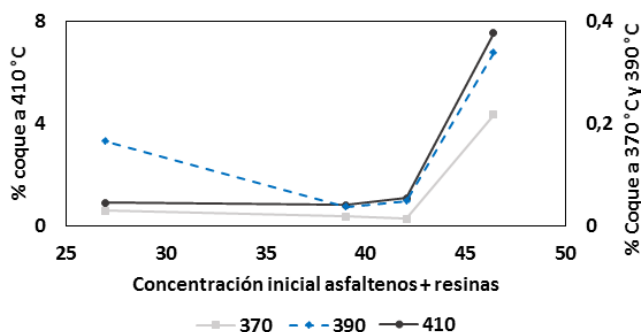
De acuerdo a la gráfica anterior se nota una disminución en el rendimiento de destilados en los dos procesos, esto debe a su transformación en gases y coque[11].

El efecto del catalizador puede inhibir en gran medida la formación de coque debido a la hidrogenación de los aromáticos policondensados, como lo reporto en sus estudios Ramírez *et al.* [32]. Se puede evidenciar en el proceso de hidrogenación un aumento en la producción de coque con respecto a la temperatura, debido a la desactivación del catalizador cuando se expone a temperaturas altas.

Conforme se incrementa la temperatura de reacción la formación de coque presenta un aumento que depende de la naturaleza de la muestra. A mayor temperatura, mayor orden estructural, debido al craqueo y evaporación de las cadenas alifáticas enlazadas a los asfáltenos que conduce a la organización de las estructuras aromáticas que los componen. Por lo tanto, es importante resaltar que el porcentaje de asfáltenos, resinas y en menor proporción

el porcentaje de aromáticos en las muestras influye en la formación de coque. Por esta razón la muestra M1 con el mayor contenido de asfaltenos y la muestra M3 con una menor composición de resinas, aromáticos presentan la mayor y menor coquización durante la reacción, como se ilustra en la Figura 5.

**Figura 5.** Producción de coque por el proceso de craqueo con hidrógeno a diferentes temperaturas para todas las muestras.

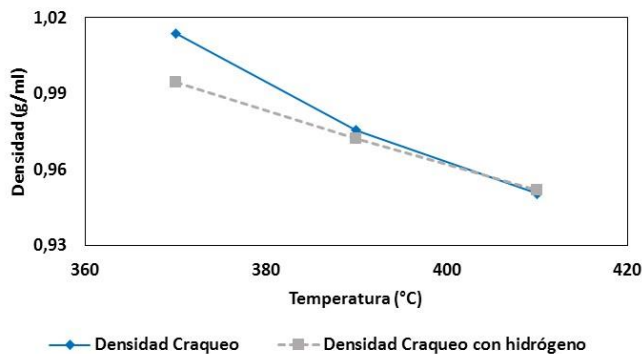


Fuente: Autores.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

**2.5.1 Densidad.** Los datos medidos de densidad muestran la dependencia con la temperatura y el proceso, como lo había demostrado Ortega *et al.* en sus estudios[33].

**Figura 6.** Densidad medida para la M1 para ambos procesos.



Fuente: Autores.

Por tanto aunque la densidad de los productos depende de la naturaleza de sus constituyentes se puede observar en la Figura 6 que los valores de densidad en ambos procesos se aproximan conforme aumenta la temperatura de reacción. En el anexo D se observa un comportamiento similar para las muestras M2, M3 y M4.

**2.5.2 Curvas de destilación.** Se desarrollaron las correlaciones de los parámetros obtenidos de la función de probabilidad de Riazi en función de la densidad de las muestras evaluadas. Hataim *et al.* [34] , en sus estudios determinaron que el parámetro B de la función de Riazi tiene un valor constante de 1.5 para productos obtenidos a partir de gasóleos pesados. Entre tanto para la presente investigación se logró determinar que el parámetro B tiene un valor ajustable y constante de 1.725 para productos obtenidos a partir de fracciones pesadas del petróleo, en los procesos de reactividad. Adicionalmente, para los parámetros A y  $T_0$  se obtuvieron las siguientes correlaciones en función de la densidad.

$$T_0 = a\rho^3 + b\rho^2 + c\rho + d \quad (9)$$

$$A = a\rho^3 + b\rho^2 + c\rho + d \quad (10)$$

En la Tabla 9 se reportan los valores de los coeficientes para las correlaciones planteadas anteriormente.

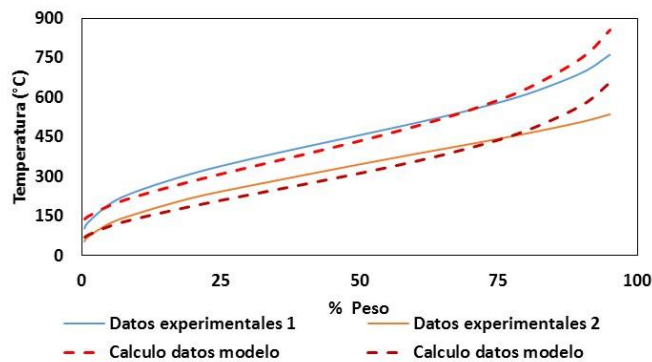
**Tabla 9.** Constantes de regresión lineal modelo predictivo curvas de destilación.

	T	A
<b>A</b>	9594,4	73286
<b>B</b>	-27942	-200307
<b>C</b>	26830	18700
<b>D</b>	-8470	-55555

Fuente. Autores.

Se validó el modelo de extensión de curvas TBP obtenido con la función de probabilidad de Riazi para dos muestras seleccionadas por revisión bibliográfica. Finalmente, se determinaron las curvas de destilación para los destilados obtenidos en este proyecto.

**Figura 7.** Validación del modelo para el cálculo de la TBP.



Fuente. Autores.

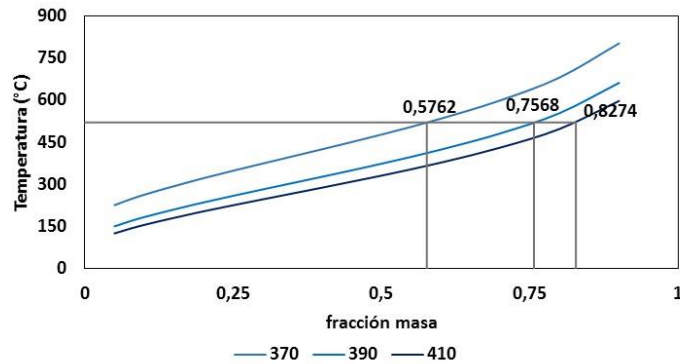
**Tabla 10.** Errores obtenidos por el modelo para las muestras de validación.

Datos experimentales	R2	RMSE 1	RMSE 2	Desviación estándar
1	0,992	173,72	118,10	10,73
2	0,971	233,70	176,38	12,98

Fuente. Autores.

Los parámetros estadísticos de la Tabla 11 permiten evidenciar que la metodología y las correlaciones determinadas para los parámetros  $T_0$  y  $A$  se pueden usar en la predicción de la curva de destilación de los productos obtenidos en los procesos de reactividad a partir de fracciones pesadas del petróleo. Por lo tanto, se puede decir que la desviación estándar es cercana a la desviación estándar promedio de la norma D7169 siendo de  $3.8^{\circ}\text{C}$ [35]. También se observa un aumento de la diferencia entre la curva calculada y la reportada en literatura conforme aumenta el porcentaje en peso, por lo que para porcentajes en peso superiores al 90% no se recomienda el uso de este modelo. Con la metodología se determinaron las curvas de destilación para caracterizar los productos. A continuación se muestran las curvas de destilación para el proceso de craqueo térmico obtenidas para la muestra M1.

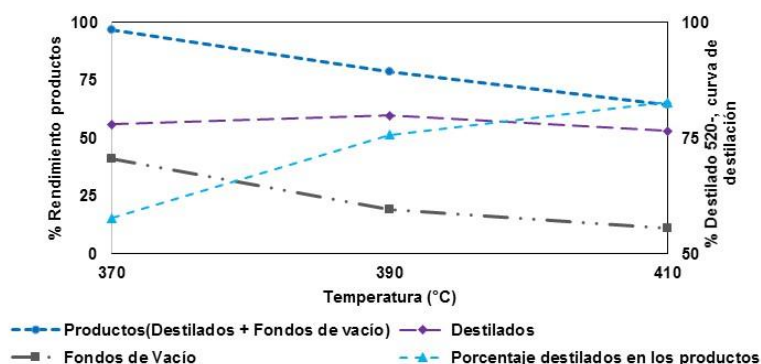
**Figura 8.** Curva destilación muestra M1 para el proceso de craqueo térmico a 3 temperaturas distintas.



Fuente. Autores.

Una de las ventajas de la curva destilación es que permite observar la distribución de productos según su temperatura de ebullición, siendo esto útil a la hora de proponer modelos cinéticos como el de seudocomponentes, pues parte de estos se pueden elegir según su temperatura de ebullición en el caso de esta investigación se han seleccionado dos seudocomponentes de los productos líquidos los cuales son destilados y fondos de vacío, los primeros hacen referencia a las moléculas que tienen una temperatura de ebullición por debajo de los 520 °C y los segundo a las moléculas con temperatura de ebullición superiores a 520°C esto de acuerdo por lo propuesto por diversos autores [29][33].

**Figura 9.** Porcentaje de destilados producidos en las pruebas de reactividad para la muestra M1.



Fuente. Autores.

De las curvas se observa que la cantidad de los destilados 520- contenidos en los productos líquidos aumentan con la temperatura ver anexo E, tal como se puede apreciar en los estudios realizados por Ortega *et al.*[33]. Sin embargo, como se había demostrado previamente la cantidad de líquidos producto de la reacción (destilados + fondos de vacío) decrece con la temperatura dado que parte de los de estos forman gases y coque como se muestra en la Figura 8. En la Figura 9 se puede apreciar que la cantidad de destilados con temperatura de ebullición inferior a los 520 °C contenidos en los productos son superiores con la temperatura pero esto no se traduce en un aumento de los mismos debido a la disminución del rendimiento de los productos líquidos con la el aumento de la temperatura del proceso. El comportamiento de las muestras M2 a M4 se reportan en el anexo E.

## 2.6 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

Para la estimación de los parámetros cinéticos de craqueo térmico e hidroconversión se seleccionaron 4 seudocomponentes como: fondos de vacío (520+), coque, gases y destilados (520- ) como se ilustra en la Figura 2. Para la descripción del modelo se suponen las reacciones para cada seudocomponente de primer orden, basada en los estudios realizados por Hassan[22] y Singh [36].

Se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales de las velocidades de reacción por las siguientes expresiones:

$$\frac{dx_1}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)x_1 \quad (11)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (k_1x_1 + k_4x_3) \quad (12)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2x_1 - (k_4 + k_5)x_3 \quad (13)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_3x_1 + k_5x_3 \quad (14)$$

Dónde:  $x_1$  es porcentaje en peso de fondo de vacío,  $x_2$  porcentaje en peso gases,  $x_3$  porcentaje en peso destilados y  $x_4$  porcentaje en peso coque

Solución analítica del sistema de ecuaciones:

$$x_1 = x_{10}e^{-kt} \quad (15)$$

$$x_2 = \frac{1}{k} \left( k_1x_{10} + \frac{k_2k_4}{P-k} \right) (1 - e^{-kt}) + \frac{k_4}{P} \left( x_{30} - \frac{k_2}{P-k} \right) (1 - e^{-Pt}) \quad (16)$$

$$x_3 = x_3e^{-Pt} + \frac{k_2}{P-k} x_{10} (e^{-kt} - e^{-Pt}) \quad (17)$$

$$x_4 = \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}) \left( k_3x_{10} + \frac{k_2k_5}{P-k} \right) + \frac{1}{P} (1 - e^{-Pt}) \left( k_5x_{30} - \frac{k_2k_5}{P-k} \right) \quad (18)$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad (19)$$

$$P = k_4 + k_5 \quad (20)$$

Donde  $x_{10}$  es el porcentaje inicial de fondos de vacío y  $x_{30}$  el porcentaje de destilados inicial.

Para encontrar las constantes cinéticas de la ecuación utilizamos la técnica de Monte Carlo como lo propone Hassan *et al.*[22].

Método de Monte Carlo:

1. Resolver el sistema de ecuaciones propuesto para describir el modelo cinético de pseudocomponentes
2. Correr los N experimentos de Monte Carlo
3. Estimar las constantes cinéticas para resolver el modelo cinético propuesto, en este caso para estimar cada constante se utiliza la siguiente ecuación:

$$k_i = k_{min} + (k_{max} - k_{min})R_i \quad (21)$$

Donde  $k_{min}$  es igual a cero y  $k_{max}$  es el máximo valor esperado para la constante de reacción y  $R_i$  es un número pseudoaleatorio entre [0,1] con una distribución uniforme.

4. Usar las  $k_i$  calculados con la ecuación 21 para resolver el modelo cinético propuesto.
5. Evaluar la función objetivo para el experimento de Montecarlo en nuestro caso será:

$$RMSE = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^N (x_i^{exp} - x_i)_j^2 \quad (22)$$

Donde  $nc$  es el número de componentes y  $N$  el número iteraciones.

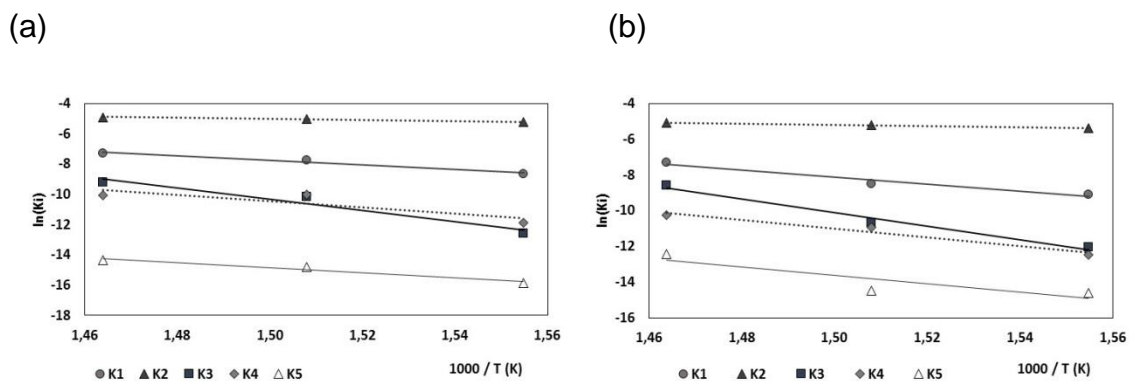
6. Repetir los pasos 3 a 6  $N$  veces

7. Seleccionar el menor valor para la función objetivo y mostrar los respectivos valores de  $k_i$  y  $x_i$ .

En el desarrollo de este trabajo se observó que un número de iteraciones mayor a 2000 no significa una mejora en el cálculo de la función objetivo, por lo que se seleccionó este valor como el número total de iteraciones. Con estas contantes se calculan las energías de activación y la constante de Arrhenius, linealizando la ecuación de Arrhenius:

$$\ln(k_i) = \ln(A) - \left(\frac{E_i}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (23)$$

**Figura 10.** Linealización ecuación de Arrhenius para muestra M3: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

La Figura 10 muestra la linealización del logaritmo de las constante  $K_i$  en función de  $1000/T \text{ K}^{-1}$ , obtenidas por el método de Monte Carlo. Con la pendiente y el corte de las líneas obtenidas es posible determinar la energía de activación y la

conste A (factor de frecuencia). Los resultados obtenidos para las muestras restantes sometidas a los procesos de reactividad se muestran en los anexo F.

La Tabla 12 muestra las energías de activación y constantes de A según el modelo de pseudocomponentes descrito para cada una de las muestras sometidas a reactividad, bajo diferentes condiciones de severidad en los procesos de craqueo térmico y craqueo con hidrógeno.

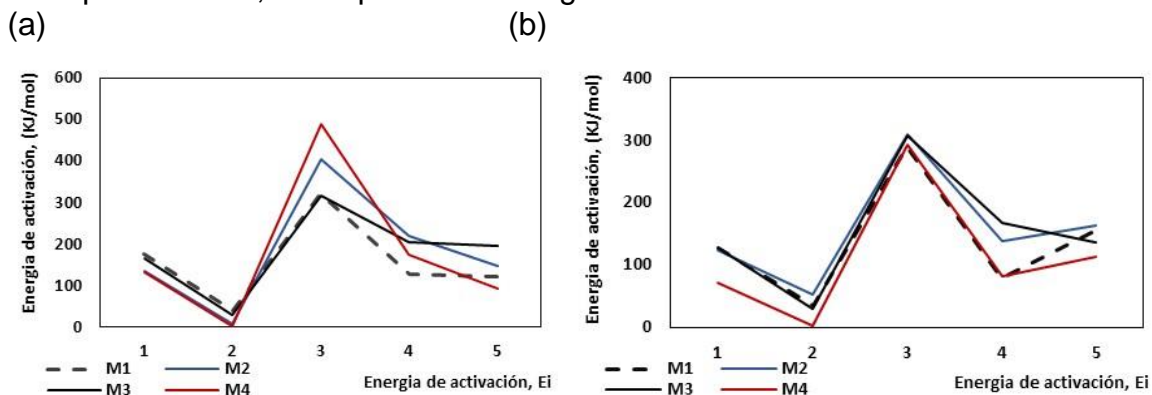
**Tabla 11.** Energías de activación y constantes de A para la muestra 3.

Ki	Craqueo térmico		Craqueo con H2	
	E, KJ/mol	A, min-1	E KJ/mol	A, min-1
1	165.54	2.81E+09	127.93	4.52E+06
2	28.79	1.01E+00	30.38	1.59E00
3	316.11	2.41E+20	307.39	4.04E+19
4	204.37	1.73E+11	167.90	4.11E+08
5	195.98	2.74E+09	136.06	1.61E+04

Fuente. Autores.

El intervalo de energías de activación y factor A obtenidos en los procesos de conversión para las fracciones pesadas del petróleo de esta investigación, muestran tendencias cercanas a los valores reportados por varios autores [36] [22] [26].

**Figura 11.** Distribución de energías de activación por pseudocomponentes: a-craqueo térmico, b-craqueo con hidrógeno.



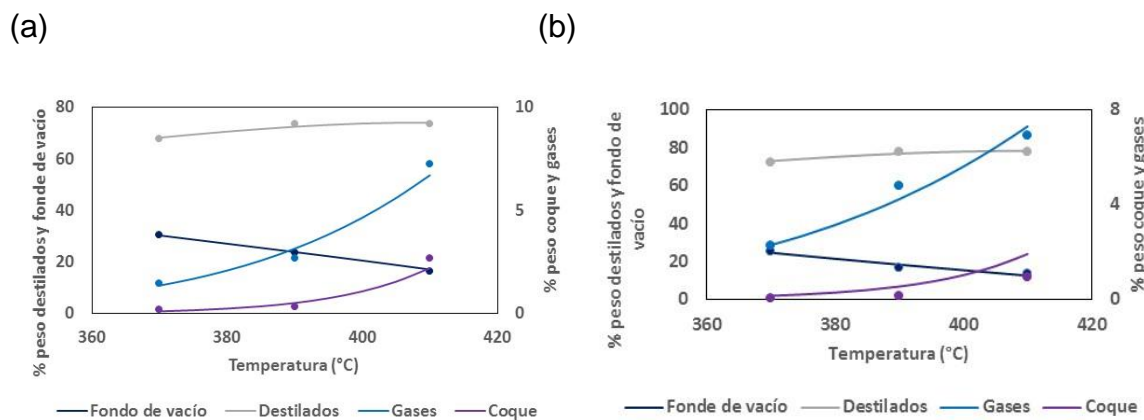
Fuente. Autores.

En la Figura 11, se aprecia que la reacción de coque tiene mayor energía de activación para todas las muestras evaluadas en los dos procesos de reacción, y sus valores aumentan para muestras que tiene menor contenido de Resinas y asfáltenos. Entre tanto, se observa que las energías de activación de los gases son menores con respecto a las reacciones del coque. Lo anterior indica que las reacciones de coques están cinéticamente más influenciados por la temperatura en comparación que las de los gases. También se observa una disminución de las energías de activación en el proceso de craqueo con hidrógeno por efecto del catalizador utilizado. se observa que el uso de catalizador inhibe en su mayoría la producción de coque y estas moléculas que no se condensan para producir coque se van a producir destilados los cuales tienen un mayor valor agregado que la carga inicial en contraposición del coque el cual es un residuo de poca utilidad.

Es importante señalar que es casi imposible identificar todas las especies químicas de las fracciones pesadas del petróleo y sus reacciones en los procesos de conversión. Sin embargo, el esquema propuesto por pseudocomponentes se puede utilizar como una herramienta alterna, para simplificar estos modelos cinéticos y de misma manera poder predecir los rendimientos de los productos como destilados, gases y coque.

La Figura 12 muestra los rendimiento calculados con el modelo cinético propuesto por pseudocomponentes, utilizando los parámetros cinéticos obtenidos para dicho modelo para la muestra M3.

**Figura 12.** Rendimiento de productos experimental vs calculado por el modelo cinético para la muestra M3: a- craqueo térmico y b- craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

De forma general, se puede indicar que el intervalo de La raíz cuadrada del error en los productos obtenidos como fondos de vacío, gases, destilados y coque en los procesos de craqueo térmico y craqueo con hidrógeno son de 0.8 – 1.9, 0.37 – 0.63, 1 – 1.44 y 0.7 – 2.97, respectivamente. Además, los coeficientes de determinación permiten explicar una variabilidad superior al 93 % entre los valores experimentales y predichos ver anexo F. Por lo que este modelo por cinético pseudocomponentes permite conocer la tendencia de los rendimientos de los productos de las muestras estudiadas en el rango de 370 a 410 °C.

### 3. CONCLUSIONES

Los procesos de craqueo térmico y craqueo con hidrógeno demostraron ser una gran alternativa para dar mayor valor agregado a un residuo de la industria petroquímica, con la consecuente reducción del impacto ambiental en la misma.

El uso de catalizador demostró cumplir con su objetivo ya que con éste se observó una menor producción de coque, y aumento en la producción de destilados medios de mayor valor agregado.

La temperatura es la variable que mayor influencia tiene en los procesos de conversión sobre la reactividad de moléculas de mayor peso molecular hacia coque. Sin embargo, se deben controlar las condiciones sobre la severidad del proceso con rigurosidad, para lograr una mayor producción de destilados.

La composición SARA inicial de la carga es determinante en el rendimiento de los productos, por tanto, es importante conocer estos valores para lograr establecer las condiciones óptimas de reacción.

El modelo cinético por pseudocomponentes desarrollado mostró ser una opción viable para predecir los comportamientos cinéticos de las muestras estudiadas, con confiabilidad en la predicción del rendimiento de productos en el intervalo de temperaturas de 370 a 410 °C en los procesos de craqueo térmico y craqueo con hidrógeno.

#### **4. RECOMENDACIONES.**

Medir las curvas de destilación por el método ASTM D-7169 de los productos obtenidos en las pruebas de reacción, para comparar el rendimiento destilado calculado con el modelo de predicción de curvas de destilación.

Se recomienda ampliar el estudio de reactividad en los procesos de craqueo térmico y con hidrógeno para un mayor número de muestras de fracciones pesadas del petróleo en un amplio intervalo de temperatura, y así poder correlacionar los parámetros cinéticos con la naturaleza de las mismas.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Sahu, B. Jin, J. Sun, Y. Jeon, and C. Wee, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues," *J. Ind. Eng. Chem.*, pp. 1–13, 2015.
- [2] L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, and J. Ancheyta, "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum," *Fuel Process. Technol.*, vol. 100, pp. 110–127, 2012.
- [3] S. R. Larter and I. M. Head, "Oil Sands and Heavy Oil: Origin and Exploitation," 2014, pp. 277–284.
- [4] I. A. W. and K.S.Liang, "Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 117, pp. 201–210, 1996.
- [5] C. Leyva, M. S. Rana, F. Trejo, J. Ancheyta, and E. C. La, "On the Use of Acid-Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Petroleum," pp. 7448–7466, 2007.
- [6] J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroqui, and I. Mexicano, "Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes," no. 6, pp. 1233–1238, 2003.
- [7] R. H. Oil and E. Oil, "CHAPTER 1 Refining Heavy Oil and Extra-heavy Oil 1.1," pp. 1–13, 2011.
- [8] L. C. Castañeda, J. A. D. Munoz, and J. Ancheyta, "Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils," *Catal. Today*, pp. 1–26, 2013.
- [9] J. Ancheyta and M. S. Rana, "FUTURE TECHNOLOGY IN HEAVY OIL PROCESSING," *Pet. Eng.*
- [10] J. Singh, M. M. Kumar, A. K. Saxena, and S. Kumar, "Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model," vol. 108, pp. 239–248, 2005.
- [11] S. Ebrahimi, J. S. Moghaddas, and M. K. R. Aghjeh, "Study on thermal cracking behavior of petroleum residue," vol. 87, pp. 1623–1627, 2008.
- [12] P. Danial-fortain, T. Gauthier, I. Merdrignac, and H. Budzinski, "Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions," *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 255–263, 2010.

- [13] F. Alhumaidan, H. M. S. Lababidi, and H. Al-rabiah, "Thermal cracking kinetics of Kuwaiti vacuum residues in Eureka process," *Fuel*, vol. 103, pp. 923–931, 2013.
- [14] A. Hauser, F. Alhumaidan, H. Al-rabiah, and M. A. Halabi, "Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil ( Vacuum Residue ) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy," 2014.
- [15] G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti, and P. Pollesel, "Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors : Developments and perspectives," *J. Catal.*, 2013.
- [16] H. Puron, K. K. Chin, J. L. Pinilla, B. Fidalgo, and M. Millan, "Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages," *Fuel*, vol. 117, pp. 408–414, 2014.
- [17] J. G. Speight, "New approaches to hydroprocessing," *Catal. Today*, vol. 98, pp. 55–60, 2004.
- [18] I. Elizalde and J. Ancheyta, "On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils p l," *Fuel*, vol. 90, no. 12, pp. 3542–3550, 2011.
- [19] Da. Dong, "Thermal Cracking of Gas Oil in a Helical Coil Reactor," 2000.
- [20] D. C. Montgomery, *Probabilidad y estadística para ingeniería y administración*. 1996.
- [21] E. L. Diseño, F. Completo, and J. Ferré, "El diseño factorial completo 2 2," pp. 1–10.
- [22] H. Hassanzadeh and J. Abedi, "Modelling and parameter estimation of ultra-dispersed in situ catalytic upgrading experiments in a batch reactor," *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 2822–2828, 2010.
- [23] R. Menegassi, D. Almeida, and R. Guirardello, "Hydroconversion kinetics of Marlim vacuum residue," *Catal. Today*, vol. 109, pp. 104–111, 2005.
- [24] R. A. Shishavan, M. Ghashghaee, and R. Karimzadeh, "Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 12, pp. 2226–2234, 2011.

- [25] S. Fractions, "PROPERTIES OF TYPICALLY COLOMBIAN VACUUM RESIDUE," *Cienc. Tecnol. y Futuro*, vol. 3, pp. 129–142, 2008.
- [26] A. Hauser, F. Alhumaidan, and H. Al-rabiah, "NMR investigations on products from thermal decomposition of Kuwaiti vacuum residues," *Fuel*, vol. 113, pp. 506–515, 2013.
- [27] Y. Gul, M. Kim, D. Lee, S. Kim, H. Eom, G. Jeong, M. No, N. Sun, and K. Lee, "Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS 2 catalyst," *FUEL*, vol. 137, pp. 237–244, 2014.
- [28] G. Noguera, S. Araujo, J. Hernández, A. Rivas, D. Mendoza, and O. Castellano, "Chemical Engineering Research and Design A comparative activity study of a new ultra-dispersed catalyst system for a hydrocracking / hydrotreating technology using vacuum residue oil : Merey / Mesa," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 11, pp. 1979–1988, 2012.
- [29] S. Ramírez, J. Martínez, and J. Ancheyta, "Kinetics of thermal hydrocracking of heavy oils under moderate hydroprocessing reaction conditions," *FUEL*, vol. 110, pp. 83–88, 2013.
- [30] J. O. Jaber, "Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions," pp. 58–70, 2000.
- [31] H. Martinez-grimaldo, H. Ortiz-moreno, F. Sanchez-minero, J. Ramírez, R. Cuevas-garcia, and J. Ancheyta-juarez, "Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor . I . Effect of reaction temperature," *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 295–300, 2014.
- [32] H. Ortiz-moreno, J. Ramírez, F. Sanchez-minero, R. Cuevas, and J. Ancheyta, "Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor . II . Effect of catalyst load," *FUEL*, vol. 130, pp. 263–272, 2014.
- [33] E. M. J and P. S. H, "Hidrodesintegración de residuos de vacío mediante catálisis homogénea Hydrocracking of vacuum residue by homogeneous catalysis," no. 55, pp. 1–9.
- [34] H. M. S. Lababidi, D. Chedadeh, M. R. Riazi, A. Al-qattan, and H. A. Al-adwani, "Prediction of product quality for catalytic hydrocracking of vacuum gas oil," *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 719–727, 2011.

- [35] P. Products, C. High, and R. Gas, "Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by," pp. 1–17, 2015.
- [36] J. Singh, S. Kumar, and M. O. Garg, "Kinetic modelling of thermal cracking of petroleum residues : A critique," *Fuel Process. Technol.*, vol. 94, no. 1, pp. 131–144, 2012.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Hauser, F. Alhumaidan, H. Al-rabiah, and M. A. Halabi, "Study on Thermal Cracking of Kuwaiti Heavy Oil ( Vacuum Residue ) and Its SARA Fractions by NMR Spectroscopy," 2014.
- C. Leyva, M. S. Rana, F. Trejo, J. Ancheyta, and E. C. La, "On the Use of Acid-Base-Supported Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Petroleum," pp. 7448–7466, 2007.
- D. C. Montgomery, Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. 1996.
- Da. Dong, "Thermal Cracking of Gas Oil in a Helical Coil Reactor," 2000.
- E. L. Diseño, F. Completo, and J. Ferré, "El diseño factorial completo 2 2," pp. 1–10.
- F. Alhumaidan, H. M. S. Lababidi, and H. Al-rabiah, "Thermal cracking kinetics of Kuwaiti vacuum residues in Eureka process," Fuel, vol. 103, pp. 923–931, 2013.
- G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, R. Millini, D. Molinari, E. Montanari, D. Moscotti, and P. Pollesel, "Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors : Developments and perspectives," J. Catal., 2013.
- H. Hassanzadeh and J. Abedi, "Modelling and parameter estimation of ultra-dispersed in situ catalytic upgrading experiments in a batch reactor," Fuel, vol. 89, no. 10, pp. 2822–2828, 2010.
- H. Puron, K. K. Chin, J. L. Pinilla, B. Fidalgo, and M. Millan, "Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages," Fuel, vol. 117, pp. 408–414, 2014.
- I. A. W. and K.S.Liang, "Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules," Fluid Phase Equilib., vol. 117, pp. 201–210, 1996.
- I. Elizalde and J. Ancheyta, "On the detailed solution and application of the continuous kinetic lumping modeling to hydrocracking of heavy oils p I," Fuel, vol. 90, no. 12, pp. 3542–3550, 2011.

J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroqui, and I. Mexicano, "Changes in Asphaltene Properties during Hydrotreating of Heavy Crudes," no. 6, pp. 1233–1238, 2003.

J. Ancheyta and M. S. Rana, "FUTURE TECHNOLOGY IN HEAVY OIL PROCESSING," *Pet. Eng.*

J. G. Speight, "New approaches to hydroprocessing," *Catal. Today*, vol. 98, pp. 55–60, 2004.

J. Singh, M. M. Kumar, A. K. Saxena, and S. Kumar, "Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues : A multi-lump kinetic model," vol. 108, pp. 239–248, 2005.

L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, and J. Ancheyta, "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum," *Fuel Process. Technol.*, vol. 100, pp. 110–127, 2012.

L. C. Castañeda, J. A. D. Munoz, and J. Ancheyta, "Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils," *Catal. Today*, pp. 1–26, 2013.

P. Danial-fortain, T. Gauthier, I. Merdrignac, and H. Budzinski, "Reactivity study of Athabasca vacuum residue in hydroconversion conditions," *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 255–263, 2010.

R. A. Shishavan, M. Ghashghaee, and R. Karimzadeh, "Investigation of kinetics and cracked oil structural changes in thermal cracking of Iranian vacuum residues," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 12, pp. 2226–2234, 2011.

R. H. Oil and E. Oil, "CHAPTER 1 Refining Heavy Oil and Extra-heavy Oil 1.1," pp. 1–13, 2011.

R. Menegassi, D. Almeida, and R. Guirardello, "Hydroconversion kinetics of Marlim vacuum residue," *Catal. Today*, vol. 109, pp. 104–111, 2005.

R. Sahu, B. Jin, J. Sun, Y. Jeon, and C. Wee, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues," *J. Ind. Eng. Chem.*, pp. 1–13, 2015.

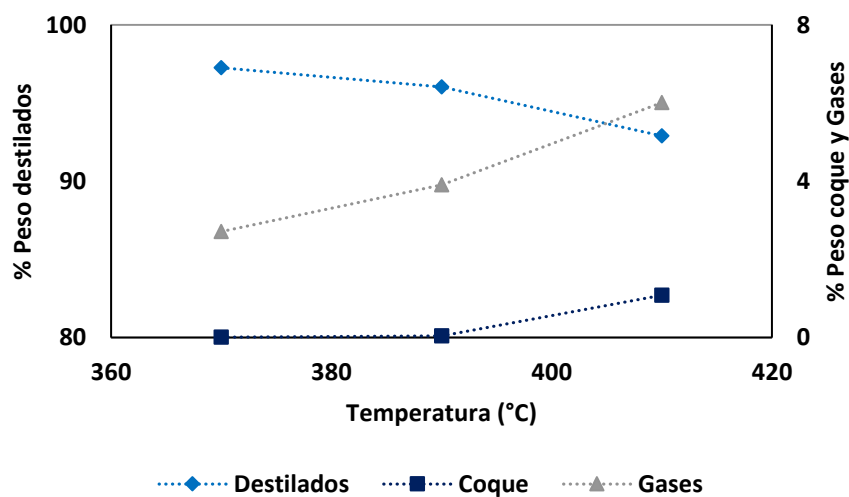
S. Ebrahimi, J. S. Moghaddas, and M. K. R. Aghjeh, "Study on thermal cracking behavior of petroleum residue," vol. 87, pp. 1623–1627, 2008.

S. R. Larter and I. M. Head, "Oil Sands and Heavy Oil : Origin and Exploitation," 2014, pp. 277–284.

## ANEXOS

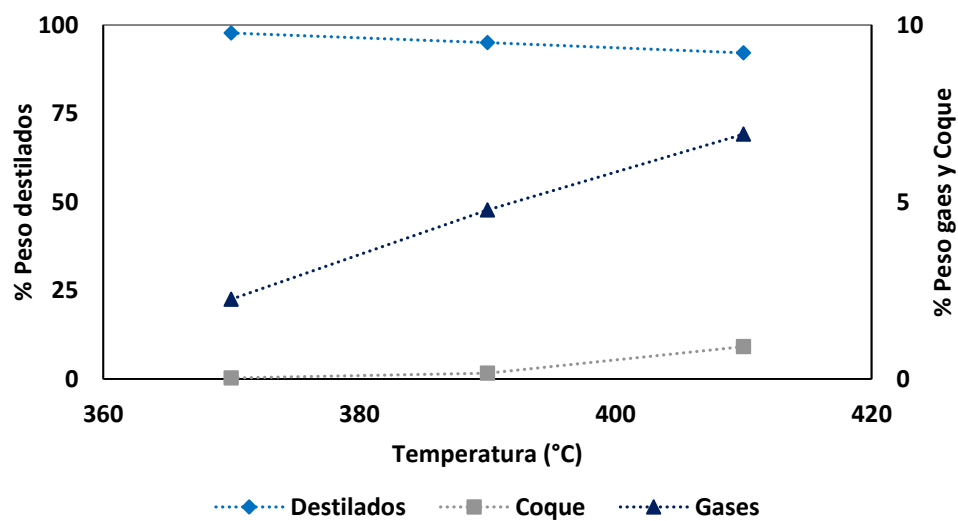
### ANEXO A: Rendimiento Productos de reactividad.

**Figura A1.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M2 para craqueo térmico.



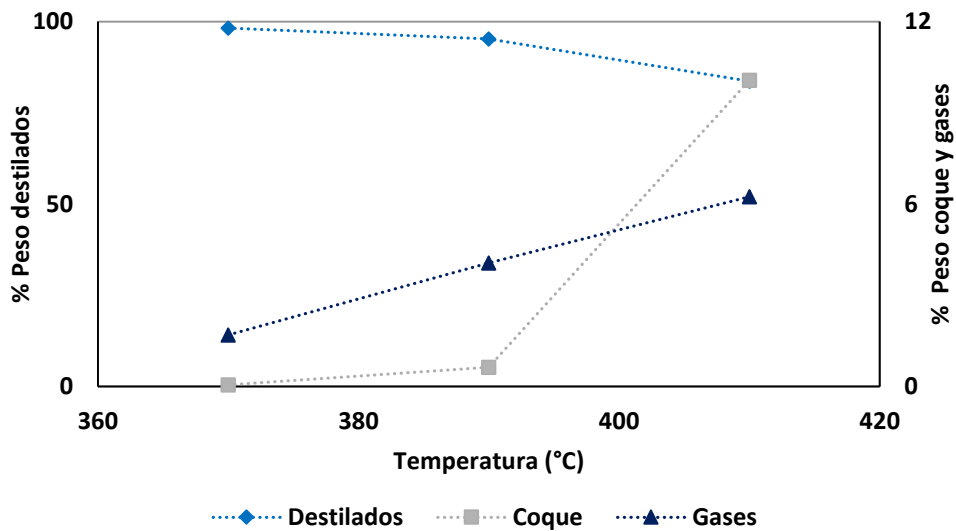
Fuente. Autores.

**Figura A2.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M3 para craqueo térmico.



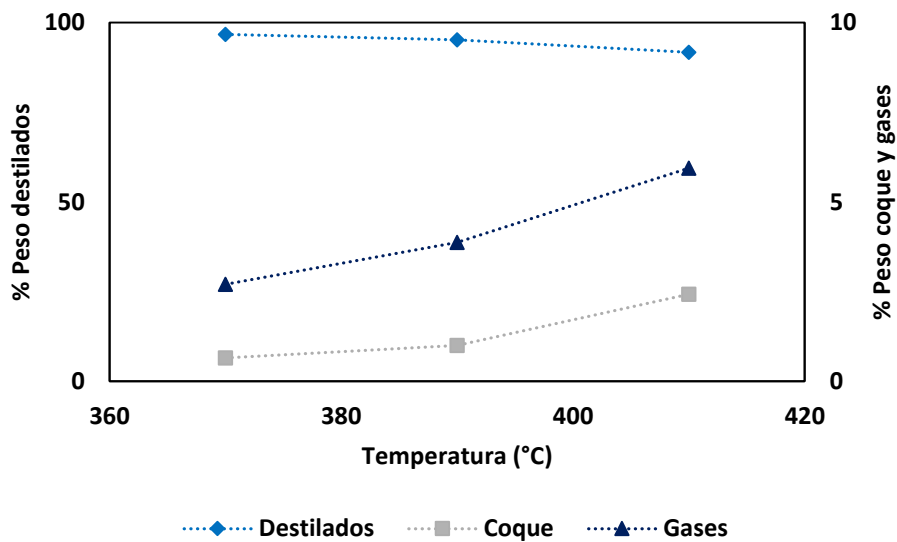
Fuente. Autores.

**Figura A3.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M4 para craqueo para craqueo térmico.



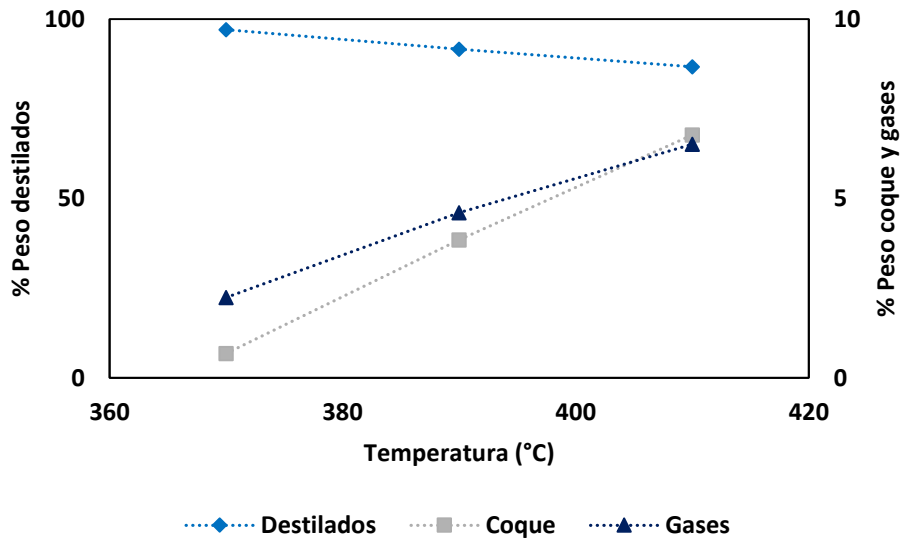
Fuente. Autores.

**Figura A4.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M2 para hidroconversión.



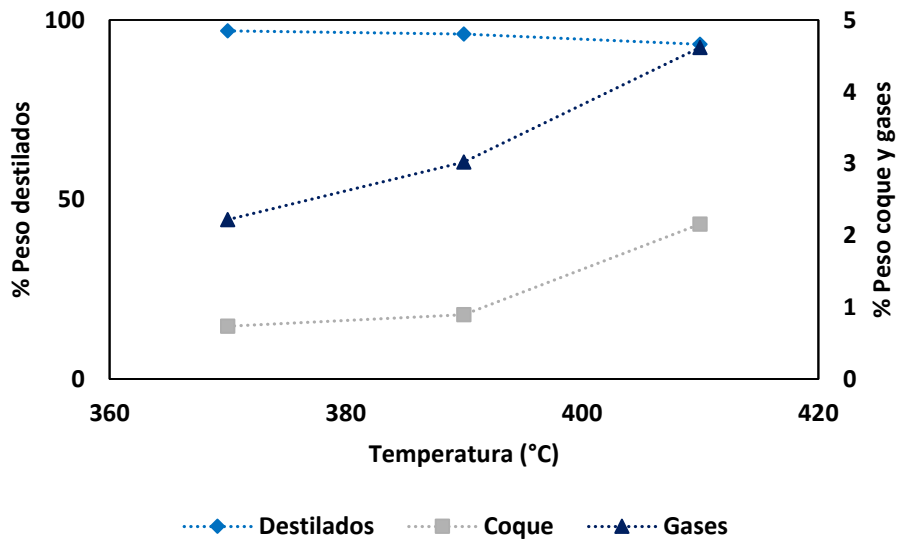
Fuente. Autores.

**Figura A5.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M3 para hidroconversión.



Fuente. Autores.

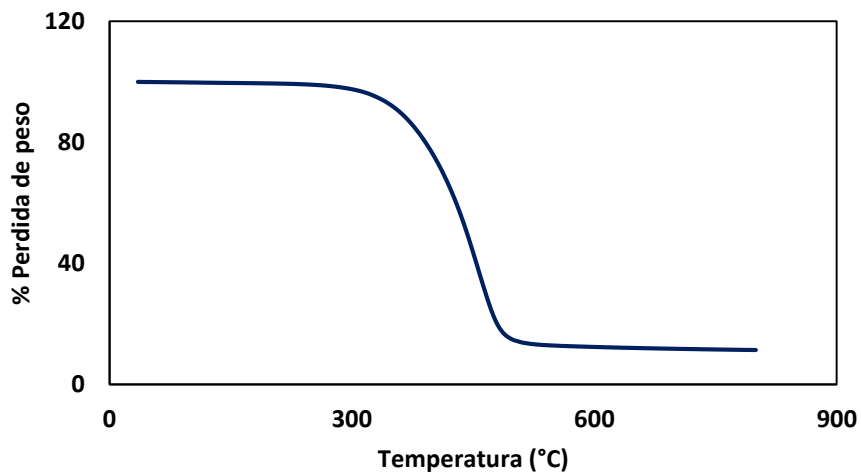
**Figura A6.** Rendimiento de coque, destilados y gases de la M4 para hidroconversión.



Fuente. Autores.

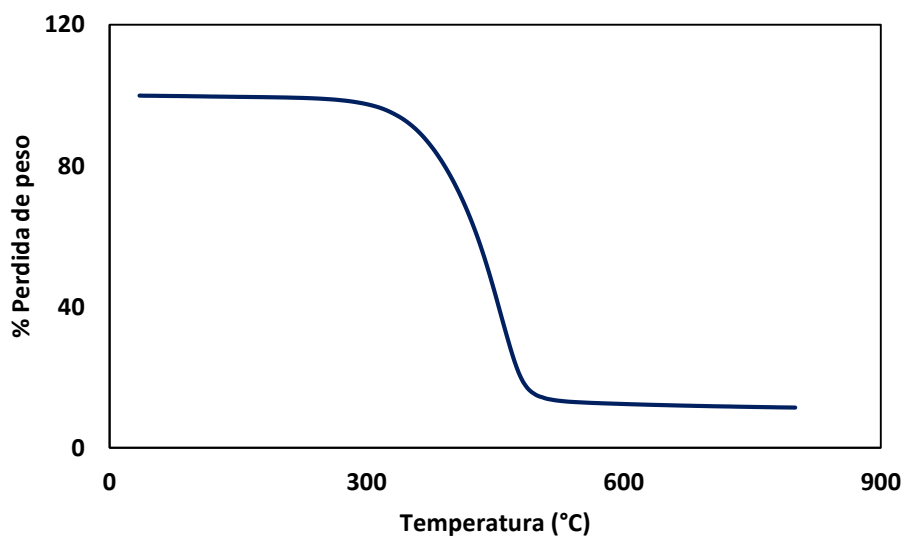
## ANEXO B: Curvas termogravimetría.

**Figura B1.** Pérdida de peso masa con respecto a la temperatura de la M1



Fuente. Autores.

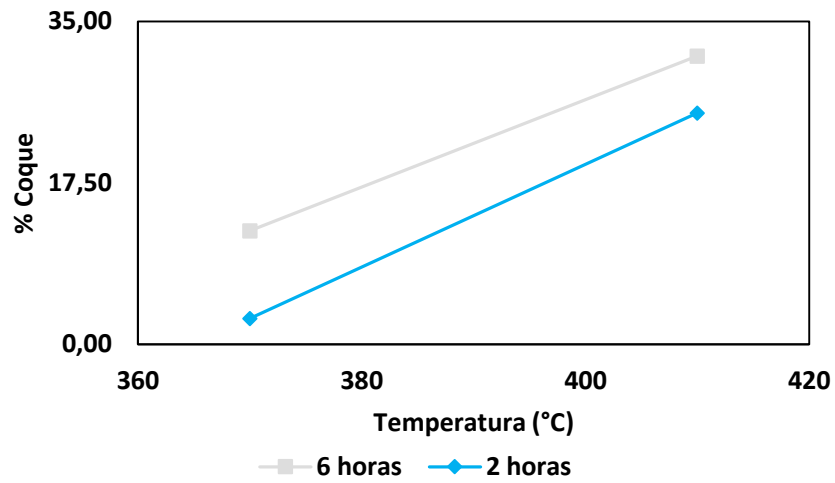
**Figura B2.** Pérdida de peso masa con respecto a la temperatura de la M2



Fuente. Autores.

## ANEXO C: Gráfica factores experimentales.

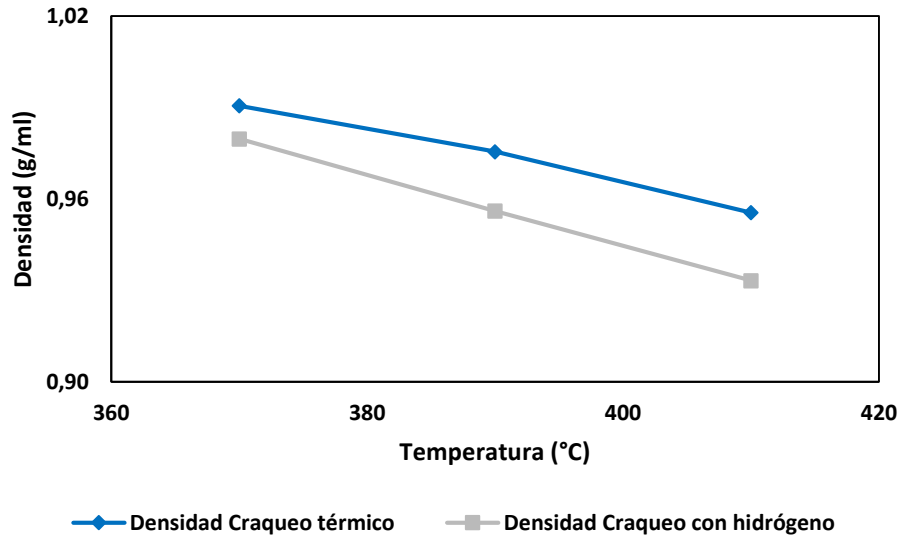
**Figura C1.** Producción de coque a diferentes temperaturas y tiempos.



Fuente. Autores.

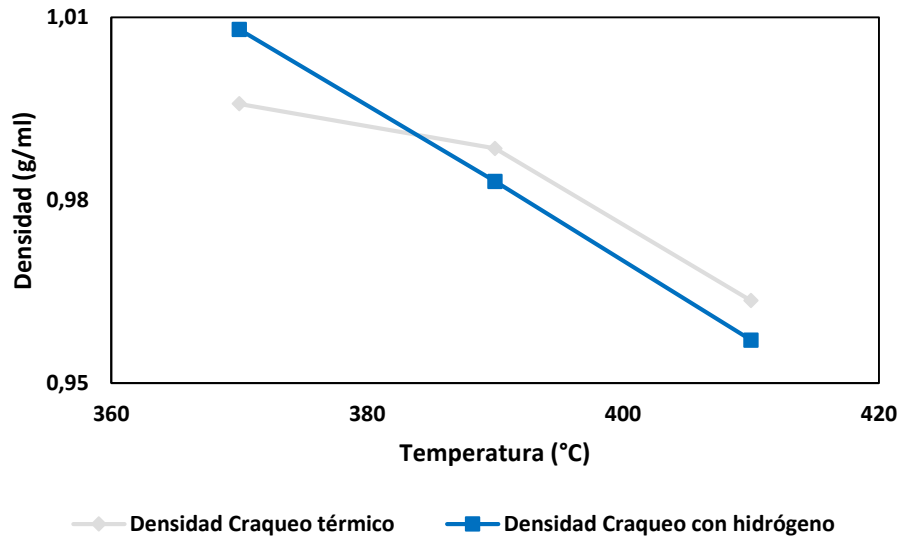
## ANEXO D: Medidas densidad.

Figura D1. Densidad medida M2.



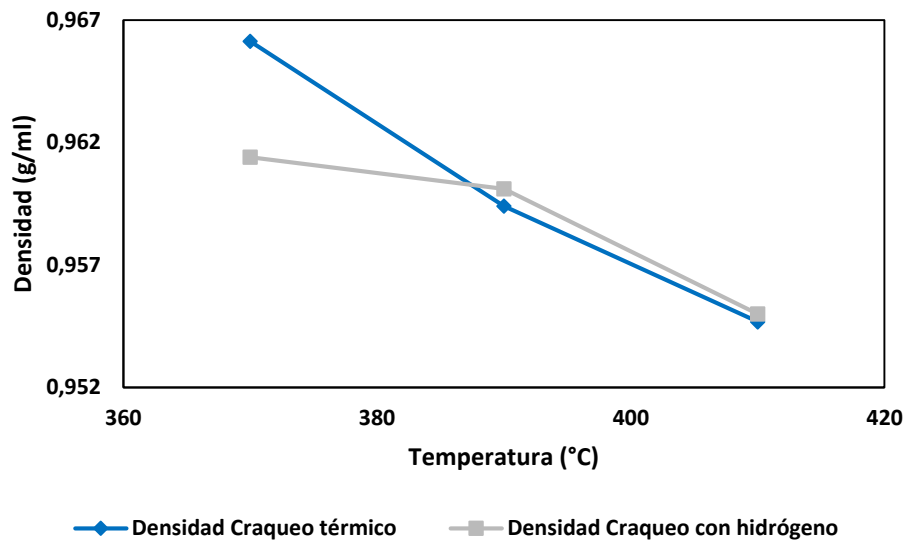
Fuente. Autores.

Figura D2. Densidad medida M3.



Fuente. Autores.

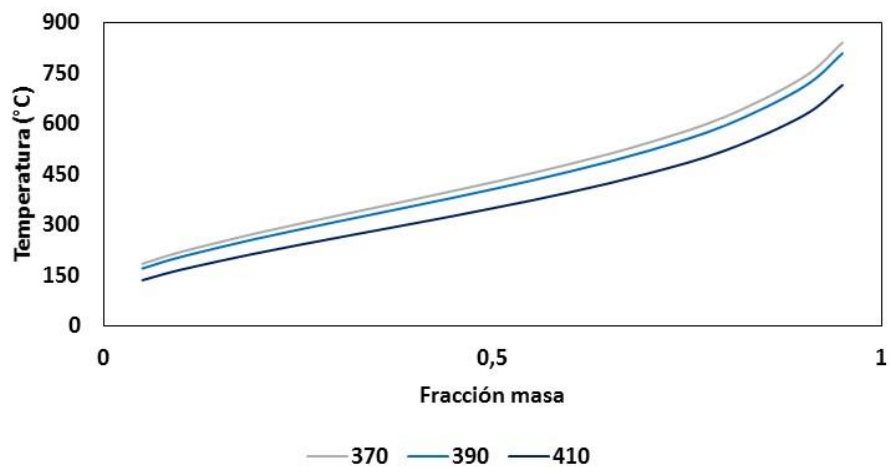
**Figura D3.** Densidad medida M4.



Fuente. Autores.

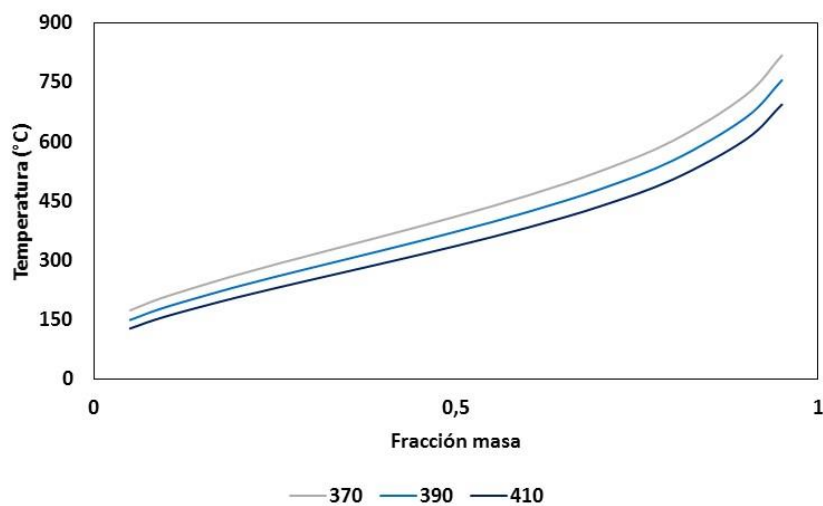
## ANEXO E: Curvas de destilación.

**Figura E1.** Curvas de destilación muestra M2 para el proceso de craqueo térmico.



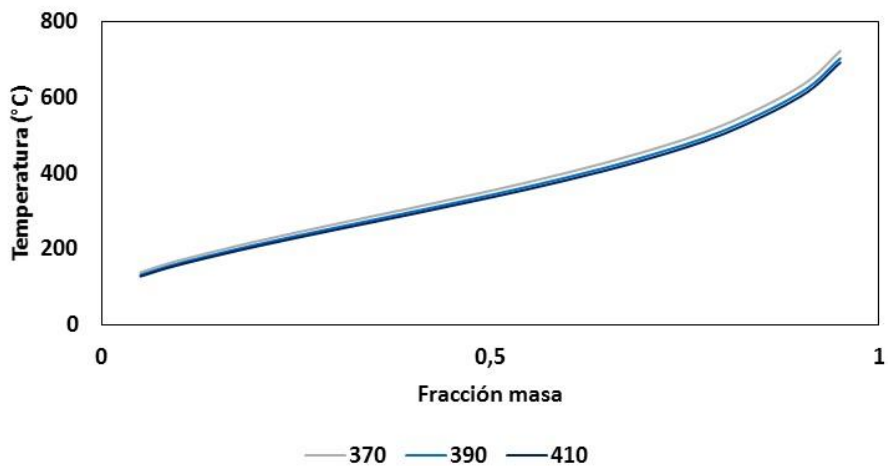
Fuente. Autores.

**Figura E2.** Curvas de destilación muestra M3 para el proceso de craqueo térmico.



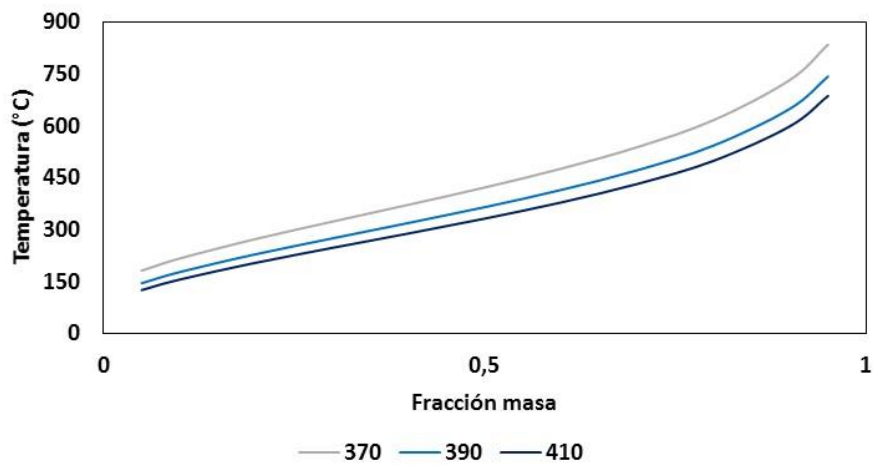
Fuente. Autores.

**Figura E3.** Curvas de destilación muestra M4 para el proceso de craqueo térmico.



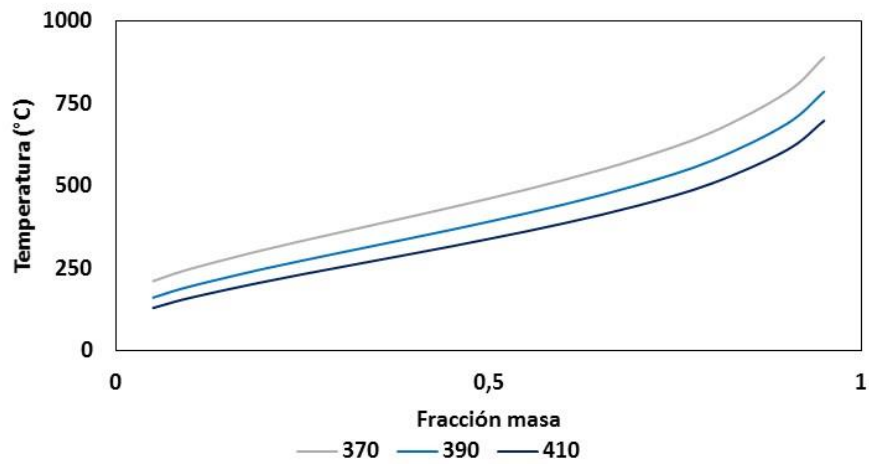
Fuente. Autores.

**Figura E4.** Curvas de destilación muestra M1 para el proceso de craqueo con hidrógeno.



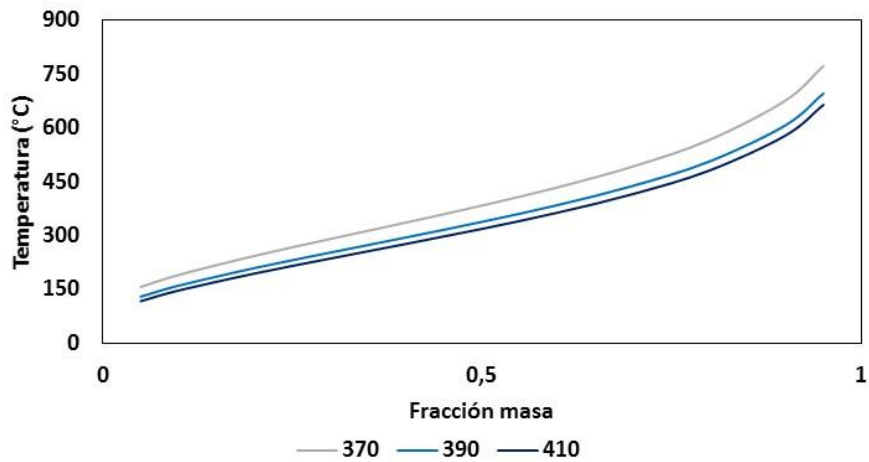
Fuente. Autores.

**Figura E5.** Curvas de destilación muestra M2 para el proceso de craqueo con hidrógeno.



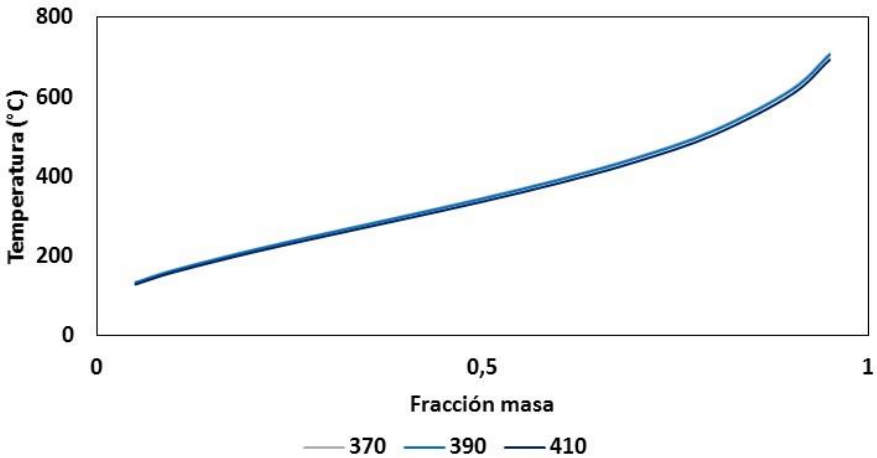
Fuente. Autores.

**Figura E6.** Curvas de destilación muestra M3 para el proceso de craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

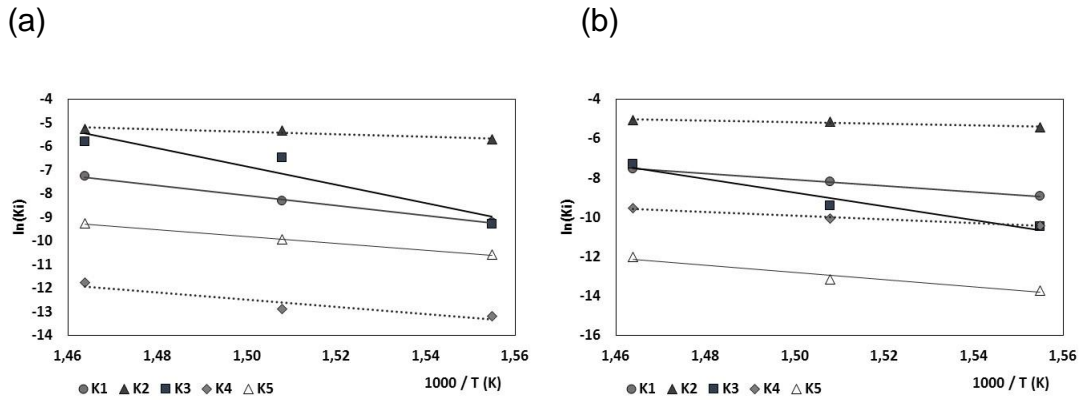
**Figura E7.** Curvas de destilación muestra M4 para el proceso de craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

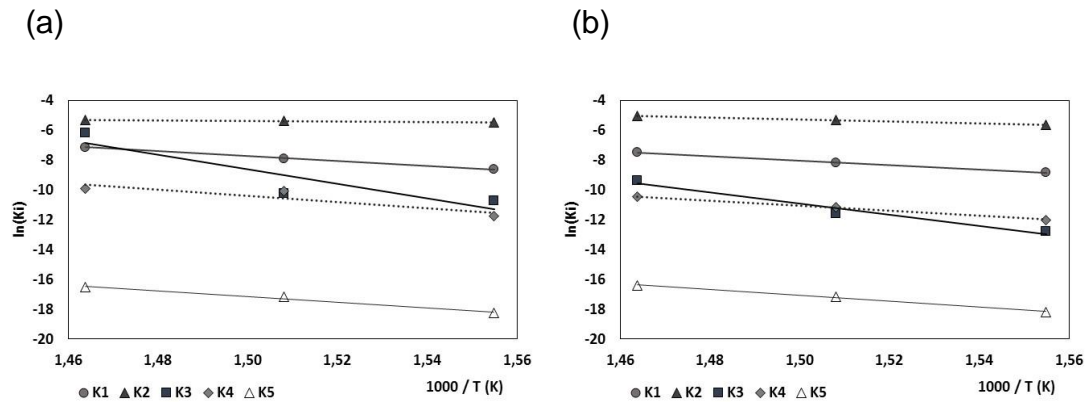
## ANEXO F: Modelo cinético.

**Figura F1.** Linealización ecuación de Arrhenius para muestra M1: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno.



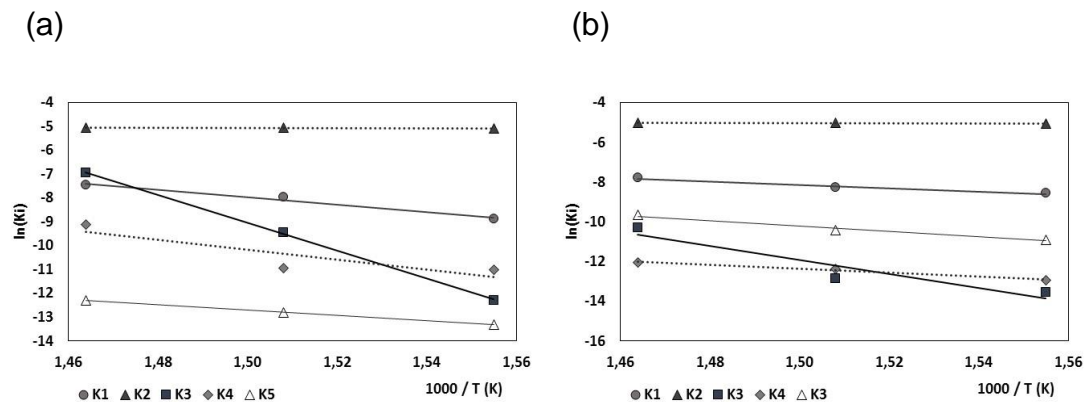
Fuente. Autores.

**Figura F2.** Linealización ecuación de Arrhenius para muestra M2: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

**Figura F3.** Linealización ecuación de Arrhenius para muestra M4: a- craqueo térmico, b- craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

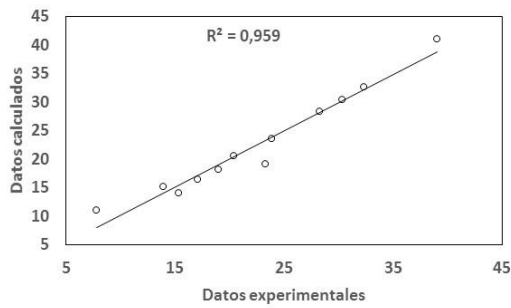
**Tabla F1.** Raíz cuadrada del error para el modelo cinético por pseudocomponentes.

	Craqueo con Hidrógeno				Craqueo Térmico			
	$(X_1-X_{1c})^2$	$(X_2-X_{2c})^2$	$(X_3-X_{3c})^2$	$(X_4-X_{4c})^2$	$(X_1-X_{1c})^2$	$(X_2-X_{2c})^2$	$(X_3-X_{3c})^2$	$(X_4-X_{4c})^2$
<b>M1</b>	0,577	0,094	0,494	0,132	3,734	0,005	2,486	0,182
	1,474	0,259	5,747	2,864	17,053	0,014	1,039	8,962
	0,062	0,139	1,513	0,368	10,569	2,924	10,096	66,233
<b>M2</b>	0,063	0,300	0,532	0,005	0,069	0,158	0,285	0,016
	0,564	0,019	0,754	0,065	0,008	0,039	1,511	2,303
	0,042	0,004	0,023	0,000	1,728	0,021	3,102	8,594
<b>M3</b>	0,388	0,001	0,407	0,014	0,026	0,006	0,112	0,010
	2,483	0,307	0,571	0,141	0,113	0,203	0,986	0,042
	0,553	0,143	0,042	0,989	0,505	0,279	0,093	0,237
<b>M4</b>	0,000	0,021	0,012	0,054	0,044	0,000	0,002	0,025
	0,220	0,000	0,000	0,219	0,566	0,333	0,563	0,331
	0,000	0,117	0,010	0,064	1,347	0,002	0,205	0,433
<b>RMSE</b>	0,802	0,375	1,005	0,701	1,891	0,631	1,431	2,956

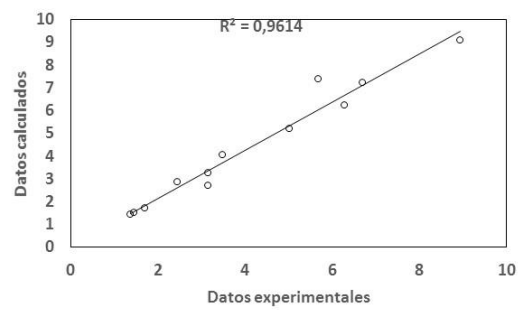
Fuente autores.

**Figura F4.** Coeficientes de determinación modelo cinético para el proceso de craqueo con hidrógeno. a-  $x_1$  fondo de vacío, b-  $x_2$  gases, c-  $x_3$  destilados, d-  $x_4$  coque.

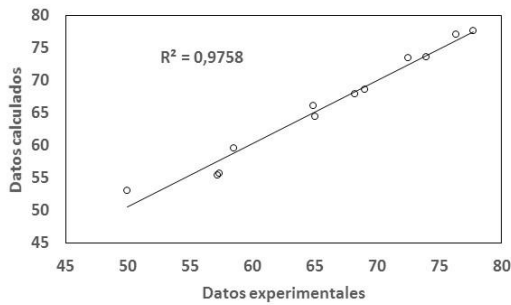
(a)



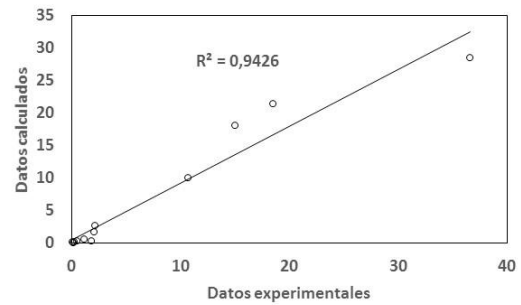
(b)



(c)

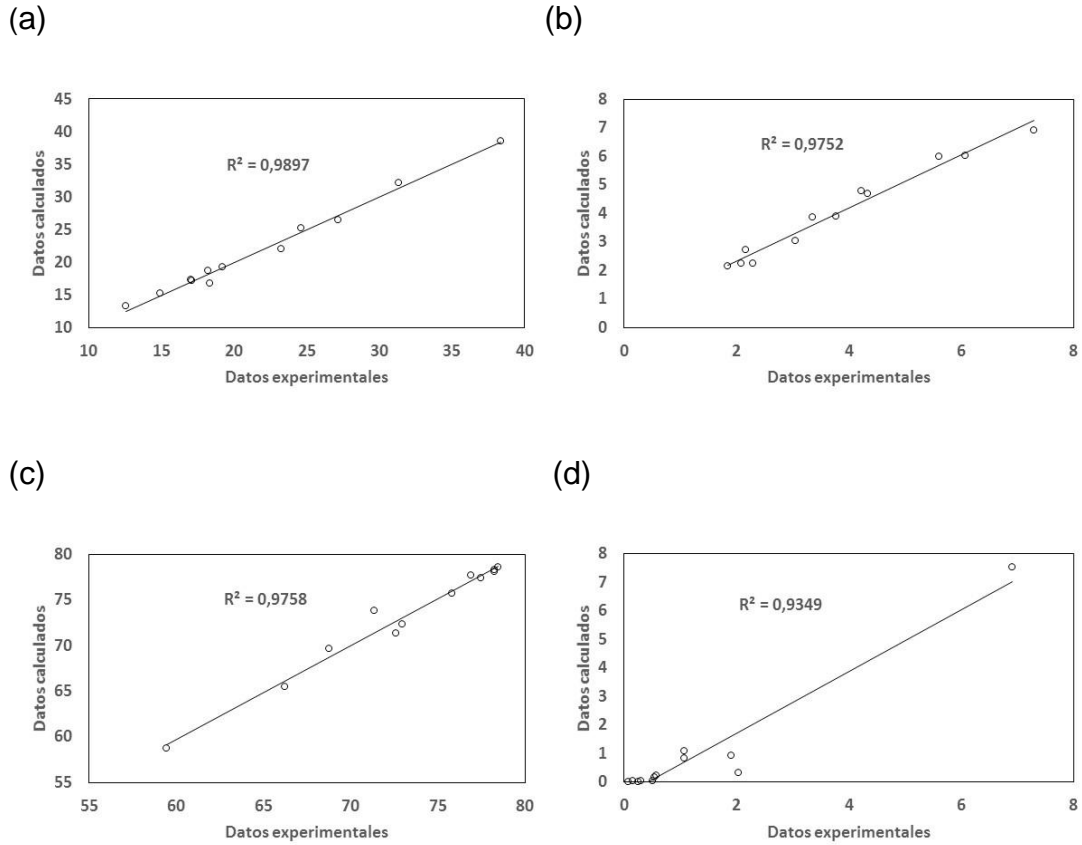


(d)



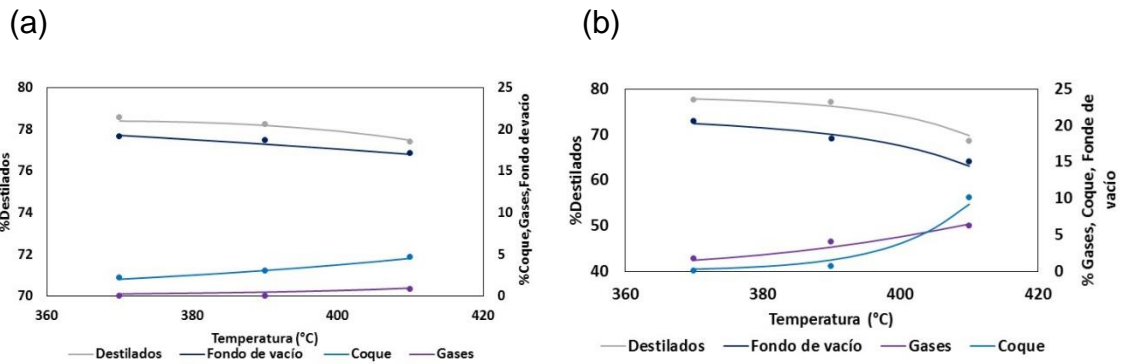
Fuente. Autores.

**Figura F5.** Coeficientes de determinación modelo cinético para el proceso de craqueo térmico. a-  $x_1$  fondo de vacío, b-  $x_2$  gases, c-  $x_3$  destilados, d-  $x_4$  coque.



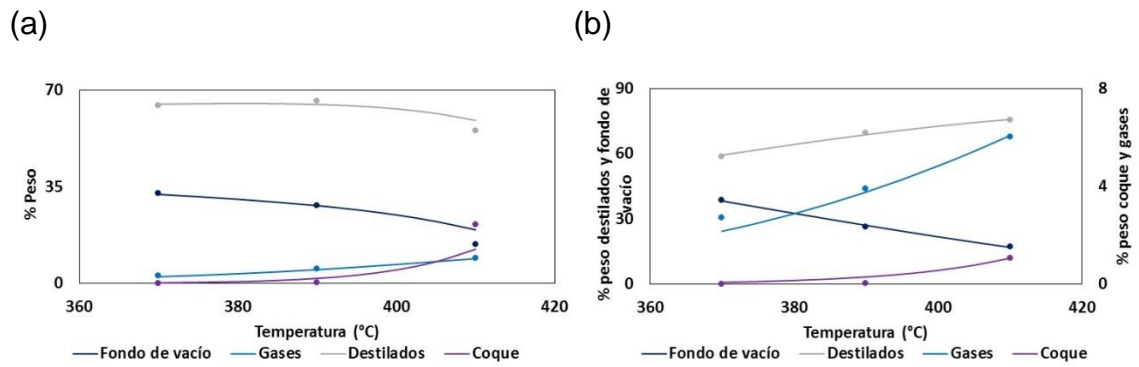
Fuente. Autores.

**Figura F6.** Gráficas modelo cinético M4, a) Craqueo térmico. b) craqueo con hidrógeno.



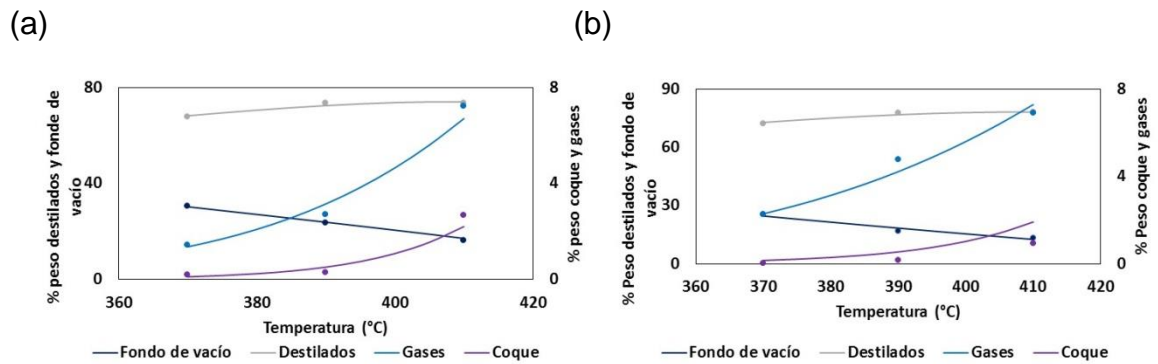
Fuente. Autores.

**Figura F7.** Gráficas modelo cinético M2,a) Craqueo térmico. b) craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.

**Figura F8.** Gráficas modelo cinético M3,a) Craqueo térmico. b) craqueo con hidrógeno.



Fuente. Autores.