



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química
e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería Química Petrolera

“Análisis del potencial que presentan los cortes destilados que provienen del hidrocrqueo catalítico de aceite pesado en presencia de un heteropoliácido”

TESIS

Para obtener el título de
“Ingeniero Químico Petrolero”

PRESENTA:

Thonancy Maribel Villa Ayala

ASESOR:

Dr. José Felipe Sánchez Minero



México, Ciudad de México.

Junio 2018

T-031-18

Ciudad de México, a 24 de abril de 2018.


A la C. Pasante: **THONANCY MARIBEL VILLA AYALA** Boleta: **2013320010** Carrera: **IQP** Generación: **2013-2017**


Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Dr. José Felipe Sánchez Minero**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

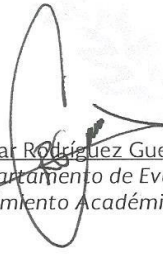
“Análisis del potencial que presentan los cortes destilados que provienen del hidrocrackeo catalítico de aceite pesado en presencia de un heteropoliácido”

Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Metodología experimental.
III.- Análisis y discusión de resultados.
Conclusiones.
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
Presidente de la academia de
Conocimientos Científicos

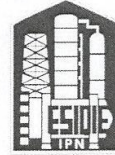

Dr. José Felipe Sánchez Minero
Director
Ced. Prof. 8758773


Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS





CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad México del día **22** del mes de **mayo** del año **2018**, el/la que suscribe: **Thonancy Maribel Villa Ayala** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Petrolera** con número de Boleta: **2013320010**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual** bajo la dirección del profesor/a **Dr. José Felipe Sánchez Minero** ceden los derechos del trabajo intitulado **Análisis del potencial que presentan los cortes destilados que provienen del hidrocrqueo catalítico de aceite pesado en presencia de un heteropoliácido**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **tonancyvilla01@hotmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente


Thonancy Maribel Villa Ayala
Nombre y Firma del/la estudiante


José Felipe Sánchez Minero
Nombre y Firma del profesor/a

T-031-18

Ciudad de México, a 22 mayo de 2018.

A la C. Pasante:
THONANCY MARIBEL VILLA AYALA
PRESENTE

Boleta: **2013320010** Carrera: **IQP** Generación: **2013-2017**


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Análisis del potencial que presentan los cortes destilados que provienen del hidrocrqueo catalítico de aceite pesado en presencia de un heteropoliácido"

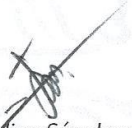
encontramos que el citado Trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente
JURADO


Dr. Mario Rodríguez de Santiago
Presidente


M. en E. Armando Tonatíuh Avalos Bravo
Secretario


Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel
1er. Vocal


Dr. José Felipe Sánchez Minero
2º Vocal


Dr. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez
3er. Vocal



Agradecimientos

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por permitirme llegar hasta este momento de mi vida, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad, por llenarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Doy gracias a mis padres Ignacio y Antonia por apoyarme y aconsejarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

Papá, gracias por tu apoyo, la orientación que me has dado, por todas esas noches de desvelos trabajando, por todos los días que fue necesario no llegar a casa, por darme un futuro mejor, por iluminar mi camino y darme la pauta para poder realizarme en mis estudios y mi vida. Agradezco los consejos sabios que en el momento exacto haz sabido darme para no dejarme caer y enfrentar los momentos difíciles, por ayudarme a tomar las decisiones que me ayudan a balancear mi vida y sobre todo gracias por el amor tan grande que me das. Te amo Papá.

Mamá, tú eres la persona que me dio la vida, la que siempre me ha levantado los ánimos tanto en los momentos difíciles de mi vida estudiantil como personal. Gracias por tu paciencia y esas palabras sabias que siempre tienes para mis enojos, tristezas, mis momentos felices, por ser mi amiga y ayudarme a cumplir todos mis sueños. Eres una mujer muy fuerte, que ha sabido guiarme en cada momento de mi vida, gracias por estar presente en todos mis logros profesionales, por desvelarte haciendo una tarea conmigo, por preocuparte en que nada me faltara para la escuela, por madrugarte y hacerme un lunch, por estar siempre conmigo, por darme todo tu amor, pero sobre todo, gracias por arriesgar tu vida el día en el que yo nací, Te amo Mamá.



Le doy gracias a mis hermanas por ser parte de mi vida, y representar la unidad familiar, por llenarme de amor y alegrías. Marieli, parece como si nunca hubiéramos estado en paz, siempre batallando por cualquier cuestión, sin embargo siempre llegaron los momentos en los que nuestra lucha cesó e hicimos una tregua para lograr metas conjuntas, gracias por estar conmigo en las buenas y las malas, estoy muy orgullosa de ti, Te amo Hermana. Atzin e Itzel, mis hermanitas pequeñas, gracias por acompañarme en todo momento, por estar presentes y siempre aportando buenas cosas a mi vida, por toda la felicidad y diversas emociones que siempre me han causado, gracias por esperarme cada fin de semana con una gran sonrisa y preguntando como me fue, motivándome cada día para ser un mejor ejemplo para ustedes, las amo Hermanas.

Dr. José Felipe Sánchez Minero, agradezco su apoyo en la realización de esta tesis, gracias por su asesoría, por apoyarme con este proyecto y por ese conocimiento transmitido durante las horas de clase y a lo largo de toda la carrera. Le agradezco el haber contribuido en mi formación como Ingeniera Química Petrolera.

A la Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos, por permitirme realizar la experimentación de este proyecto dentro de sus instalaciones, por las facilidades que me brindaron, y por proporcionarme cada uno de los equipos utilizados en este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros de la carrera, en cada uno de ustedes hay una persona muy especial. He aprendido y disfrutado con ustedes mis horas de estudio, gracias por su ayuda cuando en ocasiones me he sentido perdida y por esa gran amistad sincera que me brindaron en esta gran etapa.

A mis sinodales: Dr. José Felipe Sánchez Minero, Dr. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez, Dr. Mario Rodríguez de Santiago, Dra. Miriam Nohemí Romero Montiel y M. en E. Armando Tonatiuh Ávalos Bravo por sus comentarios, tiempo, observaciones y aportaciones durante la revisión de la tesis.



Al Instituto Politécnico Nacional, por el haber contribuido en mi formación académica como Ingeniera Química Petrolera, y por el cual se siento muy orgullosa al llevar los colores guinda y blanco durante toda mi vida.



Dedicatoria

Dedico esta tesis a mi familia, a mis Padres Ignacio Villa y Ma. Antonia Ayala, que son las personas más importantes de mi vida, y sin ellos nada de esto hubiera sido posible, así mismo a mis mejores amigas, que son mis tres hermanas, Marieli, Itzel y Atzin.



Índice

| | |
|---|----|
| LISTA DE FIGURAS | 1 |
| LISTA DE TABLAS | 3 |
| Resumen | 4 |
| Introducción..... | 6 |
| I. ANTECEDENTES..... | 9 |
| 1.1 Definiciones..... | 9 |
| 1.2 Composición..... | 9 |
| 1.3 Clasificación..... | 12 |
| 1.4 Aceite Ku-Maloob-Zaap | 13 |
| 1.5 Mejoramiento del Petróleo | 15 |
| 1.5.1 Dilución..... | 15 |
| 1.5.2 Viscoreducción | 15 |
| 1.5.3 Coquización | 16 |
| 1.5.4 Precipitación de Asfaltenos..... | 17 |
| 1.5.5 Craqueo Térmico | 17 |
| 1.5.6 Craqueo Catalítico | 17 |
| 1.5.7 Procesos de Adición de Hidrógeno | 18 |
| 1.6 Destilados Atmosféricos | 18 |
| 1.7 Propiedades de los hidrocarburos | 19 |
| 1.7.1 Densidad..... | 19 |
| 1.7.2 Densidad relativa..... | 20 |
| 1.7.3 Viscosidad..... | 21 |
| 1.7.4 Azufre total..... | 21 |
| 1.7.5 Curva de destilación (ASTM D86) | 22 |
| 1.7.5 Temperatura Media Volumétrica..... | 22 |
| 1.7.6 Masa molecular | 23 |
| 1.7.7 Factor de caracterización | 24 |
| II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 26 |
| 2.1 Recuperación de fase líquida hidrotratada | 26 |



| | |
|--|----|
| 2.2.1 Destilación del Aceite Hidrotratado..... | 29 |
| 2.2.2 Caracterización de los cortes de destilado atmosférico | 30 |
| 2.2.3 Estimación de propiedades de los cortes de destilado atmosférico | 31 |
| III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 34 |
| 3.1 Rendimiento del aceite Ku-Maloob-Zaap | 34 |
| 3.2 Balance general del aceite Ku-Maloob-Zaap | 35 |
| 3.3 Evaluación térmica..... | 36 |
| 3.4 Evaluación catalítica..... | 37 |
| 3.4.1 500 ppm de Catalizador | 37 |
| 3.4.2 1500 ppm de Catalizador | 38 |
| 3.5 Evaluación térmica y catalítica..... | 40 |
| 3.6 Curva de destilación..... | 41 |
| 3.7 Temperatura media volumétrica | 43 |
| 3.8 Factor de caracterización | 44 |
| 3.9 Masa molecular..... | 46 |
| 3.10 Azufre total. | 47 |
| CONCLUSIONES..... | 49 |
| BIBLIOGRAFÍA | 51 |
| ANEXO..... | 55 |
| Anexo A. Estimación de propiedades de los hidrocarburos | 55 |
| Anexo B. Rendimiento de las muestras experimentadas | 57 |
| Anexo C. Viscosidad y densidad..... | 58 |
| Anexo D. Azufre total..... | 61 |



LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. 1 Ubicación del Activo Integral Ku-Maloob-Zaap. | 13 |
| Figura 1. 2 Extracción de petróleo en los principales activos con que cuenta México. | 14 |
| Figura 1. 3 Principales cortes de una destilación atmosférica. | 19 |
| Figura 2. 1 Esquema de trabajo para evaluar el potencial de los cortes de destilado atmosférico pertenecientes a un aceite hidrotratado. | 28 |
| Figura 2. 2 Sistema para la destilación atmosférica (ASTM D86). | 29 |
| Figura 2. 3 Viscosímetro de rotación Stabinger SVM 3000. | 31 |
| Figura 2. 4 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (SINDIE XOS 2622). | 31 |
| Figura 3. 1 Rendimiento de cortes destilados por fases obtenidos a partir del hidrotratamiento de Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentración de catalizador. | 35 |
| Figura 3. 2 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica). | 36 |
| Figura 3. 3 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica + 500 ppm de catalizador). | 37 |
| Figura 3. 4 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica + 1500 ppm de catalizador). | 39 |
| Figura 3. 5 Rendimiento de cortes destilados obtenidos a partir del hidrotratamiento de crudo Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentración de catalizador. | 40 |
| Figura 3. 6 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico) | 41 |
| Figura 3. 7 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico + 500 ppm de catalizador) | 42 |
| Figura 3. 8 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico + 1500 ppm de catalizador). | 43 |
| Figura 3. 9 Temperatura media volumétrica de los cortes destilados provenientes del hidrotratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap. | 44 |



| | |
|--|----|
| Figura 3. 10 Factor de caracterización de los cortes destilados provenientes del hidrot ratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap. | 45 |
| Figura 3. 11 Masa molecular de los cortes destilados provenientes del hidrot ratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap. | 47 |
| Figura 3. 12 Azufre total de los cortes destilados provenientes del hidrot ratamiento. | 48 |
| Figura A. 1 Gráfica para el cálculo del promedio volumétrico | 56 |



LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. 1 Composición química del petróleo. | 10 |
| Tabla 1. 2 Clasificación del petróleo de acuerdo con su gravedad API | 12 |
| Tabla 2. 1 Nomenclatura de la muestras de aceite hidrotratado. | 26 |
| Tabla 3. 1 Caracterización del aceite Ku-Maloob-Zaap | 34 |
| Tabla A. 1 Factor de corrección por temperatura de acuerdo al método ASTM D86..... | 55 |
| Tabla B. 1 Rendimiento con 0 ppm de catalizador | 57 |
| Tabla B. 2 Rendimiento con 500 ppm de catalizador..... | 57 |
| Tabla B. 3 Rendimiento con 1500 ppm de catalizador..... | 57 |
| Tabla C. 4 Viscosidad y densidad a 380°C con 500 ppm de catalizador | 58 |
| Tabla C. 5 Viscosidad y densidad a 390°C con 500 ppm de catalizador | 58 |
| Tabla C. 6 Viscosidad y densidad a 400°C con 500 ppm de catalizador | 58 |
| Tabla C. 7 Viscosidad y densidad a 380°C con 1500 ppm de catalizador | 59 |
| Tabla C. 8 Viscosidad y densidad a 390°C con 1500 ppm de catalizador | 59 |
| Tabla C. 9 Viscosidad y densidad a 400°C con 1500 ppm de catalizador | 59 |
| Tabla C. 10 Viscosidad y densidad a 380°C con 0 ppm de catalizador | 60 |
| Tabla C. 11 Viscosidad y densidad a 390°C con 0 ppm de catalizador | 60 |
| Tabla C. 12 Viscosidad y densidad a 390°C con 0 ppm de catalizador | 60 |
| Tabla D. 1 Azufre total a diferentes temperaturas con 0 ppm de catalizador | 61 |
| Tabla D. 2 Azufre total a diferentes temperaturas con 500 ppm de catalizador | 61 |
| Tabla D. 3 Azufre total a diferentes temperaturas con 1500 ppm de catalizador | 61 |



Resumen

Una de las principales fuentes de energía que representa a México y el mundo son los hidrocarburos, así mismo unos de los principales problemas que presenta la industria petrolera es el potencial que presentan los aceites pesados que se extraen actualmente.

En este trabajo se analizó el potencial de un crudo pesado del activo Ku-Maloob-Zaap proveniente de un hidrocraqueo térmico y catalítico, el cual se utilizó como catalizador un heteropoliácido en fase líquida.

Se llevaron a cabo nueve muestras de aceite, el cual fue hidrotratado en un reactor tipo Batch de lecho disperso a diferentes temperaturas de reacción (380, 390 y 400°C) y a diferentes concentraciones de catalizador (0, 500 y 150 ppm de heteropoliácido).

Cada una de las muestras se analizó en diferentes equipos como son: una destilación atmosférica de acuerdo a la norma ASTM D86, densidad absoluta y viscosidad cinemática (ASTM D7042) y Azufre total (ASTM D7039). Posteriormente con ayuda de los datos experimentales obtenidos, se calculó la temperatura media volumétrica, factor de caracterización y la masa molecular.

Los resultados obtenidos mostraron que en una evaluación térmica existe una mayor formación de destilados atmosféricos (nafta + queroseno + gasóleo atmosférico), pero existe una formación constituida por coque y asfáltenos, por lo cual es considerada como un aspecto negativo, sin embargo, los destilados atmosféricos a 390°C con 500 ppm de catalizador, son considerados con un alto rendimiento y una baja formación de sólidos.

El factor de caracterización de los cortes destilados nos muestra que el gasóleo atmosférico presenta un carácter nafténico, mientras que el queroseno y principalmente la nafta, presentan un carácter parafínico.

El corte de gasóleo atmosférico muestra una variante en su masa molecular debido a la concentración de catalizador. Así en presencia del catalizador se obtiene un corte con menor masa molecular.



Los valores para el gasóleo atmosférico muestran que los cortes térmicos contienen una menor cantidad de azufre que los cortes en presencia de catalizador. Por lo tanto, se puede establecer que a hidrodesulfuración en presencia de catalizador fue favorecida para los hidrocarburos ligeros.



Introducción

En la actualidad se observan con más frecuencia los problemas relacionados en el sector energético de los hidrocarburos, los cuales pueden presentarse desde la extracción hasta la comercialización de estos mismos. En particular, la extracción muestra un incremento en la complejidad de obtener hidrocarburos más pesados, lo cual hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas para mejorar estos aceites antes de ser transportados hasta el centro de refinación.

En la literatura se encuentran diversas tecnologías para llevar a cabo el mejoramiento de hidrocarburos pesados, como pueden ser la dilución, el desasfaltado, craqueo (desintegración) térmico y catalítica, y el hidrotratamiento.

Los procesos basados en el craqueo (coquización y viscoreducción) son indeseables, ya que presentan una alta selectividad a coque. La precipitación de asfaltenos a pesar de que mejora sustancialmente las propiedades de transporte (viscosidad y densidad), por el hecho de llevarse a cabo únicamente una separación física, no favorece la formación de compuestos ligeros. Consecuentemente, en los últimos años ha tomado mayor importancia el estudio del hidrotratamiento (proceso basado en la adición de hidrógeno) debido a que se puede observar una mejora en la selectividad de formación de productos de mayor valor agregado (nafta y diésel) [1].

Los productos obtenidos después del hidrotratamiento presentan diferentes características dependiendo de las operaciones de operación, lo cual hace necesario un estudio del tipo de propiedad que presentan los diferentes cortes de un hidrocraqueo (hidrodesintegración) térmico o catalítico. Dicha información puede ser útil para establecer el potencial de los cortes de hidrotratamiento y su posible mezclado o procesos a requerir para llevarlos a las características requeridas en el punto de venta.



Previamente se desarrolló un trabajo de tesis de maestría [2] donde se evaluó un crudo pesado del activo Ku-Maloob-Zaap, donde se estudió el hidrotreatmento del crudo pesado en un reactor batch, utilizando como catalizador un heteropoliácido, en el cual se obtuvieron productos a diferentes condiciones de operación en sistema Batch (P=1100 psi, T=380, 390 y 400°C) y utilizando como catalizador un heteropoliácido, de cuyos productos fueron tomadas las fases líquidas, las cuales se sometieron a un fraccionamiento con el propósito de recuperar los cortes ligeros de TIE (Temperatura Inicial de Ebullición) a 364°C, para conocer las propiedades físicas y químicas, y con estas definir el potencial de estos cortes al alimentare a un esquema de refinación para producir combustibles.

Para lograr lo anterior se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- Recuperar la fase líquida del producto del hidrocrqueo del crudo pesado Ku-Maloob-Zaap
- Obtener la fase líquida proveniente del hidrocrqueo térmico (380, 390 y 400°C) y catalítico (0, 500 y 1500 ppm de heteropoliácido).
- Instalar un dispositivo de destilación atmosférica para recuperar los cortes del crudo pesado provenientes del hidrocrqueo térmico y catalítico.
- Obtener los cortes de destilados atmosféricos presentes en cada fase líquida hidrotatado mediante la destilación.
- Caracterizar física y químicamente cada corte recuperado (densidad, viscosidad y azufre total).



-
- Obtener otros parámetros de caracterización como la temperatura media volumétrica, el factor de caracterización y la masa molecular de cada corte destilado a partir de los valores experimentales.
 - Evaluar el potencial que presenta cada corte destilado proveniente de un proceso de hidrocrqueo térmico y catalítico.



I. ANTECEDENTES

1.1 Definiciones.

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos que se encuentran almacenados en las rocas sedimentarias en forma de gases (gas natural), líquidos (petróleo), semisólidos (bitumen) o sólidos (cera o asfaltita). Los combustibles líquidos se obtienen normalmente a partir de aceites líquidos, sin embargo, pueden ser formados mediante la conversión de hidrocarburos no líquidos tales como carbón, bitúmenes y gas [3].

El petróleo es la principal fuente de energía en nuestro planeta. Es utilizado para la industria, el transporte y como intermediario de una gran diversidad de satisfactores humanos (ejemplo; petroquímica). La palabra petróleo se deriva de los vocablos “petra” y “óleum”, que significan “aceite de roca” [4].

1.2 Composición.

La composición química del petróleo puede establecerse a partir de su análisis elemental, como se muestra en la Tabla 1.1 [6]. Los principales componentes del petróleo son el carbón y el hidrógeno, de ahí que se les denomine comúnmente hidrocarburos. El análisis muestra también la presencia de elementos como el azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, los cuales se consideran contaminantes del mismo y deben ser eliminados a través de los diferentes procesos de refinación [5].

Una mención particular merece el azufre, a quien se le considera como el principal contaminante. Este elemento es altamente regulado por la normatividad nacional NOM-016-CRE-2016 e internacional ASTM D975. Por ejemplo, al día de hoy no pueden ser comercializados en las ciudades más importantes del país aquellos combustibles con una concentración mayor a las 80 ppm de azufre según dicta la normatividad.



Tabla 1. 1 Composición química del petróleo [6].

| Composición | Concentración (%peso) |
|-----------------|-----------------------|
| Carbón | 83.0 - 87.0 |
| Hidrógeno | 10.0 - 14.0 |
| Nitrógeno | 0.1 - 0.2 |
| Oxígeno | 0.05 - 2.0 |
| Azufre | 0.05 - 6.0 |
| Metales (Ni, V) | < 0.1 |

Otra manera de clasificar al petróleo es a partir de los grupos funcionales o componentes que presenta. Una de las primeras clasificación fue establecida mediante la composición de parafinas, naftenos y aromáticos (PNA), sin embargo, la necesidad de poder clasificar y evaluar de mejor manera los componentes presentes en aceites pesados y extra-pesados ha llevado a los investigadores a establecer el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos), el cual permite identificar aquellos componentes aromáticos con elevado peso molecular. A continuación se describe brevemente cada uno de los componentes SARA.

a) Saturados

Los compuestos saturados, también denominados como alcanos o parafinas, contienen el número máximo de átomos de hidrógeno en su estructura molecular, presentan enlaces sencillos C-C y C-H. Su contenido en el petróleo y sus fracciones tienen generalmente un número de carbonos en el intervalo de C₂-C₅₀. De acuerdo con estudios estructurales, son hidrocarburos de cadena abierta lineal (n-parafinas) o ramificados (iso-parafinas). Su volatilidad disminuye con el aumento de átomos de carbono en su estructura. Durante el procesamiento del crudo tienden a formar cantidades mínimas de coque [7].



b) Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son aquellos que contienen en su estructura uno o más anillos bencénicos, pueden tener sustituyentes de naturaleza diversa (parafinas, naftenos, entre otros). En general, la cantidad y complejidad de los compuestos aromáticos se incrementa con el punto de ebullición de la fracción de petróleo a la que pertenece, en especial, si las fracciones provienen de residuos de destilación o crudos previamente tratados por métodos térmicos.

En comparación con los compuestos saturados contenidos en los residuos de aceite pesado o de vacío, los compuestos aromáticos tienen hidrocarburos de mayor peso molecular, con un número de carbonos en el intervalo de C_{41} - C_{53} . Aun así, sus estructuras se consideran simples cuando se les compara con las resinas y asfaltenos [8].

c) Resinas

Las resinas son sustancias semilíquidas (algunas veces casi sólidas) de color café oscuro o negro, son insolubles en propano líquido y altamente solubles en n-heptano. Su composición en el petróleo es del orden de 40 a 55% peso. Las resinas son las moléculas responsables de la estabilidad coloidal de los crudos. Su estructura está conformada por una parte polar y otra no polar. En su parte polar se encuentran metales, responsables de su polaridad; en la parte no polar hay compuestos saturados y ramas alquílicas que no poseen polaridad [7].

d) Asfaltenos

Los asfaltenos se definen como aquellos componentes insolubles en n-parafinas. Sin embargo, Speight [6] amplía un poco esta definición como aquella fracción insoluble en n-heptano, pero soluble en compuestos aromáticos de bajo peso molecular (tolueno y/o



benceno). Los asfaltenos están constituidos por compuestos aromáticos polinucleares que contienen constituyentes alquílicos, cicloalquílicos y heteroátomos (normalmente azufre, nitrógeno y oxígeno); presentan una aromaticidad alta (que causa a su vez una baja relación atómica H/C), contienen metales en sus moléculas (principalmente níquel y vanadio) y tienen un peso molecular alto [6].

1.3 Clasificación.

La gravedad API (Instituto Americano del Petróleo, por sus siglas en inglés) es el parámetro más utilizado para clasificar los diferentes tipos de petróleos que se extraen del subsuelo terrestre [9]. Para ello, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{\text{gravedad específica } 15.56/15.56^{\circ}\text{C}} - 131.5$$

En donde, la gravedad específica o densidad relativa, representa el cociente entre la densidad absoluta del petróleo a 15.56°C y la densidad absoluta del agua a una temperatura similar, como se muestra en la Tabla 1.2 [10].

Tabla 1. 2 Clasificación del petróleo de acuerdo con su gravedad API [10].

| Petróleo crudo | Gravedad específica (60/60°F) | Gravedad API |
|----------------|-------------------------------|--------------|
| Extra pesado | ≥ 1.0 | ≤ 10.0 |
| Pesado | 0.92 - 1.01 | 10.1 - 22.3 |
| Mediano | 0.87 - 0.91 | 22.4 - 31.1 |
| Ligero | 0.83 - 0.86 | 31.2 - 39.0 |
| Extra ligero | ≤ 0.83 | ≥ 39.0 |

1.4 Aceite Ku-Maloob-Zaap

El activo Ku-Maloob-Zaap se ubica geográficamente dentro de aguas territoriales de la República Mexicana, frente a las costas de los Estados de Campeche y Tabasco, a 105 kilómetros de Ciudad del Carmen (Figura 1.1) [11]. El activo tiene un área aproximada de 149.5 kilómetros cuadrados.

Su historia comenzó con el descubrimiento del campo Ku en 1980, en particular, el pozo Ha-1^a, iniciando su extracción en marzo de 1981. Posteriormente, se descubrieron los campos Maloob en el año 1984 y Zaap en el año 1991. En la actualidad, este activo se conforma por el campo Ku, Maloob, Zaap (KMZ), Bacab y Lum, los cuales toman su nombre en honor a la cultura maya que predominó en la zona de Campeche y Yucatán.

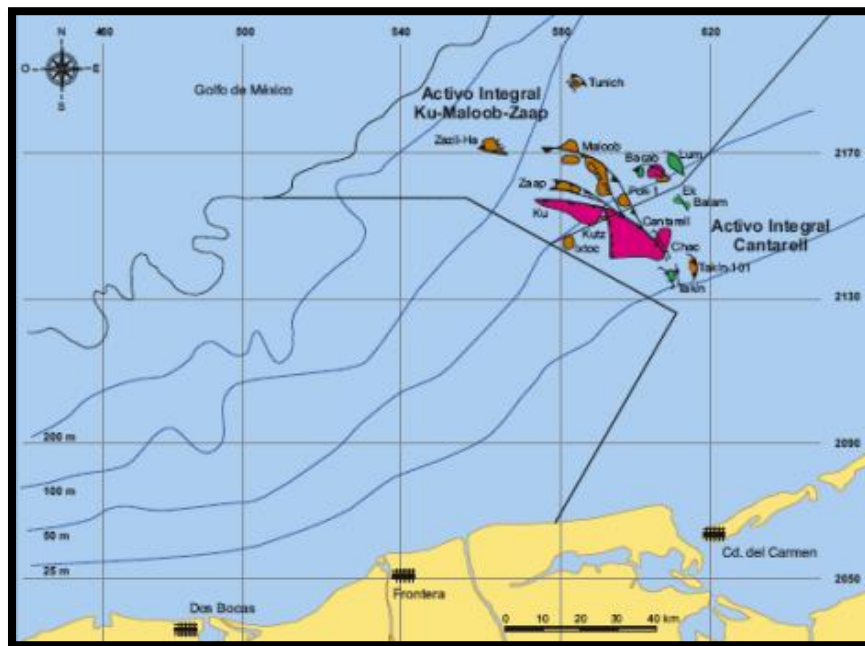


Figura 1. 1 Ubicación del Activo Integral Ku-Maloob-Zaap [11].

Los Campos de KMZ se localizan dentro de la llamada Sonda de Campeche, la cual cubre un área aproximada de 16,500 Km² a lo largo de las costas de los Estados de Tabasco y Campeche en la parte Sur del Golfo de México.

El petróleo que se extrae del activo KMZ se considera más pesado que el proveniente del activo Cantarell (Aceite Maya). Así, este petróleo tiene una gravedad API del orden de 13 a 16°. Esto sin duda representa un reto de la ingeniería debido a que al tratarse de un aceite más pesado, su extracción, transporte y procesamiento puede ser más complejo. Debido a la tendencia a la baja en la extracción del activo Cantarell, el activo de KMZ presenta un incremento considerable en su extracción, llegando a un volumen promedio de 800,000 barriles por día (bpd) en el año 2009, a partir del cual se ha mantenido casi constante hasta la actualidad [11].

En la Figura 1.2 [12] se puede apreciar el declive significativo del activo Cantarell, el cual en un periodo de 10 años ha disminuido más de 8 veces la extracción alcanzada en 2006. En contraste, el activo KMZ se ha consolidado como el mayor campo de extracción, llegando a ser 4 o 5 veces superior al activo Cantarell.

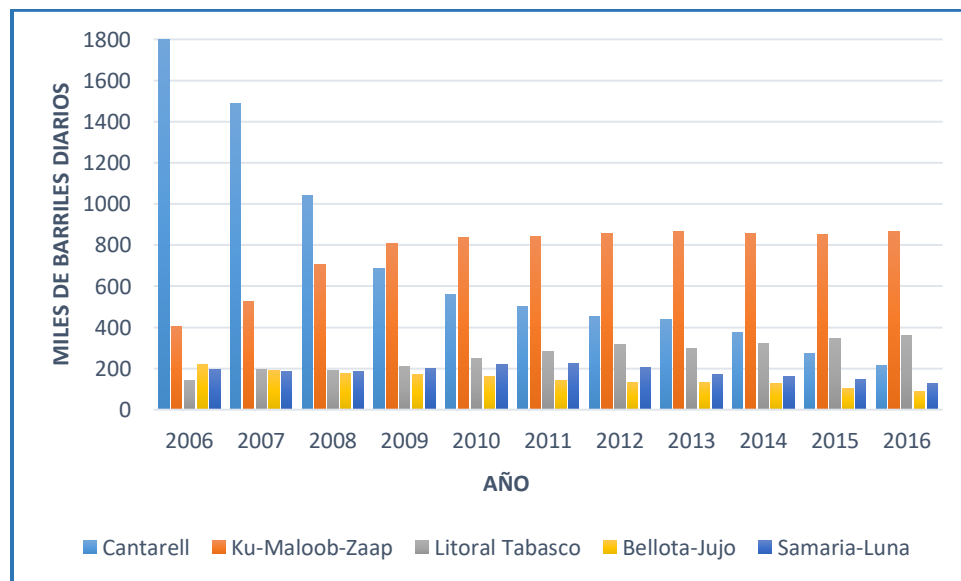


Figura 1. 2 Extracción de petróleo en los principales activos con que cuenta México [12].



1.5 Mejoramiento del Petróleo

En la literatura se pueden encontrar diversos procesos para mejorar los petróleos pesados y extra-pesados [13]. Las diferencias entre ellos son importantes, encontrándose métodos de bajo costo con un fuerte impacto en las ganancias hasta métodos costosos que aseguran un alto rendimiento de estos aceites.

Consecuentemente, al día de hoy no existe un método general para tratar este tipo de aceites, siendo necesario tomar en cuenta varias características (propiedades del petróleo, costo del proceso, alianzas que mantiene la empresa transformadora, normatividad ambiental, entre otros). A continuación se presenta una breve descripción de los principales métodos para mejorar los petróleos pesados y extra-pesados.

1.5.1 Dilución

Es uno de los métodos con mayor empleo y preferidos para reducir la viscosidad de aceites pesados. Consiste en la adición al aceite pesado de hidrocarburos líquidos más ligeros, usualmente condensados de la extracción de gas natural. Es bien conocido que mientras menor sea la viscosidad del diluyente, menor será la viscosidad de la mezcla [14].

Por lo tanto, se considera una opción efectiva para reducir la viscosidad del aceite y facilitar su movilidad a través de la tubería. La cantidad de diluyente requerido para el aceite pesado varía de 0 a 20% en volumen, mientras que para un aceite extra-pesado, el porcentaje de diluyente puede llegar hasta el 50%.

1.5.2 Viscoreducción

La viscoreducción se considera un proceso térmico de tratamiento de residuos de vacío y atmosféricos, el cual mediante un arreglo químico molecular por efecto de la temperatura, permite la producción de gasóleos ligeros (166-350°C), así como gases (metano) y cantidades



pequeñas de gasolina (60-170°C). Es necesario mencionar que el rendimiento hacia residuos puede considerarse elevado (25 a 75% en volumen) [15].

La principal transformación durante el proceso de viscoreducción es el craqueo térmico de las resinas. El craqueo de dichos compuestos da como resultado la precipitación de los asfaltenos [14]. En general, se puede considerar la presencia de las siguientes reacciones:

- Rompimiento de cadenas parafínicas presentes en las resinas y asfaltenos, las cuales son responsables de mantener al asfalteno en solución.
- Craqueo de anillos nafténicos a temperatura por encima de los 482°C.
- Formación de coque mediante reacciones de condensación y/o rechazo de carbono.

1.5.3 Coquización

La coquización es un proceso de desintegración térmica que se lleva a cabo a temperaturas por encima de los 480°C y presiones moderadas (10 a 90 psi). Las versiones más extendidas son los procesos semicontinuos o continuos [17].

La coquización retardada es un proceso semicontinuo y es la variante más utilizada en refinerías. Ésta se lleva a cabo en un horno que calienta la alimentación hasta temperaturas en el intervalo de 475 a 520°C, con un tiempo de residencia muy corto. Posteriormente, la carga es trasferida a un tambor de coquización para su desintegración controlada, donde se aprovecha el calor absorbido previamente en el horno para que la coquización se lleve a cabo de forma completa. El coque se va acumulando dentro de un tambor, hasta que es necesario sustituirlo por otro vacío. El tambor lleno es desmontado para retirar los sólidos.

Por su parte, los productos volátiles son colectados por la parte superior del tambor para ser separados en la sección de fraccionamiento donde se obtienen gases, nafta, gasóleos ligeros y gasóleos pesados. Estos últimos son posteriormente enviados a la unidad de desintegración catalítica [17].



1.5.4 Precipitación de Asfaltenos

La extracción de asfaltenos con disolventes se basa en la desestabilización de la emulsión que presenta un crudo (saturados-aromáticos-resinas-asfaltenos), la cual es inducida por el incremento en la concentración de n-parafinas de bajo peso molecular que solubilizan a las resinas pero no a los asfaltenos, por ser una fracción altamente polar. En estas circunstancias, las resinas que estabilizan a los asfaltenos son disueltas en las n-parafinas, obligando a la fase asfaltenica a coalescer y precipitar. El disolvente más utilizado a nivel industrial en este tipo de procesos es el propano (en ocasiones mezclado con butano) [16].

1.5.5 Craqueo Térmico

El craqueo térmico se efectúa mediante una reacción en cadena a través de radicales libres (átomo o molécula con un electrón desapareado). Los radicales libres se forman por la ruptura de enlaces carbono-carbono y son altamente reactivos, éstos reaccionan con otros hidrocarburos al sustraer un hidrógeno y generar un producto estable, y otro radical libre, propagándose de esta manera la reacción.

Una de las características principales de los radicales libres es su resistencia a la isomerización de grupos funcionales, lo que restringe la presencia de hidrocarburos ramificados y altamente aromáticos entre los productos de reacción. Semenov identificó tres tipos de reacciones generales que ocurren a través de los radicales libres que se forman durante el craqueo térmico: isomerización de la carga, descomposición, transferencia de hidruro [18].

1.5.6 Craqueo Catalítico

El craqueo catalítico se identifica como el proceso de transformación de hidrocarburos pesados hacia hidrocarburos ligeros en presencia de un catalizador, el cual tiene como



propósito favorecer ciertas reacciones y en algunos casos, inhibir otras. Los catalizadores deben presentar ciertas propiedades como acidez, distribución de poros, resistencia mecánica, bajo grado de desactivación, entre otras [19].

1.5.7 Procesos de Adición de Hidrógeno

Los procesos de adición de hidrógeno tienen como característica principal la presencia de hidrógeno como materia prima. Este elemento favorece diversas reacciones (hidrogenación, hidrocrqueo, hidroisomerización, hidrosulfuración, entre otras).

En una refinería el hidrógeno se produce en el proceso de reformación catalítica y posteriormente se utiliza en el mejoramiento del petróleo mediante reacciones de hidrotratamiento [20], si el hidrógeno se adquiere con un proveedor externo es obtenido de otro proceso (Reformación de CH_4), y puede resultar costos por lo que afectaría la rentabilidad del proceso de hidrotratamiento.

En suma, el catalizador y la presión parcial de hidrógeno están relacionados directamente con la supresión de las reacciones indeseables en el craqueo sin hidrógeno, lo cual promueve la condensación y precipitación de la fracción de asfáltenos. Para el mejoramiento de fracciones de peso molecular elevado como es el caso de los residuos atmosféricos (RA) y gasóleos de vacío (GV), se requiere el craqueo en presencia de hidrógeno [21].

1.6 Destilados Atmosféricos

De la destilación atmosférica del petróleo, se recuperan los cortes obtenidos. En la Figura 1.3 [22] se presenta un esquema de los principales cortes de destilados que son obtenidos cuando se lleva a cabo una separación a presión atmosférica.



El corte destilado en el intervalo de TIE a 177°C se denomina como nafta. Por su parte, el corte destilado entre 177 y 274°C pertenece a la fracción de queroseno. Finalmente, el corte obtenido de 274 a 345°C se denomina como gasóleo atmosférico.

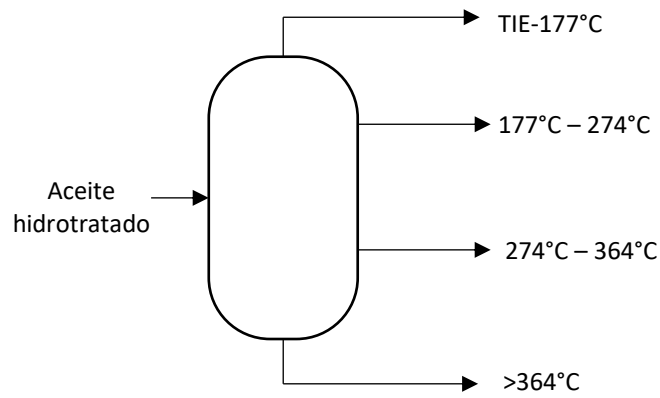


Figura 1. 3 Principales cortes de una destilación atmosférica [22].

1.7 Propiedades de los hidrocarburos

1.7.1 Densidad

La densidad representa el cociente que resulta de dividir la masa de un sistema entre su unidad de volumen.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

O bien

$$d = \frac{m}{V}$$

Donde d y V denotan densidad y volumen, respectivamente. La unidad de densidad en el sistema internacional (SI) es el kilogramo por metro cúbico (kg/m^3). Esta unidad es demasiado grande para la mayoría de las aplicaciones en química. La unidad g/cm^3 y su



equivalente, g/mL, se utilizan más a menudo para expresar la densidad de sólidos y líquidos. Dado que las densidades de los gases son muy bajas, para ellos se utiliza la unidad g/L.

A continuación se muestran las unidades utilizadas para poder expresar densidad en kg/m³ y g/mL:

$$1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$1 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0.001 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

1.7.2 Densidad relativa

La densidad relativa representa el cociente entre la densidad de la muestra y la densidad de un compuesto de referencia. En el caso de líquidos, el compuesto de referencia es el agua, mientras que en los gases, el compuesto de referencia es el aire [23].

En el caso de los hidrocarburos (fase líquida), la ecuación para calcular su densidad relativa, es la siguiente:

$$\rho_r = \frac{\rho_{\text{petróleo a una temperatura}}}{\rho_{\text{agua a una temperatura}}}$$

Donde:

ρ_r = densidad relativa

ρ = densidad, gr/cm³

La densidad relativa constituye una de las características básicas del petróleo y sus derivados. Esta propiedad es útil durante el diseño de líneas de transporte de hidrocarburos y procesos de refinación. El valor de densidad se incrementa cuando aumenta la masa molecular y el punto de ebullición de los hidrocarburos [23]. Actualmente existen algunos métodos ASTM para la determinación de la densidad, uno es el método ASTM D1298 [24] para crudos



ligeros, en donde se utiliza un hidrómetro, otro método es el ASTM D70 [25] para crudos pesados, en el cual es utilizado un picnómetro.

1.7.3 Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia que presenta un fluido a su movimiento producto de la aplicación de una fuerza o deformación tangencial. A mayor viscosidad, el líquido fluye de modo más lento, la viscosidad en un líquido comúnmente disminuye cuando aumenta la temperatura (comportamiento newtoniano).

Se ha definido la viscosidad como la relación existente entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Esta viscosidad recibe el nombre de viscosidad absoluta o viscosidad dinámica. Generalmente se representa por la letra griega μ .

Se conoce también otra viscosidad, denominada viscosidad cinemática, y se representa por ν .

Para calcular la viscosidad cinemática se divide la viscosidad dinámica entre la densidad del fluido [26].

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Donde:

μ =Viscosidad dinámica, kg/(m*s)

ρ = Densidad del fluido, kg/m³

1.7.4 Azufre total

El contenido de azufre es una propiedad que tiene demasiada influencia en el valor del petróleo en cada uno de los productos que son refinados, para productos derivados del petróleo puede alcanzar valores desde 1 ppm hasta 5% en peso. Para evaluar la calidad de un producto es necesario considerar la normatividad oficial (NOM-016-CRE-2016) [27].



En general, dependiendo de la cantidad de azufre que contenga la carga de hidrocarburos, el contenido de azufre se obtuvo utilizando un analizador de fluorescencia de rayos X de longitud de onda monocromática (Sindie 2622 XOS), de acuerdo al procedimiento ASTM D7039 [28].

1.7.5 Curva de destilación (ASTM D86)

De acuerdo al procedimiento ASTM D86, se utiliza un matraz tipo Engler el cual se colocó en un destilador semiautomático. El matraz se calentó gradualmente hasta alcanzar una velocidad de destilación de 3-5 mL/min para evitar una evaporación severa de la muestra.

La primera gota de destilado representa la temperatura inicial de ebullición (TIE), a partir de este punto cada 5 %w de destilado se leyó la temperatura para recuperar los diferentes combustibles de acuerdo a los rangos de temperaturas de ebullición definidos en la Tabla 1.3 [22].

Tabla 1. 3 Cortes obtenidos de la destilación ASTM D86 [22].

| Fracción | Intervalo de ebullición (°C) |
|---------------------|------------------------------|
| Nafta | TIE - 177°C |
| Queroseno | 177°C - 274°C |
| Gasóleo Atmosférico | 274°C - 64°C |
| Residuo atmosférico | >364°C |

1.7.5 Temperatura Media Volumétrica

La temperatura media volumétrica representa la media aritmética de las temperaturas que corresponden al 10%, 30%, 50%, 70% y 90% del volumen destilado en la curva de destilación determinada por cualquier método AST, como el método ASTM D86.



$$tmv = \frac{10\% + 30\% + 50\% + 70\% + 90\%}{5}$$

Esta temperatura promedio en conjunto con otras propiedades físicas se considera como la base para la estimación de otras propiedades como el factor de caracterización y la masa molecular de los hidrocarburos [23].

1.7.6 Masa molecular

La masa molecular (algunas veces denominada peso molecular) es la suma de las masas atómicas de los elementos que conforman una molécula. Para calcular la masa molecular es necesario conocer los elementos que conforman a una molécula o las moléculas que conforman a un compuesto.

Para las diferentes fracciones del petróleo, la masa molecular representa un valor promedio que es función de la composición de los hidrocarburos y aumenta conforme se incrementa la temperatura de ebullición. En la literatura especializada se encuentran reportados algunos valores de masa molecular promedio para los principales cortes de destilación atmosférica y a vacío (Tabla 1.4) [23].

Tabla 1. 4 Intervalo de valores de masa molecular de destilados atmosféricos y a vacío [23].

| Fracción | Masa Molecular | No. de carbonos |
|-----------|----------------|----------------------------------|
| Gasolina | 90-160 | C ₅ -C ₁₂ |
| Turbosina | 180-200 | C ₁₂ -C ₁₅ |
| Queroseno | 210-260 | C ₁₂ -C ₁₅ |
| Diesel | 240-300 | C ₁₅ -C ₁₈ |
| Aceites | 300-450 | C ₂₀ -C ₃₀ |



La masa molecular de los hidrocarburos líquidos se puede estimar con la ayuda de correlaciones matemáticas [23].

$$Mm = a + bt + ct^2$$

En donde:

t = Temperatura media volumétrica de ebullición del producto petrolero, en °C.

a, b, c = Constantes que dependen del factor de caracterización

$$a = (7K - 21.5)$$

$$b = (0.76 - 0.04K)$$

$$c = (0.0003K - 0.00245)$$

K = factor de caracterización.

1.7.7 Factor de caracterización

El factor de caracterización se establece como una propiedad química de los hidrocarburos debido a que permite identificar aquel o aquellos grupos que se encuentran en mayor proporción en una mezcla.

Se ha determinado que al fraccionar un petróleo con carácter uniforme en intervalos de destilación, las densidades de las fracciones son aproximadamente proporcionales con respecto a las raíces cúbicas de las temperaturas de ebullición absoluta. Así, el factor de proporcionalidad se puede definir como un factor de caracterización expresado como [23]:

$$k = \frac{1.2166 \sqrt[3]{t_{mv}}}{d}$$

En donde:

t_{mv} = Es la temperatura media volumétrica de ebullición en Kelvin.

d = Es la densidad relativa de $d_{15.56}^{15.56}$



Kuop = Factor de caracterización.

En la Tabla 1.5 [23] se presenta una distribución de grupos funcionales dominantes en una mezcla de hidrocarburos en función de su valor de factor de caracterización. Se puede establecer que conforme disminuye el contenido de hidrógeno presente en el hidrocarburo, disminuye el valor de su factor de caracterización.

Tabla 1. 5 Clasificación de un hidrocarburo en función de su factor de caracterización [23].

| | |
|----------------------|---|
| K = 13 | Hidrocarburos parafínicos normales e isoparafínicos. |
| K = 12 | Hidrocarburos mixtos con ciclos y cadenas en proporción equivalente. |
| K = 11 | Hidrocarburos nafténicos puros e hidrocarburos aromáticos parcialmente sustituidos. |
| K = 10 | Hidrocarburos aromáticos puros. |
| K = 12.5-13.0 | Productos con carácter parafínico. |
| K = 10.0-11.0 | Productos nafténicos y aromáticos. |
| K = 11.5-11.8 | Gasolina de craqueo. |
| K = 9.8-11.0 | Residuos de craqueo. |



II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Recuperación de fase líquida hidrotratada

Para este estudio se consideró una metodología de trabajo con cuatro ejes principales por desarrollar, los cuales se establecen de manera secuencial como un procedimiento técnico para evaluar el potencial de cada corte de destilación del aceite hidrotratado.

1. Obtención de los cortes típicos de un destilado atmosférico mediante el método de destilación de Engler (ASTM D86) [22].

2. Para llevar a cabo este estudio se utilizaron 9 muestras hidrotratadas que se obtuvieron en un reactor batch ($P=1100$ psi, $T=380, 390$ y 400°C) de lecho disperso a diferentes temperaturas de reacción de $380, 390$ y 400°C y concentración de catalizador de $0, 500$ y 1500 ppm de heteropoliácido específicamente [2].

En la Tabla 2.1 se presenta la matriz de muestras utilizadas para este estudio, las cuales fueron etiquetadas como TX-C, en donde X representa la temperatura de reacción y C la concentración de catalizador utilizado.

Tabla 2. 1 Nomenclatura de la muestras de aceite hidrotratado.

| Temperatura, °C | 0 ppm Cat | 500 ppm Cat | 1500 ppm Cat |
|-----------------|-----------|-------------|--------------|
| 380 | T380-0 | T380-500 | T380-1500 |
| 390 | T390-0 | T390-500 | T390-1500 |
| 400 | T400-0 | T400-500 | T400-1500 |



3. Determinación experimental de ciertas propiedades para cada uno de los cortes típicos del destilado atmosférico, como son:

- viscosidad
- densidad
- azufre total

4. Estimación de propiedades de los cortes típicos del destilado atmosférico a partir de las propiedades experimentales previamente obtenidas. Esto con el propósito de integrar la evaluación del potencial de cada corte.

En la figura 2.1 se resume la metodología experimental utilizada en este trabajo de tesis, en la primera etapa es el método que se llevó a cabo, posteriormente cada uno de los cortes previamente establecidos, como tercer etapa se encuentran las propiedades físicas y químicas calculadas experimentalmente, y por última etapa están aquellas propiedades calculadas a partir de la tercer etapa, y con ayuda de sus ecuaciones correspondientes.

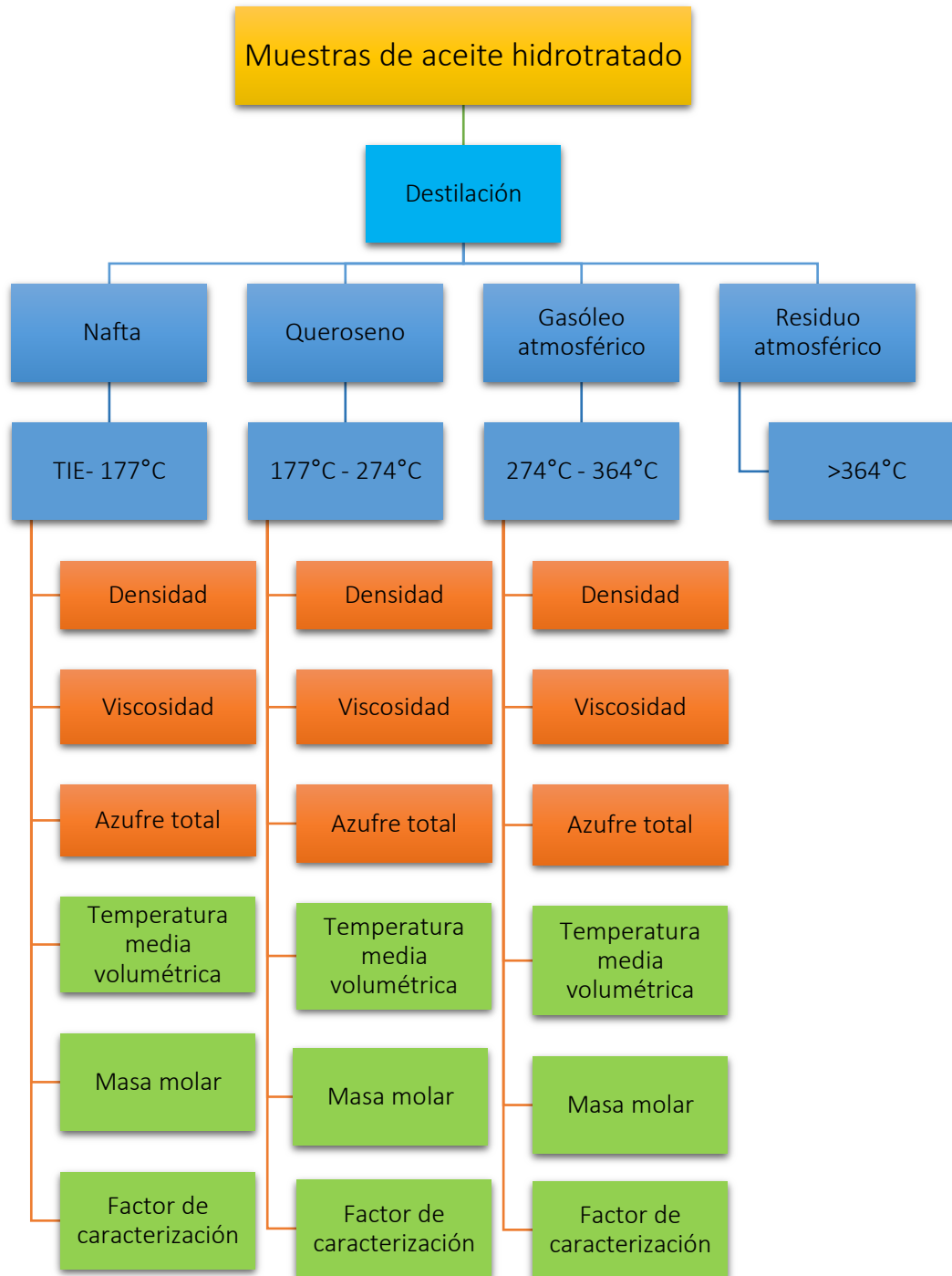


Figura 2. 1 Esquema de trabajo para evaluar el potencial de los cortes de destilado atmosférico pertenecientes a un aceite hidrotratado.

2.2.1 Destilación del Aceite Hidrotratado.

Cada una de las muestras de aceite hidrotratado fue destilada (Figura 2.2) conforme a la norma ASTM D86. Los destilados fueron agrupados de acuerdo con los siguientes cortes típicos de destilación:

- Nafta (N), la cual destila en el intervalo de TIE a 177°C.
- Queroseno (Q), de 177 a 274°C.
- Gasóleo atmosférico (GA), 274 a 360°C.
- Residuo atmosférico, el cual se integra por los componentes con un punto de ebullición superior a los 364°C.



Figura 2. 2 Sistema para la destilación atmosférica (ASTM D86).

La destilación se llevó a cabo a nivel laboratorio en dos etapas. Primero, se colocaron 50 g de muestra en un matraz balón de fondo plano, los cuales fueron destilados hasta la temperatura de 364°C. Posteriormente, fue cargado al matraz solo la fracción de destilados para llevar a cabo una segunda separación por efecto de la temperatura.

Debido a que la temperatura reportada para este estudio corresponde a una curva de destilación de punto de ebullición verdadero (TBP, por sus siglas en inglés) a presión



atmosférica de 760 mm de Hg, se estableció una corrección de temperatura de destilado en dos etapas.

La primera corrección se debió al cambio de presión atmosférica, tomando en cuenta que en la Ciudad de México se tiene una presión de 585 mm de Hg. Para lograr lo anterior se utilizó la siguiente correlación:

$$T_{760\text{mmHg}} = \left[\frac{760 \text{ mmHg} - 585 \text{ mmHg}}{10} * Fc \right] + T_{585\text{mmHg}}$$

Donde:

T_{760} = Temperatura a 760 mm Hg

T_{585} = Temperatura a 585 mm Hg

Fc = Factor de Corrección (ver Anexo A)

Posteriormente, se realizó el cambio por temperatura de curva de destilación ASTM D86 a curva TBP (punto de ebullición verdadero) [22].

2.2.2 Caracterización de los cortes de destilado atmosférico

Para este estudio se determinaron algunas de las principales propiedades físicas y químicas de los cortes destilados provenientes del aceite pesado hidrotratado a diferentes condiciones de temperatura y concentración de catalizador.

a) Densidad absoluta y Viscosidad Cinemática

La densidad y viscosidad de cada uno de los cortes destilados fue determinada de acuerdo con la metodología ASTM D7042 [25] (Ver anexo C). Para ello, se utilizó en viscosímetro de rotación Stabinger SVM 3000 [29].



Figura 2. 3 Viscosímetro de rotación Stabinger SVM 3000.

b) Azufre Total

El contenido de azufre en cada uno de los cortes destilados fue obtenido mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (ASTM D7039) [28]. Para ello, se utilizó el analizador SINDIE XOS 2622 (Ver anexo D).



Figura 2. 4 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (SINDIE XOS 2622).

2.2.3 Estimación de propiedades de los cortes de destilado atmosférico

a) Temperatura Media Volumétrica

La temperatura media volumétrica de cada corte destilado se determinó a partir de la curva de destilación experimental, con ayuda de la temperatura media gravimétrica, la cual fue



obtenida durante la etapa de destilación, posteriormente se calculó la temperatura media volumétrica, para todos estos cálculos se utilizó una gráfica y las siguientes ecuaciones.

$$T_{mv} = T_{mg} - C$$

Donde:

T_{mv} = Temperatura media Volumétrica, °C

T_{mg} = Temperatura media gravimétrica, °C

C= Factor de corrección

Para poder utilizar la gráfica (ver anexo A) se necesitan conocer los valores de la temperatura media gravimétrica y $P_{ASTM \text{ peso}}$, con la siguiente ecuación:

$$P_{ASTM \text{ peso}} = \frac{T_{100\%} - T_{0\%}}{100}$$

Una vez conocidos estos datos, se utiliza la gráfica (ver anexo A) para poder obtener el dato del factor de corrección y finalmente obtener la temperatura media volumétrica [23].

b) Factor de caracterización

El factor de caracterización se calculó a partir de la temperatura media volumétrica previamente obtenida y la densidad relativa 15-15 que se determinó de manera experimental. Para ello, se utilizó la siguiente correlación:

$$k = \frac{1.2166 \sqrt[3]{t_{mv}}}{d}$$

En donde:

t_{mv} = Es la temperatura media volumétrica de ebullición en Kelvin.



d = Es la densidad relativa de $d_{15.56}^{15.56}$

K = Factor de caracterización.

c) Masa molecular

Una vez obtenidas la temperatura media volumétrica y el factor de caracterización de cada corte destilado, se obtuvo la masa molecular de cada corte de destilación. Para ello, se utilizó la siguiente correlación:

$$Mm = a + bt + ct^2$$

En donde:

t = Temperatura media volumétrica de ebullición del producto petrolero, en °C.

a, b, c = Constantes que dependen del factor de caracterización

$$a = (7K - 21.5)$$

$$b = (0.76 - 0.04K)$$

$$c = (0.0003K - 0.00245)$$

K = factor de caracterización.



III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Rendimiento del aceite Ku-Maloob-Zaap

De acuerdo con el trabajo de Vargas [2] el proceso de hidrotratamiento de aceite hidrotratado del activo Ku-Maloob-Zaap en presencia de un heteropoliácido puede propiciar la presencia de una fase sólida, formado por asfaltenos provenientes de la precipitación y coque proveniente de las reacciones de rechazo de carbono.

Mediante la caracterización física y química del aceite Ku-Maloob-Zaap (KMZ), se determinó que este petróleo pertenece a la categoría de crudos pesados al presentar una gravedad API de aproximadamente 12°. La Tabla 3.1 [2] muestra el rendimiento del KMZ.

Tabla 3. 1 Caracterización del aceite Ku-Maloob-Zaap [2]

| Propiedades del crudo KMZ | |
|----------------------------------|--------|
| Gravedad API | 11.94° |
| Cortes (%w) | |
| IBP-177°C | 5.93 |
| 177-270°C | 8.00 |
| 270-360°C | 8.81 |
| 360-540°C | 19.90 |
| >540°C | 57.37 |

Para la fase líquida hidrotratada, el rendimiento de cada uno de los cortes destilados fue obtenido mediante la siguiente ecuación, la cual representa el cociente que resulta de dividir la masa destilada de cada componente entre la masa inicial a destilar (50 g) multiplicada por cien.



$$\text{Rendimiento (\% peso)} = \left(\frac{W_i}{50 \text{ g}} \right) \times 100$$

3.2 Balance general del aceite Ku-Maloob-Zaap

En el trabajo de Vargas [2], se realizó un balance general (fase gas, fase líquida y fase sólida) en por ciento peso del crudo Ku-Maloob-Zaap, del cual solamente se tomó la fase líquida hidrotratada para este trabajo de tesis, para posteriormente someterlo a un dispositivo de destilación atmosférica, para posteriormente evaluar el crudo peso KMZ térmica y catalíticamente.

Los resultados observados en el trabajo de Vargas del balance general [2], como se muestra en la Figura 3.5 [2] muestran una mayor formación de sólidos a condiciones térmicas, siendo esto un efecto negativo del proceso de hidrotratamiento, ya que existe una alto rendimiento en fase sólida con las muestras térmicas, comparando las demás fases presentadas.

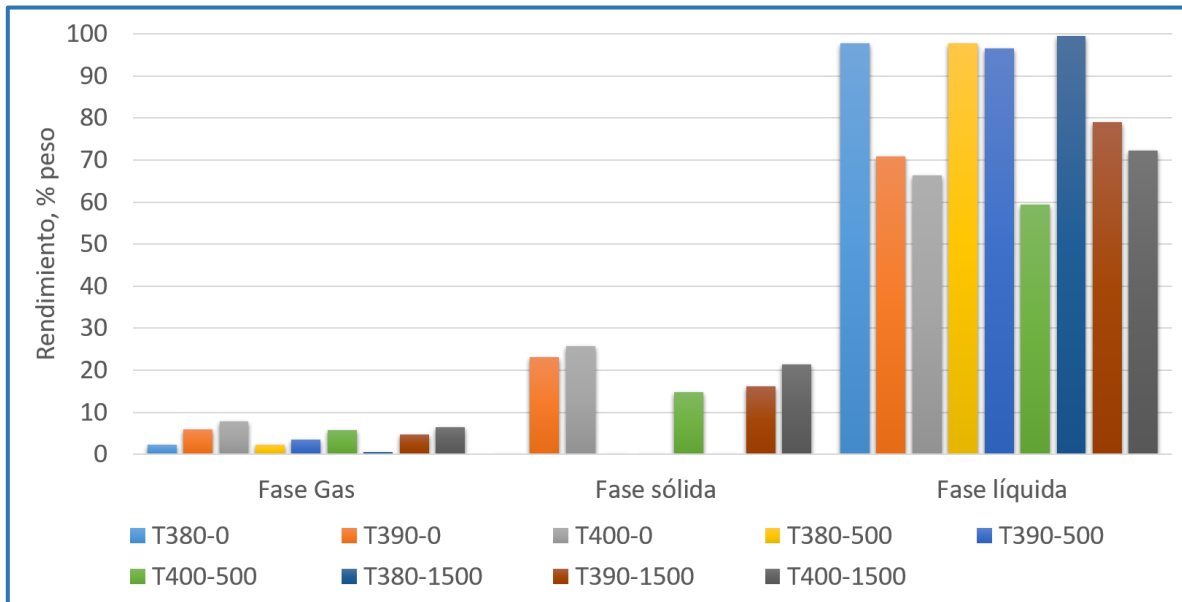


Figura 3. 1 Rendimiento de cortes destilados por fases obtenidos a partir del hidrotratamiento de Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentración de catalizador [2].

3.3 Evaluación térmica

En la Figura 3.2 se muestra el rendimiento de cada corte destilado y el rendimiento acumulado de los destilados atmosféricos (nafta + queroseno + gasóleo atmosférico) en función de la temperatura de hidrotratamiento (380, 390 y 400°C) de un crudo KMZ cuando no existe presencia de catalizador en la reacción.

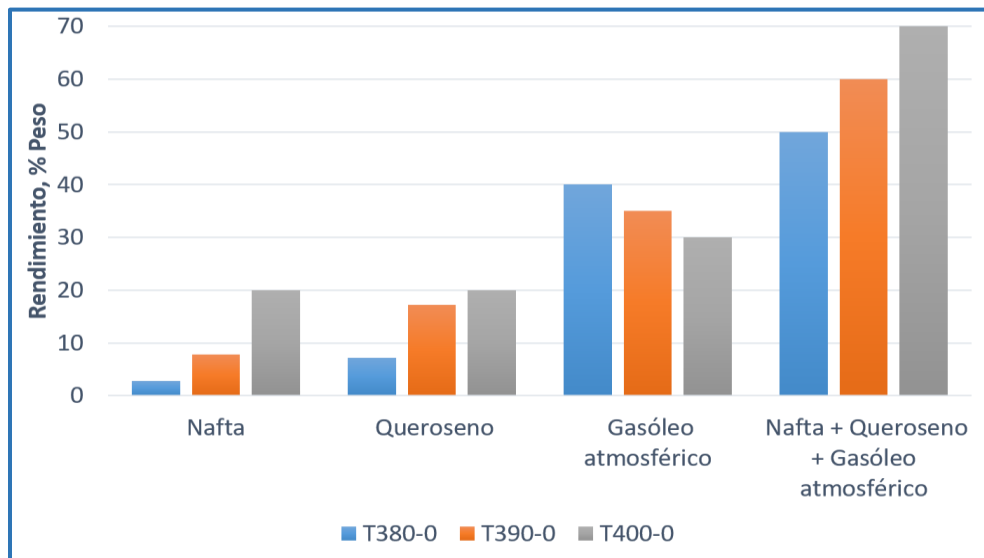


Figura 3. 2 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica).

El corte que presenta un mayor rendimiento en peso es el gasóleo atmosférico, independientemente de la temperatura de reacción utilizada. Los resultados particulares muestran que la nafta alcanza un rendimiento del orden de 2, 8 y 20% peso a 380, 390 y 400°C, respectivamente. Por su parte, el queroseno presenta un rendimiento de 7, 17 y 20% peso a las mismas temperaturas de 380, 390 y 400°C, mientras que el gasóleo atmosférico muestra valores de 40, 35 y 30% peso a 380, 390 y 400°C. De lo anterior se puede establecer que mientras a 380°C se tiene la siguiente relación peso: $GA = 5.7Q = 20N$, a 400°C dicha relación se ve reducida fuertemente: $GA = 1.5Q = 1.5N$. Este comportamiento confirma la transformación del gasóleo atmosférico hacia queroseno y gasolina conforme se incrementa la temperatura de reacción hasta 400°C.

En termino globales, el rendimiento del destilado atmosférico (nafta + queroseno + gasóleo atmosférico) muestra un incremento conforme la temperatura de reacción pasa de 380 a 400°C (50% a 380°C, 60% a 390°C y 70% a 400°C). Esta última temperatura se puede considerar la más óptima, sin embargo, no hay que olvidar que en este estudio solo se evalúa la fase líquida obtenida después del proceso de hidrotratamiento, por lo que no se toma en cuenta la fase sólida, la cual normalmente se incrementa conforme la temperatura de reacción aumenta.

3.4 Evaluación catalítica

3.4.1 500 ppm de Catalizador

En la Figura 3.3 se muestra una gráfica de la evaluación de los cortes obtenidos a partir del hidrotratamiento catalítico realizado al Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y 500 ppm de catalizador.

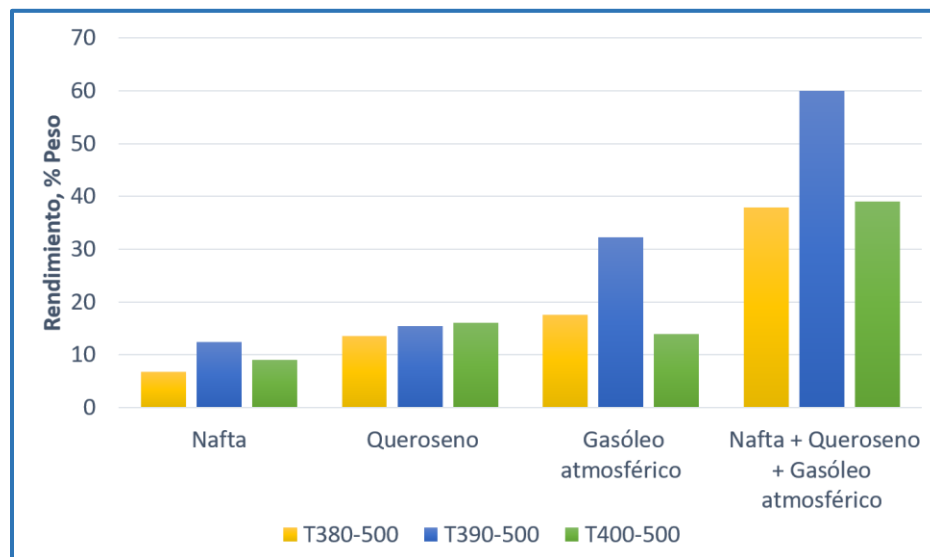


Figura 3. 3 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica + 500 ppm de catalizador).



En general, el corte que presenta un mayor rendimiento en peso es el gasóleo atmosférico, solo el sistema evaluado a 400°C muestra al queroseno como producto principal.

Los resultados muestran que la nafta alcanza un rendimiento del orden de 7, 12 y 9% peso a 380, 390 y 400°C, respectivamente. El queroseno presenta valores de 13, 15 y 16% peso a 380, 390 y 400°C, mientras que el gasóleo atmosférico alcanza valores de 18, 32 y 14% peso a 380, 390 y 400°C. A partir de lo anterior se puede establecer el siguiente modelo para 380°C: $GA = 1.3Q = 2.5N$, el cual va cambiando a 390°C: $GA = 2.1Q = 2.6N$, y 400°C: $GA = 0.9Q = 1.6N$. Estas relaciones permiten confirmar que al aumentar la temperatura de reacción se favorece al gasóleo atmosférico hacia queroseno, mientras que la gasolina incrementa su rendimiento a 390°C e inicia una disminución en su concentración a partir de los 400°C.

Por último, el análisis global de los destilados atmosféricos muestra que la temperatura óptima para favorecer la formación de estos cortes es de 390 °C cuando se utilizan 500 ppm de catalizador (heteropoliácido). La diferencia en el rendimiento global con respecto a las otras temperaturas es considerable (más del 20% de diferencia). Este efecto puede ser adjudicado al efecto del catalizador.

3.4.2 1500 ppm de Catalizador

En la Figura 3.4 se muestra una gráfica para evaluar el rendimiento de los cortes obtenidos a partir del hidrotratamiento catalítico del aceite Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y 1500 ppm de catalizador (heteropoliácido).

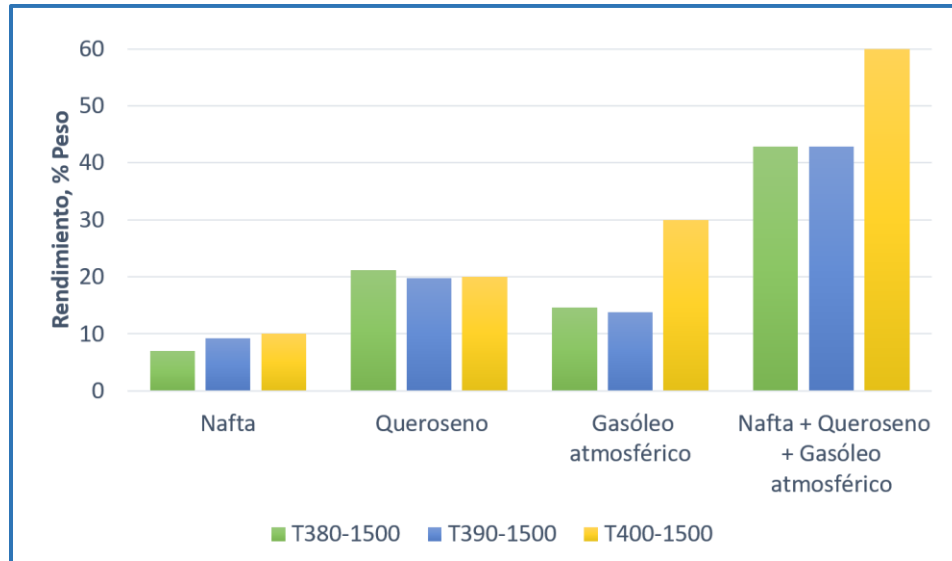


Figura 3. 4 Rendimiento de cortes destilados (evaluación térmica + 1500 ppm de catalizador).

En general, el corte que presenta un mayor rendimiento en peso es el queroseno, solo a 400°C se observa una mayor producción de gasóleo atmosférico comparado con el queroseno. Los resultados particulares muestran que la nafta alcanza un rendimiento del orden de 7, 9 y 10% peso a 380, 390 y 400°C, respectivamente. Por su parte, el queroseno presenta un rendimiento de 21, 20 y 20% peso, mientras que el gasóleo atmosférico alcanza valores de 15, 14 y 30%, respectivamente. De lo anterior se puede establecer que mientras a 380°C se tiene la siguiente relación en peso: $GA = 0.7Q = 2.1G$, a 400°C la relación se ve afectada: $GA = 1.5Q = 3.0G$. Consecuentemente, se puede establecer que al incrementar la temperatura de reacción se favorece la transformación de hidrocarburos de peso molecular elevado hacia gasóleos atmosféricos.

La evaluación global de los destilados atmosféricos muestra un mayor rendimiento a 400°C, lo cual como se ha mencionado antes, está fuertemente afectado por la presencia de una mayor concentración de gasóleo atmosférico.

3.5 Evaluación térmica y catalítica.

Con el propósito de tener un panorama global del rendimiento de los cortes de destilado atmosférico obtenidos después de hidrotrear el aceite Ku-Maloob-Zaap, en la Figura 3.5 se muestra el efecto térmico y catalítico de estos. Se puede apreciar que el mayor rendimiento a gasolina se alcanza a una condición térmica y no catalítica (400°C y 0 ppm de catalizador). Por lo tanto, se puede establecer que el efecto que predomina es el térmico.

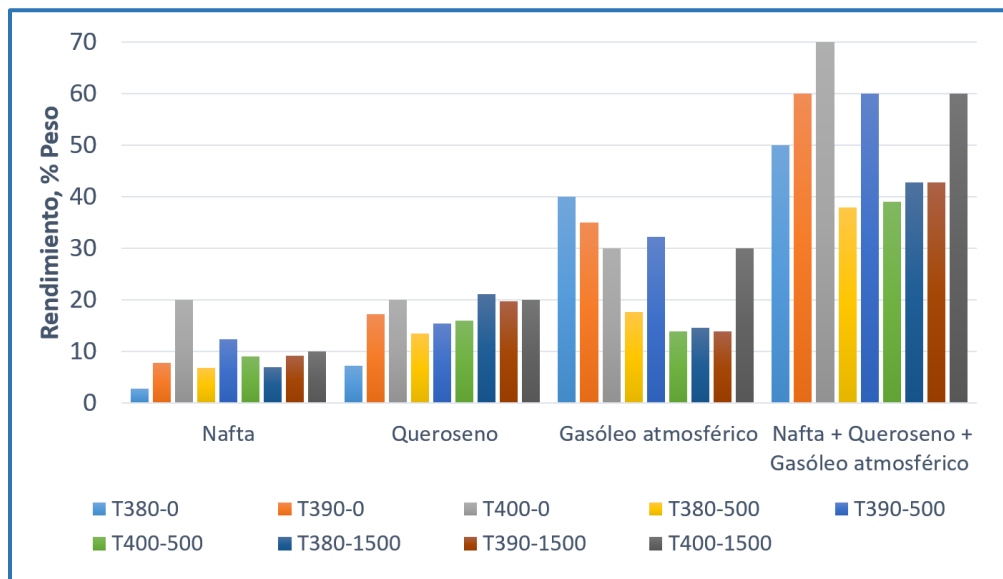


Figura 3. 5 Rendimiento de cortes destilados obtenidos a partir del hidrotreamiento de crudo Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentración de catalizador.

Para el caso del corte de queroseno, se puede observar ya un efecto catalítico. Así, cuando se utilizan 1500 ppm de catalizador, al parecer se favorece una mayor formación de este corte. Desde este punto de vista, la formación de queroseno es afectada tanto por el efecto térmico como catalítico.

En cuanto al gasóleo atmosférico, se observa un comportamiento similar al de la gasolina, la mayor conversión hacia este corte se alcanza a condiciones térmicas, independientemente de la temperatura de reacción utilizada. Por consiguiente, se puede concluir que el efecto térmico es el que controla la producción de este corte.

Partiendo de los resultados anteriores, el rendimiento global de los destilados atmosféricos (nafta + queroseno + gasóleo atmosférico) alcanza un valor mayor cuando no hay presencia de catalizador. Por lo tanto, son importantes los resultados observados a 390 ° C y 500 ppm, mostrando un rendimiento del orden del 60% con una baja formación de solidos productos de las reacciones de rechazo de carbono y/o precipitación de asfáltenos.

3.6 Curva de destilación

En la figura 3.6 se muestra la curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap con 0 ppm de catalizador a 380, 390 y 400°C, la curva tiene un tendencia similar en las 3 muestras, por lo que su temperatura media volumétrica será muy similar en cada uno de los cortes obtenidos. En general, se observa que mientras va incrementando la temperatura, la curva de destilación es mayor en porcentaje peso, ya que se obtiene más producto destilado.

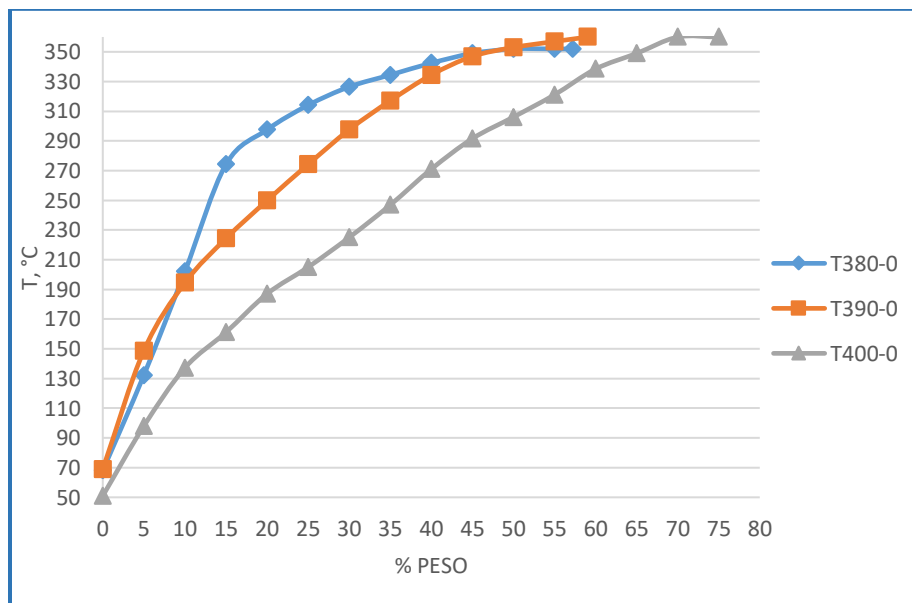


Figura 3. 6 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico).

En la figura 3.7 se muestra la curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap con 500 ppm de catalizador a 380, 390 y 400°C, la curva tiene un tendencia similar en las 3 muestras, por lo que su temperatura media volumétrica será muy similar en cada uno de los cortes obtenidos. En general, se observa que mientras va incrementando la temperatura, la curva de destilación es mayor en porcentaje peso, ya que se obtiene más producto destilado.

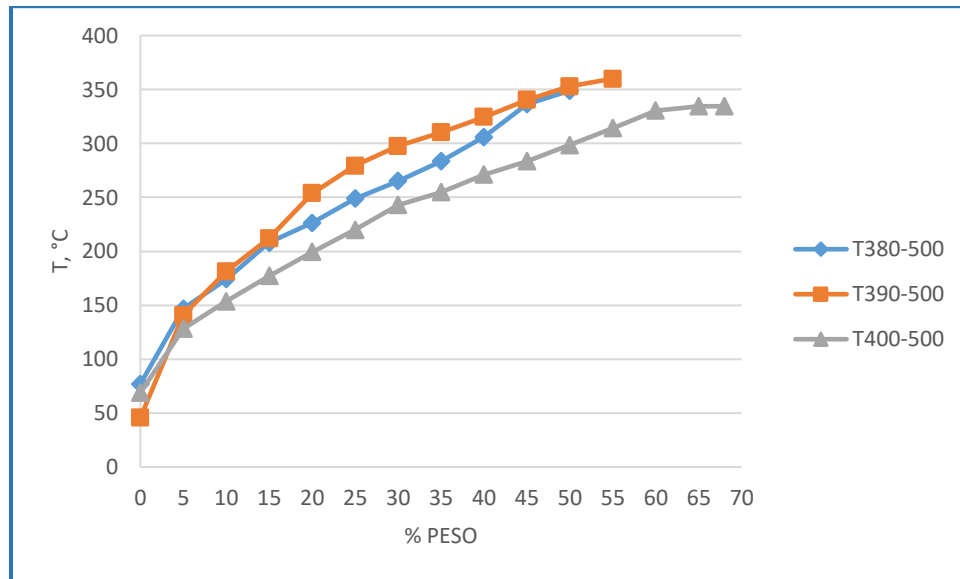


Figura 3.7 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico + 500 ppm de catalizador).

En la figura 3.8 se muestra la curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap con 1500 ppm de catalizador a 380, 390 y 400°C, la curva tiene un tendencia similar en las 3 muestras, por lo que su temperatura media volumétrica será muy similar en cada uno de los cortes obtenidos. En general, se observa que mientras va incrementando la temperatura, la curva de destilación es mayor en porcentaje peso, ya que se obtiene más producto destilado.

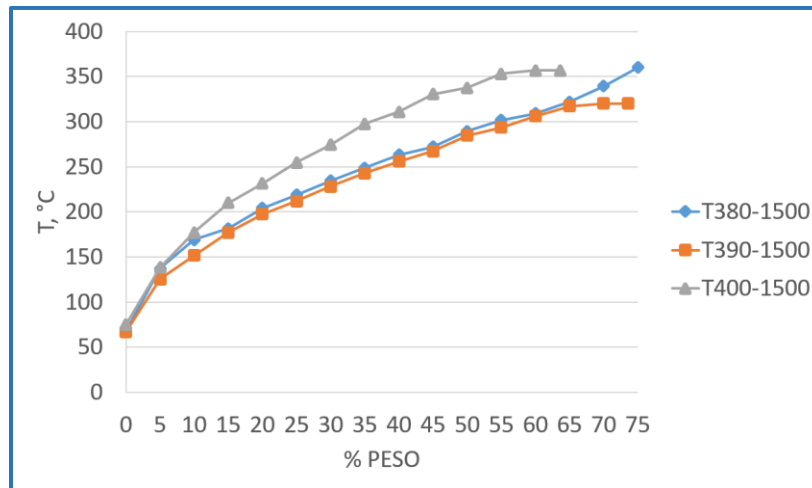


Figura 3. 8 Curva de destilación de un crudo hidrotratado Ku-Maloob-Zaap (térmico + 1500 ppm de catalizador).

3.7 Temperatura media volumétrica

En la Figura 3.9 se muestran los resultados de la temperatura media volumétrica de los cortes destilados a diferentes condiciones de reacción (temperatura y concentración de catalizador). En el caso particular de la nafta, se observa un intervalo de valores entre 115 y 150°C. Se puede establecer que la nafta obtenida a partir del hidrotratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap está compuesta principalmente de octanos (C_8) y nonanos (C_9).

En el caso particular del corte de queroseno se aprecia un intervalo menor en los valores obtenidos de temperatura mdia volumetrica (215-230°C), esto nos puede indicar que dicho corte es mas estable que la nafta durante el proceso de hidrotratamiento en presencia de temperatura y catalizador. De acuerdo con la clasificacion de hidrocarburos, el intervalo anterior de ebullición corresponderia a la presencia dominante de dodecanos (C_{12}).

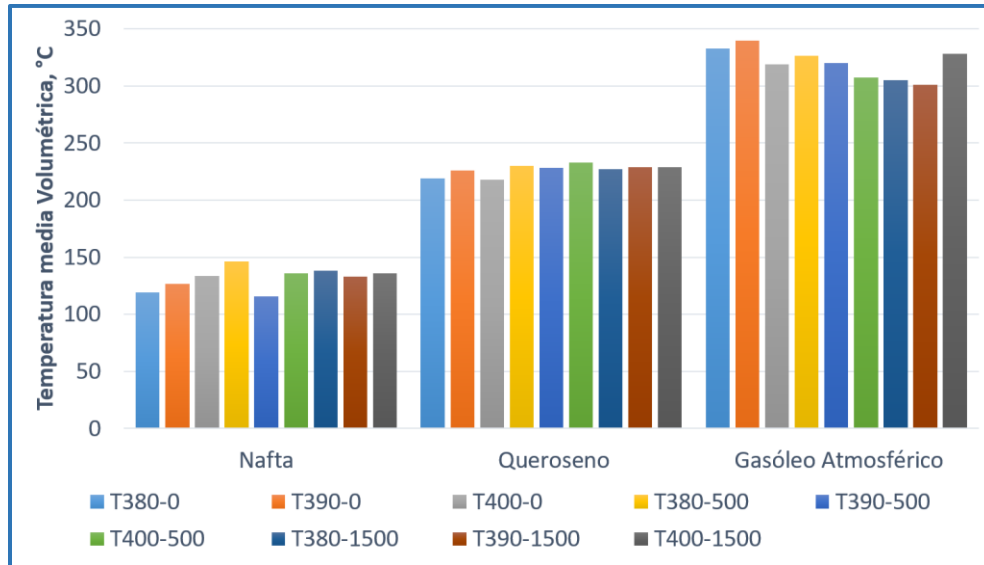


Figura 3. 9 Temperatura media volumétrica de los cortes destilados provenientes del hidrotratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap.

Finalmente, el corte de gasóleo atmosférico muestra un intervalo medio de ebullición entre 300 y 340°C. En general, no se observa algún comportamiento claro de este valor en función de la temperatura de reacción o concentración de catalizador utilizado. Esto puede deberse a la formación y posterior transformación de dicho corte, por lo que esto hace difícil establecer un comportamiento al utilizar diferentes temperaturas de reacción y catalizador.

De acuerdo con el rango de ebullición, el corte está representado por la presencia de heptadecanos (C_{17}), octadecanos (C_{18}) y nonadecanos (C_{19}). De manera similar al corte de nafta, este corte se considera con un punto de ebullición promedio por arriba del convencional [23].

3.8 Factor de caracterización

En la Figura 3.10 muestran los resultados del factor de caracterización de todos los cortes destilados que fueron obtenidos durante el hidrotratamiento de aceite Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentración de catalizador.



Para el corte de nafta se observa que la presencia de catalizador eleva su carácter parafínico, lo cual se confirma al incrementar el valor del factor de caracterización. Esto en principio puede ser un efecto negativo debido a que el carácter parafínico de la nafta disminuye su octanaje. El efecto de la temperatura de reacción nos es claro, aunque se puede establecer que a condición térmica conforme aumenta la temperatura aumenta dicho factor, mientras que a condiciones catalíticas el menor valor del factor se alcanza a 390°C, ya sea con 500 o 1500 ppm de catalizador.

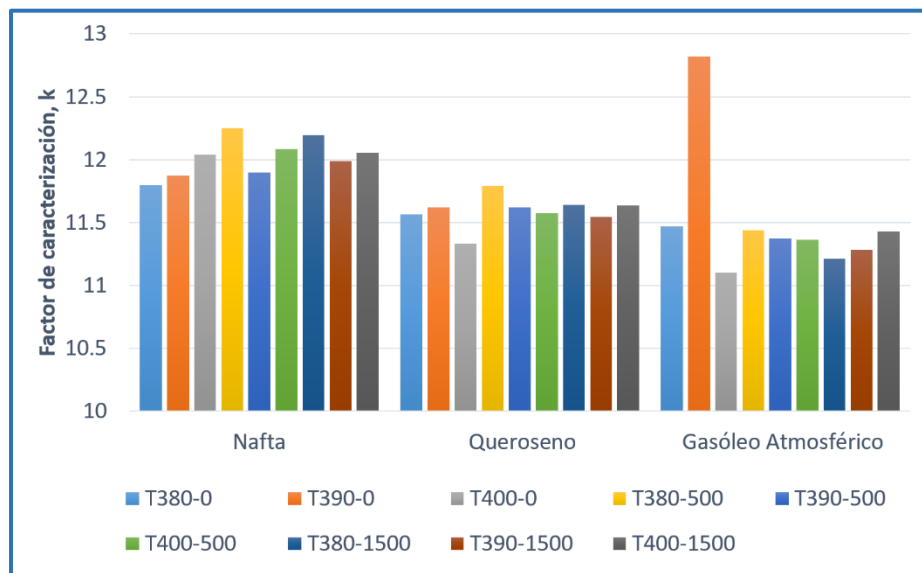


Figura 3. 10 Factor de caracterización de los cortes destilados provenientes del hidrotreamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap.

Para el corte de queroseno se observa un valor de factor de caracterización menor al de la nafta, independientemente de la temperatura y catalizador utilizado. Por tanto, se puede decir que este corte contiene una mayor concentración de naftenos (hidrocarburos cíclicos saturados), los cuales aumentan su octanaje y disminuyen su punto de congelación. Esto puede ser positivo si se toma en cuenta que dicho corte es la base para la obtención del gas avión o turbosina. En general, los resultados muestran un valor de factor de caracterización en el intervalo de 11.5 a 11.75, solo el corte térmico a 400°C muestra un valor inferior (~11.35).



Por último, el corte de gasóleo atmosférico presenta un factor de caracterización aún más bajo que el del corte de nafta y queroseno. Solo el corte térmico a 390 muestra un valor alto, del orden de 12.8, el cual es atípico, el cual se pudo deber a un error experimental, por lo que se hubiera recomendado realizar una repetición, pero por falta de muestra, no se pudo realizar. Consecuentemente, el gasóleo atmosférico tiene un carácter nafténico (factor de caracterización menor a 11.5). No se puede establecer el efecto debido a la temperatura de reacción y/o concentración de catalizador, ya que los valores no muestran una tendencia.

3.9 Masa molecular.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados estimados de masa molecular para cada uno de los cortes de destilado producto del proceso de hidrotratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas y concentraciones de catalizador.

Se observa que la masa molecular del corte de nafta se encuentra en el intervalo de 100 a 125 g/gmol, el cual es similar al de una nafta convencional. Este valor permite complementar lo observado para este corte en términos de su temperatura media volumétrica. Así, se puede establecer que dicha nafta si es representativa de una nafta convencional, al menos a partir del análisis realizado. Por otro lado, no se observa un efecto importante debido a la temperatura de reacción o concentración de catalizador utilizado.

El corte de queroseno como es de esperarse tiene una mayor masa molecular que el corte de nafta. Los resultados muestran que su valor es del orden de 175 g/gmol y se puede establecer que no existe algún efecto derivado de la temperatura de reacción o la cantidad de catalizador utilizado.

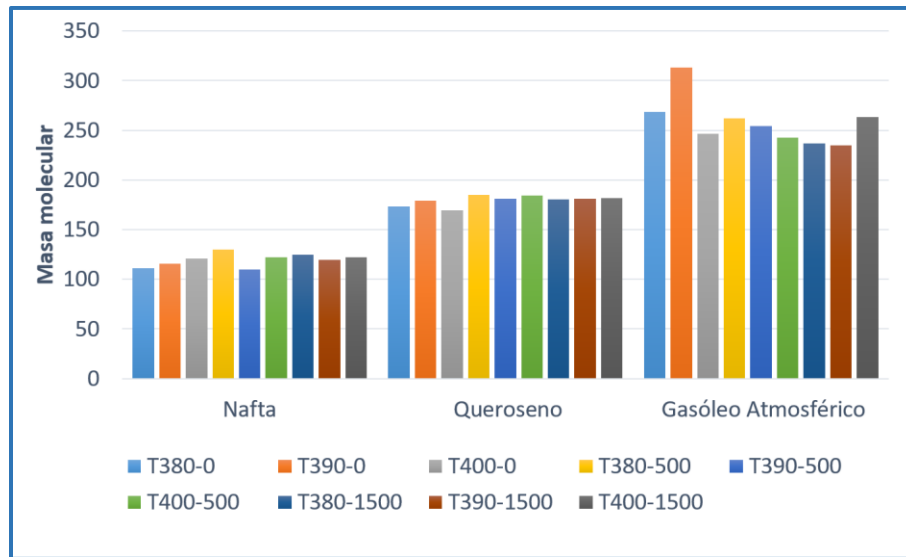


Figura 3. 11 Masa molecular de los cortes destilados provenientes del hidrotratamiento del aceite Ku-Maloob-Zaap.

Por último, se observa que el corte de gasóleo atmosférico si muestra una variante en su masa molecular debido a la concentración de catalizador. Así, en presencia del catalizador se obtiene un corte con menor masa molecular. El intervalo de valores de masa molecular para este corte oscila entre 230 y 320 g/gmol.

3.10 Azufre total.

La cantidad de azufre total presente en cada uno de los cortes destilados obtenidos después del hidrotratamiento de aceite Ku-Maloob-Zaap a diferentes temperaturas de reacción y concentraciones de catalizador, se muestra en la Figura 3.12.

En primera instancia se observa que conforme disminuye el intervalo de ebullición de cada corte también disminuye su cantidad de azufre total. Así, la cantidad promedio de azufre en nafta, queroseno y gasóleo atmosférico fue de 0.75, 2.25 y 3.50% en peso, respectivamente.

Para el caso del corte de nafta se observa que la presencia del catalizador en la reacción de hidrotratamiento reduce de manera significativa la cantidad de azufre en el corte,



principalmente cuando se utilizaron 500 ppm. Un resultado similar es observado para el corte de queroseno.

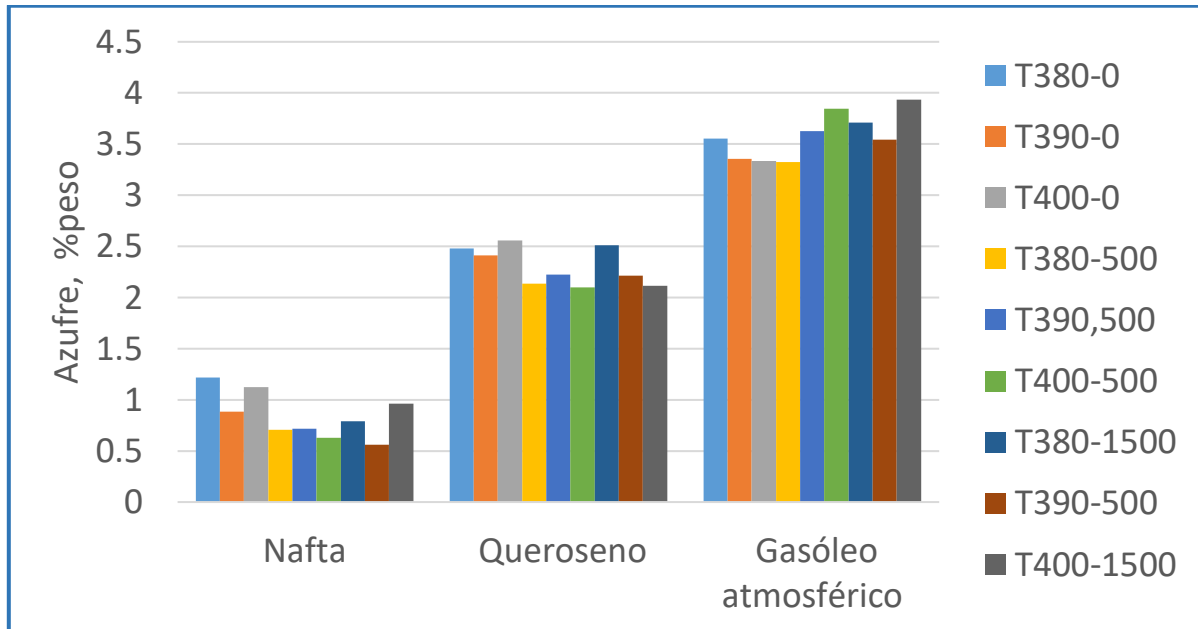


Figura 3. 12 Azufre total de los cortes destilados provenientes del hidrotratamiento.

En contraste, los valores para el gasóleo atmosférico muestran que los cortes térmicos contienen una menor cantidad de azufre que los cortes en presencia de catalizador. Por lo tanto, se puede establecer que la hidrodesulfuración en presencia del catalizador fue favorecida para los hidrocarburos ligeros.



CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el potencial que presentan los cortes destilados que provienen del hidrocrqueo catalítico del aceite pesado del activo Ku-Maloob-Zaap. Dicho hidrotratamiento se llevó a cabo a diferentes temperaturas de reacción (380, 390 y 400°C) y concentraciones de catalizador (0, 500 y 1500 ppm). A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Si bien en la evaluación térmica procede una mayor formación de destilados atmosféricos (nafta + queroseno + gasóleo atmosférico), su efecto sobre la formación de la fase sólida (constituida por coque y asfaltenos) es considerado un aspecto negativo. Por lo tanto, los destilados atmosféricos obtenidos a 390°C y en presencia de 500 ppm de catalizador, se consideran importantes ya que alcanzan un alto rendimiento y una baja formación de sólidos.
- A condiciones térmicas el gasóleo atmosférico es el principal corte destilado, mientras que al utilizar un catalizador, se pueden establecer rendimientos similares para el queroseno y gasóleo atmosférico. De tal manera que la presencia del heteropoliácido favorece el craqueo catalítico.
- Los valores de temperatura media volumétrica y masa molecular permiten confirmar que los cortes destilados tienen características similares a los cortes convencionales provenientes de la refinación del petróleo.
- El factor de caracterización de los cortes destilados muestra que el gasóleo atmosférico tiene un carácter nafténico (hidrocarburos cíclicos saturados), mientras que el queroseno y principalmente la nafta, tienden hacia un carácter más parafínico (hidrocarburos saturados). Lo anterior puede afectar el octanaje del corte de nafta.



-
- El contenido de azufre muestra una tendencia creciente conforme aumenta el intervalo de ebullición de los cortes destilados. Así, se puede establecer la siguiente tendencia en función de la cantidad de azufre: gasóleo atmosférico > queroseno > nafta. Por otro lado, la presencia de catalizador favorece la HDS de los cortes de nafta y queroseno, ya que estos son menor respecto con la evaluación térmica.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] Troncoso E., Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica, Petrotecnica, 2009.
- [2] Vargas C., Hidrotratamiento catalítico de un aceite crudo pesado en presencia de un precursor heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$)” (Tesis de M. en C.). Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, 2017.
- [3] Wauquier J., Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolífero., Ed. Diaz de Santos, Madrid, 2004.
- [4] Wauquier J., El Refino del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación, Ed. Diaz de Santos.
- [5] Speight J., Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, Symposium International, Editions Technip, Paris, 1984.
- [6] Speight J., The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press. 2006.
- [7] Matar S, Mirbach MJ, Tayim HA., Catalysis in Petrochemical Processes. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [8] Sahu R, Song BJ, Im JS, Jeon YP, Lee CW. J Ind Eng Chem, Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum, 2015; 27: 12-24
- [9] Riazi MR. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. ASTM. 2005.
- [10] Marroquín G., Tesis de doctorado en Tecnología avanzada. “Formación de sedimentos durante el Hidrotratamiento catalítico de crudos pesado”, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, IPN. 2007.



-
- [11] Buenavetura L., Aplicación del estudio detallado del fracturamiento en diferentes ramas de la geología. UNAM, 2007, 5:177-190
- [12] PEMEX. Anuario estadístico. 2016. "Producción de Ku-Maloob-Zaap en la Región Marina Noroeste de México".
- [13] Ebrahimi S, Moghaddas JS, Razavi-Aghjeh MK. Thermogravimetric Study of Cracking Products of Natural Bitumens, Fuel 2008; 87: 1623–1627
- [14] Camacho C., Cámara J., "EVALUACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS APLICADAS AL TRANSPORTE DE CRUDO PESADO EN TUBERÍAS" (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Ciudad universitaria, México D.F, (2014).
- [15] Purón H, Pinilla JL, Berrueco C, Montoya de la Fuente JA, Millán M. Energ Fuels, Hydrocracking of Maya Vacuum Residue with NiMo Catalysts Supported on Mesoporous Alumina and Silica–Alumina 2013; 27(7): 3952-3960.
- [16] Angeles MJ, Leyva C, Ancheyta J, Ramírez S., International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions, Catal Today 2014; 220-224: 274294.
- [17]Panariti N, Del Bianco A, Del Piero G, Marchionna M. Carniti P., Catalytic hydroprocessing of heavy oil feedstocks, Appl Catal A Gen, 2000; 204 (2,4): 215-222.
- [18] Raseev.S., Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker, 2003.
- [19] Amal Elkilani, Taher A. Al-Sahhaf, Mohamed A. Fahim., Fundamentals of Petroleum Refining, Elsevier, 2010.



[20] Del Bianco A, Panariti N, Prandini B, Beltrame PL, Carniti P., Thermal cracking of petroleum residues, Fuel 1993; 72(1):81-85.

[21] Alhumaidan FS, Hauser A, Rana MS, Lababidi MS, Behbehani M., Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD stud, Fuel 2015; 150: 558-564.

[22] Método ASTM D86, Método de prueba estándar para la destilación de productos derivados del petróleo y combustibles líquidos a presión atmosférica, 2017.

[23] Chávez D., Valoración Tecnológica del Petróleo Crudo y sus Productos, ESIQIE - Instituto Politécnico Nacional, México.

[24] Método ASTM D1298, Método de prueba estándar para determinar la densidad, la densidad relativa o la gravedad API del petróleo crudo y los productos líquidos derivados del petróleo mediante el Método de densímetro, 2017.

[25] Metodo ASTM D7042, Método de prueba estándar para la viscosidad dinámica y la densidad de líquidos mediante el viscosímetro Stabinger (y el cálculo de la viscosidad cinemática), 2016.

[26] Chang R. Química. "Las fuerzas intermoleculares y los líquidos y sólidos". Cuarta Edición, Mc Graw Hill, 1994.



[27] Norma oficial mexicana, NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de petrolíferos, 2016.

[28] Método ASTM D7039, Método de prueba estándar para el azufre en la gasolina, el combustible diesel, el combustible para aviones, la querosina, el biodiesel, las mezclas de biodiesel y las mezclas de gasolina y etanol por espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda monocromática, 2015.

[29] Rangel A., Análisis de modelos matemáticos para la predicción de viscosidad de hidrocarburos de origen mexicano, ESQIE, IPN, 2009.



ANEXO

Anexo A. Estimación de propiedades de los hidrocarburos

Tabla A. 1 Factor de corrección por temperatura de acuerdo al método ASTM D86 [22]

| Intervalo de Temperatura | | Corrección por 1.3 kPa (10 mm Hg) Diferencia de presión | |
|--------------------------|---------|--|------|
| °C | °F | °C | °F |
| 10-30 | 50-86 | 0.35 | 0.63 |
| 30-50 | 86-122 | 0.38 | 0.68 |
| 50-70 | 122-158 | 0.4 | 0.72 |
| 70-90 | 158-194 | 0.42 | 0.76 |
| 90-110 | 194-230 | 0.45 | 0.81 |
| 110-130 | 230-266 | 0.47 | 0.85 |
| 130-150 | 266-302 | 0.5 | 0.89 |
| 150-170 | 302-338 | 0.52 | 0.94 |
| 170-190 | 338-374 | 0.54 | 0.98 |
| 190-210 | 374-410 | 0.57 | 1.02 |
| 210-230 | 410-446 | 0.59 | 1.07 |
| 230-250 | 446-482 | 0.62 | 1.11 |
| 250-270 | 482-518 | 0.64 | 1.15 |
| 270-290 | 518-554 | 0.66 | 1.2 |
| 290-310 | 554-590 | 0.69 | 1.24 |
| 310-330 | 590-626 | 0.71 | 1.28 |
| 330-350 | 626-662 | 0.74 | 1.33 |
| 350-370 | 662-698 | 0.76 | 1.37 |
| 370-390 | 698-734 | 0.78 | 1.41 |
| 390-410 | 734-770 | 0.81 | 1.46 |

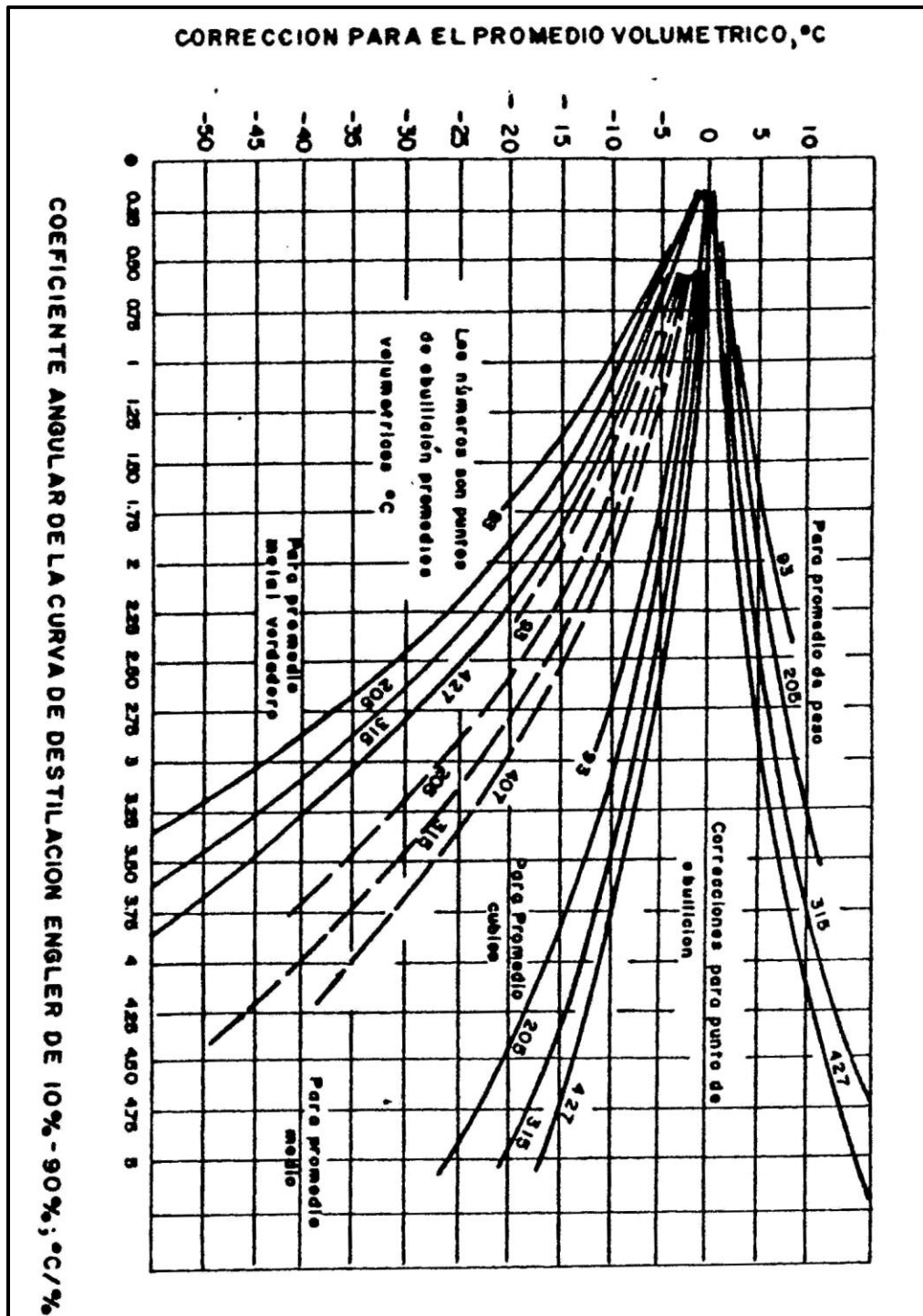


Figura A. 1 Gráfica para el cálculo del promedio volumétrico [23]



Anexo B. Rendimiento de las muestras experimentadas

Tabla B. 1 Rendimiento con 0 ppm de catalizador

| Cortes | T380-0 | | T390-0 | | T400-0 | |
|-----------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso |
| Nafta | 1.4 | 2.8 | 3.9 | 7.8 | 10 | 20 |
| Queroseno | 3.6 | 7.2 | 8.6 | 17.2 | 10 | 20 |
| Gasóleo Atmosférico | 20 | 40 | 17.5 | 35 | 15 | 30 |
| Destilado atmosférico | 25 | 50 | 30 | 60 | 35 | 70 |

Tabla B. 2 Rendimiento con 500 ppm de catalizador.

| Cortes | T380-500 | | T390-500 | | T400-500 | |
|-----------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso |
| Nafta | 3.4 | 6.8 | 6.15 | 12.4 | 4.5 | 9 |
| Queroseno | 6.76 | 13.52 | 7.75 | 15.5 | 8.02 | 16.04 |
| Gasóleo Atmosférico | 8.8 | 17.6 | 16.1 | 32.3 | 6.98 | 13.96 |
| Destilado atmosférico | 18.96 | 37.92 | 30 | 60 | 19.5 | 39 |

Tabla B. 3 Rendimiento con 1500 ppm de catalizador.

| Cortes | T380-0 | | T390-0 | | T400-0 | |
|-----------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso | Peso (g) | % Peso |
| Nafta | 3.5 | 7 | 4.59 | 9.18 | 5 | 10 |
| Queroseno | 10.6 | 21.2 | 9.9 | 19.8 | 10 | 20 |
| Gasóleo Atmosférico | 7.32 | 14.64 | 6.93 | 13.86 | 15 | 30 |
| Destilado atmosférico | 21.42 | 42.84 | 21.42 | 42.84 | 30 | 60 |



Anexo C. Viscosidad y densidad

Tabla C. 4 Viscosidad y densidad a 380°C con 500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.6204 | 0.7434 | 1.7843 | 0.8206 | 10.484 | 0.8968 |
| 20 | 0.5673 | 0.7391 | 1.5854 | 0.8167 | 8.6891 | 0.8932 |
| 25 | 0.5516 | 0.7349 | 1.4441 | 0.8129 | 7.2756 | 0.8897 |
| 30 | 0.5182 | 0.7307 | 1.3259 | 0.8091 | 6.1663 | 0.8862 |
| 35 | 0.4807 | 0.7265 | 1.2198 | 0.8054 | 5.2968 | 0.8827 |
| 40 | 0.44375 | 0.7222 | 1.1254 | 0.8017 | 4.5933 | 0.8793 |

Tabla C. 5 Viscosidad y densidad a 390°C con 500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.6351 | 0.7465 | 2.1108 | 0.8321 | 11.329 | 0.8989 |
| 20 | 0.5756 | 0.7424 | 1.9202 | 0.8284 | 9.4127 | 0.8954 |
| 25 | 0.55727 | 0.7383 | 1.7348 | 0.8247 | 7.8538 | 0.8919 |
| 30 | 0.5228 | 0.7341 | 1.5802 | 0.821 | 6.66 | 0.8885 |
| 35 | 0.49378 | 0.7299 | 1.4445 | 0.8173 | 5.7139 | 0.885 |
| 40 | 0.46194 | 0.7257 | 1.3267 | 0.8136 | 4.9467 | 0.8814 |

Tabla C. 6 Viscosidad y densidad a 400°C con 500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.62345 | 0.7474 | 2.0785 | 0.8376 | 8.0925 | 0.8932 |
| 20 | 0.5623 | 0.7433 | 1.8867 | 0.834 | 6.8172 | 0.8897 |
| 25 | 0.55432 | 0.7392 | 1.707 | 0.8303 | 5.8104 | 0.8862 |
| 30 | 0.52345 | 0.7351 | 1.5614 | 0.8266 | 5.0106 | 0.8827 |
| 35 | 0.49454 | 0.731 | 1.4312 | 0.823 | 4.3557 | 0.8793 |
| 40 | 0.46752 | 0.7267 | 1.3167 | 0.8131 | 3.8213 | 0.8758 |



Tabla C. 7 Viscosidad y densidad a 380°C con 1500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.5748 | 0.7418 | 1.9743 | 0.8299 | 13.965 | 0.9039 |
| 20 | 0.5171 | 0.7376 | 1.7942 | 0.8262 | 11.444 | 0.9004 |
| 25 | 0.4992 | 0.7333 | 1.6246 | 0.8225 | 9.4823 | 0.8969 |
| 30 | 0.4602 | 0.7291 | 1.4813 | 0.8188 | 7.9574 | 0.8935 |
| 35 | 0.4266 | 0.7249 | 1.3604 | 0.815 | 6.7687 | 0.89 |
| 40 | 0.4095 | 0.7207 | 1.2516 | 0.8113 | 5.8186 | 0.8865 |

Tabla C. 8 Viscosidad y densidad a 390°C con 1500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.64708 | 0.7515 | 2.0605 | 0.8377 | 9.6158 | 0.8963 |
| 20 | 0.58511 | 0.7477 | 1.8645 | 0.834 | 8.0177 | 0.8928 |
| 25 | 0.57316 | 0.7436 | 1.6813 | 0.8304 | 6.7627 | 0.8894 |
| 30 | 0.54072 | 0.7395 | 1.5338 | 0.8267 | 5.7791 | 0.8859 |
| 35 | 0.5105 | 0.7354 | 1.4025 | 0.823 | 5.0088 | 0.8825 |
| 40 | 0.48241 | 0.7313 | 1.2865 | 0.8194 | 4.3713 | 0.879 |

Tabla C. 9 Viscosidad y densidad a 400°C con 1500 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.64708 | 0.7515 | 2.0605 | 0.8377 | 9.6158 | 0.8963 |
| 20 | 0.58511 | 0.7477 | 1.8645 | 0.834 | 8.0177 | 0.8928 |
| 25 | 0.57316 | 0.7436 | 1.6813 | 0.8304 | 6.7627 | 0.8894 |
| 30 | 0.54072 | 0.7395 | 1.5338 | 0.8267 | 5.7791 | 0.8859 |
| 35 | 0.5105 | 0.7354 | 1.4025 | 0.823 | 5.0088 | 0.8825 |
| 40 | 0.48241 | 0.7313 | 1.2865 | 0.8194 | 4.3713 | 0.879 |



Tabla C. 10 Viscosidad y densidad a 380°C con 0 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.71253 | 0.7552 | 2.0957 | 0.8304 | 12.309 | 0.8977 |
| 20 | 0.64715 | 0.7511 | 1.8993 | 0.8267 | 8.8662 | 0.8941 |
| 25 | 0.62949 | 0.7469 | 1.7151 | 0.823 | 7.1546 | 0.8904 |
| 30 | 0.59292 | 0.7429 | 1.5641 | 0.8193 | 6.0481 | 0.8869 |
| 35 | 0.5584 | 0.7389 | 1.4351 | 0.8156 | 5.2185 | 0.8834 |
| 40 | 0.82862 | 0.7346 | 1.3192 | 0.812 | 4.5432 | 0.8798 |

Tabla C. 11 Viscosidad y densidad a 390°C con 0 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.72012 | 0.7593 | 1.9084 | 0.8304 | 13.703 | 0.806 |
| 20 | 0.67567 | 0.7552 | 1.7338 | 0.8267 | 10.134 | 0.9024 |
| 25 | 0.61096 | 0.7511 | 1.5718 | 0.8231 | 8.3123 | 0.8989 |
| 30 | 0.59588 | 0.747 | 1.4366 | 0.8193 | 7.0366 | 0.8954 |
| 35 | 0.5612 | 0.7429 | 1.3181 | 0.8156 | 6.0209 | 0.8919 |
| 40 | 0.52861 | 0.7388 | 1.213 | 0.8119 | 5.193 | 0.8885 |

Tabla C. 12 Viscosidad y densidad a 390°C con 0 ppm de catalizador

| T (°C) | IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|--------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|
| | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) | η (mP·s) | ρ (g/cm ³) |
| 15 | 0.61505 | 0.7488 | 2.2412 | 0.847 | 12.903 | 0.9198 |
| 20 | 0.55351 | 0.7447 | 2.0253 | 0.8434 | 9.2193 | 0.9161 |
| 25 | 0.54545 | 0.7406 | 1.8232 | 0.8397 | 7.6224 | 0.9125 |
| 30 | 0.51507 | 0.7364 | 1.6612 | 0.836 | 6.4704 | 0.909 |
| 35 | 0.48661 | 0.7321 | 1.5183 | 0.8323 | 5.5618 | 0.9054 |
| 40 | 0.46014 | 0.7279 | 1.3931 | 0.8286 | 4.8273 | 0.9019 |



Anexo D. Azufre total

Tabla D. 1 Azufre total a diferentes temperaturas con 0 ppm de catalizador

| IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total |
| 380°C | 1.2173 | 380°C | 2.4811 | 380°C | 3.5536 |
| 390°C | 0.8855 | 390°C | 2.4093 | 390°C | 3.3548 |
| 400°C | 1.1263 | 400°C | 2.5583 | 400°C | 3.3362 |

Tabla D. 2 Azufre total a diferentes temperaturas con 500 ppm de catalizador

| IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total |
| 380°C | 0.7087 | 380°C | 2.1357 | 380°C | 3.3221 |
| 390°C | 0.7196 | 390°C | 2.2258 | 390°C | 3.6253 |
| 400°C | 0.6266 | 400°C | 2.1008 | 400°C | 3.8476 |

Tabla D. 3 Azufre total a diferentes temperaturas con 1500 ppm de catalizador

| IBP-177°C | | 177°C-274°C | | 274°C- 364°C | |
|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total | Temperatura | Azufre total |
| 380°C | 0.7885 | 380°C | 2.5135 | 380°C | 3.7119 |
| 390°C | 0.5613 | 390°C | 2.2136 | 390°C | 3.5454 |
| 400°C | 0.9599 | 400°C | 2.1143 | 400°C | 3.9369 |