



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE
UN ACEITE CRUDO PESADO EN PRESENCIA
DE UN PRECURSOR HETEROPOLIÁCIDO**

(H₃PMo₁₂O₄₀)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A

ING. CÉSAR RICARDO VARGAS MONROY

DIRECTORES DE TESIS

DR. SERGIO ODIN FLORES VALLE

DR. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO

Ciudad de México, Junio de 2017.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 08 del mes de junio del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

"Hidrotratamiento catalítico de un aceite crudo pesado en presencia de un precursor heteropoliácido (H₃PMo₁₂O₄₀)"

Presentada por el alumno:

VARGAS
Apellido paterno

MONROY
Apellido materno

CÉSAR RICARDO
Nombre(s)

Con registro:

A	1	5	1	0	0	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA


Directores de tesis


DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE


DR. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO



DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ


DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA


DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS


DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


M. EN E. DANTE REAL MIRANDA
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, el día **12** del mes de **Junio** del año **2017**, el que suscribe **César Ricardo Vargas Monroy** alumno del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**, con número de registro **A151008**, adscrito a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Sergio Odín Flores Valle** y del **Dr. José Felipe Sánchez Minero** y cede los derechos del trabajo titulado **Hidrotratamiento catalítico de un aceite crudo pesado en presencia de un precursor heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$)**, 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 directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **cer-vam@hotmail.com**, **sergiodin@gmail.com** y **jfsmpipen@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

César Ricardo Vargas Monroy
Nombre y firma del alumno

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por permitirme formar parte de su comunidad estudiantil.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado para la realización de estos estudios de maestría.

Al Dr. Sergio Odin Flores Valle por su amistad, confianza, consejos y sobre todo por escucharme y alentarme para seguir adelante superando los momentos difíciles que viví durante este trayecto.

Al Dr. José Felipe Sánchez Minero por sus consejos, apoyo y por haber confiado en mí para la realización de este trabajo, el cual sin su ayuda no hubiera sido posible.

A la UNICAT-UNAM por permitirme realizar el trabajo experimental en sus instalaciones

Al Dr. Rogelio Cuevas García por todas las recomendaciones brindadas durante el proceso experimental.

A la Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera, Dr. Octavio Elizalde Solís, Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y Dr. Benjamín Marcos Marín Santibáñez por sus valiosas aportaciones que permitieron la mejora y enriquecimiento de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mi madre Graciela Monroy Hernández, por todo el amor que me brinda, por escucharme, aconsejarme y siempre tener las palabras adecuadas para hacerme sonreír y así enfrentar las dificultades que se presentan. Te amo mamá.

A mi padre Ricardo Vargas Méndez, por estar siempre a mi lado aconsejándome y motivándome a nunca rendirme. Gracias papá porque siempre me enseñas a ser una mejor persona.

A mi hermana Eridany Guadalupe Vargas Monroy, quién siempre me demuestra que cuando uno se esfuerza es posible alcanzar nuestros sueños sin importar todos los obstáculos que existan. Es un orgullo ser tu hermano.

A la M. en C. Irma Yolanda León Castelazo, quién fue una de las personas que me motivó a realizar mis estudios de maestría. Gracias por todo.

A mis amigos de Posgrado Ektaí, Mariana, Natali y Gonzalo, quienes sin buscar nada a cambio me brindaron su amistad, apoyo y sobre todo gracias por todas las experiencias vividas durante estos años.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE NOMENCLATURAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN	x
CAPÍTULO 1: GENERALIDADES	1
1.1 Definición y origen del petróleo	1
1.2 Importancia del petróleo y el desarrollo de la industria petrolera	3
1.3 Composición.....	5
1.3.1 Saturados	6
1.3.2 Aromáticos.....	7
1.3.3 Resinas	8
1.3.4 Asfaltenos.....	9
1.4 Clasificación de los aceites crudos	10
1.5 Demanda y reservas mundiales de petróleo.....	11
1.5.1 Demanda mundial de derivados del petróleo	13
1.5.2 Panorama y reservas del petróleo en México	13
1.5.3 Activo Ku-Maloob-Zaap.....	15
1.6 Técnicas de mejoramiento de aceites crudos.....	16
1.6.1 Precipitación de asfaltenos (Desasfaltado).....	18
1.6.2 Rechazo de carbono.....	18
1.6.2.1 Gasificación.....	20
1.6.2.2 Coquización retardada	21
1.6.2.3 Coquización fluidizada y flexicoquización	21
1.6.2.4 Reducción de viscosidad	22
1.6.3 Técnicas de adición de hidrógeno.....	22

1.6.3.1	Craqueo catalítico en lecho fluidizado (RFFC)	27
1.6.3.2	Adición de hidrógeno en reactores de lecho fijo	27
1.6.3.3	Adición de hidrógeno en reactores de lecho móvil y ebuliente	28
1.6.3.4	Adición de hidrógeno en reactores con fase dispersa.....	29
1.7	Catalizadores utilizados en el hidroprocesamiento de crudos pesados	31
1.7.1	Catalizadores dispersos	32
1.7.1.1	Heteropoliácidos (HPA).....	34
1.7.1.2	Disulfuro de Molibdeno (MoS ₂)	36
1.8	Hipótesis	37
1.9	Objetivo General.....	37
1.9.1	Objetivos específicos	38
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....		39
2.1	Precursor catalítico.....	40
2.2	Sistema de reacción.....	40
2.3	Caracterización del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap y de los productos de reacción.....	43
2.3.1	Fase líquida.....	43
2.3.1.1	Análisis de la gravedad específica y la viscosidad cinemática	43
2.3.1.2	Análisis de masa molar	44
2.3.1.3	Análisis de la curva de destilación.....	44
2.3.1.4	Análisis elemental	45
2.3.1.5	Análisis SARA.....	46
2.3.1.6	Análisis de carbón residual	49
2.3.1.7	Análisis de contenido de coque	49
2.3.1.8	Análisis del Número Ácido Total	50
2.3.2	Fase Sólida.	51
2.3.3	Fase gas.	51
CAPÍTULO 3: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....		52
3.1	Caracterización del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap	52
3.2	Productos obtenidos del hidrotratamiento.	53

3.2.1	Productos de la fase gaseosa	54
3.2.1.1	Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase gas.....	55
3.2.1.2	Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase gas	56
3.2.2	Productos de la fase sólida.....	57
3.2.2.1	Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase sólida.....	57
3.2.2.2	Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase sólida	59
3.2.3	Productos en la fase líquida	61
3.2.3.1	Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase líquida.....	61
3.2.3.2	Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase líquida	68
3.3	Rutas de reacción propuestas.....	77
CONCLUSIONES.....		79
REFERENCIAS		81

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Desarrollo de la industria petrolera.....	3
Tabla 2. Composición elemental de los aceites crudos.....	5
Tabla 3. Demanda equivalente en mmb de energía primaria.....	11
Tabla 4. Producción nacional por tipo de aceite crudo.....	14
Tabla 5. Aceites crudos mexicanos.....	14
Tabla 6. Principales yacimientos de México en 2014.....	16
Tabla 7. Capacidad de procesamiento de residuos por tipo de proceso.....	16
Tabla 8. Reacciones de formación de coque.....	26
Tabla 9. Cortes de destilación.....	45
Tabla 10. Caracterización del aceite crudo KMZ.....	53
Tabla 11. Remoción de azufre por hidrotratamiento térmico.....	67
Tabla 12. Propiedades físicas del aceite hidrotratado térmicamente.....	68
Tabla 13. Remoción de azufre por hidrotratamiento catalítico.....	75
Tabla 14. Propiedades físicas del aceite crudo hidrotratado catalíticamente.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de compuestos saturados.....	6
Figura 2. Ejemplos de compuestos aromáticos.....	7
Figura 3. Ejemplo de la estructura de una resina.....	8
Figura 4. Ejemplo de la estructura de los asfaltenos.....	9
Figura 5. Tecnologías de adición de hidrógeno y sus rangos de operación.....	31
Figura 6. Estructura del MoS ₂	37
Figura 7. Esquema general de la metodología experimental.....	39
Figura 8. Sistema de reacción utilizado para el hidrotratamiento.....	42
Figura 9. Esquema general de análisis SARA.....	48
Figura 10. Análisis SARA.....	48
Figura 11. Sistema de extracción de insolubles en tolueno.	50
Figura 12. Cromatograma de la fase gas.	54
Figura 13. Cantidad de producto gaseoso en el hidrotratamiento térmico en función de la temperatura.	55
Figura 14. Cantidad de producto gaseoso en los hidrotratamientos.....	56
Figura 15. Cantidad de producto sólido en el hidrotratamiento térmico en función de la temperatura.	57
Figura 16. Composición de la fase sólida del hidrotratamiento térmico (en función de la temperatura).....	58
Figura 17. Cantidad de productos sólidos en los hidrotratamientos térmicos y catalíticos en función de la temperatura.	59
Figura 18. Contenido de coque y asfaltenos en la fase sólida (HDT térmico y catalítico)..	61
Figura 19. Fracción de productos líquidos en el hidrotratamiento térmico en función de la temperatura.	62
Figura 20. Productos de hidrotratamiento térmico (análisis SARA) en función de la temperatura	63
Figura 21. Composición de la fase líquida como función de la temperatura (HDT térmico).	64
Figura 22. Composición de los destilados obtenidos del hidrotratamiento térmico.....	65

Figura 23. Cantidad de productos líquidos en el hidrotratamiento térmico y catalítico en función de la temperatura.	68
Figura 25. Productos del hidrotratamiento catalítico a 500 ppm (análisis SARA) en función de la temperatura.	70
Figura 25. Productos del hidrotratamiento catalítico a 1500 ppm (análisis SARA) en función de la temperatura.	71
Figura 26. Composición de la fase líquida como función de la temperatura	72
Figura 27. Composición de los destilados obtenidos del hidrotratamiento.	74
Figura 28. Ruta de reacción propuesta a partir del análisis SARA.	77
Figura 29. Ruta de reacción propuesta a partir de las fracciones destiladas.	78

LISTA DE NOMENCLATURAS

% w: porcentaje peso.

API: Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute).

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials).

cP: Centipoise.

DAO: Crudo desasfaltado.

FCC: Craqueo Catalítico en Lecho Fluidizado (Fluid Catalytic Cracking).

H/C: Relación Hidrógeno/Carbono.

HCR: Hidrocraqueo.

HDM: Hidrodemetalización.

HDS: Hidrodesulfuración.

HPA: Heteropoliácido.

IGCC: Ciclo Integrado de Gasificación Integrada.

KMZ: Ku-Maloob-Zaap.

LP: Gas Licuado de Petróleo.

Mbb/d: Millones de Barriles por día.

mmbb: Miles de millones de barriles.

ppm: Partes por millón.

RFCC: Craqueo Catalítico de Residuo en Lecho Fluidizado (Residue Fluidized Catalytic Cracking).

rpm: Revoluciones por minuto.

SARA: Compuestos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

SDA: Precipitación de Asfaltenos (Solvent Deasphalting)

SG: Gravedad Específica.

TAN: Número Ácido Total (Total Number Acid)

RESUMEN

Este trabajo de tesis está relacionado con el estudio del hidrotratamiento de un aceite crudo pesado (Ku-Maloob-Zaap) en presencia de MoS_2 formado *in-situ* a partir del uso de un precursor heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). La evaluación se realizó en un reactor tipo batch en lecho disperso a diferentes temperaturas (380, 390 y 400°C) y concentraciones de sal precursora de 0, 500 y 1500 ppm de molibdeno a una presión de 1100 psi de H_2 y agitación de 700 rpm. Los productos fueron caracterizados para obtener sus principales propiedades físicas y químicas mediante gravedad API, viscosidad, análisis SARA, contenido de azufre y coque, curva de destilación, masa molar, carbón residual y cromatografía.

Los resultados muestran que el hidrotratamiento térmico no provoca un efecto importante a 380°C, ya que la concentración de destilados atmosféricos presenta un incremento del orden del 13 % con respecto al observado en el aceite original. Aunque a 390 y 400°C si se observa un mayor incremento (~23 %), existe una limitante que es la presencia de una fase sólida (5.10 y 14.26 % peso) y gas (5.95 y 7.85 % peso), respectivamente. Esto se debe principalmente a la presencia de reacciones de dealquilación, las cuales permiten la formación de gases, así como reacciones de condensación y rechazo de carbono, la cuales provocan la formación de la fase sólida.

Posteriormente, el hidrotratamiento catalítico mostró una mejor efectividad debido a que reduce la concentración de gases y sólidos. Al mismo tiempo, se incrementa la concentración de destilados atmosféricos (>5 %). En términos del análisis SARA de la fase líquida, se observa un incremento en la concentración de saturados y aromáticos con respecto a los observados en la evaluación térmica. En cuanto a las diferencias encontrados debido a la concentración de catalizadores, se observó que al utilizar la mayor concentración (1500 ppm de Mo) se alcanza una mayor conversión del residuo de vacío presente en el aceite crudo.

ABSTRACT

This work was focused on the hydrotreating of a heavy crude oil (Ku-Maloob-Zaap) with MoS_2 obtained *in-situ*, using a heteropolyacid as a precursor ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). The reactions were carried out in a batch reactor in slurry phase at 380, 390 and 400°C and concentrations of precursor salt (0, 500 and 1500 ppm of molybdenum), at 1100 psi of H_2 and 700 stirrings. The products were characterized by API gravity, viscosity, SARA analysis, sulfur and coke content, distillation curve, molecular mass, residual carbon and chromatography.

The results show that thermal hydrotreatment does not exhibit positive effects. At low temperature (380 °C) low contents of light products are produced (less than 13%), but at 390 and 400 °C, although there is an increase in the yields of light fractions such as gasoline, kerosene and diesel (~ 23%), a high percentage of solids and gases are produced (between 5 and ~14%).

On the other hand, the catalytic hydrotreatment proved to be effective at both concentrations, reducing gas production between 26.11 and 40.76% and the solids reduced, at 390 °C their formation was inhibited. In addition, this hydrotreatment produced higher amounts of saturated and aromatic compounds (about 30%) than the thermal one.

Finally, the effect of the concentration was analyzed and it was determined that the use of a higher concentration of catalyst (1500 ppm of Mo) presents better conversions in the hydrotreatment, because at 400° C, where the best conversion of vacuum residue took place with 1500 ppm, it was reduced 26.34% more than with the lowest concentration.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han buscado fuentes alternas de energía para disminuir e incluso evitar el uso de combustibles fósiles. No obstante, aún no se ha encontrado una fuente que pueda sustituirlos por completo. Por esta razón, gran parte de la energía primaria de México y del mundo proviene de los aceites crudos. Los aceites crudos son una mezcla de hidrocarburos, que abarcan compuestos desde un solo carbono (como el metano) hasta compuestos con más de 300 átomos de carbono [5], y en los cuales pueden existir heteroátomos (oxígeno, azufre, nitrógeno, etc.).

Debido a la gran variedad de familias de compuestos que pueden estar presentes en los aceites crudos, estos, se clasifican con base a su gravedad API. Así un crudo será ligero a mayor gravedad API y pesado a valores más bajos, siendo los mejores aquellos cuya gravedad API sea mayor.

En la actualidad, existe una problemática energética a nivel mundial a causa de la disminución de reservas de crudo ligero y el incremento de las reservas de crudo pesado. México no es ajeno a esta situación, ya que el 52.5 % de la producción nacional consiste en aceite crudo pesado, del cual el activo Ku-Maloob-Zaap (KMZ) aporta el 38.6 % [16].

Es importante señalar que el aceite pesado exhibe dificultades en su transporte y refinación, ocasionado que se deba someter a ciertos procesos para mejorarlo, como las tecnologías de rechazo de carbono o de adición de hidrógeno, siendo la principal desventaja de las primeras la gran selectividad hacia la formación de coque [46]. Por lo tanto, una de las mejores opciones consiste en el hidrotratamiento catalítico, el cual se realiza a presiones y temperaturas elevadas ya que a esas condiciones es posible la generación de compuestos y cortes más ligeros, la remoción de heteroátomos (azufre, nitrógeno o metales) y por ende originar una mejora en la calidad del aceite [13, 50].

Debido a la problemática antes expuesta, se ha realizado la búsqueda de materiales catalíticos y condiciones de operación óptimas que permitan mejorar el procesamiento de aceites crudos pesados. Estudios realizados confirmaron que el uso de sales precursoras en fase dispersa ya sean activadas *in-situ* o *ex-situ* (para la obtención de MoS_2) permiten remover gran cantidad de impurezas (S, N, O, metales) y favorecen la obtención de fracciones de crudo más ligeras a partir de compuestos pesados como los asfaltenos. Dentro de estos estudios se demuestra que los precursores más activos tienen el siguiente orden $\text{Mo} > \text{Ni} \sim \text{Ru} > \text{Co} > \text{V} > \text{Fe}$ [29,30]. Así, una de las posibles alternativas para realizar el hidrotratamiento catalítico es mediante el uso de disulfuro de molibdeno, el cual se caracteriza por ser un catalizador que favorece la hidrogenación y al mismo tiempo evitar que las reacciones de rechazo de carbono sean profundas [27,28]; siendo los heteropoliácidos posibles precursores al poder aportar una gran concentración de molibdeno.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se evaluó el hidrotratamiento térmico y catalítico de un aceite crudo pesado de gravedad API cercana a 12°. Las reacciones fueron evaluadas a una presión de 1100 psi en un reactor en fase dispersa en el intervalo de 380 a 400°C y en concentraciones de 0, 500 y 1500 ppm de Mo.

CAPÍTULO 1: GENERALIDADES

1.1 Definición y origen del petróleo

La palabra petróleo deriva del latín *petra* (roca) y *óleum* (aceite), que significa aceite de roca y se denomina así a todos aquellos hidrocarburos que se producen en rocas sedimentarias ya sea en forma de gases, líquidos, semisólidos y sólidos a distintas presiones. Químicamente el petróleo o aceite crudo (término que se considera equivalente), se define como toda aquella mezcla compleja formada principalmente de hidrocarburos y que posee pequeñas cantidades de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y organometales. Debido a que no existe una composición única para dicha mezcla, el crudo presenta diversas volatilidades, gravedad específica y viscosidad ocasionando que tenga distintas propiedades, así como una gama de color que abarca desde el claro hasta el oscuro [1].

Respecto al origen del petróleo existen dos tipos de teorías que establecen como fue su formación. La primera de estas recibe el nombre de Teorías Abiogénicas y comenzaron a desarrollarse en siglo XIX principalmente por el ruso Dimitri Mendeleiev y Marcellin Berthelot. Dicha teoría establece un origen inorgánico del petróleo, en ellas inicialmente se consideraba que la base de todo era el acetileno y presupone que grandes cantidades de este compuesto se producen de una reacción entre el agua y carburos, los cuales se formaban a partir de metales alcalinos y carbonatos, así que finalmente el acetileno obtenido a presiones y temperaturas elevadas formaba el petróleo [2].

En un principio los geólogos descartaron esta teoría al considerar que los procesos en laboratorio no son iguales a los llevados a cabo por la naturaleza. Sin embargo, tiempo después, gracias a las investigaciones de los espectros en el

universo, se comprobó que existen hidrocarburos en la atmósfera de grandes planetas y en los entornos de gas de los cometas, logrando demostrar que es posible que los procesos naturales sean capaces de sintetizar sustancias orgánicas a partir de inorgánicas. A pesar de estas evidencias la teoría inorgánica no es ampliamente aceptada ya que no existe evidencia de la generación de hidrocarburos complejos mediante este proceso [2].

Por otro lado, el segundo tipo de teorías señalan que el origen del petróleo es orgánico y el primero en dar esta hipótesis fue Mijaíl Lomonósov. A diferencia de la teoría anterior, esta es aceptada por los geólogos y supone que el petróleo se formó a partir de la descomposición bacteriana de restos animales y algas microscópicas que se encontraban en el fondo de las lagunas, curso inferior de ríos y el lecho marino; y que una vez descompuesta la materia es cubierta con el paso del tiempo por sedimentos que la colocan en la profundidad debido a la presión superficial del planeta. Hay diversas formas en las que se trata de explicar esta teoría, pero las 3 etapas postuladas por Adolf Engler son de las más aceptadas; la primera etapa propone que depósitos de organismos de origen vegetal y animal se acumularon en el fondo de los mares internos, así que las bacterias descomponen los carbohidratos en gases y material que es soluble en agua para finalmente ser desalojados del depósito quedando solamente los constituyentes como ceras, grasas y materiales que son solubles en aceite. La segunda etapa explica que a ciertas condiciones de presión y temperatura se desprende el CO₂ generado por los grupos carboxílicos, el agua y alcoholes formando un residuo bituminoso; a consecuencia de la exposición a calor y presión se efectúa un craqueo ligero que dará lugar a las olefinas. Finalmente, la tercera etapa explica que los compuestos no saturados, gracias a la acción de catalizadores naturales, se polimerizan y ciclan, constituyendo hidrocarburos nafténicos y parafínicos [3].

1.2 Importancia del petróleo y el desarrollo de la industria petrolera

El petróleo es una de las principales fuentes de energía, ya que a partir de él se pueden obtener combustibles de uso doméstico, de transporte, de uso industrial, aceites lubricantes, etc.

Se ha demostrado que desde épocas muy antiguas ya se utilizaba el petróleo como materia prima para diferentes labores, por ejemplo, los sumerios recurrirían al uso de asfalto para poder realizar obras ornamentales o cualquier tipo de construcción. Sin embargo, la industria petrolera como la conocemos en nuestros días es considerada una industria del siglo XX, ya que comenzó a desarrollarse a finales de 1850 gracias al descubrimiento y comercialización del petróleo en Pensilvania; surgiendo en 1867 la primera destilación de crudo en el mundo [1]. La Tabla 1 muestra los procesos desarrollados en el siglo XX, los cuales favorecieron el crecimiento de la industria del petróleo.

Tabla 1. Desarrollo de la industria petrolera [1]

AÑO	NOMBRE DEL PROCESO	PROPÓSITO	PRODUCTOS SECUNDARIOS
1862	Destilación atmosférica	Producir queroseno	Nafta y residuo craqueado
1870	Destilación al vacío	Lubricantes	Asfalto y residuos
1913	Desintegración térmica	Aumentar el rendimiento de la gasolina	Residuo y gasóleo
1916	Endulzamiento	Reducir el contenido de azufre	Azufre
1930	Reformación térmica	Mejorar el índice de octano	Residuo
1932	Hidrogenación	Remover azufre	Azufre
1932	Coquización	Producir gasolina	Coque
1933	Extracción con Solvente	Mejorar el índice de viscosidad de lubricante	Aromáticos
1935	Separación de ceras con Solventes	Mejorar el punto de vaciado	Cera
1935	Alquilación catalítica	Mejorar el índice de	Materias primas

		octano	petroquímicas
1937	Desintegración catalítica	Gasolina con mayor octanaje	Materias primas petroquímicas
1939	Reducción de viscosidad	Reducir viscosidad	Mayor producción de destilados
1940	Alquilación	Aumentar el número de octano	Combustible de aviación con alto octanaje
1940	Isomerización	Producir materia prima de alquilación	Nafta
1942	Desintegración catalítica de fluidos	Aumentar el rendimiento de la gasolina	Materias primas petroquímicas
1950	Desasfaltado	Incremento de la alimentación para craqueo	Asfalto
1952	Reformación catalítica	Convertir nafta de baja calidad	Aromáticos
1954	Hidrosulfuración	Remover azufre	Azufre
1956	Inhibición endulzante	Eliminar mercaptanos	Disulfuros y azufre
1957	Isomerización catalítica	Convertir a productos de alto octanaje	Alimentación de alquilación
1960	Hidrosdesintegración	Mejorar la calidad y reducir el azufre	Alimentación de alquilación
1974	Separación de ceras (catalítico)	Mejorar el punto de vaciado	Cera
1975	Hidrosdesintegración de residuos	Incrementar el rendimiento de la gasolina	Residuo craqueado

En la actualidad la importancia del petróleo sigue existiendo al representar más del 50 % del suministro mundial de energía [1,4].

1.3 Composición

En general, el petróleo se cataloga como un material que no es uniforme, el cual varía de una región a otra. Esto puede deberse a la ubicación del pozo, la edad del campo petrolífero, la profundidad del pozo e inclusive dos pozos adyacentes pueden presentar características diferentes [1].

La mayor parte del petróleo se compone de parafinas o isoparafinas, seguido de parafinas cíclicas denominadas naftenos y compuestos cíclicos deshidrogenados (aromáticos). Además, el petróleo está compuesto por impurezas como el azufre en forma de sulfuro de hidrógeno y una gran variedad de compuestos orgánicos tales como tioles, mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, entre otros. Otros compuestos que forman parte del petróleo son los que se derivan del nitrógeno como las aminas, pirroles, piridinas, etcétera. De manera similar, se puede observar la presencia de compuestos oxigenados, principalmente ácidos del tipo carboxílicos, así como compuestos orgánicos de cloro e impurezas metálicas, las cuales promueven la presencia de hidrocarburos de peso molecular elevado, denominados como porfirinas [5]. En la Tabla 2 se presenta la variedad de elementos presentes en los aceites crudos.

Tabla 2. Composición elemental de los aceites crudos [5]

ELEMENTO	% PESO
Carbono (C)	83-87%
Hidrógeno (H)	10-14%
Nitrógeno (N)	0.1-2%
Oxígeno (O)	0.05-1.5%
Azufre (S)	0.05-6%
Metales (Níquel, Vanadio y Cobre)	< 1000 ppm (0.1%)

Debido a la gran cantidad de estructuras orgánicas presentes en el petróleo, se establecen técnicas para clasificar su composición, dividiéndolo en cuatro grupos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de los grupos.

1.3.1 Saturados

Dentro de este grupo se encuentran tres tipos de compuestos. El primero, es el conjunto denominado como alcanos normales o parafinas cuya fórmula general es C_2H_{2n+2} y se caracterizan por ser hidrocarburos de cadena lineal sin ramificaciones. Al segundo pertenecen los alcanos ramificados o isoparafinas que son compuestos con un sustituyente alquilo o una rama lateral de la cadena principal. El tercero corresponde son los cicloalcanos o naftenos que son hidrocarburos saturados que contienen al menos un anillo en su estructura. La Figura 1 muestra algunos ejemplos de compuestos saturados.

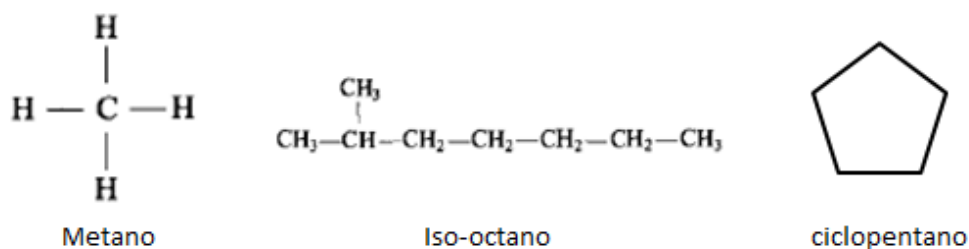


Figura 1. Ejemplos de compuestos saturados

Aunque la proporción de ellos discierne entre un crudo (petróleo) y otro, se ha comprobado que la presencia de dichos compuestos se relaciona con el peso molecular del crudo, ya que aceites crudos con bajo peso molecular presentan altas concentraciones de alcanos (normales e iso); mientras que aceites con alto peso molecular normalmente presentan una alta concentración de cicloparafinas (naftenos) [6-8].

La presencia de parafinas, isoparafinas y naftenos en las fracciones (cortes) del aceite crudo es muy variable. Sin embargo, se ha probado que los hidrocarburos

parafínicos normales son capaces de representar del 20 hasta el 50 % peso en la fracción de gasóleo (aceites crudos parafínicos) pero en los crudos nafténicos o asfálticos los porcentajes de n-parafinas son muy bajos. Por otro lado, las isoparafinas pueden encontrarse en los distintos cortes, aunque generalmente se localizan en grandes cantidades en la fracción de gasolina y tienden a disminuir a medida que aumenta el punto de ebullición. El contenido de cicloparafinas puede representar hasta el 60 % del total de hidrocarburos, el cual se va a encontrar distribuido entre las diferentes fracciones del petróleo, siendo los compuestos con uno o dos anillos los que se presentarán en las fracciones con menor punto de ebullición y aquellos con un rango de 2 a 6 anillos podrán encontrarse en las fracciones con mayor punto de ebullición [1].

1.3.2 Aromáticos

El origen de su nombre se debe a que este tipo de compuestos posee un olor fragante. Se catalogan de esta manera a todos aquellos hidrocarburos cíclicos no saturados que poseen en su estructura una molécula de benceno y que además contienen dobles enlaces carbono-carbono [8]; es decir, se considera aromático a todo aquel compuesto que contenga uno o más núcleos bencénicos, los cuales pueden encontrarse en estado líquido (benceno, tolueno y xileno) o en estado sólido (naftaleno, antraceno, entre otros) [1,8]. La Figura 2 presenta algunos compuestos pertenecientes a esta familia.

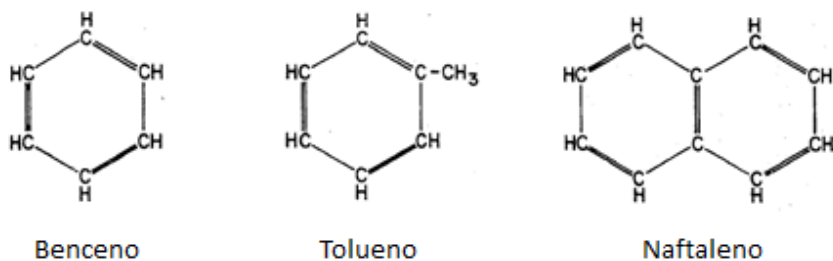


Figura 2. Ejemplos de compuestos aromáticos

Respecto a la cantidad de aromáticos presente en el petróleo, esta dependerá del tipo de mezcla, ya que los aceites pesados poseen una mayor proporción de este

grupo respecto a los aceites crudos ligeros [8]. Aun cuando se conoce una gran cantidad de compuestos de este tipo, dentro de la fracción de gasolinas es posible encontrarlos a todos, siendo el benceno uno de los aromáticos que se presenta en una menor proporción.

1.3.3 Resinas

Las resinas poseen un peso molecular variable y se encuentran formadas por anillos aromáticos y cadenas alifáticas. Están compuestas por hidrocarburos de peso molecular elevado, con presencia de heteroátomos (S, N, O), los cuales le confieren cierta polaridad. A diferencia de los asfaltenos, se consideran una fase soluble en alcanos ligeros como el pentano y heptano; pudiendo representar el 35 % en peso del crudo. Otra diferencia con respecto a los asfaltenos es su relación H/C, la cual es mayor en las resinas (entre 1.2 y 1.7 veces más), provocando que el peso molecular de estas sea más bajo [9].

Por otro lado, las resinas tienen la capacidad de ser agentes peptizantes que generan suspensiones coloidales de asfaltenos, esto debido a que dan lugar a una micela cuya composición consta de un centro de asfaleno rodeado por moléculas de resinas. Las fracciones del crudo en las que llegan a aparecer son en el corte de diésel o mayores como el gasóleo y residuo de vacío [10]. La Figura 3 muestra una molécula hipotética de una resina.

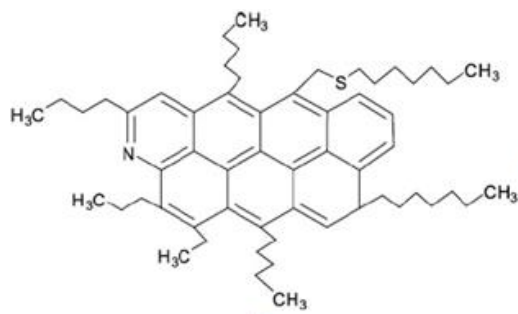


Figura 3. Ejemplo de la estructura de una resina

1.3.4 Asfaltenos

Son aquellos hidrocarburos de peso molecular elevado, insolubles en disolventes de tipo n-alcanos pero solubles en tolueno o benceno. Se considera la fracción más compleja de un aceite crudo debido a los problemas que presentan para su procesamiento en el sistema de refinación. Esta fracción cuenta con el mayor porcentaje de heteroátomos (oxígeno 0.3-6%, azufre 0.3-10%, nitrógeno 0.6-3%) y organometales (Ni, V, Fe).

Desde un punto de vista estructural, los asfaltenos son considerados sistemas de anillos aromáticos polinucleares condensados que soportan principalmente cadenas de alquilos; siendo el número de anillos que pueden componerlos entre 6 y 15. Dentro de la estructura propuesta para estos compuestos se considera que existe una parte aromática interconectada mediante cadenas alifáticas, puentes de azufre y de compuestos como porfirinas de níquel y vanadio. En la Figura 4 se puede observar un ejemplo de la estructura teórica de los asfaltenos [11].

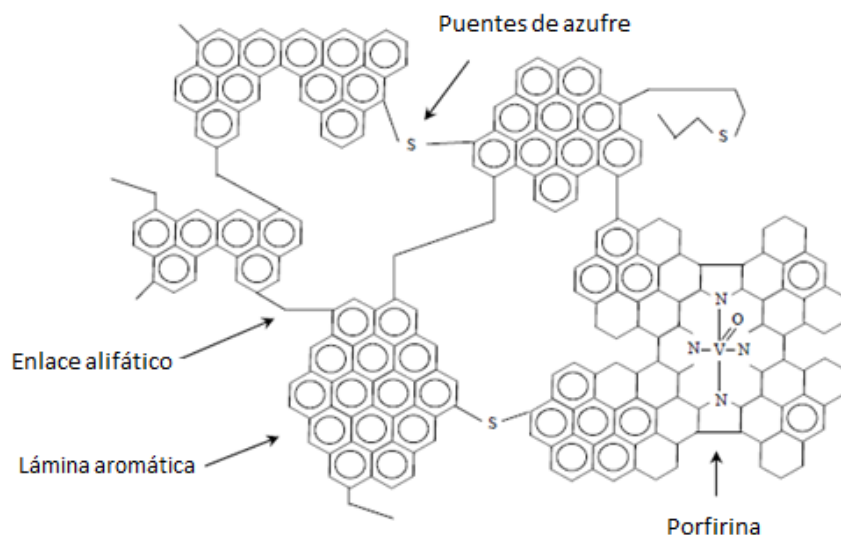


Figura 4. Ejemplo de la estructura de los asfaltenos

A diferencia de las resinas, en los asfaltenos la relación H/C se encuentra en el orden de 0.9 y 1.2. Debido a su complejidad, los asfaltenos más polares se encuentran en la fracción menos soluble. En ocasiones cuando no llegan a

emulsionarse de la manera adecuada generan un color negro, el cual es característico de un aceite crudo [9].

1.4 Clasificación de los aceites crudos

Las propiedades físicas y químicas del aceite crudo varían considerablemente. Por esta razón existen distintos criterios para clasificarlos, ya sea con base en las propiedades del crudo o de sus fracciones, estructura química, origen, entre otros. Tal es el caso de la clasificación de acuerdo con la concentración de azufre, la cual considera al aceite como ácido cuando el valor de este heteroátomo es alto y dulce, si su concentración es baja [12].

Aun cuando existen diversos criterios de clasificación, la forma más común de catalogar a los aceites crudos es mediante su gravedad específica que generalmente se expresa en términos de gravedad API, cuyo intervalo se encuentra entre 5 y 70 [6]. La forma en que se calculan los grados API es mediante la siguiente ecuación:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

En donde SG se refiere a la gravedad específica, que se define como el cociente que resulta de dividir la densidad del aceite entre la densidad del agua, ambas a 15.56°C (60°F) [13,14]

Dentro de esta clasificación se distinguen 5 categorías [15]:

- Superligeros: en esta primera categoría se incluye a los crudos cuya gravedad API es mayor a 39°.
- Ligeros: también se les denomina como crudos convencionales, presentan un rango de API de 31.1 a 39°, en general se caracterizan por presentar una gran cantidad de fracciones ligeras y bajo contenido de heteroátomos, metales y asfáltenos [11].
- Medianos: poseen una gravedad API de entre 22.3 a 31.1°

- Pesados: con valores de entre 10 y 22.3°, estos crudos se complican en su transporte y refinación ya que son más viscosos que los ligeros, es decir, tiene una baja movilidad [11]
- Extrapesados: se diferencian respecto a los otros debido a que se encuentra en estado semisólido o sólido, además es difícil que fluyan a condiciones ambientales, sus valores de API son menores a 10°.

1.5 Demanda y reservas mundiales de petróleo

De acuerdo con las proyecciones realizadas para consumo de energía, se prevé un incremento del 40 % en la demanda mundial de energía primaria para el 2040 y se espera que durante ese periodo los combustibles fósiles sigan siendo la materia prima que suministre la mayor proporción aportando el 77 % de la demanda total de energía. Sin embargo, después del 2040, es posible que se conviertan en el segundo contribuyente al ser superados por el gas natural. La Tabla 3 muestra los millones de barriles de crudo equivalentes necesarios para cubrir la demanda energética de los distintos tipos de combustibles.

Tabla 3. Demanda equivalente en mmbb de energía primaria. [4]

Tipo de combustible	Millones de barriles de crudo equivalentes por día [mmbb]			
	2014	2020	2030	2040
Crudo	85.1	90.7	96.7	99.8
Carbón	77.7	82.7	88.9	91.5
Gas	59.6	66.9	84.0	101.7
Nuclear	13.2	15.5	19.5	23.4
Hidrógeno	6.6	7.6	8.9	9.9
Biomasa	28.2	30.7	34.6	38.1
Otras renovables	3.4	5.7	11.0	17.9
Total	273.9	299.9	342.6	382.1

Como se observa en la tabla anterior, existe un cambio progresivo en el uso del petróleo y carbón hacia la utilización de gas y otro tipo de energías renovables, lo

cual se debe principalmente a las medidas tomadas para combatir el cambio climático ocasionando la reducción del uso de los primeros dos combustibles [4].

En cuanto a las reservas de petróleo en el mundo, en los últimos 10 años la cantidad de reservas probadas se ha incrementado en un 24 % (el equivalente a 333.9 miles de millones de barriles), siendo el Medio Oriente la región en la que se encuentran más reservas (881 mmmb), Sur y Centroamérica con un volumen de reservas de aproximadamente 330 mmmb, Norteamérica, por su parte cuenta con cerca de 232 mmmb, Europa y Eurasia (155 mmmb), el continente africano reporta 129 mmmb, y finalmente, la región Asia Pacífico, que conforman China, India, Vietnam, Australia, Malasia e Indonesia, presentan el menor volumen, al aportar solo 43 mmmb.

Aunque las reservas probadas se encuentran en diversas partes del mundo, existen países que tienen una mayor cantidad. Con base en estudios del 2014 Venezuela ocupa el primer lugar en esta categoría con 298.3 mmmb (17.5 % del mundo), ocasionado que Arabia Saudita se posicionara como el segundo lugar con más reservas (267 mmmb), seguidos por Canadá con 172.9 mmmb.

Uno de los cambios importantes en el mundo es el aumento de la oferta mundial de petróleo a consecuencia de las nuevas reservas probadas, esto es debido, entre muchos otros factores, a que América del Norte ha elevado su producción de aceite crudo, ocasionado por dos hechos, el primero consiste en que Estados Unidos incrementó su producción de petróleo gracias al desarrollo de técnicas de perforación que le han permitido acceder a formaciones difíciles donde se ha hallado aceite y gas natural y el segundo involucra el acrecentamiento en la producción de arenas bituminosas en el oeste de Canadá. Por esta razón en 2014 la producción mundial de petróleo fue de 88, 673,000 millones de barriles diarios [16].

1.5.1 Demanda mundial de derivados del petróleo

La refinación en el mundo ha cambiado considerablemente en los últimos quince años debido a las diferentes tendencias de los países en el uso de los refinados del petróleo. En dicho periodo, Asia fue el principal motor de la demanda de petrolíferos especialmente causado por China y la India, quienes debido a su crecimiento económico requieren mayor cantidad de productos ligeros como es el caso de la gasolina y diesel. En contraste, Japón y Corea se encuentran en un escenario de tendencia a la baja en el uso de combustibles fósiles, tal como sucede con el continente Europeo.

Es necesario mencionar que las necesidades de combustibles dependen en gran medida de la región y las condiciones económicas, por ejemplo, en Estados Unidos la gasolina representa casi la mitad de los productos requeridos, mientras que en el resto del mundo la demanda de diésel es mayor. Analizando dichas necesidades por región, se puede establecer que en Europa Occidental existe una mayor petición de destilados intermedios; en Asia Pacífico hay una relación proporcional entre destilados intermedios y ligeros requeridos.

En el 2014, los destilados ligeros representaron 27.9 % de la demanda total de petrolíferos, los intermedios el 36.7 % y los pesados solo el 12.6 %. De acuerdo con estudios prospectivos, se tiene que el consumo de productos del petróleo en el mundo incrementará anualmente un 12 % hasta el 2020, lo anterior debido a su desarrollo en materia de transporte [16].

1.5.2 Panorama y reservas del petróleo en México

En lo que respecta a México, en el año 2014, se reportó un volumen de reservas de 9.7 mmmb, lo que equivale al número 18 de los países con mayor cantidad de reservas de petróleo. En cuanto a la producción de crudo, en los últimos años se ha presentado una disminución considerable, ya que para 2014, México sufrió una baja del 3.3 %, siendo la principal causa la declinación natural del yacimiento Cantarell [16]. Además, es importante señalar que la producción nacional se

caracteriza por ser de aceites crudos pesados, los cuales en 2015 representaron el 52.5 % del total de la producción. La Tabla 4 muestra la producción obtenida en 2015.

Tabla 4. Producción nacional por tipo de aceite crudo [17]

Tipo de crudo	Producción nacional
Pesado	52.5 %
Ligero	35.8 %
Superligero	11.7 %

En México existen cuatro tipos de aceite crudo estos son: Maya, Olmeca, Istmo y Ku-Maloob-Zaap; siendo estos mismos los que forman parte de la mezcla mexicana de exportación, la cual tiene una gravedad API cercana a los 24°. En la Tabla 5 se muestran algunas características de estos aceites crudos. [15,18].

Tabla 5. Aceites crudos mexicanos [15,18]

Crudo	Características
Olmeca	API: 38-39 Gravedad específica: 0.8315 Azufre: 0.95 % Nitrógeno: 737 ppm
Istmo	API: 32-33 Gravedad específica: 0.8584 Azufre: 1.8 % Nitrógeno: 1467 ppm
Maya	API: 21-22 Gravedad específica: 0.9260 Azufre: 3.4 % Nitrógeno: 3200 ppm
Ku-Maloob-Zaap	API: 12 Gravedad específica: 0.9733 Azufre: 5.6 % Nitrógeno: 0.79 %

1.5.3 Activo Ku-Maloob-Zaap

El activo Ku-Maloob-Zaap es uno de los yacimientos petroleros más importantes en México, el cual ha llegado a posicionarse como el principal del país y se encuentra localizado frente a las costas de Tabasco y Campeche, específicamente a 105 Km de Ciudad del Carmen, Campeche, cubriendo un área de 149.5 kilómetros cuadrados compuesta por 28 plataformas; siendo su fecha de inicio de producción en 1981 [19]. El origen de sus nombres proviene del Maya, en donde Ku significa “nido”, Maloob “bueno” y Zaap “braza”.

En suma, este activo se encuentra compuesto por los campos Ku, Maloob y Zaap, en donde el primero está conformado por el yacimiento Ku-EM descubierto entre 1979 y 1989 mediante la exploración de los pozos Ku-1 y Ku-101 que tenían como finalidad encontrar hidrocarburos en las brechas del Cretácico Superior, pero fue hasta 1986 cuando el pozo Ku-10 se terminó y se comenzó a utilizar. En cuanto al yacimiento Zaap-EM, este fue descubierto en 1990 debido a la perforación del pozo de exploración denominado Zaap-1 que se realizó para analizar las rocas del periodo Kimeridgiano. Por otra parte, el pozo Zaap-1001 permitió la explotación de este campo en el año de 1997 y tiempo después, en 1998, finalmente, se terminaron los pozos Zaap-7DA (que es un pozo horizontal) y el Zaap-106, los cuales presentaron resultados muy exitosos. Por último, el yacimiento Maloob-EM fue comprobado mediante la perforación de los pozos Ku-339, Ku-469, Ku-97 perteneciente a la plataforma Ku-M y Maloob-404 de la plataforma Maloob-A. Sin embargo, aunque se ha obtenido información sobre ellos no se ha utilizado en gran sentido para la producción.

En lo que respecta a los tres yacimientos, la presión inicial es de 281 Kg/cm², pero la de saturación es de 105 Kg/cm² para Ku, y de 216 Kg/cm² para Maloob y Zaap. Los yacimientos Ku y Zaap generalmente se catalogan de aceite negro, ya que ambos producen aceite crudo con una gravedad API de 16 a 17° con un rango de viscosidad de entre 8 y 10 cP. Es por ello por lo que el crudo obtenido de esta zona se cataloga como pesado [20].

En la actualidad, el activo Ku-Maloob-Zaap se ha posicionado como el principal productor aportando más del doble de la producción de Cantarell. En la Tabla 6 se muestra la producción de ambos yacimientos durante 2014 [17].

Tabla 6. Principales yacimientos de México en 2014 [17]

Activo integral	Producción Nacional	Miles de barriles diarios
Ku-Maloob-Zaap	38.6 %	860.3
Cantarell	12.7 %	283.8

1.6 Técnicas de mejoramiento de aceites crudos

El aceite crudo pesado presenta grandes desventajas para poder ser utilizado, esto se debe principalmente a la baja relación hidrógeno-carbono (H/C) que existe en él, siendo necesario buscar alguna alternativa para elevar dicha relación. Algunas de estas alternativas son la adición de hidrógeno o el rechazo de carbono, ya sea en presencia de un catalizador o no [12, 21]. Otra tecnología comercial aplicada con esta finalidad es el desasfaltado. No obstante, el rechazo de carbono representa el 56.6 % de los procesos utilizados para este fin, debido principalmente a su baja inversión. En la Tabla 7 se observan los procedimientos de mejoramiento aplicados actualmente en el mundo [22].

Tabla 7. Capacidad de procesamiento de residuos por tipo de proceso. [22]

Tecnología por millones de barriles por día (Mbbbl/d)	Estados Unidos	Europa	Canadá, México, Venezuela	Japón	Resto del mundo	Total mundial	% capacidad
Rechazo de carbono							
Reducción de viscosidad (no catalítico)	44	2260	331	24	1635	4293	25.85
Coquización (no catalítico)	2245	673	951	66	1169	5104	30.73
Total	2289	2933	1282	90	2804	9397	56.58
Adición de hidrógeno							
Hidrotratamiento con lecho fijo (catalítico)	499	149	30	591	1042	2312	13.92

Hidrocraqueo en lecho ebullente (catalítico)	102	79	244	23	49	497	2.99
Hidrocraqueo en fase dispersa (catalítico)	-	-	4	-	-	4	0.02
Craqueo catalítico en lecho fluidizado (residuo)	831	681	281	318	1832	3942	23.73
Total	1432	909	559	932	2923	6755	40.66
Otros							
Desasfaltado (no catalítico)	283	46	39	16	75	458	2.76
Total	4002	38.89	1879	1037	5801	16609	100.00

El tipo de mejoramiento que se utilizará en la transformación de un hidrocarburo, se decide mediante la realización de evaluaciones técnicas y económicas, las cuales permitan el mejoramiento del aceite y que se genere impacto en la calidad y rendimientos de los destilados. Dentro de los factores que influyen en esta toma de decisiones se encuentran el precio del aceite crudo, la cantidad de impurezas del mismo, la calidad del aceite requerido, la configuración de la refinería a la cual se enviará la mezcla una vez mejorada, entre otros [12].

Anteriormente se creía que el mejor método para mejorar los aceites crudos pesados y extrapesados era la reacción de rechazo del carbono. Sin embargo, se encontró que dicha reacción presentaba varios efectos adversos como el bajo rendimiento del aceite, elevada generación de coque, producción de una gran cantidad de compuestos aromáticos, bajo rendimiento y calidad de gasolina y diesel, etcétera. Esto ha generado que el hidroprocesamiento sea visto como una mejor alternativa, realizándose a condiciones de reacción más severas, aun cuando el proceso este limitado por su conversión (<50 %) debido a la formación de sedimentos [12].

1.6.1 Precipitación de asfaltenos (Desasfaltado)

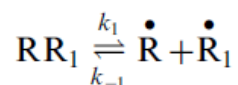
El proceso SDA (solvent deasphalting, por sus siglas en inglés) representa una técnica importante en las operaciones de refinación y es conocido como el único proceso físico en el que las reacciones de rechazo de carbono se presentan en el residuo de vacío, aprovechando su separación en función del peso molecular y la estructura química (no debido a sus puntos de ebullición). El método requiere de un alcano como materia prima, generalmente es el propano o una mezcla de propano/butano en forma líquida, la cual tiene como objetivo disolver el aceite crudo. Los productos de la precipitación serán el aceite desasfaltado y un residuo rico en aromáticos, impurezas, asfaltenos y carbón Conradson [1,12-14,22]. Dentro de sus aplicaciones, existen dos más usadas, la primera consiste en la mejora de las corrientes de fondos pesados que pueden aprovecharse para producir combustibles ya que una vez realizado este proceso, la mezcla es separada y el crudo desasfaltado (DAO), posteriormente, este se introduce como materia prima de los equipos de FCC o de hidrocraqueo; la segunda se presenta en los campos petrolíferos cuya finalidad es proporcionar una mayor calidad del crudo antes de ser transportado a la refinería [1,12-14].

1.6.2 Rechazo de carbono

La tecnología de rechazo de carbono se ha utilizado desde 1913 y es una de las primeras aplicadas en la industria petrolera. La finalidad de este proceso es introducir hidrocarburos con el propósito de fracturarlos térmicamente (a una presión casi atmosférica) en productos con menor peso molecular y punto de ebullición. En este tipo de procesos, los asfaltenos se convierten en destilados, mientras que la otra parte se rechaza junto con la mayoría de los metales en un residuo sólido que se denomina coque. Lo anterior puede lograrse mediante distintas técnicas como reducción de viscosidad, coquización, craqueo térmico, entre otros [23].

En este tipo de reacciones el hidrógeno se transfiere de moléculas más grandes a más ligeras originando que la relación H/C se reduzca, produciendo un

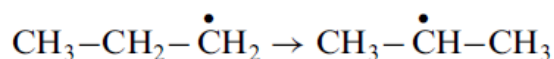
rendimiento moderado de productos líquidos. Generalmente se desarrolla a temperaturas entre 480 y 550°C con tiempos de residencia en fase vapor de 20 segundos o más y produce cantidades relativamente altas de gases como metano, etileno, propileno, butano, así como gas LP y gas seco [12,24]. Se ha corroborado que a altas temperaturas el fenómeno químico inicial consiste en la ruptura de las moléculas de hidrocarburos en dos radicales libres, siguiendo la reacción que se muestra a continuación.



Una vez generados los radicales libres, estos reaccionarán con un hidrocarburo provocando la extracción de un átomo de hidrógeno con el objeto de generar un producto final estable, así como un nuevo radical libre. Es por esta razón que el craqueo térmico se considera una reacción en cadena de radicales libres, recordando que un radical libre es un átomo o grupo de átomos que poseen un electrón desapareado y se caracterizan por ser muy reactivos. Por lo tanto, las condiciones de reacción determinarán la distribución de los productos. Cabe señalar que los radicales libres son resistentes a la isomerización por lo tanto el craqueo térmico no da lugar a algún grado de ramificación en los productos [1,25].

Aunque las reacciones por radicales libres son complejas, se han logrado determinar las tres principales transformaciones que sufren, siendo las que se mencionan a continuación:

- Isomerización de carga: se da mediante la formación de un complejo cíclico activado, seguido por la transferencia de un átomo de hidrógeno en un sentido opuesto al movimiento del electrón. Puede presentarse en moléculas que tienen cadenas largas.

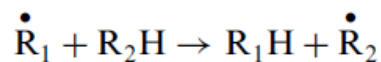


- Descomposición: se puede presentar en dos formas:



La primera forma es endotérmica, por lo que a elevadas temperaturas se ve favorecida esta descomposición (rompimiento de enlaces C-C en posición β al carbono con el electrón impar. Por otra parte, la forma (b) presenta características exotérmicas y se presenta en procesos de polimerización a bajas temperaturas. Recibe también el nombre de recombinación.

- Sustitución: después de un rompimiento β y con la interacción de la alimentación, se puede presentar este tipo de reacciones, en las que se forma un nuevo radical ya sea de mayor o menor peso molecular. De hecho, hay quienes las denominan reacciones en cadena [25].



1.6.2.1 Gasificación

El proceso de gasificación fue desarrollado por Texaco a finales de 1940 con el propósito de producir hidrógeno y monóxido de carbono para plantas químicas y refinerías; tiempo después se modificó para introducir petróleo pesado, carbón y coque de petróleo. En los procesos de gasificación se introducen corrientes que se calientan a temperaturas de más de 1000°C y en ausencia de aire, produciendo gas de síntesis, negro de carbón y cenizas. Sin embargo, son de los procesos menos utilizados debido a su baja selectividad y a que es complicada la separación de productos. A partir de lo anterior, se ha desarrollado el ciclo combinado de gasificación integrada (IGCC), que es una forma alternativa para la conversión de residuos y generación de electricidad con un mínimo efecto al medio ambiente al formar una baja cantidad de SO_x y NO_x . Se considera un proceso atractivo para la producción de hidrógeno [21-24]

1.6.2.2 Coquización retardada

La coquización retardada es un proceso de craqueo semicontinuo preferido por los refinadores para la degradación de residuo de vacío, gracias a la versatilidad que permite variar la alimentación. El objetivo principal es maximizar el rendimiento de los destilados y al mismo tiempo minimizar la producción de coque. Se considera un tipo de tecnología madura, desde el punto de vista comercial, ya que funciona a baja presión y sin catalizador, además de que no consume hidrógeno [21-23].

En general, el proceso consiste en la conversión parcial de un producto líquido (nafta y diesel) en productos que están libres de metales y carbono pudiéndose cambiar la selectividad solo modificando la temperatura, presión y el tiempo de reacción. Dentro de sus desventajas se encuentran la formación de coque en grandes cantidades y bajos rendimientos de productos líquidos, así como productos altamente aromáticos que requieren de un tratamiento posterior [21-23].

1.6.2.3 Coquización fluidizada y flexicoquización

Estas tecnologías se basan en el hecho de que el coque circulante es el que lleva el calor del quemador al reactor, donde sirve como sitio activo para las reacciones de craqueo que generan productos más ligeros. El proceso de flexicoquización, consiste en un coquizador donde la conversión se realiza inyectando una alimentación en forma líquida a un lecho fluidizado de partículas de coque calientes, una vez que las partículas de coque han formado una capa delgada de aproximadamente 5 micras, se retiran del coquizador y se colocan en el calentador, en donde se eleva la temperatura debido al contacto existente entre ellas y los productos calientes de gasificación.

En cuanto a la coquización fluidizada, se requiere de un quemador en donde las partículas de coque extraídas del coquizador son quemadas con aire a condiciones de oxígeno limitado. La realización de estas combustiones parciales tiene como fin aumentar la temperatura de coque (cerca de los 900 K) para después ser regresadas al coquizador.

En ambos procesos, la mayoría de los metales se concentran en el coque y los asfaltenos se transforman tanto en coque como en destilados. Al alcanzarse altas temperaturas, se beneficia una alta producción de nafta y gasóleo, es por ello por lo que el tiempo de residencia del líquido determina la formación todos los productos [21,23, 24].

1.6.2.4 Reducción de viscosidad

La reducción de viscosidad o visbreaking es considerada como una alternativa madura, ya que es el procedimiento más antiguo y rentable para mejorar residuos atmosféricos y de vacío, obteniéndose aproximadamente 7 % en peso de gas y gasolina como productos principales. Sin embargo, mediante esta tecnología el contenido de asfaltenos no varía considerablemente, resultando en un gasóleo estable, es decir, se presenta una descomposición térmica leve. Se aplica en circunstancias donde se requiera combustibles de motor bajos. La técnica se aplica normalmente en circunstancias donde se requiere de combustibles de motor bajos (más pesados que el diesel). Se puede llegar a convertir hasta un 20 % del residuo de vacío. El procedimiento de operación consiste en que la corriente de residuo se calienta en un horno a una temperatura entre 450 y 500 °C, craqueándose durante un tiempo de residencia bajo y en condiciones de presión y temperatura moderadas. Una vez craqueado el producto, se extrae y se enfría con gasóleo para detener la reacción y evitar la coquización. El bajo costo, comparado con las otras alternativas, la hace una tecnología atractiva [12,21-23].

1.6.3 Técnicas de adición de hidrógeno

Los procesos con hidrógeno fueron introducidos en 1955 y con el tiempo fueron adquiriendo importancia hasta nuestros días, en donde desempeñan un papel esencial en las refinerías [13,26]. El término hidroconversión suele referirse a todos los procesos aquellos procesos en los que el hidrocarburo reacciona con hidrógeno y dentro del cual se incluye el hidrot ratamiento, hidrocraqueo e

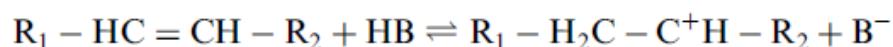
hidrogenación. El primero consiste en un procedimiento mediante el cual se eliminan impurezas de azufre, nitrógeno y metales con la presencia de hidrógeno y un catalizador. Por otra parte, el hidrocraqueo es un proceso que tiene como función convertir la materia prima en productos con puntos de ebullición más bajos, esto mediante el rompimiento de los enlaces C-C, de un hidrocarburo, seguido de su estabilización con hidrógeno. Finalmente, la hidrogenación se aplica a los hidrocarburos aromáticos que requieren de su saturación (adición de hidrógeno) para cumplir con la normatividad vigente.

Con base a la forma en que hidrogenan, los procesos anteriores se pueden clasificar como destructivos o no destructivos. Los primeros incluyen al hidrocraqueo, en el cual la conversión radica en usar componentes de gran peso molecular para obtener productos con un menor punto de ebullición aplicando condiciones severas de operación para evitar el surgimiento de reacciones de polimerización y condensación, las cuales dan lugar a la formación de coque. La hidrogenación no destructiva se aplica con el fin de mejorar la calidad del producto sin alterar el intervalo de ebullición y se requieren condiciones más suaves, por lo que solo los materiales inestables son atacados para volverlos más estables. El aplicar alguna de las técnicas dependerá de la materia prima y de los productos requeridos [1,13,14].

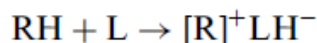
Aunque el hidroprocesamiento consume una cantidad sustancial de hidrógeno y es relativamente alto en costos de inversión y operación respecto a los procesos térmicos, este proceso ofrece una selectividad del rendimiento de la fase líquida igual o superior al 85 % (comparado con los otros procesos), así como combustibles más limpios (bajos en azufre, nitrógeno, metales y asfáltenos). Otras ventajas de esta técnica incluyen la gran versatilidad que presenta, la cual no solo involucra a los catalizadores, sino también la forma en que se aplica la tecnología debido a que se puede seleccionar el producto deseado sin comprometer su rendimiento, se reduce la formación de coque, aumenta en la relación H/C de los productos, es más atractiva para mejorar crudos pesados y extrapesados, tiene mejor balance de los productos como gasolinas y destilados [12,21].

A diferencia de los procesos de rechazo de carbono en los que las reacciones suceden mediante radicales libres, en la tecnología de adición de hidrógeno las especies activas son carbocationes formados en los sitios activos del catalizador, ya sea en forma de iones carbenio (CH_3^+) o iones carbonio (CH_5^+). La formación de los carbocationes se puede llevar a cabo mediante 4 rutas. A continuación se explica cada una de ellas [25].

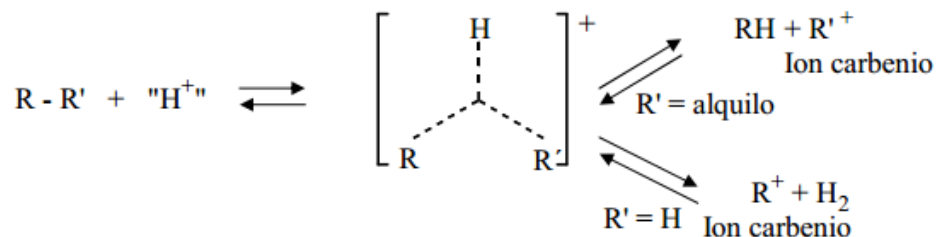
- La primera ruta consiste en la adición de un protón proveniente de un sitio ácido de Brønsted a una molécula insaturada, formándose así un ion carbenio que permanecerá absorbido en el sitio ácido.



- La segunda forma involucra también la generación de iones carbenio, pero se efectúa mediante la extracción de un ion hidruro por un sitio ácido de Lewis en donde se queda absorbido.

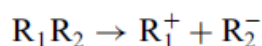


- Tercera ruta muestra que los iones carbonio son una formación intermedia, la cual al separarse puede seguir dos mecanismos. El primero es que el ion carbonio se divide en alquenos inferiores e iones carbenio, y el otro, que los iones carbonio se conviertan en iones carbenio a causa de la pérdida de una molécula de hidrógeno.



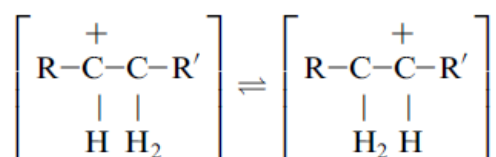
- La cuarta ruta establece que los carbocationes se pueden producir por la descomposición heterolítica, que es la división de una molécula en dos radicales libres como en las reacciones térmicas, pero se diferencia en que

ninguno de los dos fragmentos obtenidos guarda dos electrones, es decir, cada parte lleva cargas eléctricas opuestas.

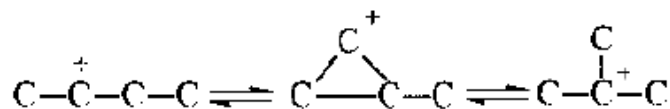


Una vez formados los carbocationes, se inician distintos tipos de reacciones, siendo las más relevantes [25]:

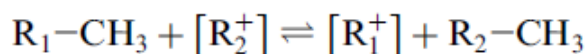
- 1) Isomerización de carga: la migración de la carga se hace junto con el movimiento, pero en sentido opuesto de un átomo de hidrógeno.



- 2) Isomerización de estructura o esqueleto: tiene como consecuencia la conversión de un ion secundario en uno terciario o en hidrocarburos de al menos 6 átomos de carbono ocasiona la migración del grupo lateral de metilo a lo largo de la cadena.



- 3) Transferencia de iones hidruro: un ion absorbido inicialmente en el sitio activo interactúa con una molécula ya sea en fase gas o líquida o con otra que este absorbida, extrayéndole un hidruro, de esta forma, se libera e introduce a la fase líquida o gas, mientras que el sitio activo retiene un ion de la molécula que perdió el hidruro, originando la reacción en cadena del proceso.

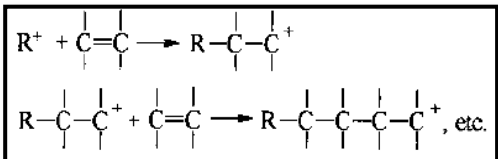
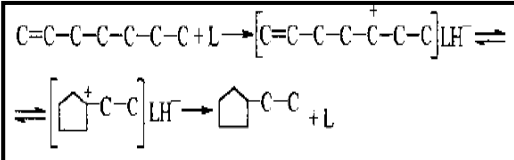
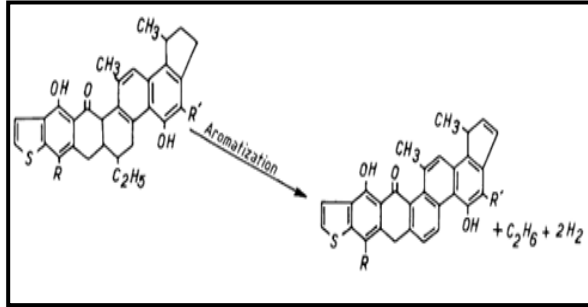


- 4) Rompimiento de enlaces carbono-carbono: tal y como sucede en las reacciones de rechazo de carbono, los iones carbenio presentan una

ruptura en estos enlaces en la posición β del átomo de carbono que lleva la carga eléctrica. La principal diferencia entre ambos métodos es que se requiere más energía para formar iones carbenio que radicales libres.

Además de lo ya mencionado, existen también reacciones secundarias como la polimerización, ciclación, etc., las cuales conducen a la formación de coque que se puede depositar en el catalizador. La Tabla 8 presenta las reacciones secundarias que pueden ocurrir en los procesos de este tipo [25].

Tabla 8. Reacciones de formación de coque.

Reacción	Descripción	Ejemplo
Oligomerización	Resulta de la interacción de los iones absorbidos y moléculas no saturadas con los alquenos producidos en las reacciones de descomposición.	
Ciclación y formación de hidrocarburos policíclicos	Los compuestos lineales insaturados (como alquenos) forman ciclos de 5 o 6 carbonos.	
Aromatización y condensación	La deshidrogenación de naftenos da origen a compuestos aromáticos, que pueden formar hidrocarburos policondensados aromáticos y se favorecen con el incremento de metales como Ni y V.	

De manera general, podemos establecer que las principales reacciones que ocurren en el hidrocrqueo térmico y catalítico se resumen en a) formación de

radicales libres, b) rechazo de hidrógeno por rompimientos C-H, c) reacciones de adición de hidrógeno y d) reacciones de condensación entre radicales libres [28].

1.6.3.1 Craqueo catalítico en lecho fluidizado (RFFC)

Su enfoque radica en convertir una parte significativa de las fracciones más pesadas del crudo en una mezcla que contenga gasolina con un octanaje alto, así como productos más ligeros como el propileno y butileno. El proceso requiere de catalizadores de naturaleza ácida como las zeolitas.

Tiene las limitaciones de requerir una alimentación con cierta calidad (no es aplicable a cualquier residuo), con una alta relación H/C y bajo contenido de metal, además, un consumo de catalizador elevado debido a la deposición de coque sobre él. Presenta versatilidad para poderse combinarse con otros procesos como la coquización retardada y la viscoreducción [21-24].

1.6.3.2 Adición de hidrógeno en reactores de lecho fijo

En lo que respecta a la tecnología con reactores de lecho fijo, estos involucran la descarga continua de los catalizadores desactivados y la adición de catalizadores frescos. Generalmente se utilizan en el hidrot ratamiento de destilados medios o en alimentaciones de crudos con una gravedad API elevada. En ellos se presenta la hidrogenación simultánea o secuencial de hidrocarburos en presencia de un catalizador sulfurado, generalmente un metal soportado. La principal desventaja en este tipo de reactores es que los catalizadores sufren un alto grado de envenenamiento a causa de la deposición de metales y coque. Dentro de las aplicaciones comerciales que se le ha dado a esta tecnología se encuentra [12, 21-24]:

- RDS/VRDS: es un proceso de hidrot ratamiento de residuo de vacío, así como de hidrodesulfuración, a presiones y temperaturas moderadas, con catalizador e hidrógeno.

- Hyvahl-F: hidrotrata residuos atmosféricos y de vacío para convertirlos en nafta y destilados medios. En este procedimiento comercial se cuenta con dos tipos de catalizadores, los primeros son resistentes a las incrustaciones, coquización, taponamiento, hidrodemetalización, mientras que el otro se encarga de hidrodeshulfurar.
- Hyvahl-S: este proceso se distingue porque permite el cambio de catalizador gastado y nuevo de una manera rápida y sin necesidad de parar la planta. El lecho puede alcanzar una alta temperatura y presión, mientras que el tiempo de contacto es relativamente bajo

1.6.3.3 Adición de hidrógeno en reactores de lecho móvil y ebullente

En los reactores de lecho ebullente y móvil el catalizador se introduce por la parte superior del equipo, mientras que el catalizador desactivado se extrae por la parte inferior. Una de sus características es que al dispersarse o expandirse el catalizador la caída de presión se reduce. También es importante mencionar que su utilización en las reacciones de hidroprocesamiento requiere que la alimentación de los hidrocarburos y el hidrógeno sean por el fondo, esto con el fin de que fluya hacia arriba a través del catalizador, el cual se mantiene en suspensión por la presión de la alimentación del fluido. Se aplican para tratar corrientes como los residuos atmosféricos, de vacío y materias primas como aceite pesado con alto contenido de asfaltenos, metales y azufre. Los catalizadores requeridos son pellets de menos de 1 mm de tamaño para así facilitar su suspensión. Sus aplicaciones industriales son [12,21-24]:

- Proceso HYCON: Mejora aceites eliminando azufre, metales y asfaltenos.
- OCR: Introduce el catalizador tanto por la parte superior como por el fondo, moviéndose a través del reactor en contracorriente, esto para que el catalizador usado entre en contacto con las impurezas.

- Hyvahl-M: usa dos reactores de lecho móvil a contracorriente, se aplica en corrientes con muchos metales y asfáltenos.
- H-Oil: se especializa para tratar residuos de vacío con contenido metálico y carbón residual, así como azufre.
- LC-Fining: se utiliza para HDS, HDM y HCR de residuos atmosféricos, de vacío, betún, etc.

1.6.3.4 Adición de hidrógeno en reactores con fase dispersa

Fueron utilizados por primera vez Alemania en 1929, para realizar la hidrogenación de carbón y generar destilados de baja calidad. En estos procesos se usan catalizadores “desechables”, ya que se busca disminuir el costo de los catalizadores frescos y gastados usados en el hidroprocesamiento. El catalizador que se introduce se dispersa en la alimentación, esto con el objetivo de inhibir la formación de coque. Su uso se debe a que mediante esta tecnología se reducen las limitaciones de los otros procesos, en especial de los reactores de lecho fijo. Son capaces de proporcionar gasolina de alto octanaje y destilados medios como diesel o gasóleo. Sus principales aplicaciones radican en las siguientes tecnologías comerciales [12,21-24].

- CANMET: utilizado para hidrocraquear aceites pesados, residuos atmosféricos y de vacío. Usa un aditivo para disminuir la formación de coque y así aumentar la conversión de productos con un menor punto de ebullición. El hidrógeno y los gases de producto fluyen rápidamente en forma de burbuja. Opera a una temperatura de entre 440-480°C y presiones de 10 a 15 MPa.
- Super oil cracking (SOC): se requiere de un catalizador molido para promover el craqueo, con una presión de H₂ por encima de 20 MPa, temperatura de 480°C y tiempo de residencia bajo.

- MRH: Proceso usado para el hidrocraqueo de residuos que contienen grandes cantidades de metales y asfaltenos (residuo de vacío y betún), se tiene una interacción trifásica entre la materia prima, catalizador e hidrógeno.
- VCC y HDH: procedimiento para hidrocraquear e hidrogenar materias primas pesadas. Funciona a 15 y 30 MPa de presión y temperaturas de 440 y 485°C.
- Eni slurry technology: Basado en el hidrot ratamiento en suspensión a una temperatura relativamente baja. Presenta conversiones de residuos de 98 a 99 %, HDS mayor a 80 % y HDM cercana al 99 %.

Para determinar qué tipo de proceso de adición de hidrógeno es el más adecuado para mejorar los distintos tipos de crudos, se requiere conocer algunas de sus características. La Figura 5 muestra los rangos de operación de estas tecnologías con base en su composición de metales y asfaltenos [22]. Como se observa, a bajas concentraciones de asfaltenos y metales alcanza una mayor eficiencia el craqueo catalítico fluidizado, mientras que a altas concentraciones se observa una mejor operación con el lecho disperso. Este último ampliamente utilizado durante los últimos años debido a la necesidad de hidrot ratar cargas más pesadas conforme avanza el tiempo de extracción de hidrocarburos.

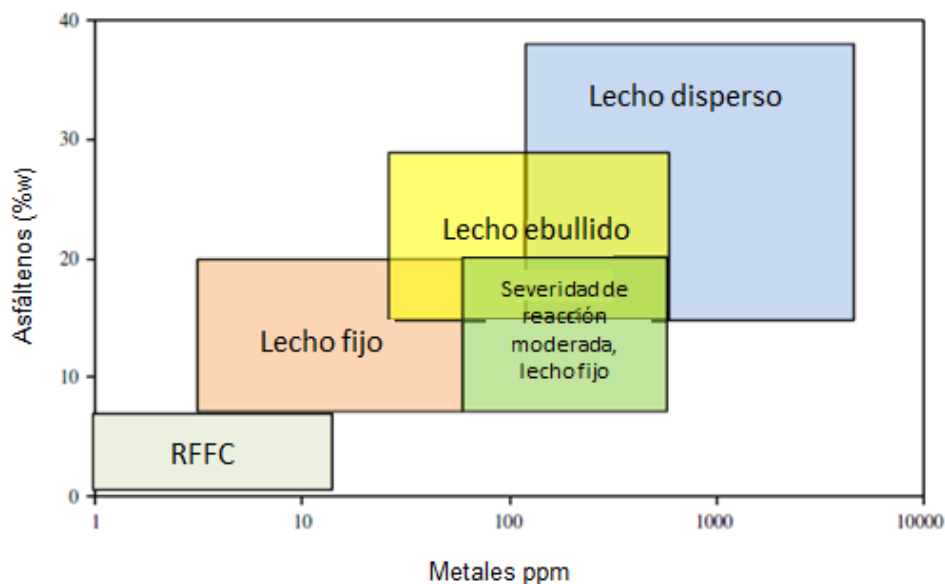


Figura 5. Tecnologías de adición de hidrógeno y sus rangos de operación [22]

1.7 Catalizadores utilizados en el hidroprocesamiento de crudos pesados

Los procesos de hidrotratamiento de aceite crudo pesado, requieren de catalizadores bifuncionales; los cuales deben proveer sitios ácidos para hidrocraquear estructuras largas de hidrocarburos, así como sitios para llevar a cabo la hidrogenación, hidrosulfuración, hidrogenitrogenación e hidrodemetalización, los cuales son aportados por algún metal como níquel, tungsteno, platino, paladio o molibdeno. En general, deben ser estables a temperaturas superiores a 350°C y presiones de hasta 100 atmósferas [26].

Los catalizadores más comunes para estas tecnologías son los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, ya que son selectivos, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento (en especial de nitrógeno), aunque también existe la posibilidad de recurrir a los óxidos de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel, así como óxidos de vanadio. Para poder emplearlos es necesario que se encuentren en su forma activa de estado III del sulfuro, la cual se puede generar ya sea por la sulfuración del catalizador antes de introducirlo o durante el proceso. Asimismo el uso de metales del grupo VI-B permite la presencia de reacciones de HDS [1,13].

Con respecto a la vida de los catalizadores, está dependerá de la velocidad de deposición de carbono y compuestos organometálicos.

1.7.1 Catalizadores dispersos

En lo que respecta a los reactores en fase dispersa, se ha descubierto que tienen una gran actividad y selectividad hacia productos ligeros (gasolina, queroseno, etc.); pudiéndose usar polvos finos o precursores, que son compuestos no catalíticos del tipo homogéneos (solubles en agua) y heterogéneos (solubles en aceite), esto para dar origen a la formación de sulfuros de molibdeno (MoS_2) ya sea por una etapa intermedia de activación o durante la reacción. Su importancia tiene como fundamento la posibilidad de unir las ventajas de las reacciones de rechazo de carbono con los elevados rendimientos de las técnicas de adición de hidrógeno, ya que al dispersar los catalizadores se favorece la absorción de hidrógeno, se previene la formación de coque y al ser partículas de menor tamaño se incrementa la rapidez de la reacción, la transferencia de masa es pequeña y la de calor alta (favoreciendo las reacciones exotérmicas). Aunque su principal limitación se asocia a los altos costos de inversión por la descomposición y la complicada recuperación del catalizador [27,28].

Panatiri y colaboradores reportaron la eficacia del hidrotreatmento catalítico en fase dispersa en la conversión de materias primas pesadas (residuo de vacío) con un orden de actividad de los metales como sigue: $Mo > Ni \sim Ru > Co > V > Fe$, esto al comparar precursores de distintas naturalezas, señalando que los rendimientos catalíticos son casi independientes del grupo orgánico al que se encuentre unido el metal, siempre y cuando se asegure la solubilidad en el aceite y la estabilidad térmica del precursor. Además, la presencia de fósforo mejora la eliminación de vanadio [29,30].

El rango típico de las concentraciones de los catalizadores es de 100 a 10000 ppm del metal. Esto se puede llegar a traducir en altos costos, por ello, se ha preferido usar precursores solubles en agua para disminuirlos, de los cuales el

heptamolibdato de amonio, ácido fosfomolibdico y molibdatos de amonio son los más populares [28,29, 31]. Otro aspecto importante de los catalizadores dispersos es el tamaño de partícula ya que de acuerdo con lo reportado con Köseoglu y colaboradores los mejores catalizadores, para realizar los procesamientos de mejora de aceites crudos, son aquellos que poseen un tamaño menor a 0.3 mm debido a que las partículas por debajo de ese valor no presentan limitaciones difusionales, es decir no existen problemas en la transferencia de masa [46].

Dentro de lo estudios previos realizados también se encuentran los de Ortiz y colaboradores, quienes efectuaron el estudio del hidrotratamiento de aceite crudo Maya a 390 y 400°C, mediante el uso de heptamolibdato de amonio en concentraciones de 330 y 1000 ppm (como precursor de molibdeno), en dicha investigación se reporta una transformación efectiva de los componentes pesados en fracciones líquidas valiosas, esto se observa en la modificación de la distribución de los productos y además la utilización del catalizador inhibió la formación de coque y asfaltenos [29].

Otros estudios realizados por Gul Hur y colaboradores muestran el hidrocraqueo (a 400°C) de un aceite extrapesado mediante el uso de partículas no soportadas de sulfuro de níquel-tungsteno con las cuales fue posible obtener un rendimiento de líquido total de 87 % en peso, así como la mejora de la gravedad API a 14.3° y una hidrodesulfuración (HDS) de 86.5 % y al igual que el estudio antes mencionado permitió la disminución de la formación de coque al 4 % [51].

Entre muchos otros estudios reportados, Kim y colaboradores efectuaron el hidrocraqueo en fase dispersa de un residuo de vacío mediante un catalizador disperso de MoS₂ (360 ppm), en donde se encontró que temperaturas por debajo de 653 K a 9.5 MPa favorecen la reducción de coque a menos de 1 %. Asimismo señalan que reacciones superiores a 673 K aceleran la conversión de residuo de vacío en productos líquidos (90 %) y con una reducción de coque hasta 1. 2% en peso [52].

1.7.1.1 Heteropoliácidos (HPA)

Dentro de los precursores utilizados para la obtención de catalizadores dispersos se encuentran los heteropoliácidos, los cuales en los últimos años han sido un gran objeto de estudio en la catálisis, ya que es posible aplicarlos para deshidratación, ciclación, esterificación, entre otros, principalmente por su habilidad de donar y aceptar protones, así como su estabilidad en un amplio rango de condiciones de reacción [32-34]. Para comprender en qué consisten es necesario comenzar hablando de los polioxometalatos que son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión constituido por un oxígeno y un metal de transición, al igual pueden presentarse en una gran variedad de tamaño, composición y forma. El primer ejemplo registrado fue la sal de fosfomolibdato amónico descubierta por Berzelius en 1826. Es importante mencionar que los heteropoliácidos se clasifican en:

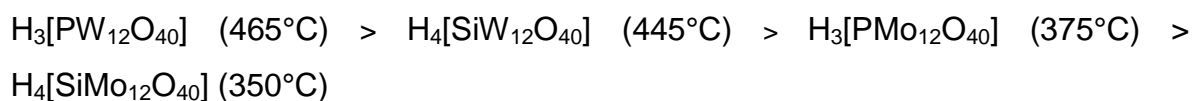
- Isopolioxometalatos: constituidos por oxígeno y un solo metal y presentan una estructura tipo Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$
- Heteropolioxometalatos: están basados en la estructura primaria Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]_m$ en las cuales se tiene un átomo diferente (X es un heteroátomo), siendo estos los de mayor aplicación y de los que más información se tiene [32,34].

Dentro de sus propiedades se encuentra que tienen un gran tamaño (alrededor de 10 y 12 Armstrong), son electrolitos fuertes, térmicamente estables en aire y poseen baja volatilidad. Además, tienen una estructura molecular similar tanto en fase sólida como líquida y su síntesis es sencilla y de bajo costo [34].

Es necesario mencionar que los heteropoliácidos son los ácidos que se forman de la unión entre los heteropolianiones y protones; cuentan con una baja densidad de carga sobre la superficie ya que la carga negativa del polianión se distribuye sobre la gran cantidad de átomos que lo componen, por lo que gracias a la deslocalización de la carga presenta acidez tipo Brønsted relativamente alta (cien veces mayor al ácido sulfúrico) tanto en estado sólido como líquido. Se disuelven

con facilidad en agua y solventes polares como alcoholes, éteres. En solución acuosa se disocian completamente con una gran fuerza ácida que no depende de su composición, especialmente el ácido dodecatungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$).

Con lo que respecta a su estabilidad térmica, esta es muy importante en catálisis heterogénea, ya que existe la posibilidad de perder la actividad catalítica si existe una descomposición muy temprana. Los polioxometalatos con estructura Keggin son los más estables de acuerdo con la siguiente serie [32]:



En lo que respecta a su uso en procesos relacionados con el petróleo, existen estudios previos como los de Ramírez y colaboradores en los que se evalúa su funcionalidad como precursor de un catalizador de NiMoP/SBA15, esto para evaluar la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno, en este estudio, se reporta que el uso de $H_3PMo_{12}O_{40}$ genera remociones de azufre mayores al 40 %, lo cual presenta un efecto mayor que catalizadores obtenidos mediante otros precursores [53].

De igual forma Eom y colaboradores compararon el hidrocraqueo de un aceite pesado con gravedad API de 2.3°, mediante el uso de dos catalizadores, siendo uno de ellos un heteropoliácido (el ácido fosfotúngstico intercambiado con Cs) y el otro un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃. Dicho estudio demostró que existe una mayor actividad en el catalizador del heteropoliácido generando más cantidad de productos líquidos y una mayor remoción de impurezas (S, Ni, V), con respecto a lo obtenido con el catalizador comercial [54].

Otro estudio importante fue el realizado por Panariti y colaboradores, en el cual dentro de los precursores estudiados para la mejora del residuo de vacío del crudo Belayim, se encuentra un heteropoliácido. Dicho estudio muestra que en el hidrotratamiento a 460°C, 16 MPa de H₂ y 1000 ppm del metal (Mo), el ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) produce una conversión de la alimentación del 85 %

y una formación de coque del 3.2 %, al igual permite remover el 80 % de los metales presentes en el crudo [29,30].

1.7.1.2 Disulfuro de Molibdeno (MoS_2)

Uno de los principales catalizadores dispersos es el disulfuro de molibdeno, el cual puede ser obtenido a partir de distintos precursores. La gran aceptación a este catalizador es que es ampliamente utilizado en los procesos petrolíferos para efectuar las reacciones de hidrogenación, en especial para procesos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN), gracias a que es una estructura muy activa y que proporciona hidrógeno al sistema de reacción, además de ser un material de bajo costo [1, 27, 28]. El MoS_2 puro se desactiva rápidamente en presencia de tiofenos, pero la desactivación se puede disminuir con la presencia de un estabilizador que permite mantener el Mo en estado +4 y evitar la oxidación (+5). Su estructura consiste en un átomo de Mo rodeado de átomos de S formando un prisma trigonal [35].

Otras ventajas de este material, es que se ha reportado que el uso de este tipo de catalizador favorece la disminución de carbocationes, reduciendo la formación de sedimentos y la cantidad de asfaltenos contenida en estos, así mismo es posible incrementar el contenido de destilados de menor punto de ebullición en residuos de vacío y además se puede generar *in-situ* a través de algún precursor de Molibdeno (como los mencionados anteriormente) en una forma *in-situ* [29,30,36].. En la Figura 6 se observa la estructura en capas del MoS_2 [37].

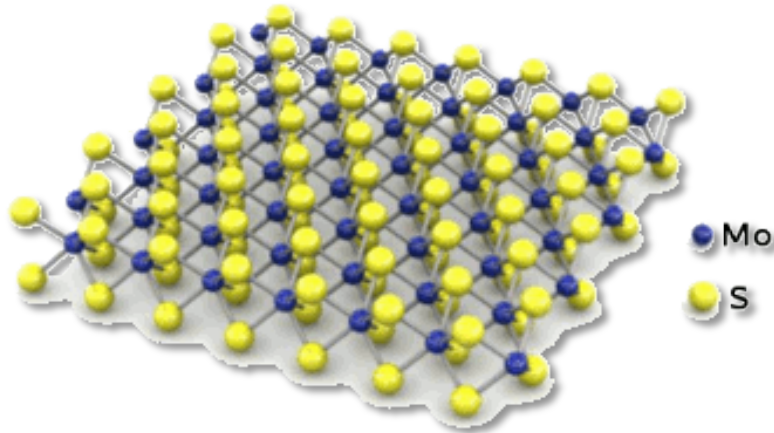


Figura 6. Estructura del MoS₂ [37]

1.8 Hipótesis

Con base a lo planteado anteriormente se puede establecer que el uso de un heteropoliácido (H₃PMo₁₂O₄₀) como precursor de un catalizador sulfurado (MoS₂, activado *in-situ*), permitirá mejorar el rendimiento de los destilados y/o compuestos ligeros del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap y al mismo tiempo beneficiará en la disminución de productos sólidos y gaseosos. Esto al compararse con los resultados obtenidos mediante el hidrotratamiento térmico, realizando el proceso en un reactor en fase dispersa, a una presión de 1100 psi y a distintas temperaturas (380, 390 y 400°C); permitiendo establecer la concentración (500 o 1500 ppm de Mo) de catalizador y la mejor temperatura para llevar a cabo el hidrotratamiento.

1.9 Objetivo General

Determinar el efecto térmico y catalítico sobre el hidrotratamiento de crudo Ku-Maloob-Zaap mediante el uso de MoS₂ obtenido *in-situ* a partir de un precursor heteropoliácido (H₃PMo₁₂O₄₀)

1.9.1 Objetivos específicos

1. Caracterizar las propiedades del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap mediante análisis SARA, viscosidad, gravedad API, masa molecular, contenido de azufre, carbón residual y curva de destilación para determinar sus valores antes del hidrotratamiento.
2. Efectuar el hidrotratamiento térmico a 380, 390 y 400°C para establecer el efecto de la temperatura en las propiedades y en los productos de reacción.
3. Realizar el hidrotratamiento catalítico a 380, 390 y 400°C con 500 y 1500 ppm de Mo con la finalidad de comparar las propiedades de los productos de reacción con respecto a las del aceite crudo y el hidrotratado térmicamente.
4. Caracterizar los productos líquidos, sólidos y líquidos obtenidos del hidrotratamiento térmico y catalítico del aceite, mediante análisis SARA, viscosidad, gravedad API, masa molecular, contenido de azufre, carbón residual y curva de destilación.
5. Determinar el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador sobre el hidrotratamiento del aceite KMZ y correlacionar dichos cambios con los porcentajes de las fracciones obtenidas.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se abordarán detalladamente los procedimientos experimentales realizados en este trabajo de tesis. La Figura 7 muestra un esquema general de dicha metodología. Primero, se llevó a cabo la caracterización del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap. Posteriormente, se realizaron los hidrotreatamientos térmicos y catalíticos obteniendo productos hidrotreatados, los cuales fueron caracterizados para compararlos con la carga inicial. Sin embargo, aún con lo antes mencionado el capítulo comienza con el establecimiento del tamaño de partícula del precursor, debido a que tanto la caracterización del aceite crudo como de los productos obtenidos del hidrotreatamiento fueron analizados mediante los mismos métodos; por lo tanto, las técnicas de caracterización aplicadas se explican hasta la sección 2.3.

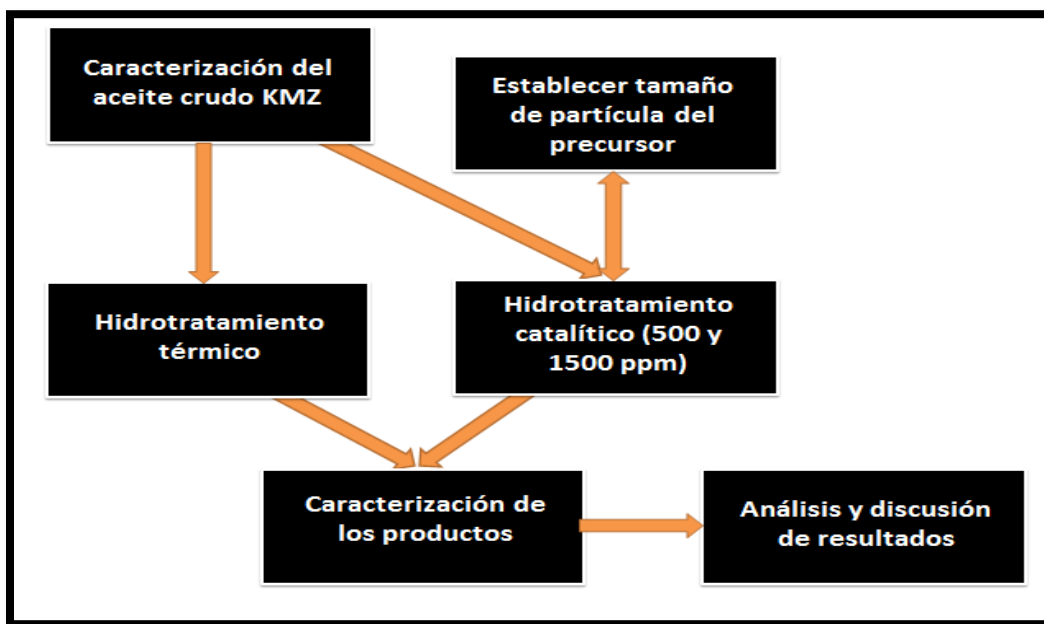


Figura 7. Esquema general de la metodología experimental.

2.1 Precursor catalítico

Como ya se mencionó en la sección 1.7.1 el tamaño de partícula del precursor es un aspecto relevante dentro del hidrotratamiento ya que es otra variable que interviene en él. Sin embargo, este trabajo se enfocó al estudio de la concentración de un precursor y no al tamaño de partícula; de esta manera, se estableció un tamaño específico para todas las reacciones, siendo de 150 μm la dimensión con la que el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se agregó al reactor, con el propósito de evitar problemas difusionales. Para ello el precursor fue sometido a molienda y tamizado (malla 100) y finalmente se pesó la cantidad equivalente a 500 y 1500 ppm de Mo (respecto a los 200 g de aceite crudo que se introducen al reactor) para efectuar las reacciones a las tres temperaturas establecidas sirviendo como precursor para la formación de MoS_2 .

2.2 Sistema de reacción

El hidrotratamiento térmico y catalítico se realizó en un reactor tipo batch marca Parr de 500 mL que se conecta a un tanque para hidrógeno de 2 L. La Figura 8 muestra el equipo experimental utilizado. El procedimiento efectuado fue el siguiente:

1. Se introdujeron 200 gramos de crudo Ku-Maloob-Zaap al vaso del reactor. En el caso de las reacciones catalíticas se agregó además del crudo, la cantidad correspondiente a las 500 y 1500 ppm de Mo obtenidas del ácido fosfomolibdico (Sigma Aldrich, 99.99 % de pureza, CAS 12026-57-2).
2. Se le colocó la tapa al vaso del reactor y se cerró a presión.
3. A continuación, al reactor se le introdujo una corriente de hidrógeno para purgar y una vez hecho esto, se presurizó a 1100 psi de hidrógeno.
4. Se colocó el reactor en su soporte y se continuó con la presurización de la bala (tanque de hidrógeno) a la misma presión que el reactor y se conectó a este. La finalidad de esta es mitigar los cambios de presión que pudieron llegar a presentarse durante la reacción.

5. Una vez que se comprobó que no existan fugas en el sistema, se dejó reposar el reactor toda la noche.
6. Al día siguiente se encendió el sistema de agitación (700 rpm) y de calentamiento, elevando la temperatura desde la ambiental hasta 350°C, temperatura a la cual se mantuvo una hora, con el propósito de activar el catalizador.
7. Al transcurrir el tiempo de activación, se incrementó la temperatura a 380, 390 o 400°C, de acuerdo con la reacción requerida y se conservó isotérmicamente durante el transcurso de 4 horas.
8. Al terminar el tiempo de reacción se apagó el sistema de calentamiento y de agitación y se introdujo una fuente de aire, esto con la finalidad de enfriar el reactor y así interrumpir la reacción.
9. Una vez alcanzada una temperatura cercana a los 80°C se interrumpió el enfriamiento y se desmontó el reactor, se tomaron muestras de la fase gaseosa para después dejarlo en esas condiciones todo el resto del día.
10. Por último, se despresurizó el reactor y se extrajeron las fases líquida y sólida obtenidas para después sean analizadas.

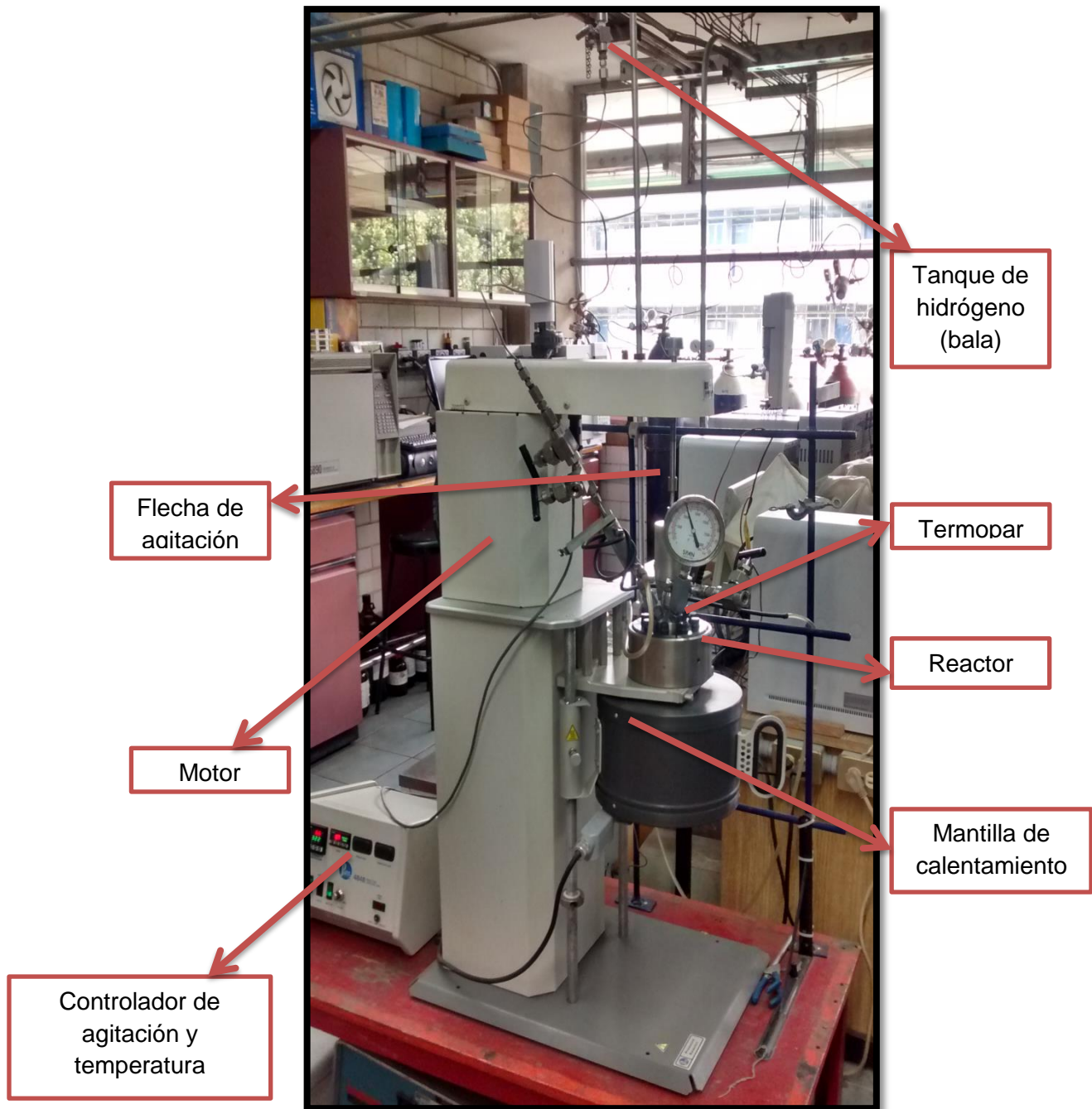


Figura 8. Sistema de reacción utilizado para el hidrotratamiento

2.3 Caracterización del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap y de los productos de reacción

El aceite crudo Ku-Maloob-Zaap fue caracterizado física y químicamente para obtener algunas de sus propiedades mediante análisis SARA, viscosidad, gravedad API, contenido de azufre, masa molar, carbón residual, curva de destilación, número ácido total y análisis elemental. Los aceites hidrotratados se analizaron por las mismas técnicas que el aceite original. Por otra parte, los productos de reacción generados (gases y sólidos) se examinaron mediante distintas técnicas, las cuales se exponen a continuación.

2.3.1 Fase líquida

El aceite crudo KMZ y los productos líquidos obtenidos del hidrotratamiento fueron caracterizados mediante las mismas técnicas, las cuales a continuación se describen. Es importante señalar que la caracterización del aceite sin hidrotratar no requirió de un tratamiento previo para poder realizarse. Sin embargo, la fase líquida de las reacciones se obtuvo filtrando el contenido del vaso del reactor, esto con el propósito de separarla de la fase sólida y así poder analizada.

2.3.1.1 Análisis de la gravedad específica y la viscosidad cinemática

La importancia de determinar estas variables consiste en que los aceites más viscosos producen una mayor caída de presión cuando fluyen por las tuberías y mediante la medición de la viscosidad es posible determinar esta resistencia al flujo o la capacidad del bombeo del crudo [14]. Para medir la viscosidad cinemática y la densidad se utilizó un equipo SVM 3000 Stabinger Viscosimeter, un viscosímetro rotacional con geometría de cilindro, en el cual se introdujeron 3 cm³ de muestra y se siguió el procedimiento de la norma ASTM D7042. Los datos reportados por el equipo a 15.56°C permitieron calcular la viscosidad dinámica, (dividiendo la cinemática entre la densidad) y la gravedad API con la ecuación expuesta en el capítulo 1 [38].

2.3.1.2 Análisis de masa molar

Existen distintos métodos para determinar la masa molecular de los crudos, pero el basado en su punto de congelación o método crioscópico es el más usado y adecuado [14]. El procedimiento consistió en pesar 0.5 gramos de muestra en un vaso de precipitado, al que se agregaron 5 gramos de benceno. Posterior a ello en un recipiente que contenía hielo y sal se colocó el vaso y se agitó con el objetivo de enfriar la solución crudo-benceno, registrándose la temperatura en la cual la mezcla pasa del estado líquido al sólido y finalmente se aplicó la siguiente ecuación [42].

$$MM = \frac{1000 * K_f * \textit{masa de la muestra}}{(T_{CB} - T_M) * \textit{masa del disolvente}}$$

Donde K_f es la constante crioscópica del benceno (5.12); T_{CB} la temperatura de fusión del benceno (5.5°C) y T_M la temperatura de fusión promedio de la muestra.

2.3.1.3 Análisis de la curva de destilación

Una de las caracterizaciones más importantes que se realizan a los aceites crudos es la destilación, la cual permite obtener los porcentajes de cortes tanto ligeros como pesados. Generalmente se utiliza un aparato de destilación simple que no tiene una columna de fraccionamiento y se realiza a presión atmosférica bajo la norma ASTM D86 o ASTM D1160 a presiones reducidas [14,40]. Sin embargo, se ha comprobado que es posible simular este proceso y obtener la curva de destilación mediante un análisis termogravimétrico, en el cual se observa el comportamiento de la masa de una muestra con respecto a los incrementos graduales de temperatura [1]. Para la realización de este análisis se colocó una pequeña muestra del crudo (1-3 gotas) en un recipiente de platino, el cual se introdujo al equipo de análisis termogravimétrico TA instruments-SDT 2960, donde circulaba una corriente de nitrógeno cuya finalidad era generar una atmósfera inerte, para después seleccionar el método del trabajo, que consistió en elevar la temperatura con una rampa de 4°C/min desde la ambiental hasta 540°C y una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante 30 minutos. Finalmente, cuando

los datos fueron recopilados, fueron ajustados mediante una correlación y así se obtuvieron las curvas de destilación. La siguiente tabla muestra los cortes analizados y sus intervalos de ebullición.

Tabla 9. Cortes de destilación.

Corte	Intervalo de ebullición (°C)
Gasolina (nafta)	TIE-177
Turbosina y Queroseno	177-270
Diésel	270-360
Gasóleo	360-540
Residuo de vacío	>540

2.3.1.4 Análisis elemental

Mediante este análisis se puede conocer el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno de una fracción destilada o de un crudo. Se realiza quemando una muestra hasta dióxido de carbono, dióxido de azufre, agua y óxidos de nitrógeno., después los gases son separados y se determina la cantidad de cada elemento. Otro elemento que es importante a involucrar es el azufre, que puede determinarse con distintos métodos pero, los más usados son los que involucran la combustión y la fluorescencia de rayos X, ambos métodos se basan en los estándares ASTM D5291 (C, H, N) y D7039 para el azufre [14,43,44]. Específicamente para caracterizar carbono, hidrógeno y nitrógeno se usó un equipo de análisis elemental Flash 200 que posee un horno que se calentó hasta 900°C para descomponer la muestra introducida (2 a 3 mg) en los gases antes mencionados, para finalmente ser cuantificados. Con respecto al contenido de azufre, se efectuó en un analizador de fluorescencia de rayos X que requiere de 7 ml de fase líquida, por la que se hace pasar el haz de rayos X para excitar los átomos de los electrones K de azufre y el detector traduce dicha radiación (radiación) en porcentaje peso.

2.3.1.5 Análisis SARA

El análisis SARA, recibe su nombre gracias a que mediante él es posible determinar el contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos. La información que proporciona sirve para el diseño y operación de una refinería [6,14]. La metodología aplicada es la señalada en la norma ASTM D2007 y D3279. En la cual mediante cromatografía son separadas las cuatro clases de compuestos. A continuación se detalla el procedimiento [39]:

1. Se colocaron aproximadamente 2 gramos de muestra (líquido o sólido) en un matraz Erlenmeyer.
2. Al matraz se adicionaron 100 mL de n-pentano y se introdujo una bala o agitador. Posteriormente se colocó el matraz en una parrilla.
3. El matraz se conectó a un refrigerante para así comenzar el calentamiento y agitación, esto durante 25 minutos. Después de que transcurre el tiempo se enfrió el matraz durante 30 minutos.
4. Cuando el matraz ya se había enfriado se filtró a vacío su contenido, mediante el uso de una membrana (papel filtro) de 0.8 μm marca millipore. Una vez que se terminó de vaciar se agregó más tolueno al matraz para limpiar los restos de material que pudieran llegar a quedarse.
5. Al finalizar la filtración el papel filtro (con los sólidos insolubles) se separó del sistema de filtrado y se secó en la estufa a 105°C por 20 minutos. Transcurrido el tiempo se colocó en un desecador para enfriarlos y poder pesarlos (asfáltenos).
6. Por otra, parte el líquido filtrado del paso 4 (denominado maltenos) se separó mediante cromatografía con base a su polaridad, esto a través de dos columnas ensambladas una sobre la otra. La de parte superior empacada con 35 gramos de atapulguita y la de la parte inferior con 45 gramos de silica gel. Asimismo debajo de las columnas se colocó un matraz para la recuperación de saturados.
7. En la parte superior de las columnas se vertieron los maltenos y después se lavó el matraz con n-pentano para quitar cualquier resto. Una vez lavado el

matraz se introdujo a la estufa y después al desecador para obtener su masa (asfáltenos).

8. El líquido que se obtuvo en el matraz (saturados) se colocó en una parrilla para la evaporación del n-pentano.
9. Se introdujo el matraz a la estufa a 105°C durante 30 minutos, para después enfriarlo en un desecador y pesarlo.
10. Las dos columnas se separaron. A la de la parte superior (atapulguita) se le colocó un matraz en la parte de abajo y se le realizaron lavados con una mezcla 50 %w/ 50 %w de acetona-tolueno para recuperar las resinas. El lavado terminó cuando el líquido que goteaba de la columna era transparente.
11. Cuando se terminó el lavado, el matraz se colocó en una parrilla para la evaporación de la mezcla agregada. Después se repitió el procedimiento del paso 9.
12. La columna de la parte inferior se colocó en un matraz de dos bocas con 150 mL de tolueno, en donde se calentó mediante una mantilla durante 4 horas, esto con el propósito de recuperar los compuestos aromáticos.
13. Una vez transcurrido el tiempo se extrajo la mayor parte de tolueno (cerca de 100 mL), para que el restante se expusiera a una parrilla a 125°C para evaporarlo y después se realizó el paso 9, solo que durante un lapso de 20 minutos.
14. El cálculo de la composición de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos se realizó con la misma fórmula:

$$\%w = \frac{\text{Masa de los compuestos (Saturados, Aromáticos, Resinas o Asfáltenos)}}{\text{Masa inicial de la muestra}}$$

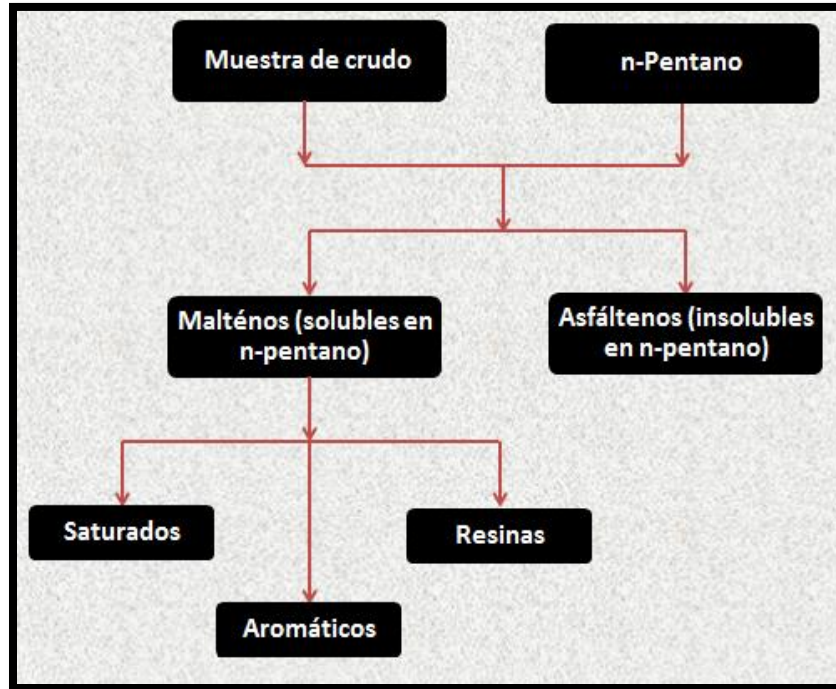


Figura 9. Esquema general de análisis SARA.

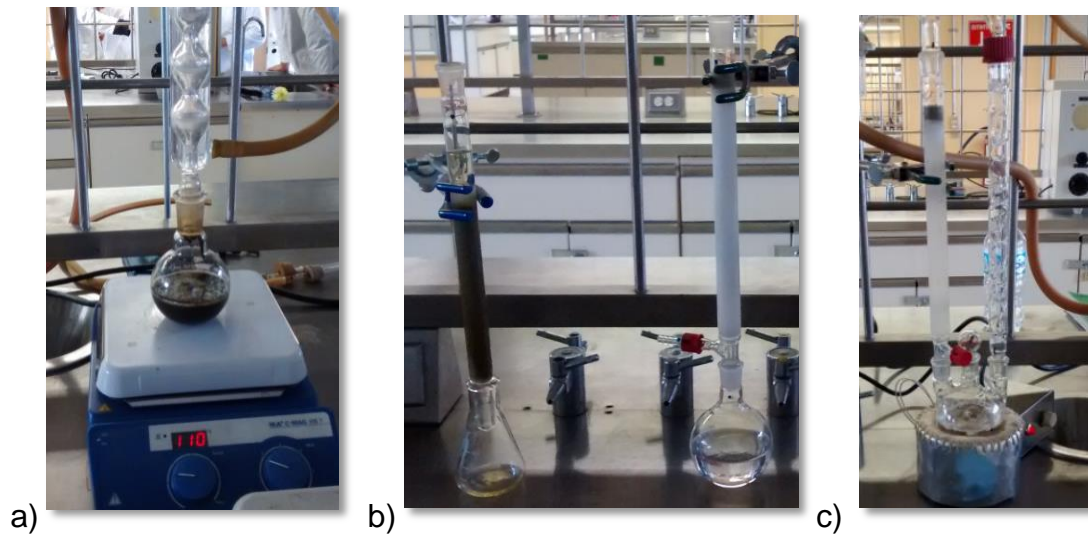


Figura 10. Análisis SARA
 a) Obtención de Asfáltenos, b) Columna del lado izquierdo y matraz para la recuperación de Resinas. Columna y matraz del lado derecho para separar los saturados, c) Sistema empleado para la extracción de aromáticos.

2.3.1.6 Análisis de carbón residual

Se denomina como residuo de carbono o carbón residual al porcentaje en peso de coque que queda después de la evaporación y craqueo de una muestra de crudo en ausencia de aire y puede ser reportado como carbono Conradson o Ramsbottom; para realizarlo se recurre a la norma ASTM D189 o D524 [14,41]. El procedimiento utilizado consistió en colocar 2 gramos del crudo en un bulbo de vidrio que se calentó en un horno a 550°C durante 30 minutos. Al transcurrir este periodo de tiempo se retiró el bulbo para dejarlo enfriar en un desecador y posterior a ello se pesó para calcular el porcentaje de carbón residual Ramsbottom.

2.3.1.7 Análisis de contenido de coque

Este procedimiento se denomina extracción de insolubles en tolueno, realizado bajo la norma IP 149 [36] y se requirió del uso del papel filtro con los insolubles en n-pentano obtenidos mediante análisis SARA. Para hacerlo, el papel filtro se colocó dentro de un cartucho de celulosa y ambos se introdujeron a un equipo de extracción soxhlet, al cual se conectó en la parte inferior un matraz con tolueno. Una vez listo el sistema se dejó en recirculación por un lapso de 4 horas y posterior a ello se extrajo el tolueno y el cartucho (con solo la parte de coque) se colocó en la estufa para secarlo a 105°C por 30 minutos. Después se enfrió y se pesó para obtener por diferencia de la masa inicial el contenido de asfaltenos. En la Figura 11 se muestra el sistema de extracción.



Figura 11. Sistema de extracción de insolubles en tolueno.

2.3.1.8 Análisis del Número Ácido Total

La norma ASTM D664 permite obtener el número ácido total (TAN, por sus siglas en inglés) y representa la cantidad de ácidos presentes en el petróleo. Este valor se relaciona con el número de neutralización y su importancia radica en que en el mercado mundial cada vez es más común la producción de crudos con un valor alto de TAN, siendo crudos ácidos aquellos cuyo valor sea mayor a mg KOH/g; aunque es importante aclarar que el TAN no siempre da información relevante sobre las propiedades corrosivas del crudo, pues algunos ácidos son relativamente inertes [1, 45]. Para la caracterización realizada se usó la técnica de titulación potenciométrica (con base a la ASTM mencionada), en la cual 5 gramos de muestra se diluyeron en una solución con alcohol isopropílico (49.5 % volumen), tolueno (50 % volumen) y agua destilada (0.5 % volumen) y se titularon con una solución 0.1 M de KOH y el TAN (en mg KOH/g muestra) se calculó automáticamente con la siguiente correlación:

$$TAN = \frac{(V_F - V_B)(C_{KOH})(f)(M_A)}{m_s}$$

Donde V_F es el volumen gastado de solución valorante en la medición de la muestra en mL, V_B el volumen gastado de la solución con un blanco en ml, C_{KOH} la concentración de KOH en mol/L, f el factor de corrección (0.98), M_A la masa molecular del KOH en g/mol y m_s la masa de la muestra en gramos.

2.3.2 Fase Sólida.

Los sólidos se obtuvieron de la filtración, retirándolos de las paredes del reactor y de la flecha de agitación. Para conocer su composición, primero se realizó una extracción en n-pentano (siguiendo el mismo proceso que en el análisis SARA) con el propósito de separarlos de los maltenos, los cuales eran los causantes de su humedecimiento. Una vez realizada esta extracción se prosiguió a efectuar otra, esta vez mediante tolueno (con el procedimiento de la sección 2.3.2.6) para determinar la cantidad de coque y asfáltenos presentes en dicha fase.

2.3.3 Fase gas.

La cantidad de gas producido se calculó mediante la diferencia entre la masa inicial de la muestra y la masa registrada al final de la reacción (después de despresurizar el reactor). Aunque, para los fines de esta investigación no se realizó una caracterización a profundidad, ya que solo se hizo un análisis cualitativo mediante cromatografía de gases, con la finalidad de determinar su composición. La forma en que se obtuvo fue mediante la siguiente fórmula:

$$Fase\ gas = Carga\ inicial - Fase\ líquida - Fase\ sólida.$$

CAPÍTULO 3: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la experimentación realizada, así como su análisis y discusión. El orden en que se exhiben es 1) la caracterización de las propiedades físicas y químicas del aceite pesado Ku-Maloob-Zaap, 2) análisis y caracterización de las fases generadas en el hidrotratamiento, comenzando con el efecto térmico y posteriormente con el catalítico con ambas concentraciones.

3.1 Caracterización del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap

Mediante la caracterización física y química del aceite crudo Ku-Maloob-Zaap (KMZ), se determinó que este petróleo pertenece a la categoría de crudos pesados al presentar una gravedad API de aproximadamente 12°. Así, el KMZ está conformado principalmente de residuo de vacío (58 %) en peso del crudo corresponde al corte mayor a 540°C, es decir, existe una gran presencia de residuo de vacío [12]. La Tabla 10 muestra las caracterizaciones realizadas a este crudo.

Esta caracterización nos muestra que este aceite crudo posee un alto contenido de asfaltenos (31.43 %) y resinas (35.32 %) y por ende una pequeña proporción de compuestos ligeros como los saturados (12.80 %). Además de este solo es posible utilizar el 22.74 % en peso para la obtención de destilados atmosféricos (gasolina, queroseno y diésel), lo cual lo hace una materia prima poco rentable.

Tabla 10. Caracterización del aceite crudo KMZ

Propiedades del crudo KMZ	
Gravedad API	11.94°
Viscosidad (15.56°C)	236397.4 cP
Análisis elemental (%w)	
Carbón	82.55 %
Hidrógeno	11.06 %
Nitrógeno	0.79 %
Azufre	5.60 %
Masa Molar	493.03 g/gmol
Número Ácido Total (TAN)	0.54 mg KOH/g
Carbón residual	14.32 %
Análisis SARA (%w)	
Saturados	12.80 %
Aromáticos	20.45 %
Resinas	35.32%
Asfáltenos	31.43 %
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 %

3.2 Productos obtenidos del hidrotreatmento.

Las reacciones de hidrotreatmento (térmicas y catalíticas) originaron la formación de productos gaseosos, líquidos y sólidos, los cuales se analizaron con la finalidad de establecer el efecto de la temperatura y la concentración del catalizador. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.2.1 Productos de la fase gaseosa

La primera fase en analizar fue la gaseosa, la cual se estudió de manera cualitativa mediante cromatografía de gases en un equipo Varian Chrompack CP 3800 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y un detector fotométrico de llama por pulsos (PFPD). El cromatograma de la Figura 12 (hidrotratamiento térmico a 400°C), muestra una señal intensa y ancha en un tiempo de retención aproximadamente de 2 minutos. Dicha señal está presente en los cromatogramas de las demás reacciones de hidrotratamiento; lo cual implica que las fases gaseosas tienen composiciones similares. Esta fase es una de las menos deseables en el hidrotratamiento, ya que reduce la fase líquida producida.

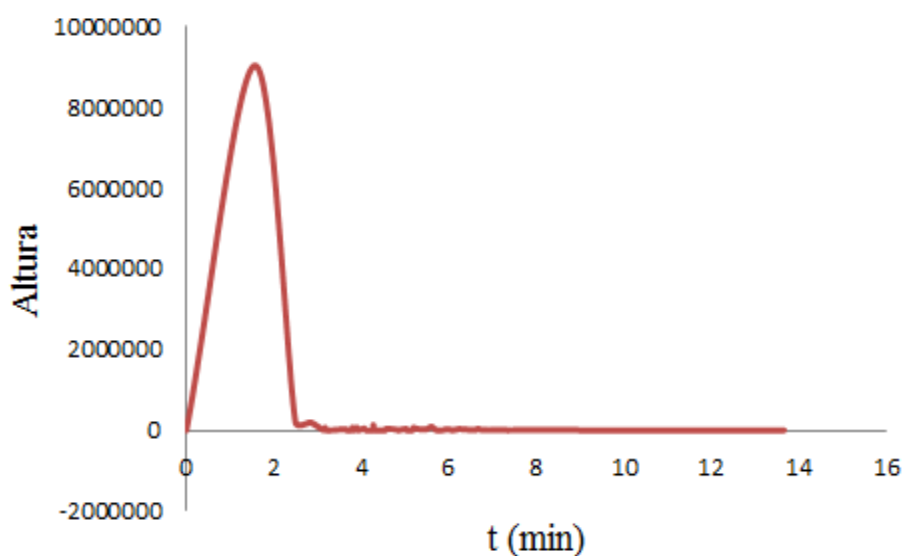


Figura 12. Cromatograma de la fase gas.

Con base en estudios realizados por García-Vila y colaboradores [36], se establece que a partir de un análisis en un espectrómetro de masas, los principales compuestos formados durante estos procesos son: metano (CH_4), sulfuro de hidrógeno (H_2S), propano, propeno, butano y pentano. En el cromatograma presentando se observa una señal única que representa al compuesto mayoritario, correspondiente al metano, el cual representa entre el 90 y 95 % de los gases generados. Las señales más pequeñas confirman la presencia de los demás compuestos ligeros mencionados.

3.2.1.1 Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase gas

La Figura 13 muestra el comportamiento de la producción de gases en el hidrotratamiento térmico a 380, 390 y 400°C. Se observa que la generación de compuestos en fase gas es proporcional al incremento de la temperatura, con funcionalidad de tipo Arrhenius.

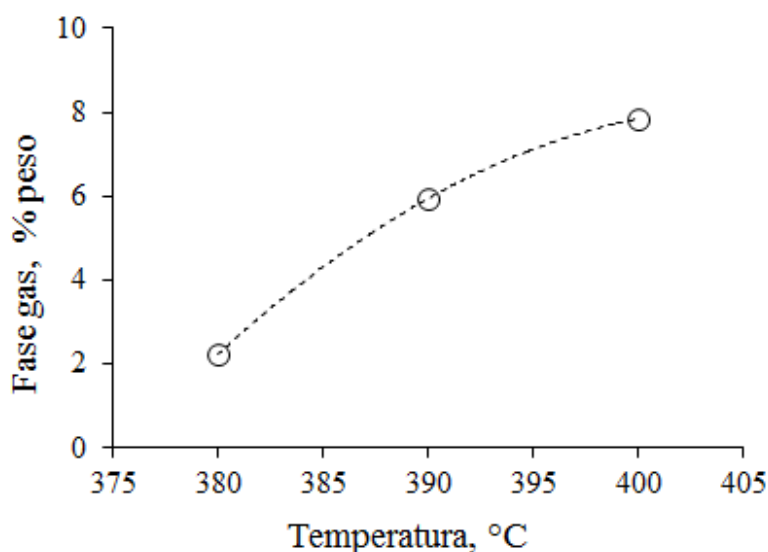


Figura 13. Cantidad de producto gaseoso en el hidrotratamiento térmico en función de la temperatura.

Con base en el perfil obtenido se determinó que a 380°C se genera la menor cantidad de gases (2.25 %). Al aumentar la temperatura del sistema 10°C dicha variable se acrecentó a 5.95 %. El comportamiento se mantiene hasta 400°C, ya que los gases representaron el 7.85 %. Este incremento en la formación de gases se relaciona probablemente con la gran cantidad de asfaltenos que contiene el aceite crudo KMZ (como lo confirman los resultados de la composición previamente descritos), ya que la producción de gases se encuentra vinculada principalmente al hidrocrqueo o desintegración térmica de las cadenas alifáticas relacionadas con los asfaltenos, es decir las cadenas unidas a los anillos aromáticos o nafténicos [36,46].

3.2.1.2 Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase gas

Los resultados del análisis del hidrotratamiento catalítico tanto a 500 como 1500 ppm de molibdeno se muestran en la Figura 14. Estos revelan una tendencia similar al hidrotratamiento térmico ya que se presenta un incremento de los gases al elevar la temperatura. Uno de los efectos observados, es que la cantidad de gases producidos a 380°C, con ambas concentraciones y con el efecto térmico, es constante (cerca al 2.2 %). Además, el hidrotratamiento catalítico con 500 y 1500 ppm de Mo formó 3.45 % y 5.8 % en peso de gas a 390°C y a 400°C los valores fueron 2.8 y 4.7 %.

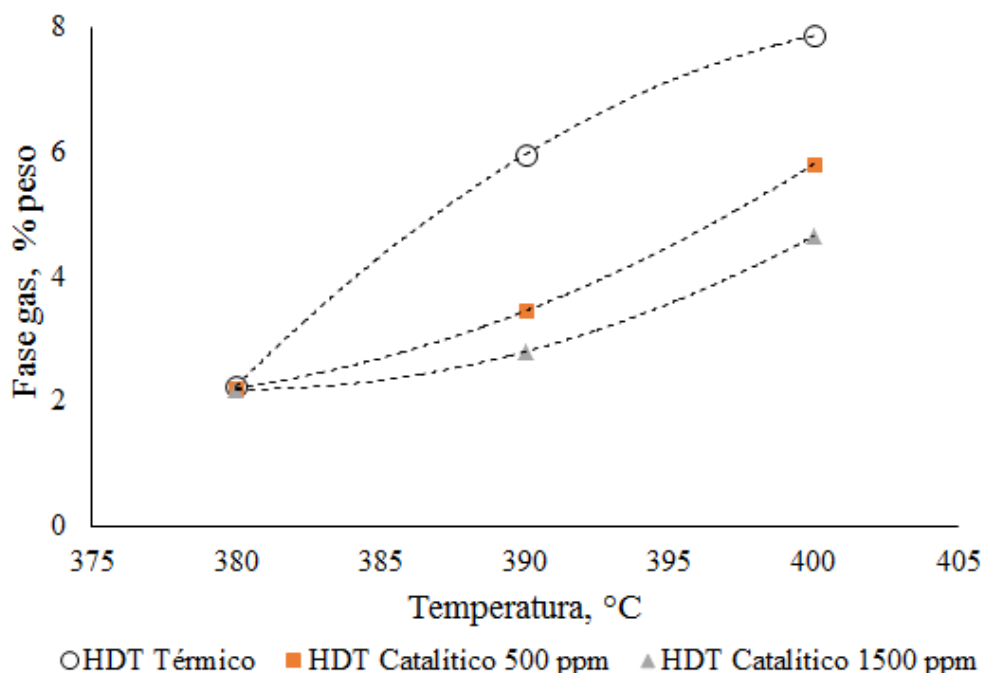


Figura 14. Cantidad de producto gaseoso en los hidrotratamientos

Con lo anterior se puede deducir que existe un efecto positivo de la concentración del catalizador sobre la cantidad de productos gaseosos, ya que se obtienen menos gases al elevar la temperatura, siendo la concentración de 1500 ppm de molibdeno la que proporciona mejores resultados, al reducir la fase gas del efecto térmico y catalítico (500 ppm) en 52.94 % y 18.84 % a 390°C, y a 400°C en 40.76% y 19.83 %, respectivamente. Esta disminución se relaciona a causa del efecto catalítico de los sitios ácidos del catalizador, que propician una menor

profundidad en la dealquilación de los asfáltenos en comparación con el hidrotratamiento térmico. Como se ha reportado el MoS_2 inhibe las reacciones por radicales libres (explicado en la sección 1.6.2), hidrogenándolos para impedir la formación de compuestos ligeros [25,36].

3.2.2 Productos de la fase sólida

A diferencia de la fase gas, los sólidos no estuvieron presentes en todas las reacciones de hidrotratamiento (tanto térmico como catalítico) planteadas. En las siguientes secciones se profundiza en este tema y se analizan los dos componentes principales de la fase sólida (asfáltenos y coque) y las rutas que les dieron origen.

3.2.2.1 Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase sólida

El hidrotratamiento térmico formó mayoritariamente sólidos. Dicho comportamiento es consistente con la formación de gas, ya que ambos incrementan a medida que se eleva la temperatura de reacción. A continuación se muestra el comportamiento de los sólidos mediante el efecto de la temperatura.

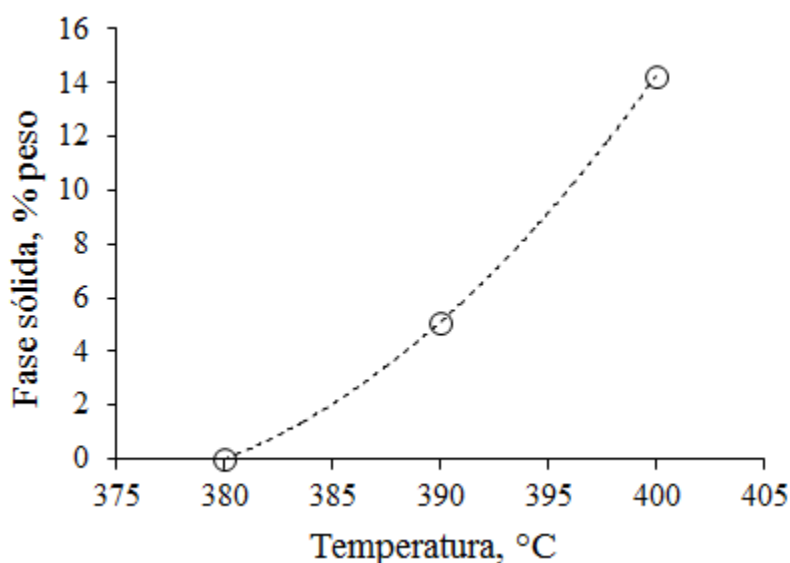


Figura 15. Cantidad de producto sólido en el hidrotratamiento térmico en función de la temperatura.

En la Figura 15 se observa que a 380°C no ocurre la formación de sólidos. A esta temperatura las reacciones de desintegración térmica no son promovidas termodinámicamente [27,28]. Sin embargo, a 390°C se observa un 5.10 % peso de la fase sólida y a 400°C aumentó hasta el 14.26 % peso. Esto confirma que estas condiciones de reacción son inadecuadas, ya que la generación de sólidos se considera un efecto negativo. Como ya se mencionó en la Tabla 8, existen distintas reacciones que tiene como consecuencia la generación de sólidos, las cuales de acuerdo con la literatura se originan por dos causas principales. La primera es la formación de coque a partir de las reacciones de rechazo de carbono (craqueo) y la segunda consiste en la desestabilización de la emulsión de los asfaltenos y su posterior precipitación (reacciones de condensación, sección 1.6.3) debido a la formación de estructuras de alto peso molecular [31]. Por lo anterior, se analizó la composición de las fases sólidas, separándola en sus componentes (coque y asfaltenos). En la Figura 16 se muestran dichos resultados.

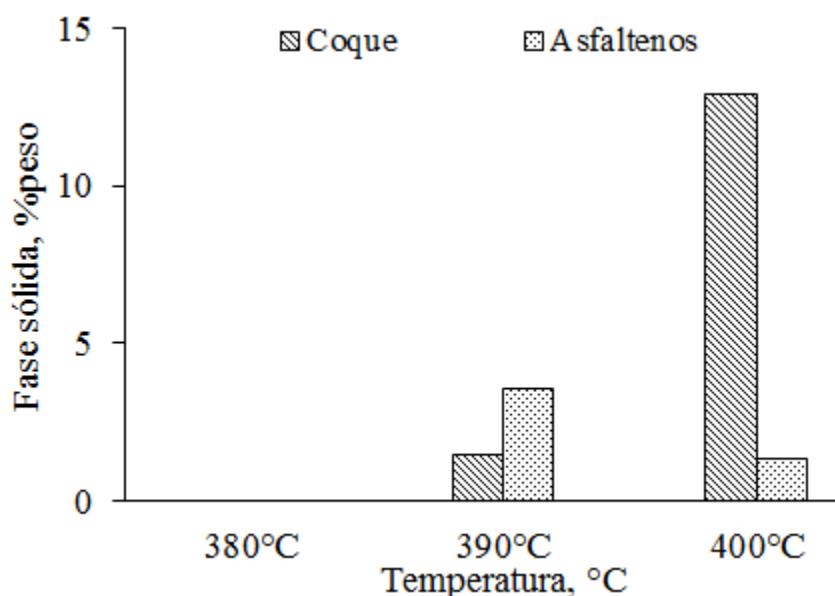


Figura 16. Composición de la fase sólida del hidrotratamiento térmico (en función de la temperatura).

Como se observa en la Figura 16, en el hidrotratamiento a 390°C, la mayor parte de los sólidos formados (3.60%) pueden surgir a partir de la precipitación de

asfaltenos parcialmente hidrocraqueados y de compuestos aromáticos policondensados; mientras que el otro 1.50 % representa la formación de coque a partir de reacciones secundarias de desintegración térmica [25,31], lo que representa una relación coque-asfaltenos de 0.42:1. Por otra parte, a 400 °C existe un cambio de 9.64:1 en la relación coque-asfaltenos, ya que el contenido de coque representa el 12.92 % de sólidos y los asfaltenos precipitados sólo el 1.34%. De acuerdo con las tendencias mencionadas, se puede deducir que el incremento de temperatura está directamente relacionado con la formación de coque, ya que a mayores temperaturas las reacciones dominantes en el hidrotratamiento térmico son de hidrocraqueo.

3.2.2.2 Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase sólida

En lo que respecta al hidrotratamiento catalítico, se determinó un efecto positivo con ambas concentraciones, esto al disminuir e incluso inhibir la formación de sólidos a las dos temperaturas más altas.

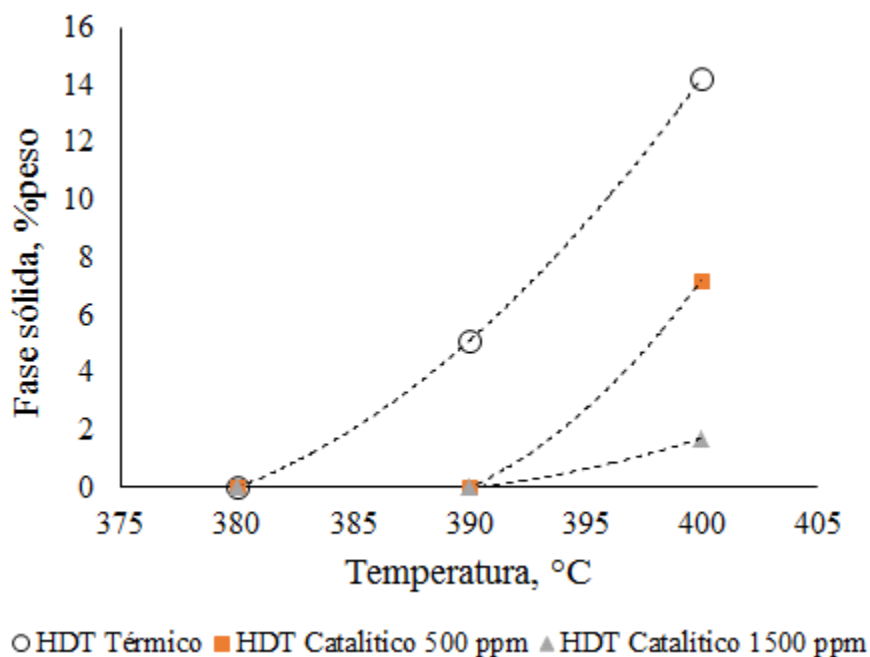


Figura 17. Cantidad de productos sólidos en los hidrotratamientos térmicos y catalíticos en función de la temperatura.

Como se observa en la Figura 17, a 380°C es nula la formación de sólidos en ambas concentraciones. Sin embargo, a 390°C ocurre la inhibición de la formación de productos sólidos, ya que con ambas concentraciones no se genera dicha fase. En el hidrotratamiento catalítico a 400°C, por otra parte, aunque no se impidió la formación de sólidos, la mejora por el aumento en la concentración del catalizador es indudable, ya que de formar 7.23 % en peso con 500 ppm se logra reducir hasta 1.72 % con 1500 ppm, lo que se traduce en una disminución del 76.21 % entre ambos hidrotratamientos catalíticos.

Asimismo, en la Figura 17 se presenta la comparación entre los efectos térmico y catalítico en las tres temperaturas y en ella se observa que la presencia del MoS₂ favoreció la hidrogenación, impidiendo que las reacciones por radicales libres ocasionaran la formación de productos condensados y por ende precipitara una fase sólida [46]. También es claro el MoS₂ favoreció al disminuir el total de sólidos obtenidos mediante el hidrotratamiento térmico en un 100 % a 390°C y en un 49.30% y 87.94 % para 500 y 1500 ppm de catalizador a una temperatura de 400°C.

De la misma forma que para el efecto térmico, se estudió el aporte de coque y asfaltenos en las fases sólidas formadas en el hidrotratamiento catalítico. Los resultados recopilados en la Figura 18, muestran que con 500 ppm de Mo, la mayor proporción de sólidos pertenece a los asfaltenos precipitados (6.28 %) y solo el 0.95 % es coque, es decir, el coque representa el 13.14 % de los sólidos. En la reacción con 1500 ppm, aun cuando es menor la cantidad de sólidos formados, la relación existente entre asfaltenos y coque es muy similar a la de concentración baja, al representar el coque el 11.05 % (0.19 % del total) y los asfaltenos el 88.95 % restante, es decir, las relaciones coque-asfalteno son muy cercanas con ambas concentraciones (0.15:1 para 500 ppm y 0.12:1 con 1500 ppm). Esto evidenciar que este comportamiento es contrario al hidrotratamiento térmico a 400°C, en el cual el compuesto mayoritario fue el coque.

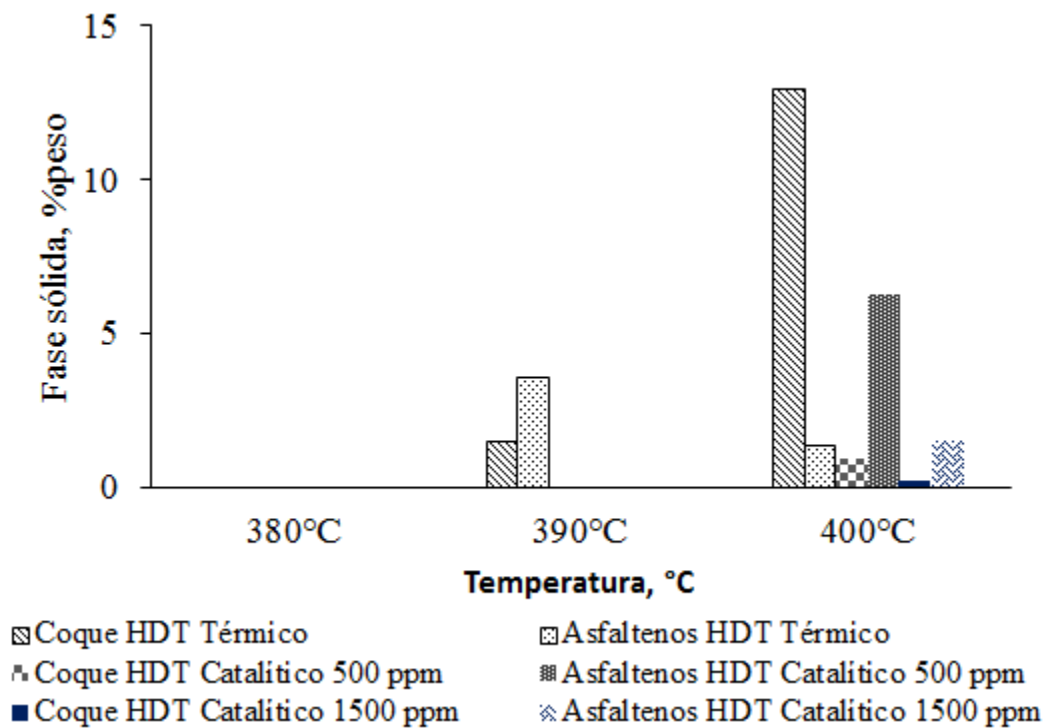


Figura 18. Contenido de coque y asfaltenos en la fase sólida (HDT térmico y catalítico)

3.2.3 Productos en la fase líquida

El objetivo principal del hidrotratamiento es lograr que el aceite crudo original se convierta en una fase líquida de mejor calidad, mediante el aprovechamiento de la mayor cantidad de productos que componen dicha fase. Esto implica la disminución del contenido de asfaltenos y resinas, así como de heteroátomos (S, N). Por ello es primordial la búsqueda de las condiciones que maximicen la producción de la fase líquida. Por lo tanto, en este trabajo se realizó un análisis más detallado de esta fase que de los productos sólidos y gases, con el propósito de comprender los cambios que ocurren durante el procesamiento.

3.2.3.1 Efecto del hidrotratamiento térmico en la fase líquida

Al analizar el hidrotratamiento térmico se persigue establecer el comportamiento de este proceso en función de la temperatura, tal y como se hizo con las otras dos

fases. En la Figura 20 se observa que la fase líquida se reduce inversamente proporcional a la temperatura en el intervalo de 380 a 400°C.

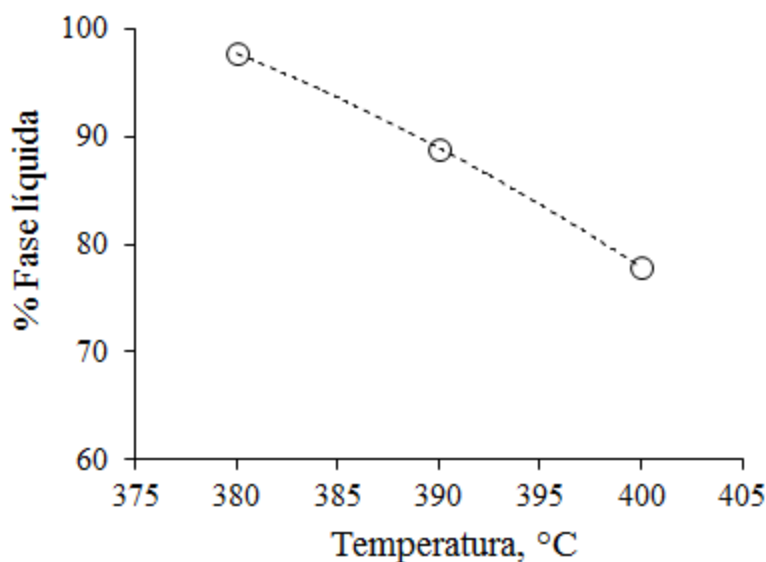


Figura 19. Fracción de productos líquidos en el hidrot ratamiento térmico en función de la temperatura.

La Figura 19, muestra que en el hidrot ratamiento a 380°C la fase mayoritaria es la fase líquida ya que representa el 97.75 % del total de productos generados. Al incrementar 10°C la temperatura dicho valor disminuye recuperándose solo el 88.95 %, y continua con este comportamiento al reducirse hasta 77.89 % a 400°C. Esto permite confirmar que el hidrot ratamiento térmico en las dos temperaturas mayores no es recomendable, ya que se pierde más del 10 % de la carga inicial durante el procesamiento.

Para profundizar en los cambios que ocurrieron en la composición de la fase líquida todos los aceites hidrot ratados se caracterizaron mediante análisis SARA y los valores obtenidos se compararon con respecto a la composición inicial del KMZ. Considerando el rendimiento de la fase líquida se realizó el balance de masa. Como en los casos previos, se realizó la separación de los asfaltenos y coque. A continuación se analizan cada una de las tendencias que presentó el análisis SARA.

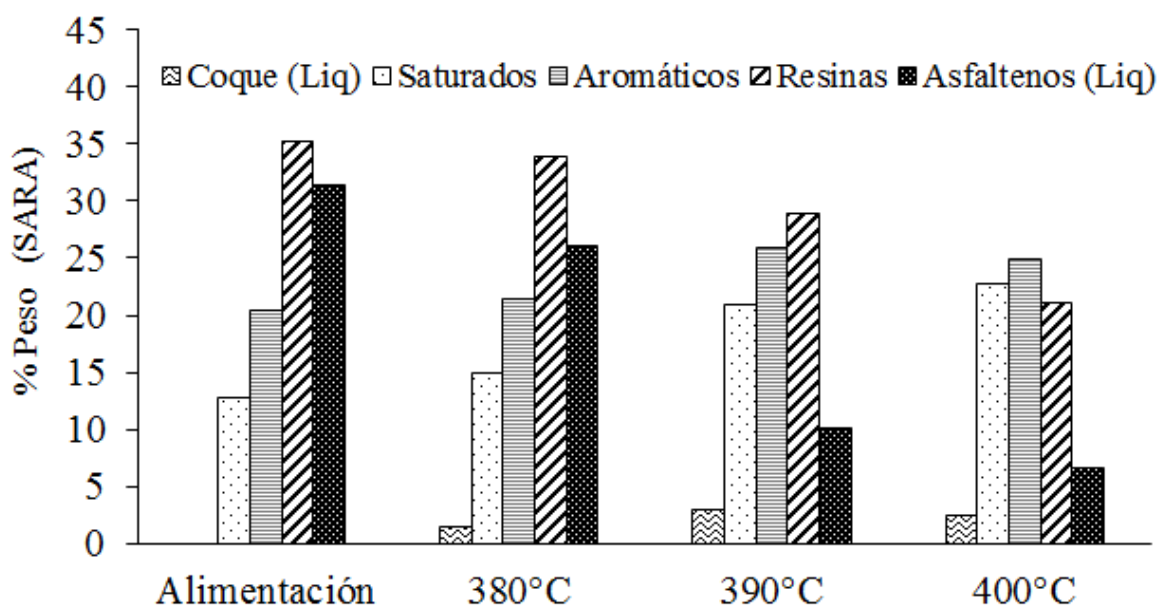


Figura 20. Productos de hidrotreatmento térmico (análisis SARA) en función de la temperatura

A partir de la Figura 20, se puede observar que el hidrotreatmento a 380°C no genera una gran disminución en el contenido de resinas, al reducirse de 35.32 % a 33.88 %, caso similar ocurre con los asfaltenos en donde el valor sufre un decremento del 31.43 % al 26.14 %. Aunque existe un aumento en los compuestos ligeros (saturados y aromáticos), este no es relevante ya que el porcentaje de saturados se eleva en menos de un 3 % peso y los aromáticos en aproximadamente 1 %w. Al aumentar la temperatura a 390°C, existe una reducción de 21.25 % peso en asfaltenos y 6.43 % en resinas, lo cual ocasiona el aumento del 8.12 % en saturados y 5.52 % en aromáticos. A 400°C, ocurren las mayores conversiones ya que los asfaltenos disminuyen cerca del 78.81 % y las resinas 40.43 %; por ende los saturados y aromáticos sufren un acrecentamiento del 77.27 % y 22.35 %, respectivamente. Por lo tanto, podemos establecer que la tendencia de los compuestos ligeros es al alza al elevar la temperatura y que dicho aumento se relaciona con la disminución de los compuestos pesados (asfaltenos y resinas); siendo las principales razones de estos cambios la ruptura de constituyentes alifáticos presentes en los asfaltenos y resinas [46]. En lo que

respecta al coque solubilizado en la fase líquida, en los tres hidrotratamientos no presentó valores mayores al 5 %, ya que se generó 1.40 % (380°C), 3.00 % (390°C) y 2.48 % (400°C), lo cual es un efecto positivo ya que este material no es valioso. Cabe señalar que el origen del coque soluble es la desintegración térmica de los asfaltenos y la policondensación de aromáticos (señaladas en el apartado 1.6.3) [46,47]. En la Figura 21 se muestran las tendencias del incremento de los compuestos ligeros y pesados con respecto a la temperatura.

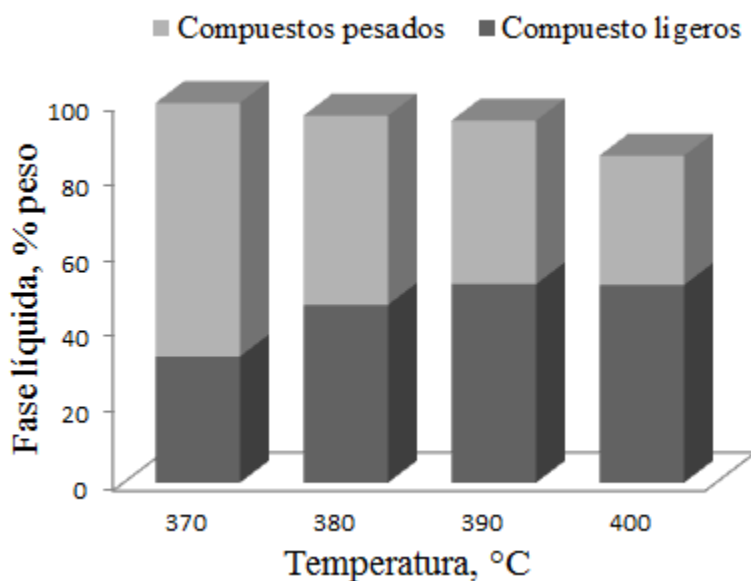


Figura 21. Composición de la fase líquida como función de la temperatura (HDT térmico).

Otra forma de comparar el aceite hidrotratado es mediante la composición de los destilados explicados en el capítulo 2. La Figura 23 muestra la conversión de cada uno de ellos considerando como línea base los valores iniciales del KMZ.

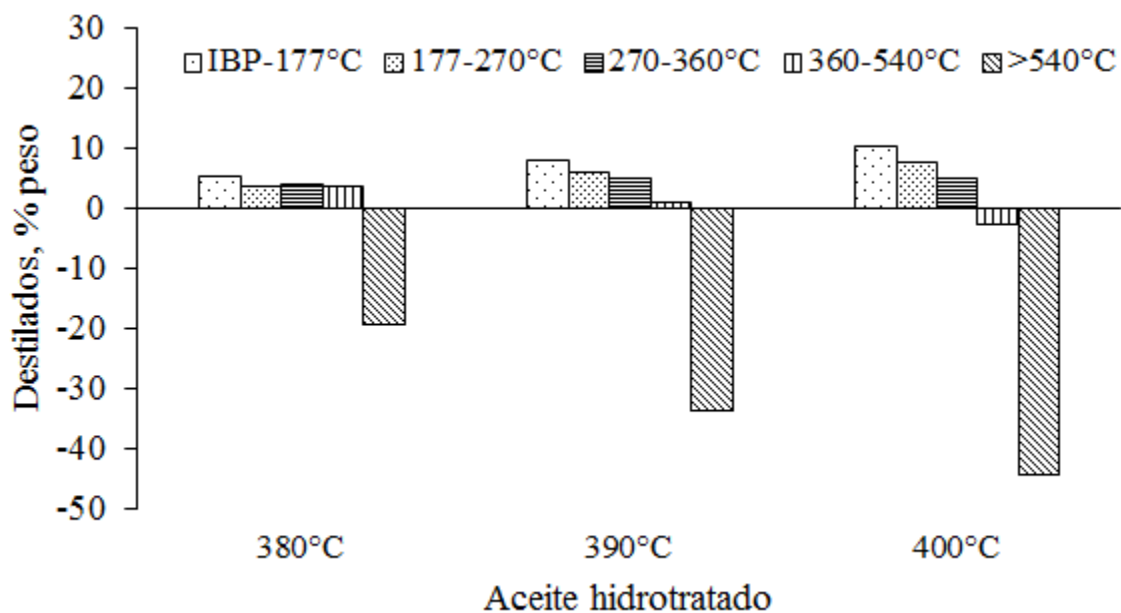


Figura 22. Composición de los destilados obtenidos del hidrotratamiento térmico.

Con base en los datos obtenidos mediante el análisis termogravimétrico y de acuerdo con lo presentado en la Figura 22, se puede observar que en el hidrotratamiento a las tres temperaturas, el contenido de residuo de vacío (corte mayor a 540°C) se redujo 33.96 % a 380°C, 57.61 % a 390°C y a 400°C 76.88 %, esto confirma que el principal reactante es el residuo de vacío ya que presenta una disminución, la cual ocasionó la formación de cortes más ligeros.

Para la fracción de gasóleo de vacío (360-540°C) se produjo un incremento del 19.90 % al 23.30 % (380°C) y al 20.77 % (390°C). Sin embargo, este comportamiento no se repite a la mayor temperatura, ya que a 390°C alcanza un máximo ocasionado después una disminución del 2.81 % a 400°C; esta tendencia se asocia a que a bajas temperaturas el residuo de vacío contribuye a la formación de gasóleo, el cual no experimenta una gran conversión a los demás cortes, aunque con el aumento de la temperatura esta tendencia cambia y el gasóleo comienza a convertirse en productos más ligeros, esto a través de la desintegración térmica.

El corte de diesel parte de un incremento del 8.81 % al 12.67 % a 380°C, pero dicha tendencia se estabilizó a 400°C, ya que a las dos siguientes temperaturas se

genera la misma proporción de este corte (18.80 % a 390°C y 18.81 % a 400°C). La formación de diesel se puede atribuir a la conversión de gasóleo.

En cuanto al corte de queroseno (270-360°C), este tiene un acrecentamiento, pues considerando que el KMZ contiene solo 8.00 % peso de este corte, fue posible mejorarlo en 3.53 % (380°C), 5.75 % (390°C) y 7.43 % (400°C). Cabe mencionar que este corte puede generarse a partir de los productos intermedios antes mencionados, además su acentuación también puede deberse a que este corte está compuesto por cadenas más pequeñas y estas presentan una mayor estabilidad al rompimiento.

El corte más importante (gasolina, 177°C) que presenta un valor inicial de 5.93 % también se acrecentó en las tres condiciones pues se mejora a 10.96 % a 380°C, 13.63 % a 390°C y casi el triple a 400°C (15.99 %). Este comportamiento permite deducir que la formación de gasolinas surge a partir de cortes intermedios, pero una vez formada la gasolina, esta no se transforma en gases, o por lo menos no en una forma significativa, pues de otro modo, se estaría presentando una pérdida en este corte [31].

Otro de los análisis realizados a la fase líquida fue la determinación del contenido de azufre, esto con la finalidad de comprobar si el hidrot ratamiento térmico permite la remoción de azufre. A partir de los datos medidos se confirmó que la cantidad de azufre eliminado aumenta en función de la temperatura, realizándose esta remoción a través de las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), disminuyéndose el contenido de este heteroátomo en 18.57 %, 27.14 % y 31.96 % a 380, 390 y 400°C, respectivamente. Los mecanismos descritos en la literatura señalan que la disminución de azufre puede deberse al craqueo térmico (a partir de radicales libres), el cual da origen al H₂S (compuesto presente en la fase gas) y la precipitación de hidrocarburos pesados (lugar donde generalmente se encuentra esta impureza). La Tabla 11 muestra el contenido de azufre por hidrot ratamiento térmico.

Tabla 11. Remoción de azufre por hidrotratamiento térmico.

Aceite crudo	Contenido de azufre	% HDS
KMZ	5.6 %	-----
Hidrotatamiento térmico a 380°C	4.56 %	18.57 %
Hidrotatamiento térmico a 390°C	4.01 %	28.39 %
Hidrotatamiento térmico a 400°C	3.81 %	31.96 %

Se midieron algunas de las propiedades físicas de los aceites hidrotratados térmicamente, las cuales se resumen en la Tabla 12. En ella se puede observar que por el efecto térmico la viscosidad se redujo en más del 99 % y como consecuencia la gravedad API aumenta, indicando una mayor calidad del aceite, llegando incluso a producirse uno del tipo mediano a 400°C

Asimismo se percibe una disminución de la masa molecular de la fase líquida a las tres temperaturas de hidrotratamiento. Estos aspectos ocurren como consecuencia de la disminución del tamaño de los asfaltenos, así como la eliminación de las cadenas alquílicas que dieron lugar a los gases y compuestos más ligeros, pues al llevarse a cabo estos mecanismos la masa de los asfaltenos (que es la más pesada) se reduce considerablemente [46, 48, 49]. Al examinar el porcentaje de carbón residual se determina un enriquecimiento del rendimiento de los líquidos, esto al reducirse el valor inicial en el hidrotratamiento a 390 y 400°C en un 10.82 % y 45.18 %, lo que significa un mejor aprovechamiento del aceite crudo. Mientras tanto con la temperatura a 380°C, no se encuentra un efecto favorable ya que el carbón residual solo se reduce un 0.49 %.

Tabla 12. Propiedades físicas del aceite hidrotratado térmicamente.

Propiedad	Aceite crudo hidrotratado			
	KMZ	380°C	390°C	400°C
Viscosidad (15.56°C)	296397.41 cP	1360.50 cP	95.47 cP	11.77 cP
Gravedad API	11.94°	13.2°	16.6°	22.3°
Masa molar	493.03 g/gmol	246.36 g/gmol	226.14 g/gmol	217.47 g/gmol
Carbón residual	14.32 %	14.25 %	12.77 %	7.85 %

3.2.3.2 Efecto del hidrotratamiento catalítico en la fase sólida

Los aceites hidrotratados catalíticamente fueron analizados con las mismas técnicas que los obtenidos térmicamente, esto con la finalidad de definir cuál es el efecto del catalizador y de la concentración respecto a los productos generados por el efecto térmico.

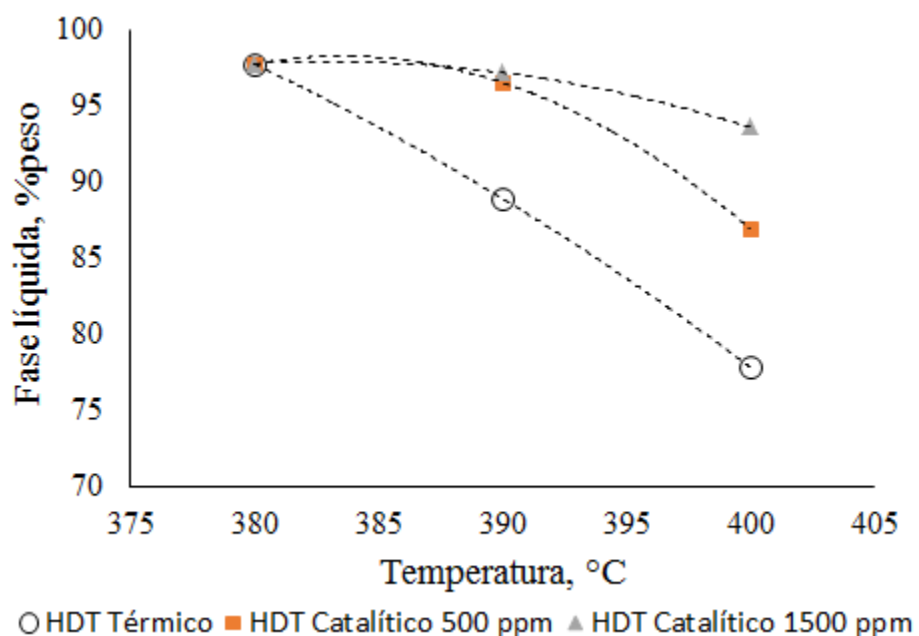


Figura 23. Cantidad de productos líquidos en el hidrotratamiento térmico y catalítico en función de la temperatura.

En la Figura 23 es posible distinguir que el uso de una mayor concentración de catalizador a 380°C no muestra algún tipo de efecto ya que tanto a 500 como 1500 ppm del metal la fase líquida es la mayoritaria (cerca del 97.8 %). A 390°C existe una disminución de la fase líquida con ambas concentraciones, aunque al igual que a 380°C la fase líquida es la que se encuentra en una mayor proporción, obteniéndose rendimientos muy cercanos (96.55 % con 500 y, 97.20 con 1500). En el hidrotratamiento catalítico a 400°C, la tendencia de disminución de la cantidad de líquido se mantiene recuperándose 86.97 % con la menor concentración y 93.63 % con 1500 ppm; aunque a diferencia de las otras dos temperaturas en esta si existe una diferencia mayor al 5 % entre el rendimiento de ambos hidrotratamientos. Es decir, a 400°C, se requiere una mayor concentración de catalizador para no disminuir la cantidad de productos líquidos. Comparando con los valores obtenidos en el hidrotratamiento térmico, se puede establecer que a 380°C no existe diferencia entre ambos hidrotratamientos, pues generan las mismas cantidades de productos líquidos. Por otra parte, tanto a 390 como 400°C se observa un efecto positivo proporcionado por el catalizador ya que se muestra un aumento de dicha fase, la cual representa el 8.54 % y 9.27 % a 390°C, y 11.66 % y 20.21 % a 400°C. Es importante señalar que al agregar el catalizador la formación de fases sólidas y gaseosas disminuyeron, por lo tanto, el origen de la obtención de más fase líquida se debe directamente a esos decrementos, obteniéndose mejores resultados con una mayor concentración de HPA.

El análisis SARA del hidrotratamiento catalítico con 500 ppm revela que, la cantidad de asfaltenos disminuyó a 17.58 %, 15.61 y 6.28 % (de menor a mayor temperatura); por lo tanto, se comprueba que el catalizador es más eficiente con el aumento de temperatura. Por su parte, el contenido de resinas presenta una disminución a 32.23 % a 380°C, pero con el aumento de la temperatura dicho valor se estabiliza obteniéndose 27.46 % para 390°C y 27.78 % con 400°C. Los compuestos ligeros a diferencia de los antes mencionados sufren un aumento a 26.06 % y 20.78 % a 380°C, 31.75 y 20.53 % con 390°C y 22.69 y 21.90 % para 400°C (en el orden saturados, aromáticos).

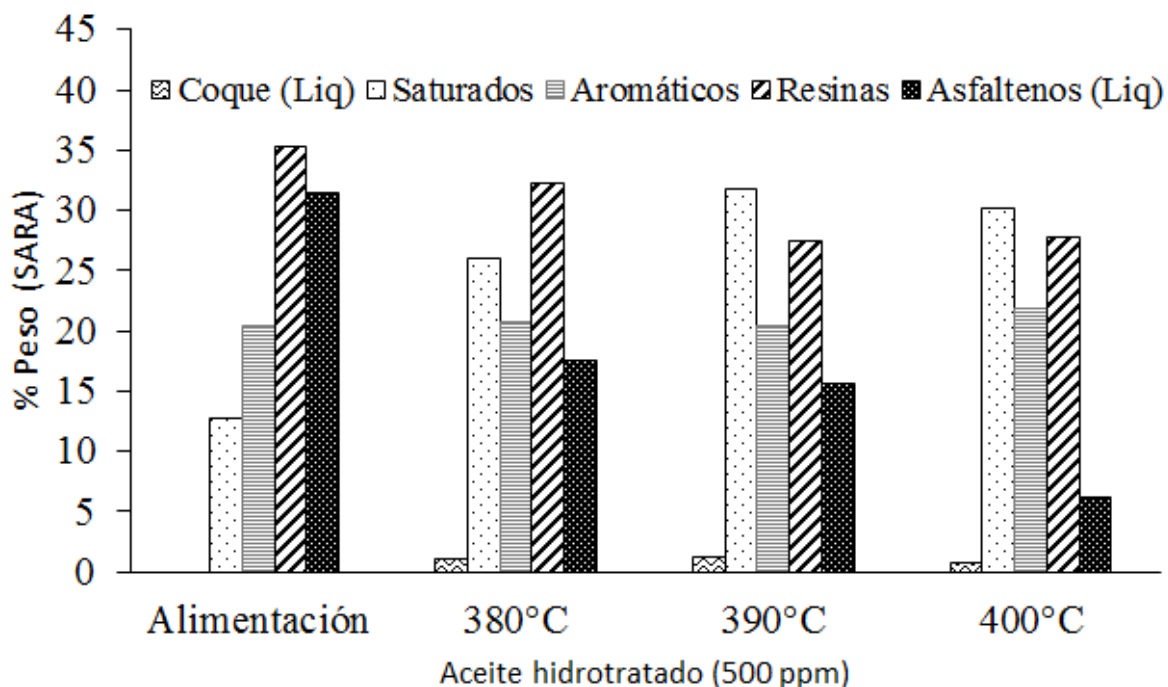


Figura 24. Productos del hidrot ratamiento catalítico a 500 ppm (análisis SARA) en función de la temperatura.

Con base en los resultados de la figura anterior, podemos establecer que el efecto del MoS_2 formado con 500 ppm, favorece la hidrogenación, por ello en el análisis SARA se ve un gran aumento en contenido de saturados y no en los aromáticos, ya que los segundos se forman principalmente a partir de las reacciones de desintegración. La poca variación existente entre los valores de los compuestos saturados, aromáticos y resinas a 390 y 400°C se relaciona a que el catalizador ya no ejerce un control sobre las reacciones de hidrot ratamiento, llegando a una estabilización, ocasionado que los asfaltenos se conviertan en sólidos y gases tal y como se explicó en las secciones anteriores [46]. Con lo que respecta al coque disuelto en la fase líquida, los valores obtenidos fueron menores al 2 %, reportándose 1.12 % (380°C), 1.19 % (390°) y 0.83 % (400°C).

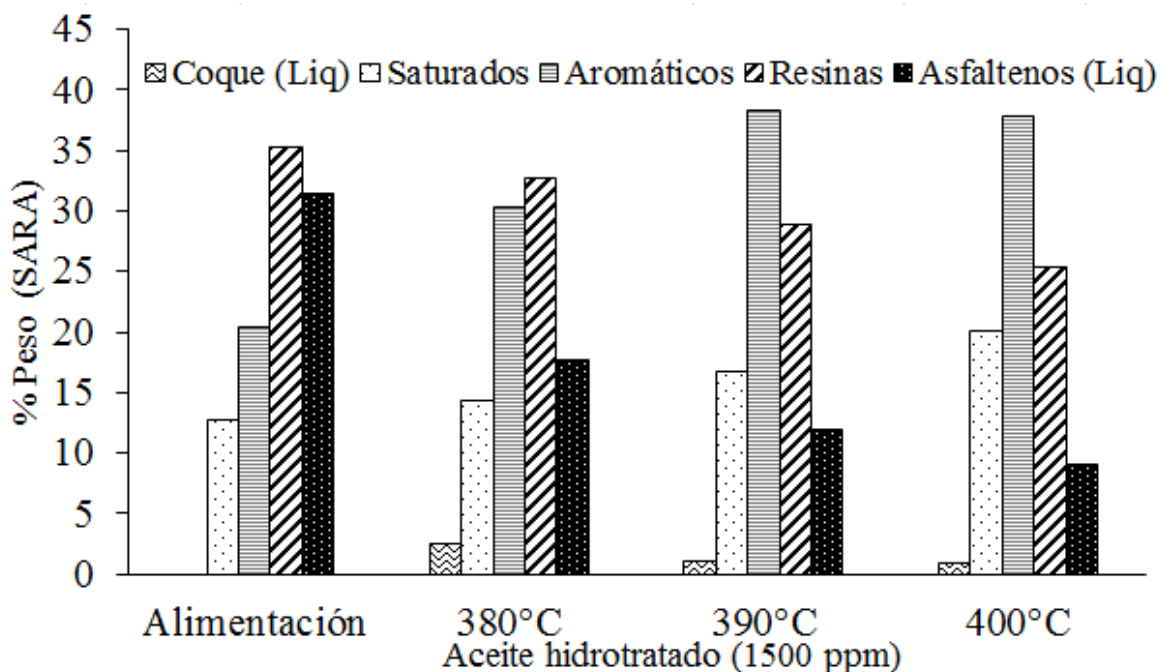


Figura 25. Productos del hidrotreamiento catalítico a 1500 ppm (análisis SARA) en función de la temperatura.

La Figura 25, muestra que el hidrotreamiento con 1500 ppm de catalizador provoca una disminución en el contenido de asfaltenos del 31.43 % al 17.82 % (380°C), 11.95 % (390°C) y 9.12 % (400°C). Las resinas, por su parte, también presentan una disminución, al reportar valores de 32.81 % (380°C), 28.95 % (390°C) y 25.42 % (400°C). Los aromáticos, en este hidrotreamiento, muestran un gran incremento pues a las tres temperaturas de reacción se genera más del 30 % de estos compuestos. Los saturados no muestran un gran aumento en su composición pues se obtienen porcentajes del 14.32, 16.85 y 20.19 % (de menor a mayor temperatura). Los resultados anteriores se explican a través de la predominancia de las reacciones de desintegración catalítica sobre las de hidrogenación, ocasionando que los asfaltenos sigan fragmentándose y den origen a los gases, a la fase sólida y a los aromáticos producidos. Aunque se puede notar que el catalizador permite tener un mayor control en las reacciones de radicales libres, pues no favorecen la existencia de sólidos. Respecto al contenido de coque disuelto, se observa que este disminuye a medida que aumenta la temperatura, ya que los valores obtenidos fueron de 2.52 % (380°C), 1.13 % (390°) y 0.97 %

(400°C). En la Figura 26 se presentan las tendencias del incremento de los compuestos ligeros y pesados con respecto a la temperatura, en ambas gráficas se distingue una disminución en el rendimiento de la fase líquida al aumentar la temperatura. Sin embargo, el incremento de la temperatura favorece al disminuir la cantidad de compuestos pesados.

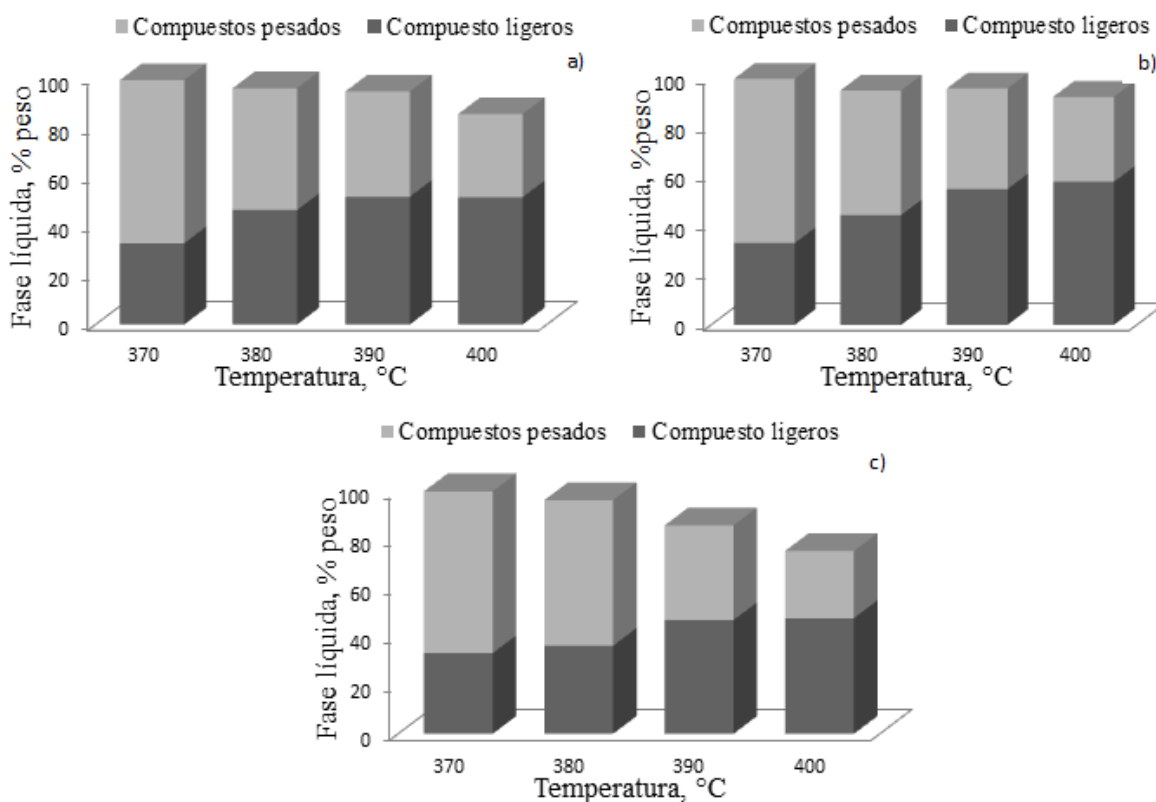


Figura 26. Composición de la fase líquida como función de la temperatura

a) HDT 500 ppm; b) HDT 1500 ppm; c) HDT Térmico

Analizando los tres hidrotratamientos puede establecerse que todos siguen la misma tendencia en la reducción del contenido de asfaltenos, aunque el principal cambio ocurre a 400°C con la mayor concentración de catalizador no se logra reducir el contenido de estos compuestos pesados a aproximadamente el 6.5 % (valor obtenido mediante los otros hidrotratamientos). Esto puede deberse a que con 1500 ppm de Mo se está disminuyendo la formación de sólidos, es decir, no se está desintegrando de la misma forma a los asfaltenos o la emulsión no se ha desestabilizado por completo [31]. Las resinas tanto con el efecto térmico como

con el de 1500 ppm muestran una disminución proporcional al incremento de la temperatura. Sin embargo, como ya se mencionó antes, una menor concentración de HPA ocasiona una estabilización en ellas. Es claro que las mayores diferencias existen en los compuestos ligeros, ya que con el hidrotratamiento térmico se obtiene un efecto positivo hacia saturados y aromáticos; pero la introducción del catalizador origina un cambio en la cinética del hidrotratamiento y con 500 ppm los mayores aumentos se presentan en compuestos saturados, mientras que con 1500 ppm los compuestos favorecidos son los aromáticos.

La distribución de cortes de destilación que se muestra en la Figura 27, nos permite establecer que en los primeros 4 cortes (gasolina, queroseno, diesel y gasóleo) se presenta un aumento de sus porcentajes, pero en el corte mayor a 540°C se presenta una disminución, obteniéndose 10.21 % (380°C), 24.08 % (390°C) y 36.97 % (400°C) con la concentración de 500 ppm y de 17.05 % (380°C), 21.21 % (390°C) y 37.26 % (400°C) con 1500 ppm, lo que demuestra que una mayor concentración de catalizador origina más conversión del residuo de vacío.

Respecto al corte de gasóleo aunque como ya se mencionó hay un aumento, en ambos hidrotratamientos catalíticos, pero la tendencia del incremento ocurre a 390°C, en donde alcanza un máximo, ya que a 400°C se reduce el contenido de 25.60 % a 23.96 % (500 ppm) y de 25.17 % a 24.20 % (1500 ppm), esto nos da un indicio de que a una temperatura mayor a 400°C con ambas concentraciones del catalizador será posible disminuir el contenido de este corte. [31].

Los siguientes cortes correspondientes a queroseno y diesel exhiben una mejora con ambas concentraciones, aunque con 1500 ppm y temperaturas de 380 y 400°C muestran mejor rendimiento comparados con los registrados a más baja concentración de catalizador, pues a la menor temperatura se obtiene valores de 11.05 % y 12.02 %, mientras que a 400°C los porcentajes son 15.03 % y 16.07 % (en orden creciente de concentración de catalizador), tendencia que no se cumple a 390°C donde 500 ppm genera un mayor aumento en ambos cortes.

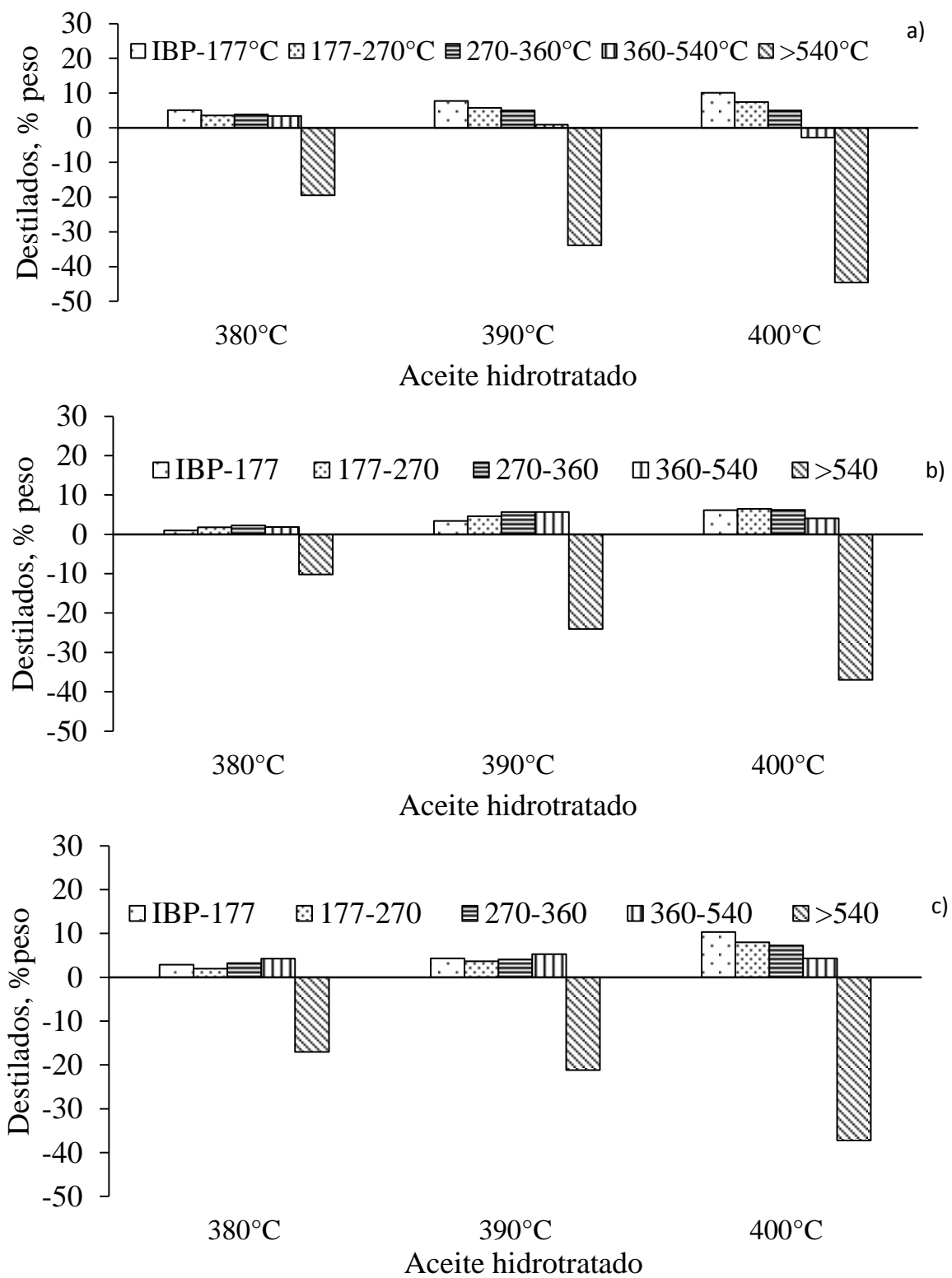


Figura 27. Composición de los destilados obtenidos del hidrotreamiento.

a) Térmico catalítico; b) 500 ppm; c) 1500 ppm

El corte de gasolina muestra que una mayor cantidad de catalizador mejora en 1.89 % el corte a 380°C, 0.9 % a 390°C y 4.17 % para 400°C considerando como punto de partida el otro hidrotratamiento catalítico. Por lo tanto, se puede señalar que los mejores rendimientos se dan con 1500 ppm.

Comparando el hidrotratamiento térmico y el catalítico, la temperatura contribuye en mayor parte al incremento de los destilados ligeros y al mismo tiempo la disminución de los cortes pesados. Sin embargo, con el efecto térmico se producen más sólidos y gases, lo que nos obliga a elegir entre los hidrotratamientos catalíticos, los cuales no generar un gran porcentaje de esas fases.

En la Tabla 13 se observa los porcentajes de hidrodesulfuración, en la cual es evidente que una mayor concentración de catalizador y el aumento de la temperatura ayudan a la remoción del contenido de azufre llegando a eliminar hasta 34.29 %, esto puede vincularse a los gases desprendidos y con la cantidad que se requiere de este heteroátomo para formar el catalizador in-situ.

Tabla 13. Remoción de azufre por hidrotratamiento catalítico.

Aceite crudo	500 ppm de Mo		1500 ppm de Mo	
	Contenido de azufre	% HDS	Contenido de azufre	% HDS
KMZ	5.60 %	-----	5.60%	-----
Hidrotatamiento térmico a 380°C	4.59 %	18.04%	4.55%	18.75%
Hidrotatamiento térmico a 390°C	4.13 %	26.25%	4.05%	27.68
Hidrotatamiento térmico a 400°C	3.75 %	33.04%	3.68%	34.29%

Al comparar las propiedades físicas de los aceites crudos hidrotratados catalíticamente, es indudable que también la viscosidad presenta un efecto positivo en más del 99 % ocasionando que se puedan reducir los problemas de

transporte y refinación del aceite. Aunque ningún valor de gravedad API en el hidrotratamiento catalítico se acerca a los 22.3° obtenidos térmicamente con 400°C, en todas las reacciones realizadas esta propiedad se amplía, estableciendo un mejoramiento significativo del aceite hidrotratado, el cual se comprueba a través de la masa molecular y carbón residual, ya que ambas propiedades señalan que existió un aligeramiento y por ende es posible obtener mayores rendimientos de estos aceites.

Tabla 14. Propiedades físicas del aceite crudo hidrotratado catalíticamente.

Propiedad	Aceite crudo hidrotratado						
	KMZ	380°C (500 ppm)	390°C (500 ppm)	400°C (500 ppm)	380°C (1500 ppm)	390°C (1500 ppm)	400°C (1500 ppm)
Viscosidad (15.56°C)	296397.41 cP	806.64 cP	193.94 cP	59.20 cP	648.76 cP	454.16 cP	61.24 cP
Gravedad API	11.94°	15.87°	18.44	19.42°	16.47°	15.80°	19.24°
Masa molecular	493.03 g/gmol	239.06 g/gmol	232.45 g/gmol	221.47 g/gmol	232.39 g/gmol	235.27 g/gmol	219.38 g/gmol
Carbón residual	14.32 %	13.09%	12.04%	10.99%	12.99%	12.79%	10.41%

3.3 Rutas de reacción propuestas.

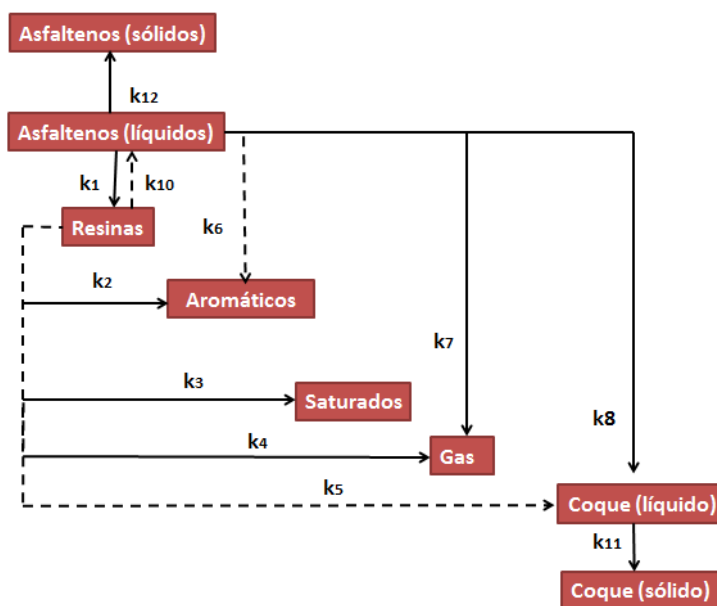


Figura 28. Ruta de reacción propuesta a partir del análisis SARA.

A partir de los datos obtenidos del análisis SARA, se propone la ruta de reacción de la Figura 29, en el cual se engloban las tendencias presentadas por los tres hidrotratamientos, ya que estas son muy similares [46]. Sin embargo, el principal cambio se presenta en el hidrotratamiento catalítico, en el cual con 500 ppm la constante k_3 es mayor que en los otros dos procesos. Por otro lado, en el HDT a 1500 ppm, k_2 y k_6 se favorecen en estas condiciones por lo tanto se obtienen más aromáticos. Igualmente, cabe aclarar que el mecanismo muestra la generación de una fase sólida, la cual no necesariamente se forma a todas las temperaturas y concentraciones.

Por último, también se propone una ruta de reacción a partir de la composición de los destilados obtenidos, donde las constantes de k_1 a k_6 muestran las reacciones favorecidas dentro del hidrotratamiento [46]. Dicha ruta satisface a los tres hidrotratamientos; siendo 2 las principales diferencias: 1) la formación de sólidos no se presenta en todos los hidrotratamientos, 2) la conversión de gasóleo a diesel y a las demás fracciones ligeras (k_7 , k_{10} , k_{11} , k_{12}) tiene una mayor cinética en el

HDT térmico, ya que con el catalítico no se logra convertir todo el gasóleo formado a partir del residuo de vacío.

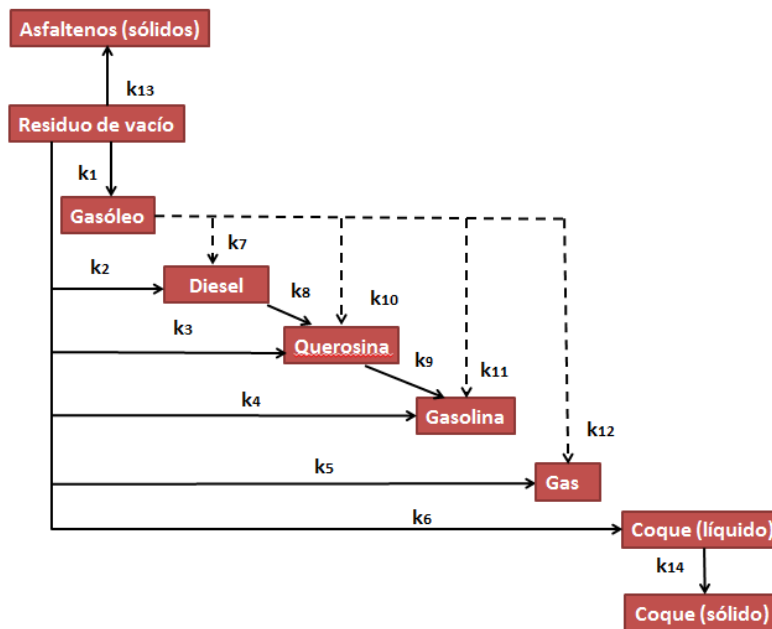


Figura 29. Ruta de reacción propuesta a partir de las fracciones destiladas.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la concentración de catalizador de disulfuro de molibdeno proveniente de un heteropoliácido y la temperatura de reacción, en el proceso de hidrotratamiento de aceite crudo del activo Ku-Maloob-Zaap (KMZ). A partir de los resultados obtenidos se concluye que:

- El aceite crudo KMZ pertenece a la categoría de aceites pesados al reportarse una gravedad API de 11.94°. Este aceite está formado principalmente por la fracción de residuo de vacío (57.4 % en peso) y su análisis químico evidencia una alta concentración de resinas (35.32 %w) y asfaltenos (31.43 %w).
- La evaluación térmica a 380°C presentó un bajo rendimiento hacia destilados atmosféricos (35.17 %w), mientras que a temperaturas de 390°C o mayores se observa un incremento importante en la formación de estos destilados. Sin embargo, también se observa una considerable formación de gases (>5 %w) y sólidos (>5 %w). Estos últimos son considerados no pertinentes debido a que afectan el volumen total de la mezcla hidrotratada y por tanto, la utilidad del proceso.
- La presencia de MoS₂ como catalizador no generó cambios significativos en los productos de la reacción cuando el sistema fue evaluado a 380°C. A 390°C y 400°C se presentó mayor formación de destilados atmosféricos, reduciéndose de manera importante la formación de sólidos, principalmente cuando se utilizaron 1500 ppm de Mo.
- La fracción de asfaltenos presente en el aceite KMZ se transforma mediante reacciones de dealquilación para formar hidrocarburos ligeros (gases), rechazo de carbono para generar sólidos (coque) y precipitación de los mismos para complementar la formación de sólidos.
- La fracción de resinas contenida en el aceite KMZ se convierte mediante reacciones de escisión C-C, las cuales se presentan dentro de la estructura

del hidrocarburo, dando lugar a la formación de hidrocarburos de mayor valor agregado como gasolina, queroseno y diésel.

- En suma, el mejor rendimiento durante el hidrot ratamiento de este aceite se alcanzó cuando está presente el efecto térmico y catalítico, ya que se generó 48.29 %w de destilados atmosféricos y una baja formación de gases y sólidos. Esto se logró cuando el sistema fue sometido a 400°C y en presencia de 1500 ppm de catalizador.
- En términos del contenido de heteroátomos, principalmente el azufre, se puede establecer un incremento en su remoción conforme aumenta la temperatura, lo cual se debe a un mayor craqueo de las estructuras que contienen dichos átomos (S). El efecto del catalizador sobre la remoción de este heteroátomo muestra un ligero incremento al aumentar la concentración del catalizador (>1 %).
- La ruta de reacción del hidrot ratamiento térmico es un conjunto de reacciones paso a paso en las que el residuo de vacío genera gasóleo, el cual a su vez produce destilados más ligeros como el diesel, continuándose con la formación de queroseno y finalmente gasolinas.
- En general, los hidrot ratamientos catalíticos alcanzan menores rendimientos de productos ligeros, pero disminuyen la producción de sólidos y gases respecto a los hidrot ratamientos térmicos.

REFERENCIAS

- [1] Speight, J.G. (2014). The Chemistry and Technology of Petroleum. E.U.A: CRC Press.
- [2] Simanzhenkov, V., Idem, R. (2003). Crude Oil Chemistry. E.U.A: Marcel Dekker.
- [3] Reyes, I. (2012). Formación de Petróleo a Partir de Animales Marinos. PetroQuiMex: 20-30.
- [4] Organization of the Petroleum Exporting Countries. (2016). Oil supply and demand outlook to 2040. World oil outlook, Section one.
- [5] Jones, D., Pujadó, P. (2006). Handbook of Petroleum Processing. E.U.A: Springer.
- [6] Wuaquier, J.P. (1995). Petroleum Refining. Volume I, Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Francia: Éditions Technip.
- [7] Matar, S., Hatch, L.F. (1994). Chemistry of petrochemical processes. E.U.A: Gulf Publishing Company.
- [8] Riazi, M.R. (2005). Characterization and properties of petroleum fractions. E.U.A: ASTM.
- [9] Demirbas, A., Taylan, O. (2016). Removing of resins from crude oils. Petroleum Science and Technology, 34, 771-777
- [10] Mason, D. (2016). Part 10: Resins and Polymers in Crude Oil Refining. Febrero de 2017, de FQE Chemicals Blog Sitio web: <http://blog.fqechemicals.com/resins-and-polymers-in-crude-oil-refining>
- [11] Gómez, M.T, Ancheyta, J., Marroquin, G., Alonso, F., Betancourt, G., Centeno, G. (2003). Formación de sedimentos durante la hidrodeseintegración de residuos del petróleo. Revista de la Sociedad Química de México, 47, 260-266.

- [12] Ancheyta, J. (2013). Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. E.U.A: CRC Press.
- [13] Gary, J.H., Handwerk, G.E. (1980). Refino del Petróleo. Tecnología y Economía. España: Reverté.
- [14] Fahim, M., Al-Sahhaf, T., Elkilani, A. (2010). Fundamentals of Petroleum Refining. Gran Bretaña: Elsevier Science.
- [15] Instituto Mexicano del Petróleo. (2014). Tipos de Petróleo. Enero de 2017, de IMP Sitio web: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
- [16] Secretaría de Energía. (2015). Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2015-2029.
- [17] Secretaría de Energía. (2015). Prontuario Estadístico del Sector Energético.
- [18] Comercio Internacional. (2016). Types of crude oil. Marzo de 2016, de PMI Sitio web:
http://www.pmi.com.mx/Public/Paginas/Tipoproducto_En.aspx?IdSec=27
- [19] PEMEX. (2010). El Activo Integral Ku-Maloob-Zaap, Principal Productor de Petróleo Crudo. PetroQuiMex, 62-64.
- [20] Pérez, E., Prado, G.E., Rojas, A., Correa, M. (2013). Desarrollo de Campos Marginales – Caso de Estudio: Campo Ku Maloob Zaap Formación Eoceno Medio, México. Ingeniería Petrolera, 53, 298-315.
- [21] Rana, M., Sámano, V., Ancheyta, J., Díaz, J.A.I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. FUEL, 86, 1216-1231.
- [22] Castañeda, L.C., Muñoz, J.A.D., Ancheyta, J.. (2012). Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. FUEL, 100, 110-127.

- [23] Gupta, R., Gera, P. (2015). Process for the upgradation of petroleum residue: review. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 3, 643-656.
- [24] Sahu, R., Jin-Song, b., Sun-Im,J., Jeon, Y., Wee-Lee, C. (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2391.
- [25] Raseev, S. (2003). *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. U.S.A: Marcel Dekker.
- [26] Bhaskara, B.K. (2006). *Modern Petroleum Refining Processes*. Oxford & IBH Publishing.
- [27] Ortiz-Moreno, H., Ramírez, J., Cuevas, R., Marroquín, G., Ancheyta, J. (2012). Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *FUEL*, 100, 186–192.
- [28] Ortíz-Moreno, H., Ramírez, J., Sanchez-Minero, F., Cuevas, R., Ancheyta, J. (2014). Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor. II. Effect of catalyst load. *FUEL*, 130, 263–272.
- [29] Panariti, N., Del Bianco., A., Del Piero, G., Marchionna, M. (2000). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 204, 203-213.
- [30] Panariti, N., Del Bianco., A., Del Piero, G., Marchionna, M., Carniti, P.. (2000). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part 2. Effect of operating conditions. *Applied Catalysis A: General*, 204, 215-222
- [31] Martínez-Grimaldo. Ortíz-Moreno, H., Sanchez-Minero, F., Ramírez, J., Cuevas-García, R., Ancheyta-Juarez, J. (2014). Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, 220–222, 295–300.

- [32] Trautwein, G. (2013). Síntesis de nanopartículas de polioxometalatos para uso en catálisis heterogénea (Tesis Doctoral). Universidad de Alicante, España.
- [33] Vázquez, P., Pizzio, L., Romanelli, G., Autino, J., Cáceres, C., Blanco, M.. (2002). Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones. *Applied Catalysis A: General*, 235, 233-240.
- [34] Palermo, V. (2012) Síntesis y caracterización de heteropoliácidos constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación ecocompatible de sulfuros (Tesis doctoral). Universidad Nacional de la Plata, Argentina.
- [35] Roat, C.N.R., Pisharody, K.P.R. (1976). Transition metal sulfides. *Progress in Solid State Chemistry*, 10. Part 4., 207-270.
- [36] García-Vila, A., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Puente-Lee, I. (2014). Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalysts for Maya crude improvement. *Catalysis Today*, 220-222, 310-317.
- [37] Tikalon L.L.C. (2017). Molybdenum Disulfide Circuitry. Octubre de 2016, Sitio web: <http://tikalon.com/blog/blog.php?article=2011/MoS2>
- [38] Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). ASTM D7042 (2004).
- [39] Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. ASTM D3279 (2007)
- [40] Standard Test Methods for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM D86 (2016).
- [41] Standard Test Methods for Ramsbottom Carbon Residue or Petroleum Products. ASTM D524 (2010).

- [42] Sánchez, J.F., Montiel, M.N., (2013), Manual de prácticas para el laboratorio de caracterización del petróleo y sus productos. ESIQIE-IPN.
- [43] Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM D5291
- [44] Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
- [45] Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM D664
- [46] Ancheyta, J., Trejo, F., Rana, M. (2009). Asphaltenes Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. México: CRC Press.
- [47] Martínez, M.T., Benito, A.M., Callejas, M.A. (1997). Kinetics of asphaltene hydroconversion 1. Thermal hydrocracking of a coal residue. FUEL, 76, 899-905.
- [48] Akmaz, S., Deniz, C.U., Yasar, M. (2013). Investigation of Reaction Pathways and Kinetics of Turkish Asphaltenes. Chemical engineering transactions , 32, 871-876.
- [49] Yasar, M., Akmaz, S., Gurkaynak, M.A. (2009). Investigation of the Molecular Structure of Turkish Asphaltenes. Petroleum Science and Technology, 27, 1044-1061.
- [50] Betancourt, M., J. (2004). Determinación de parámetros cinéticos involucrados en el hidrotreatmento de diesel (Tesis de licenciatura). Universidad Central de Venezuela.
- [51] Gul Hur, Y., Lee, D.w., Lee. K.-Y.. (2016). Hydrocracking of vacuum residue using NiWS(x) dispersed catalysts. Fuel, 185, 794-803.

[52] Kim, S.H., Kim, K.D., Lee, Y.K. . (2017). Effects of dispersed MoS₂ catalysts and reaction conditions on slurry phase hydrocracking of vacuum residue. *Journal of Catalysis*, 347, 127-137.

[53] Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Sánchez-Minero, F., Macías-Alcántara, V., Castillo-Villalón, Perla., Oliviero, L., Maugé, F. (2011). HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀. *Energy & Fuels*, 26, 773-782.

[54] Eoma, H.J., Lee, D.W., Kim, S., Chung, S.H., Hur, Y.G., Lee, K.Y. (2014). Hydrocracking of extra-heavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, x = 1–3) catalysts. *Fuel*, 126, 263-270.