

Modelación matemática de la hidrodesintegración de fracciones de petróleo utilizando uno a seis lumps

Mathematical modeling of hydrocracking of petroleum fractions by using one to six lumps

Norma Angélica Legorreta-Trejo*, Ignacio Elizalde-Martínez**✉, Ma. del Carmen Monterrubio-Badillo**, Fabián S. Mederos-Nieto**

Legorreta-Trejo, N. A., Elizalde-Martínez, I., Monterrubio-Badillo, M. C., & Mederos-Nieto, F. S. (2019). Modelación matemática de la hidrodesintegración de fracciones de petróleo utilizando uno a seis lumps. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, 27(78), 55-63.

RESUMEN

Se realizó la modelación matemática de la reacción de hidrodesintegración de fracciones de petróleo considerando una fase pseudohomogénea. Se empleó la descripción discreta para representar la cinética de las reacciones. Se utilizaron de uno hasta seis grupos de pseudocomponentes o *lumps* con diferentes rutas de reacción. Se utilizaron datos de la literatura de la hidrodesintegración de hidrocarburos de petróleo para obtener los parámetros de los modelos matemáticos. Para el modelo de más de un grupo o *lump* se utilizó la aproximación sucesiva automática, resolviendo el sistema de ecuaciones comenzando con un *lump*, dos, o tres y así sucesivamente, verificando que siempre se cumpliera el balance de materia. Se encontró buena concordancia entre el modelo y los datos

Palabras clave: hidrodesintegración; hidrocarburos de petróleo; aproximación discreta; uno-seis *lumps*; modelación matemática; cinética.

Keywords: hydrocracking; oil hydrocarbons; discrete approach; one-six lumps; mathematical modeling; kinetics.

Recibido: 22 de agosto de 2018, aceptado: 13 de marzo de 2019

* Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional. Av. Luis Enríque Erró s/n, Nueva Industrial Vallejo, C. P. 07738, Ciudad de México, México. Correo electrónico: normlegorreta31@gmail.com. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8162-6907>

** Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional. Av. Acueducto s/n, La Laguna Ticomán, Gustavo A. Madero, C. P. 07340, Ciudad de México, México. Correo electrónico: ielizaldem@gmail.com/ielizaldem@ipn.mx; mmonterrubio@ipn.mx; fabmederos@yahoo.com.mx. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8755-5812>; <http://orcid.org/0000-0002-9221-3067>; <http://orcid.org/0000-0002-4373-1570>

✉ Autor para correspondencia

experimentales para las aproximaciones utilizadas, destacando el uso de seis *lumps*, a partir de cuya descripción es posible determinar la composición de los productos de hidrodesintegración de una forma detallada y confiable.

ABSTRACT

The mathematical modeling of hydrocracking reaction of petroleum fractions was carried out considering a pseudohomogeneous phase. The discrete description was used to represent the kinetic of the reactions. One to six lumps of pseudocompounds with different reaction routes were used. Data from the oil hydrocarbon hydrocracking of literature were used to obtain the mathematical model parameters. Modeling more than one group or lump was done by automatic successive approach solving the system of equations starting with one lump, then two, then three, and so on, checking that the material balance is satisfied in each case. Findings showed concordance between the models and the experimental data, highlighting the use of six lumps, from whose description it is possible to determine the composition of the hydrocracking products in a detailed and reliable way.

INTRODUCCIÓN

La refinación de petróleo en México es de suma importancia para el desarrollo económico de nuestro país por el abastecimiento de energéticos para los diferentes sectores industriales y también por la variedad de materias primas para la industria química que provee. Los combustibles dependen en primera instancia de la calidad de los crudos de petróleo (Romo, 2016).

En México los crudos convencionales han sido por décadas fuente de obtención de materias primas de alto valor; los crudos pesados, por otro lado, son los de mayor abundancia y los que mayor disponibilidad tienen a futuro (Secretaría de Energía, 2016). Estas materias primas contienen concentraciones altas de S (azufre), metales como el Ni (níquel), V (vanadio) y asfaltenos, así como viscosidades superiores a los crudos convencionales; asimismo, producen bajo rendimiento de destilados valiosos y alta concentración de residuos, por ello son de menor valor comercial que los crudos ligeros (Ancheyta, Trejo, & Rana, 2017; Rana, Sámano, Ancheyta & Díaz, 2007).

Con el paso del tiempo ha surgido la necesidad de refinar crudos pesados para satisfacer la demanda nacional; asimismo, existen otras fuentes de fracciones de petróleo residuales producto de operaciones de industriales que deben tratarse antes de incorporarse al tren de refinación convencional. Sin embargo, los sistemas de refinación no están diseñados para ese propósito (Romo, 2016).

Existen tecnologías para mejorar la calidad de crudos pesados y residuos, entre las que destaca la hidrodeseintegración catalítica, que da la posibilidad de obtener mayor rendimiento de destilados, lo que ayuda a disminuir en gran proporción las impurezas presentes en la carga como S, metales y asfaltenos y reducción de residuales, con la ventaja de ser un proceso rentable y de costos moderados (Valavarasu, Bhaskar, & Balaraman, 2003).

La hidrodeseintegración catalítica de fracciones de petróleo (HD) es una tecnología que utiliza hidrógeno a altas presiones, así como altas temperaturas en presencia de catalizadores específicos y tiempos de contacto severos para producir diferentes fracciones ligeras (Rana, Ancheyta, Maity, & Marroquín, 2008). Este proceso ha sido estudiado desde varias perspectivas, en donde la modelación matemática del mismo es un aspecto que permite aprovechar la información experimental disponible para estudiar de manera cuantitativa el efecto de las diferentes variables de operación sobre la distribución de los productos de interés particular (Zhou et al., 2011).

Dentro de los principales aspectos que gobiernan el desempeño de reactores de hidrodeseintegración, la cinética de las reacciones es fundamental (Mederos, Elizalde, & Ancheyta, 2009). Dada la

alta complejidad de las fracciones de petróleo, la representación matemática de la cinética de las reacciones en términos de compuestos puros es virtualmente impráctica, por lo cual en su lugar se agrupan fracciones con intervalos de punto de ebullición definido, principalmente tomando como referencia la utilidad comercial de dichos cortes o fracciones, tales como nafta, destilados intermedios, residuos y gases, a partir de las cuales se proponen las rutas de reacción (Li & Cai, 2017).

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio de la modelación de la hidrodeseintegración de hidrocarburos de petróleo con diferente número de grupos, pseudocomponentes o *lumps* dependientes de intervalos de ebullición de fracciones preestablecidos. Para tal propósito se desarrollaron diferentes rutas de reacción empleando de uno hasta seis pseudocomponentes con diferentes rutas, se codificaron y resolvieron los balances de materia resultantes para encontrar los parámetros cinéticos adecuados, con la finalidad de simular posteriormente el desempeño del proceso de hidrodeseintegración con dichos modelos y discutir la utilidad de cada aproximación matemática propuesta para describir el proceso mencionado.

Con el desarrollo del modelo, se pretende contar con una herramienta que puede aplicarse para estudiar la hidrodeseintegración de crudos y residuos mexicanos de petróleo con la finalidad de investigar la distribución de productos bajo diferentes condiciones de reacción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Desarrollo del modelo matemático

Balances de materia. Se realizaron las siguientes suposiciones para desarrollar el modelo matemático y obtener los parámetros cinéticos de las reacciones:

- El flujo se comporta como pistón.
- El sistema de reacción es isotérmico.
- Las resistencias a la transferencia de masa en las interfases fluido-fluido y fluido-partícula son nulas.
- La resistencia a la difusión intrapartícula es despreciable.
- No existen canalizaciones ni efectos de pared en el reactor.
- La desactivación de los catalizadores es despreciable.
- La concentración de H_2 en el líquido es alta y por ello se considera constante.

- La cinética gobierna el comportamiento del reactor.
- La principal variable es la distancia a lo largo del reactor.

El balance de materia para una sola reacción en un reactor tubular se puede expresar de la siguiente manera (Levenspiel, 1998):

$$\begin{matrix} \text{(Flujo de reactivos/} \\ \text{productos a la entrada del} \\ \text{elemento de volumen)} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{(Flujo de reactivos/} \\ \text{productos a la salida del} \\ \text{elemento de volumen)} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{(Desaparición por hidrodeseintegración/} \\ \text{generación por reacción de HD en el} \\ \text{elemento de volumen)} \end{matrix}$$

Aquí el elemento de volumen es la porción del reactor donde está contenida cierta cantidad de catalizador de hidrodeseintegración, así como el fluido reaccionante. Matemáticamente, lo anterior se puede expresar como:

$$F_i|_v = F_i|_{v+\Delta v} + (\bar{r}_i)\Delta v, \quad (1)$$

donde

F_i es el flujo de cada especie en gmol por unidad de tiempo;

\bar{r}_i es la rapidez de reacción media en el elemento de volumen en unidades de

$$\frac{\text{gmol}_i}{\text{h-L}_{\text{reactor}}};$$

v es la variable volumen en la dirección axial de flujo; Δv es el elemento volumen.

Si se divide toda la expresión por el elemento de volumen de manera adecuada se tiene:

$$\frac{F_{A|v} - F_{A|v+\Delta v}}{-\Delta v} = \frac{(-\bar{r}_A)\Delta v}{-\Delta v}. \quad (2)$$

Reacomodando:

$$\frac{F_{A|v+\Delta v} - F_{A|v}}{\Delta v} = \bar{r}_A. \quad (3)$$

Tomando el límite del elemento de volumen:

$$\lim_{\Delta v \rightarrow \Delta v^*} \frac{F_{A|v+\Delta v} - F_{A|v}}{\Delta v} = \lim_{\Delta v \rightarrow \Delta v^*} \bar{r}_A. \quad (4)$$

Finalmente, se tiene:

$$\frac{dF_A}{dv} = r_A. \quad (5)$$

Se define ahora el espacio-velocidad mediante las siguientes sustituciones (Levenspiel, 1998):

$$F_A = C_A v, \quad (6)$$

$$\tau = \frac{V}{v}, \quad (7)$$

$$LHSV = \frac{1}{\tau}. \quad (8)$$

Entonces, para una mezcla de reacción sin cambio en la densidad:

$$\frac{dF_A}{dv} = \frac{dC_A}{d\left(\frac{1}{LHSV}\right)}. \quad (9)$$

Por tanto, para el reactivo A, la expresión del balance de materia está dada por:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = r_A. \quad (10)$$

Rutas de reacción. Se analizaron diferentes rutas de reacción, cuyos balances de materia correspondientes se formularon siguiendo un razonamiento similar al descrito anteriormente. Se consideró que el orden de reacción en cada caso es 1.

Para un *lump* ($R \xrightarrow{k_1}$ productos) el balance de materia produce:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_R. \quad (11)$$

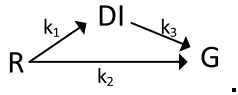
Para la aproximación llamada de dos *lumps* se consideró el esquema siguiente ($R \xrightarrow{k_1} DI \xrightarrow{k_2} G$), con lo cual se tiene que:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -k_1 C_R, \quad (12)$$

$$\frac{dC_{DI}}{d\tau} = k_1 C_R - k_2 C_{DI}, \quad (13)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_2 C_{DI} \quad (14)$$

Para tres lumps y tres constantes, el esquema de reacción es:



Los balances de materia resultantes están dados por (15)-(17):

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -(k_1 + k_2) C_R \quad (15)$$

$$\frac{dC_{DI}}{d\tau} = k_1 C_R - k_3 C_{DI} \quad (16)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_2 C_R + k_3 C_{DI} \quad (17)$$

De manera similar se plantearon los esquemas para cuatro, cinco y seis lumps, siendo el esquema, a manera de ejemplo, para seis, el mostrado en la figura 1.

De allí se derivan las ecuaciones de los balances de materia siguientes:

$$\frac{dC_R}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) C_R \quad (18)$$

$$\frac{dC_{GL}}{d\tau} = k_1 C_R + (k_6 + k_7 + k_8 + k_9) C_{GL} \quad (19)$$

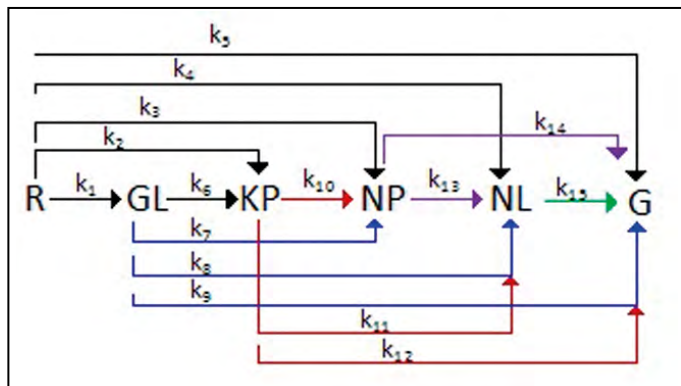


Figura 1. Rutas de reacción para la aproximación de la HD con 6 lumps. Elaboración propia.

$$\frac{dC_{KP}}{d\tau} = k_2 C_R + k_6 C_{GL} + (k_{10} + k_{11} + k_{12}) C_{KP} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{NP}}{d\tau} = k_3 C_R + k_7 C_{GL} + k_{10} C_{KP} + (k_{13} + k_{14}) C_{NP} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{NL}}{d\tau} = k_4 C_R + k_8 C_{GL} + k_{11} C_{KP} + k_{13} C_{NP} + k_{15} C_{NL} \quad (22)$$

$$\frac{dC_G}{d\tau} = k_5 C_R + k_9 C_{GL} + k_{12} C_{KP} + k_{14} C_{NP} + k_{15} C_{NL} \quad (23)$$

La consideración para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales es:

$$C_i = C_{i0} \quad (24)$$

donde C_{i0} es la concentración del pseudocomponente i a la entrada del reactor.

Fuente de datos. La información experimental de hidrodesintegración se obtuvo de Jarullah (2011). La composición de los productos utilizada fue la obtenida a 370 °C y a 400 °C de temperaturas de reacción, como se muestra en la tabla 1. La carga de alimentación al reactor consistió en crudo iraquí, cuyas principales propiedades son gravedad API de 33.84, contenido de S de 2.0%, contenido de metales de 43.5; contenido de asfaltenos de 1.2% y peso molecular promedio de 227.5 Da.

Para llevar a cabo la reacción de hidrodesintegración se utilizó un catalizador típico de hidrotratamiento que consta de extruidos de CoMo/alúmina. Su diámetro fue de 1.8 mm, área superficial de 180 m²/g y 0.5 cm³/g de volumen de poro. La densidad de bulfo fue de 0.67 g/cm³.

El reactor es de tipo tubular con 2 cm de diámetro interno y 65 cm de longitud. La sección que contiene el catalizador es una zona intermedia de 27.8 cm con 60.3 g de catalizador. Se operó el reactor de forma isotérmica. La planta cuenta con sistema de alimentación equipado con compresores y bombas para proporcionar la presión requerida, así como una sección de separación de alta y baja presión de la mezcla del producto de reacción. Las condiciones de reacción fueron 335-400 °C de temperatura; LSHV de 0.5, 1.0 y 1.5 h⁻¹; presión de hidrógeno a la

Tabla 1
Datos de hidrodesintegración de crudo iraquí (Jarullah, 2011) *

Temperatura	Corte	Carga	LHSV, h ⁻¹		
			1.5	1.0	0.5
370 °C	Gases	3.47	3.70	3.80	4.00
	Nafta ligera	5.90	6.00	6.40	6.80
	Nafta pesada	8.90	9.20	9.50	9.90
	Kerosina pesada	12.80	13.30	13.50	13.80
	Gasóleo ligero	19.00	19.20	19.50	20.00
	Residuo	49.93	48.60	47.30	45.50
400 °C	Gases	3.47	3.80	4.00	4.30
	Nafta ligera	5.90	6.20	6.70	7.10
	Nafta pesada	8.90	9.40	9.80	10.40
	Kerosina pesada	12.80	13.60	14.00	14.80
	Gasóleo ligero	19.00	19.90	20.50	21.10
	Residuo	49.93	47.10	45.00	42.30

Nota: *Los valores de concentración están reportados en porcentaje peso.
Elaboración propia.

entrada del reactor de 10 MPa; relación hidrógeno-hidrocarburo de 250 L/L.

Las fracciones o cortes de la carga y productos se definen de la siguiente manera:

- Residuo (350 °C+)
- Gasóleo ligero (230-350 °C)
- Kerosina pesada (150-230 °C)
- Nafta pesada (90-150 °C)
- Nafta ligera (IBP-90 °C)
- Gases (balance)

Las fracciones de la tabla 1 se agruparon de la siguiente manera para las aproximaciones propuestas:

- 1 lump*: Solo se sigue la evolución de la concentración del residuo.
- 2 lumps*: Se considera el residuo y gases tal como se reportan en la tabla, y se agrupa el resto de las fracciones en los destilados intermedios.
- 3 lumps*: Igual que dos. La diferencia está en las rutas de reacción.
- 4 lumps*: El residuo y los gases se mantuvieron como pseudocomponentes, mientras que la nafta ligera y pesada se agruparon en un solo pseudocompuesto; así como la kerosina pesada y el gasóleo ligero.
- 5 lumps*: Se agrupó la nafta ligera y pesada en

un solo *lump* y el resto de productos se mantuvo como se reporta en la tabla 1.

6 lumps: La información experimental se utilizó como está reportada.

Estimación de parámetros de los modelos. Para determinar los coeficientes de rapidez de reacción para cada aproximación se codificaron las ecuaciones de los balances de materia, de tal manera que se predijera, para un conjunto de parámetros iniciales, la concentración de salida de las fracciones o pseudocomponentes a los diferentes niveles de espacio-velocidad. Si se comparan los valores experimental y predicho, mediante la función *fmincon* de Matlab 2010b y subrutinas auxiliares, se determinaron los valores óptimos de los parámetros. Se utilizó una PC de escritorio Acer Veriton M4630G, procesador Intel Core i7-4790, 3.60 GHz.

RESULTADOS

La gráfica de la figura 2 muestra la bondad del ajuste utilizando un solo pseudocomponente para 370 °C y 400 °C a los diferentes niveles de espacio-velocidad.

Para la primera aproximación, un *lump*, el coeficiente de rapidez del residuo es el mayor entre todos, y ello se debe a la mayor reactividad de dicho pseudocomponente en la mezcla de reacción, así como el ajuste del modelo a un solo *lump*. A mayor

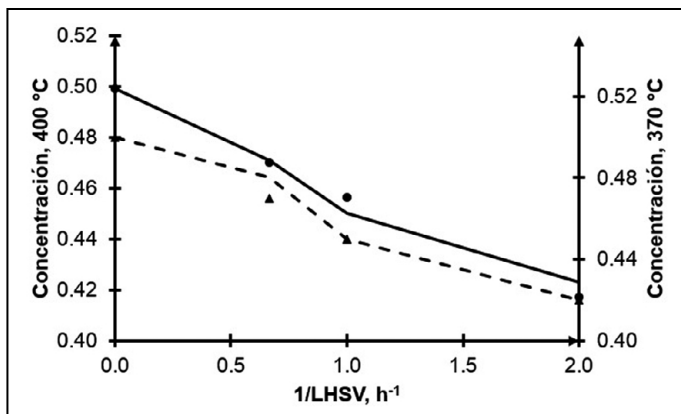


Figura 2. Comparación entre los resultados simulados y experimentales de la concentración del residuo a diferentes niveles de espacio velocidad. (●) 370 °C experimental; (▲) 400 °C experimental; (—) simulado a 370°C; (- - -) simulado a 400 °C. Elaboración propia.

temperatura las constantes de rapidez son mayores debido a su dependencia exponencial con dicha variable.

Se obtuvo un mejor ajuste para los datos a 370 °C que a 400 °C, aunque en ambos casos hay desviaciones. Esto es comprensible, ya que el hecho de utilizar un solo *lump* para representar la complejidad de la hidrodeseintegración es la primera aproximación y no es de mucha utilidad, puesto que lo que se desea saber es la composición de las fracciones aprovechables comercialmente. Las constantes de rapidez óptimas para cada aproximación estudiada (de uno a seis pseudocomponentes) se reportan en las tablas 2 y 3.

Mediante tres constantes y tres *lumps* se observa en la figura 3 que el ajuste mejora con respecto al caso anterior (con uno). Adicionalmente, se observa en las tablas 2 y 3 que el coeficiente de rapidez de reacción de productos intermedios a gases es pequeña comparada con la de producción de gases a partir del residuo; es decir, se producen más gases a partir del compuesto más pesado que de otro pseudocomponente.

En la figura 4 se observan los perfiles de hidrodeseintegración simulados y experimentales utilizando cuatro pseudocomponentes. Se nota en general un mejor ajuste a la información experimental que utilizando tres, además este modelo permite predecir la composición de más productos intermedios. El número de constantes determinadas con esta aproximación fue de seis. Se observa la

Tabla 2
Coeficientes de rapidez de reacción para cada aproximación empleada a 370 °C

T= 370 °C	1 lump	2 lumps	3 lumps	4 lumps	5 lumps	6 lumps
k ₁	0.0474	0.0413	0.0463	0.0409	0.0334	0.0218
k ₂		0.0061	0.0011	0.0013	0.0022	0.0159
k ₃			0.0050	0.0053	0.0085	0.0046
k ₄				0.0221	0.0033	0.0036
k ₅				0.0058	0.0089	0.0016
k ₆				0.0029	0.0054	0.0184
k ₇					0.0025	0.006
k ₈					0.017	0.0051
k ₉					0.0027	8.26E-04
k ₁₀					0.013	0.0335
k ₁₁						0.0056
k ₁₂						5.30E-04
k ₁₃						0.0191
k ₁₄						0.0091
k ₁₅						0.0177

Nota: Elaboración propia.

Tabla 3
Coeficientes de rapidez de reacción para uno a seis lumps a 400 °C

T= 400 °C	1 lump	2 lumps	3 lumps	4 lumps	5 lumps	6 lumps
k ₁	0.09	0.0798	0.0864	0.0856	0.0597	0.0582
k ₂		0.0102	0.0036	0.0022	0.0035	0.0083
k ₃			0.0063	0.0021	0.0234	0.0157
k ₄				0.0411	0.0034	0.0037
k ₅				0.0093	0.0042	0.004
k ₆				0.0039	0.0065	0.0485
k ₇					0.0036	0.0165
k ₈					0.0357	0.0098
k ₉					0.0109	1.71E-04
k ₁₀					0.014	0.0089
k ₁₁						0.0083
k ₁₂						0.0026
k ₁₃						0.0292
k ₁₄						0.0126
k ₁₅						0.021

Nota: Elaboración propia.

poca variación en la producción de naftas en estas simulaciones.

Para cinco, el ajuste se muestra en la figura 5. Hay una excelente correspondencia entre la información experimental y los perfiles simulados. De nuevo se observa que la desintegración del residuo y la producción de gases presentan los mayores valores de las constantes cinéticas de reacción, aunque la producción de naftas a partir de kerosina es también muy importante, y su coeficiente de rapidez de reacción es aun mayor que la de producción de gases. Las fracciones gas, naftas y kerosina pesada no ex-

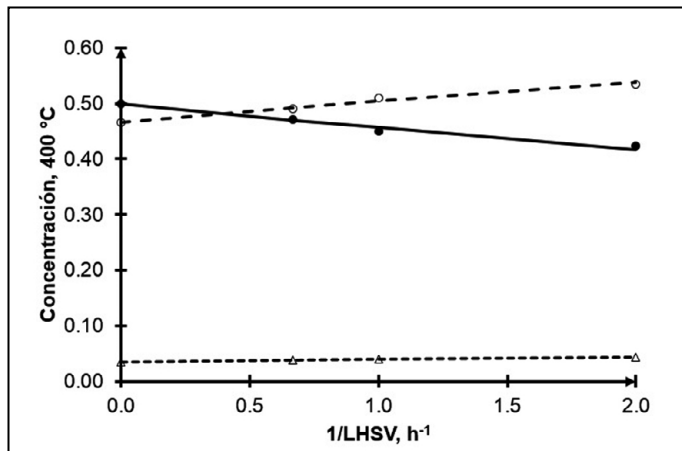


Figura 3. Comparación entre los resultados simulados y experimentales de la concentración del producto de hidrodeseintegración a diferentes niveles de espacio velocidad. (●) Residuo; (Δ) gas, (○) destilados Intermedios. Líneas, simulaciones. Elaboración propia.

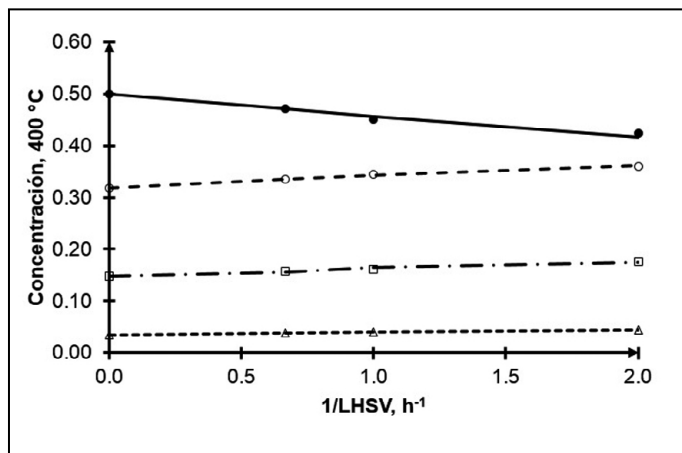


Figura 4. Comparación entre los resultados simulados y experimentales de la concentración de diferentes productos a distintos niveles de espacio velocidad. (●) Residuo; (○) GL+KP, (□) NP+NL, (Δ) gases; líneas, simulaciones. Elaboración propia.

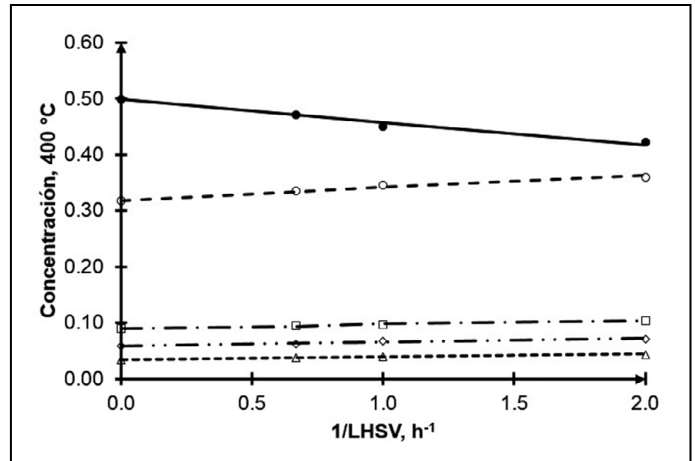


Figura 5. Comparación entre los resultados simulados y experimentales de la concentración de los productos como función del espacio velocidad. (●) Residuo; (○) GL, (□) KP, (◇) NP+NL, (Δ) gases; líneas, simulación. Elaboración propia.

perimentan cambios pronunciados con respecto a su concentración en los productos.

Paraseis/lumps, aproximación con mayor número de constantes, se observa una correspondencia entre los datos y los cálculos, comparable al caso de cinco, con la diferencia de que ahora se pueden predecir todas las fracciones reportadas experimentalmente (figura 6). Los perfiles de todos los productos intermedios y finales son crecientes con el tiempo de contacto entre especies, conservando el residuo su perfil decreciente. El perfil de producción de gasóleo ligero es el más pronunciado si se compara con el resto de los productos.

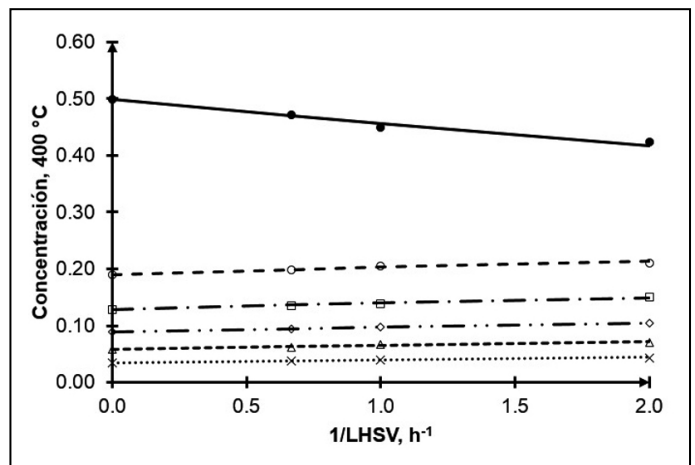


Figura 6. Concentración de diferentes productos de hidrodeseintegración a diferentes niveles de espacio velocidad. (●) Residuo; (○) GL, (□) KP, (◇) NP, (Δ) NL, (*) gases; líneas, simulación. Elaboración propia.

Se obtuvieron 15 constantes de rapidez de reacción con esta aproximación de seis *lumps*, las cuales se muestran en las tablas 2 y 3. En lo que respecta al uso de seis pseudocomponentes, las constantes más pequeñas son para producción de gases a partir de gasóleo ligero, ya que produce en mayor medida productos líquidos; asimismo, la producción de gases a partir de kerosina pesada, como se muestra en k_{12} (figura 1) es poco favorecida a las condiciones de reacción empleadas en el estudio experimental, lo cual se refleja en el valor numérico de la constante de rapidez involucrada, que es la más pequeña dentro de las constantes de rapidez obtenidas. También es notable la constante de hidrodésintegración de la kerosina pesada para producir nafta pesada, ya que el coeficiente es el mayor de todos en esta última aproximación.

DISCUSIÓN

De los resultados anteriores se puede deducir que utilizar varios pseudocomponentes para representar la hidrodésintegración no solamente beneficia en el sentido de tener mejores ajustes a los datos, sino que logra la predicción de diferentes fracciones de valor comercial a distintas condiciones de tiempo de residencia; asimismo, es posible determinar con mejor aproximación el esquema de reacción por medio de la ponderación de la importancia relativa de las constantes de rapidez. Con la información de constantes de rapidez de reacción a cada temperatura para cada *lump* se obtuvieron las energías de activación y los factores preexponenciales, mismos que se muestran en la tabla 4. El primer valor de cada k corresponde a la energía de activación dividida por la constante de los gases y el segundo valor es el logaritmo del factor preexponencial.

En general, las energías de activación corresponden con las reportadas en literatura, siendo las mayores para los compuestos de mayor peso molecular, lo cual es consistente con la teoría de las reacciones de hidrodésintegración, ya que los compuestos más sensibles a la temperatura reaccionan más rápido con un cambio en dicha variable y corresponden con aquellos de alto peso molecular, como el residuo y los productos intermedios pesados, que se desintegran para formar compuestos de menor temperatura de ebullición. Por otro lado, los productos ligeros tienen baja reactividad hacia

Tabla 4
 Parámetros de Arrhenius para las constantes de rapidez de reacción con diferentes aproximaciones

	Lumps					
	1	2	3	4	5	6
k_1	9253.1	9505.3	9002.9	10658.2	8381.3	14171.1
	11.3	11.6	10.9	13.4	9.6	18.2
k_2		7419.1	17110.0	7592.2	6700.5	9381.2
		6.4	19.8	5.2	4.3	-18.7
k_3			3335.2	13360.0	14614.1	17715.8
			-0.1	-26.0	18.0	22.2
k_4				8953.6	430.8	395.4
				10.1	-5.0	-5.0
k_5				6813.8	10837.4	13223.2
				5.4	-21.6	14.1
k_6				4275.5	2675.6	13986.9
				0.8	-1.1	17.8
k_7					5262.2	14598.6
					2.2	17.6
k_8					10707.1	9425.6
					12.6	9.4
k_9					20138.9	22712.5
					25.4	-42.4
k_{10}					1069.5	19128.5
					-2.7	-33.1
k_{11}						5678.5
						3.6
k_{12}						22956.4
						28.2
k_{13}						6125.8
						5.6
k_{14}						4696.2
						2.6
k_{15}						-2467.1
						-0.2

Nota: Elaboración propia.

la producción de gases a diferentes temperaturas, lo cual se refleja en sus valores bajos de energía de activación (Balasubramanian & Pushpavanam, 2008; Ortega García, Muñoz Arroyo, Flores Sánchez, Mar Juárez, & Domínguez Esquivel, 2017).

CONCLUSIONES

Se realizó la modelación y simulación de las cinéticas de hidrodeseintegración de una carga de petróleo utilizando de uno a seis. La utilización de varios de estos componentes permitió predecir con mayor exactitud la evolución de la producción de fracciones, aunque se incrementó la dificultad de la resolución de las ecuaciones para hallar los parámetros cinéticos. Se observó que con cinco o seis *lumps* se obtiene un grado de predicción comparable. Las energías de activación más altas correspondieron con los compuestos de mayor peso molecular, lo cual significa mayor facilidad para su hidrodeseintegración al aumentar la temperatura de reacción.

El presente estudio podría utilizarse como guía para formular problemas de obtención de parámetros de cinéticas de reacción en reacciones de hidrodeseintegración dependiendo de la cantidad de pseudocomponentes a los cuales se tiene acceso, y realizar predicciones sobre el desempeño de reactores de hidrodeseintegración para obtener más información del proceso de producción de combustibles a partir de residuos de petróleo y otras fracciones de hidrocarburos, hasta ahora desaprovechadas.

Agradecimientos

El autor Ignacio Elizalde-Martínez agradece a PEMEX TRI y a Conacyt por los apoyos recibidos a través del proyecto 274276, SIP-2017-RE/065 y SIP-2018-RE/092, así como al proyecto SIP-IPN 20195583.

REFERENCIAS

- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2017). *Asphalthenes: Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils*. US: CRC Press.
- Balasubramanian, P., & Pushpavanam, S. (2008). Model discrimination in hydrocracking of vacuum gas oil using discrete lumped kinetics. *Fuel*, 87(8-9), 1660-1672. doi: 10.1016/j.fuel.2007.08.009
- Jarullah, A. (2011). *Kinetic modelling simulation and optimal operation of trickle bed reactor for hydrotreating of crude oil* (Tesis doctoral). Recuperada de <https://bradscholars.brad.ac.uk/handle/10454/5363>
- Levenspiel, O. (1998). *Chemical Reaction Engineering*. US: Wiley.
- Li, G., & Cai, C. (2017). Estimation parameters of hydrocracking model with NSGA-ii (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm) by using discrete kinetic lumping model. *Fuel*, 200, 333-344. doi: 10.1016/j.fuel.2017.03.078
- Mederos, F. S., Elizalde, I., & Ancheyta, J. (2009). Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of oil fractions: A review. *Catalysis Reviews*, 51(4), 485-607. doi: 10.1080/01614940903048612
- Ortega Garcia, F. J., Muñoz Arroyo, J. A., Flores Sánchez, P., Mar Juárez, E., & Dominguez Esquivel, J. M. (2017). Hydrocracking kinetics of a heavy crude oil on a liquid catalyst. *Energy Fuels*, 31(7), 6794-6799. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00639
- Rana, M. S., Ancheyta J., Maity, S. K., & Marroquín, G. (2008). Comparison between refinery processes for heavy oil upgrading: A future demand. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology (IJOGCT)*, 1(3), 250-282. doi: 10.1504/IJOGCT.2008.019845
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., & Diaz, J. A. I. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86(9), 1216-1231. doi: 10.1016/j.fuel.2006.08.004
- Romo, D. (2016). Refinación de petróleo en México y perspectiva de la Reforma Energética. *Problemas del Desarrollo*, 47(187), 139-164. doi: 10.1016/j.rpd.2016.10.005
- Secretaría de Energía. (2016). *Prospectiva de petróleo crudo y petrolíferos 2016-2030*. México: Autor. Recuperado de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177673/Prospectiva_de_Petr_Leo_Crudo_y_Petrol_feros_2016-2030.pdf
- Valavarasu, G., Bhaskar, M., & Balaraman, K. S. (2003). Mild hydrocracking-A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages. *Petroleum Science and Technology*, 21(7-8), 1185-1205. doi: 10.1081/LFT-120017883
- Zhou, H., Lu, J., Cao, Z., Shi, J., Pan, M., Li, W., & Jiang, Q. (2011). Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene. *Fuel*, 90(12), 3521-3530. doi: 10.1016/j.fuel.2011.02.043