

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**MODELO CINÉTICO PARA EL MEJORAMIENTO IN SITU DE  
CRUDOS PESADOS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el T.S.U. Cienfuegos F., Adolfo A.  
Para Optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **MODELO CINÉTICO PARA EL MEJORAMIENTO IN SITU DE CRUDOS PESADOS**

TUTOR ACADÉMICO: Ing. José Hernández

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el T.S.U. Cienfuegos F., Adolfo A.  
Para Optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2006

Caracas, 16 de junio de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el T.S.U. Adolfo A. Cienfuegos F., titulado:

**“Modelo Cinético Para el Mejoramiento In Situ de Crudos Pesados”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Wadoú Baré  
Jurado

Prof. Francisco Yáñez  
Jurado

Prof. José Hernández  
Tutor Académico

## ***DEDICATORIA***

*Al Señor Jesucristo, Quien merece toda la Gloria.*

*A mi madre, Carmen Figuera.*

*A mi padre, Adolfo Cienfuegos.*

*A mis hermanos, Hazel, Ale y Carlos.*

*A mis sobrinos, Abril y Andrés.*

*A mi novia, Amnerely Villegas.*

***Adolfo Antonio Cienfuegos Figuera***

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Señor Jesucristo, por haberme encaminado hasta aquí, por haberme dado inteligencia, entendimiento y la fortaleza necesaria durante todos estos años de estudios; y por guiarme en cada momento de este largo trayecto. Estoy muy agradecido por todo lo que has hecho en mi vida.*

*Especialmente a mis padres, Carmen y Adolfo, por apoyarme, animarme y sustentarme durante estos años de estudios. Sin ustedes no hubiese podido llegar aquí. Los amo.*

*A mi tutor, José Hernández, por haberme dado este hermoso tema de tesis; por su guía, soporte y consejos. Le deseo lo mejor a él y su familia.*

*Al profesor Humberto Kum, por sus valiosas opiniones y consejos.*

*A Tulio Ruiz, por haberme ayudado en la programación .*

*Gracias.*

***Adolfo Antonio Cienfuegos Figuera***

Cienfuegos F., Adolfo A.

## MODELO CINÉTICO PARA EL MEJORAMIENTO IN SITU DE CRUDOS PESADOS

**Tutor Académico: Prof. José Hernández.**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería . Escuela de Ingeniería Química.**

**2006, 147 Pág.**

**Palabras Claves:** Crudo Pesado, Crudo Extrapesado, Agrupamiento Molecular, Donantes de Hidrógeno, Modelos Cinéticos, Simulador MIS5 .

**Resumen.** En Venezuela, las reservas probadas de crudos pesados y extrapesados en la Faja Petrolífera del Orinoco es una de las mayores del mundo, y éstas se han hecho progresivamente estratégicas en virtud del agotamiento sistemático de los petróleos livianos y medianos. Por tal razón, se ha iniciado la búsqueda de alternativas de producción que permitan mejorar la recuperación de dichas reservas; y así, disminuir sus costos asociados. Uno de las rutas planteadas, es el mejoramiento in situ por medio de agentes donantes de hidrógeno. Sin embargo, la utilización de esta alternativa, como de cualquier otra, requiere del conocimiento de las reacciones de mejoramiento, y del desarrollo de modelos cinéticos que simulen este proceso. En tal sentido, en el país, se han realizado un conjunto de experiencias a escala laboratorio.

Consecuentemente, el objetivo del presente Trabajo Especial de Grado es estudiar las alternativas que se ofrecen en la bibliografía para desarrollar modelos cinéticos que permitan la simulación del mejoramiento de crudos pesados con donantes de hidrógeno, a condiciones de inyección alterna de vapor ( $T = 320, 360$  y  $380^{\circ} \text{C}$ ,  $P = 2200 \pm 2\% \text{ psi}$ ), y de ellas seleccionar la que mejor reproduce los datos experimentales.

Para alcanzar dicho objetivo, en primer lugar, se realizó una revisión bibliográfica sobre los principales métodos de agrupamientos moleculares, que permiten establecer modelos cinéticos de mezclas tan complejas como los crudos, y sobre las técnicas analíticas necesarias para emplearlos (destilación, cromatografía, espectrometría de masas y espectroscopia de resonancia magnética nuclear); a partir de las cuales, se propusieron distintas estrategias de caracterización. En segundo lugar, a partir de los datos experimentales disponibles, se formularon cinco esquemas cinéticos para la simulación de las reacciones. En tercer lugar, se aplicó un procedimiento de optimización de los parámetros cinéticos, programado en lenguaje Visual Basic, por medio del cual se seleccionó el modelo cinético N° 5 como el más adecuado; el cual consiste en reacciones reversibles, paralelas y consecutivas. Finalmente, se pudo establecer, de manera cualitativa, que los modelos basados en agrupamientos globales son capaces de predecir con precisión el rendimiento de los productos, la dificultad en la estimación de sus parámetros es adecuada, los datos requeridos son fácil y precisamente mesurables, pero dependen en gran medida de la precisión de éstos, son útiles para predecir rendimientos dentro de rangos reducidos de condiciones de operación, y sus parámetros dependen en gran manera de la procedencia del crudo.

Debido a la gran complejidad de los crudos pesados y extrapesados, se recomienda establecer modelos basados en agrupamientos más avanzados como los continuos, los semi-continuos, los estocásticos y los estructurales orientados, para la simulación de este proceso de mejoramiento.

---



---

**ÍNDICE GENERAL**

	N° Pág.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>3</b>
I.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS RESERVAS DE CRUDOS.....	4
I.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS.....	5
I.3. MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS.....	7
I.4. NECESIDAD DE MODELOS CINÉTICOS.....	9
<b>II. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....</b>	<b>11</b>
II.1. OBJETIVO GENERAL.....	12
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
<b>III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
III.1. COMPOSICIÓN MOLECULAR DE LOS CRUDOS.....	14
III.1.1. Propiedades Físicas de los Crudos.....	14
III.1.1.1. Densidad.....	14
III.1.1.2. Viscosidad.....	16
III.1.2. Propiedades Químicas de los Crudos.....	17
III.1.3. Complejidad Molecular de los Crudos Pesados.....	20
III.2. PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS.....	24
III.2.1. Procesos de Mejoramiento de Crudos en las Refinerías.....	24
III.2.2. Procesos de Mejoramiento In Situ.....	26
III.2.2.1. Mejoramiento In Situ por Hidrogenación.....	27
III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PESADOS.....	30
III.3.1. Destilación.....	30
III.3.1.1. Destilación Tradicional.....	32

III.3.1.2. Destilación Simulada.....	34
III.3.2. Cromatografía.....	36
III.3.2.1. Aplicaciones de la Cromatografía en la Caracterización de Crudos Pesados.....	38
III.3.3. Espectrometría de Masas.....	43
III.3.3.1. Combinación de la Espectrometría de Masas con Otros Análisis.....	45
III.3.3.2. Aplicaciones de la Espectrometría de Masas.....	47
III.3.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	51
III.3.4.1. Espectroscopia H-RMN.....	53
III.3.4.2. Espectroscopia C-RMN.....	55
III.3.4.3. Aplicaciones de la RMN.....	59
III.3.5. Visión General de la Caracterización de Crudos Pesados y Extrapesados.....	64
III.4. MODELOS CINÉTICOS PARA LAS REACCIONES DE CRUDOS PESADOS.....	66
III.4.1. Definición e Importancia de Modelos Cinéticos.....	66
III.4.2. Simplificación Molecular de Mezclas Complejas en el Modelado de las Reacciones de los Crudos Pesados.....	67
III.4.3. Agrupamiento Molecular de Mezclas Complejas.....	69
III.4.3.1. Agrupamientos Globales.....	70
III.4.3.2. Agrupamiento Basado en Seudo Componentes.....	73
III.4.3.3. Agrupamiento Estructural Orientado.....	75
III.4.3.3.1. descripción de procesos químicos por el AEO....	78
III.4.3.3.2. modelado cinético de sistemas complejos.....	79
III.4.3.4. Agrupamientos Continuos.....	80
III.4.3.5. Agrupamientos Semi-Continuos.....	86
III.4.3.6. Agrupamientos Estocásticos.....	87

<b>IV. METODOLOGÍA.....</b>	<b>92</b>
IV.1. SELECCIÓN DEL AGRUPAMIENTO MOLECULAR.....	93
IV.2. PLANTEAMIENTO DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	96
IV.3. CONFIGURACIÓN Y RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS DE LOS MODELOS.....	97
IV.3.1. Configuración de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.....	97
IV.3.2. Resolución de los Modelos.....	100
<b>V. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>103</b>
V.1. MÉTODOS DE AGRUPAMIENTOS.....	104
V.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	105
V.3. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	106
V.3.1. Selección del Mejor Modelo y Cálculo de Sus Parámetros Cinéticos.....	106
V.3.2. Mecanismo de las Reacciones de Mejoramiento In Situ.....	113
V.4. EVALUACIÓN DEL AGRUPAMIENTO MOLECULAR.....	114
<b>VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>117</b>
<b>VII. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>120</b>
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>123</b>
<b>Apéndice A.....</b>	<b>127</b>
<b>Apéndice B.....</b>	<b>133</b>
<b>Apéndice C.....</b>	<b>140</b>

---



---

**ÍNDICE DE TABLAS**

	N° Pág.
Tabla I.1. Comparación de las Propiedades Físico Químicas del Petróleo Pesado Cerro Negro con Crudos Livianos, Medios, Pesados y Arenas Bituminosas.....	8
Tabla III. 1. Densidades y Gravedades API de Diferentes Crudos y Sus Fracciones.....	16
Tabla III. 2. Comportamiento de la Viscosidad Cinemática (cS) de Fracciones de Crudos Distintos, en Función del AEBP medio (AEBP-med) de Dichas Fracciones.....	17
Tabla III. 3. Composición Elemental de Cuatro Crudos y Sus Fracciones.....	19
Tabla III. 4. Contenido de Carbón Conradson (CCR) de Dos Crudos y Sus Fracciones.....	20
Tabla III. 5. Número de Carbonos, Puntos de Ebullición y Números de Isómeros de las Parafinas.....	22
Tabla III. 6. Porcentajes máxicos de los tipos de compuestos pertenecientes a las distintas series Z encontradas en una fracción aromática neutra de AEBP de 425 a 550° C, del Crudo Cerro Negro.....	51
Tabla III. 7. Tipos de Carbonos Asignados a Diferentes Picos del Espectro de RMN.....	56
Tabla IV. 1. Fracciones Máficas en Función del Tiempo de Reacción para Cada Temperatura de trabajo.....	95
Tabla IV. 2. Modelos Cinéticos Propuestos para las Reacciones de Mejoramiento In Situ.....	96
Tabla V.1. Agrupamientos Moleculares Aplicables para la Simulación de las Reacciones de Mejoramiento In Situ de Crudos Pesados.....	104
Tabla V. 2. Métodos Analíticos Requeridos por los Agrupamientos.....	106
Tabla V. 3. Funciones Objetivos Calculadas para los Modelos.....	107
Tabla V. 4. Módulo de los Vectores Errores de los Modelos.....	108

Tabla V. 5. Parámetros Cinéticos Obtenidos por Optimización del Modelo 5.....	109
Tabla V. 6. Comparación Entre las FO a las Distintas Temperaturas de Trabajo....	113
Tabla B.1. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.....	135
Tabla B.2. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas $\ln(k_i)$ vs. $1/T$ .....	135
Tabla B.3. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.....	136
Tabla B.4. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas $\ln(k_i)$ vs. $1/T$ .....	136
Tabla B.5. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.....	137
Tabla B.6. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas $\ln(k_i)$ vs. $1/T$ .....	137
Tabla B.7. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.....	138
Tabla B.8. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas $\ln(k_i)$ vs. $1/T$ .....	138
Tabla B.9. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.....	139
Tabla B.10. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas $\ln(k_i)$ vs. $1/T$ .....	139

---



---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

	N° Pág.
Figura III.1. Efecto del Peso Molecular y la Estructura en el Punto de Ebullición de los Compuestos Comunes en los Crudos.....	23
Figura III.2. Efecto del Peso Molecular y Estructura Molecular sobre el Punto de Ebullición.....	31
Figura III.3. Curvas TBP de Distintos Cortes de Destilación Atmosférica.....	33
Figura III.4. Destilación Simulada Ejecutada por Cromatografía de Gases a una Muestra de Poli-Aromáticos.....	35
Figura III.5. Curva de Destilación. AEBP en Función del Destilado Acumulado.....	36
Figura III.6. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones Ácidas y Básicas Propuesto por NIPER.....	40
Figura III.7. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones Neutras Propuesto por NIPER.....	41
Figura III.8. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones de Petróleo Pesadas (650-1300 ° F) Propuesto por Boduszynski.....	42
Figura III.9. Perfil de Elusión de Compuestos Modelos Poli-Aromáticos en una Columna Cromatográfica de Amino.....	43
Figura III.10. Muestra de los Resultados Obtenidos de un Sistema Cromatógrafo-Espectrómetro de Masa.....	46
Figura III.11. Espectro de Masa por Ionización de Campo de Saturados a una Fracción VGO.....	48
Figura III.12. Espectro de Masa por Ionización de Campo de los mon-Aromáticos Presentes en las Fracciones VGO A y VGO B.....	50
Figura III.13. Espectro H-RMN de una Fracción Aromática de LVGO.....	54
Figura III.14. Espectro H-RMN de una Fracción Aromática de VGO.....	55
Figura III.15. Espectro C-RMN de la Fracción VGO de un Crudo Árabe Pesado.....	56
Figura III.16. Demostración del Desplazamiento Químico de Distintos Grupos en Moléculas de Hidrocarbonos en un Espectro C-RMN.....	59

Figura III.17. Espectro C-RMN de las Fracciones Destilables cut 2A, cut 3A y cut 5 y de las Fracciones no Destilables SEF-1, SEF-2 y SEF-3.....	61
Figura III.18. Espectro C-RMN de Tres Sub-Fracciones: Saturados (A), Aromáticos (B) y Polares (C), Obtenidas de la Fracción Cut 2A.....	62
Figura III.19. Espectro C-RMN de Tres Sub-Fracciones: Mono-aromáticos (A), Di-aromáticos (B), y Tri-aromáticos (C), Obtenidas de la Fracción Cut 2A.	63
Figura III.20. Primer Modelo Cinético de las Reacciones de Craqueo Catalítico Fluidizado.....	68
Figura III.21. Modelo Cinético de siete pseudo compuestos.....	69
Figura III.22. Modelo de Pirólisis para Asfaltenos y Resinas.....	72
Figura III.23. Modelo de Hidrocraqueo Propuesto por Callejas y Martinez.....	72
Figura III.24. Modelo de Mejoramiento de Crudo Propuesto por Agüero.....	72
Figura III.25. Evolución de la Curva TBP en Función del Tiempo de Reacción.....	73
Figura III.26. Funciones Estructurales Empleadas en la Descripción de Moléculas	76
Figura III.27. Ejemplos de la Representación de Estructuras Moleculares por el Método AEO.....	76
Figura III.28. Representación Discreta de Mezclas.....	81
Figura III.29. Representación Continua de Mezclas Complejas.....	81
Figura III.30. Función de Distribución Acumulativa del Grado de Polimerización de una Muestra de Crudo.....	89
Figura III.31. Generación Estocásticas de Moléculas con Distintas Funciones de Distribución.....	91
Figura IV. 1. Estrategia de Caracterización del Crudo Hamaca Empleada por Agüero	94
Figura IV. 2. Algoritmo para la Estimación de Parámetros Cinéticos.....	102
Figura V. 1. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de Reacción a 320° C.....	110
Figura V. 2. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de Reacción a 360° C.....	111
Figura V. 3. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de	112

Reacción a 380° C.....	
Figura V. 4. Modelo Propuesto para las Reacciones de Mejoramiento In Situ con Tetralina.....	113
Figura V. 5. Modelo Propuesto por Delgado (2003) para las Reacciones de Mejoramiento con Agentes Donantes de Hidrógeno.....	116
Figura A.1. Esquema de Caracterización PIONAA.....	129
Figura A.2. Esquema de Caracterización SARA.....	130
Figura A.3. Esquema de Caracterización para los Métodos Continuos, Semi-continuos y Estocásticos.....	131
Figura A.4. Esquema de Caracterización Propuesto por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (1989).....	132
Figura B.1. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 1.....	135
Figura B.2. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 2.....	136
Figura B.3. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 3.....	137
Figura B.4. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 4.....	138
Figura B.5. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 5.....	139
Figura C.1. Interfase Inicial del Programa de Simulación de las Reacciones de Mejoramiento.....	141
Figura C.2. Pantalla Empleada para Proveer Información General del Funcionamiento del Programa.....	142
Figura C.3. Presentación de los Modelos Cinéticos Propuestos para el MIS.....	143
Figura C.4. EDO del Modelo 1.....	144
Figura C.5. Pantalla de Datos y Resultados.....	144
Figura C.6. Pantalla de Datos y Resultados una vez Terminada la Simulación.....	146
Figura C.7. Pantalla Correspondiente a los Resultados.....	147



**ABREVIATURAS.**

<b>a:</b> Pendiente.	<b>CCR:</b> Carbón Conradson.
<b>A:</b> Área.	<b>CFS:</b> Cromatografía Fluida Supercrítica.
<b>Ai:</b> Factor Cinético Pre-exponencial, o Factor de Frecuencia.	<b>CG:</b> Cromatografía de Gases.
<b>ABDS:</b> Agrupamientos Basados en Diferencias de Solubilidad.	<b>CL:</b> Cromatografía de Líquidos.
<b>ABDV:</b> Agrupamientos Basados en Diferencias de Volatilidades.	<b>CLAR:</b> Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.
<b>AEBP:</b> Punto de Ebullición Equivalente Atmosférico.	<b>Cq:</b> Coque.
<b>AEO:</b> Agrupamiento Estructural Orientado.	<b>DS:</b> Destilación Simulada.
<b>AP:</b> Ácido Propanoico.	<b>Ea:</b> Energía de Activación.
<b>API:</b> American Petroleum Institute.	<b>EDO:</b> Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.
<b>ASF:</b> Asfaltenos.	<b>EDP:</b> Ecuaciones Diferenciales Parciales.
<b>ASTM:</b> American Standard Test Methods	<b>EFS:</b> Extracción Fluida Supercrítica.
<b>b:</b> Intercepto.	<b>EM:</b> Espectrometría de Masas.
<b>C<sub>i</sub>:</b> Concentración del componente i.	<b>EMIC:</b> Espectrometría de Masas de Ionización de Campo.
	<b>FE:</b> Funciones Estructurales.
	<b>FO:</b> Función(es) Objetivo(s).
	<b>FPO:</b> Faja Petrolífera del Orinoco.
	<b>HVGO:</b> Heavy Vacuum Gas Oil.

**HTMA:** Hidróxido de Tetrametil-aluminio.

**ICS:** Identidad de Compuestos Singulares.

**k:** Constante cinética.

**L:** Livianos.

**LVGO:** Light Vacuum Gas Oil.

**M:** Medianos.

**M<sub>i</sub>:** Peso molecular del compuesto i.

**MIS:** Mejoramiento In-Situ.

**NIPER:** National Institute for Petroleum and Energy Research.

**P:** Pesados.

**PIONA:** Parafinas, Iso-parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos.

**PONA:** Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos.

**REN:** Rango de Ebullición Nominal.

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear.

**SARA:** Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

**SG:** Gravedad Específica.

**T:** Temperatura.

**T<sub>b</sub>:** Temperatura de Ebullición.

**TBP:** True Boling Point.

**T<sub>c</sub>:** Temperatura Crítica.

**TMS:** Tetrametilsilano.

**t:** Tiempo.

**tr:** Tiempo de reacción.

**U<sub>i</sub>:** Velocidad de reacción del componente i.

**V:** Volumen.

**VB:** Visual Basic.

**VGO:** Vacuum Gas Oil.

**W<sub>i</sub>:** Fracción másica del componente i.

**Z:** Deficiencia de Hidrógeno.

## GLOSARIO.

**AEBP:** Temperaturas de ebullición de los distintos cortes de crudo a presión atmosférica; incluyendo aquellas fracciones obtenidas a presiones reducidas y fracciones no destilables, cuyas temperaturas son corregidas a temperaturas atmosféricas. Este concepto permite ordenar todas las fracciones de un crudo por sus puntos de ebullición a presión atmosférica, por medio de la conversión de las temperaturas de ebullición a presiones reducidas a temperaturas atmosféricas.

**Aromaticidad:** Concentración de aromáticos en una fracción o un crudos.

**ASTM D-86:** Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

**ASTM D-2887:** Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates By Mass Spectrometry.

**ASTM D-2892:** Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15 theoretical plate column).

**ASTM D-5236:** Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (vacuum potstill method).

**ASTM D-5307:** Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.

**Clases de Compuestos:** Conjunto de moléculas que se encuentran dentro de un grupo de compuesto y, que pueden ser segregadas por métodos cromatográficos específicos. Por ejemplo: parafinas, naftenos, mono-aromáticos, di-aromáticos, tri-aromáticos, heterocompuestos neutros, etc.

**Función de Densidad (f(x)):** Relación de la frecuencia en función de una variable continua (X).

**Función de Distribución:** Se define la función de distribución para la variable aleatoria continua, X, como la probabilidad de que X esté en el intervalo (a, b):

$$F(x)=P(X\leq x)=P(X\in(-\infty,x])=\int_{-\infty}^x f(x)dx$$

**Grupos alifáticos:** Son grupos alifáticos aquellos en los que los átomos de carbono se unen en cadenas abiertas, pudiendo ser lineales o ramificadas.

**Grupos de Compuestos:** Conjunto de moléculas que pueden ser segregadas, dentro de ciertos límites, por métodos cromatográficos. Por ejemplo: saturados, aromáticos y polares.

**Hidrocarburos:** Compuestos formados por dos elementos: carbono e hidrógeno.

**HVGO:** Sub-fracción de VGO. AEBP de 850 a 1000° F.

**LVGO:** Sub-fracción de VGO. AEBP de 650 a 850° F.

**Nafticidad:** Concentración de ciclo alcanos en una fracción o un crudo.

**Parafinidad:** Concentración de parafinas (alcanos) en una fracción o un crudo.

**REN:** Es el rango de temperaturas comprendido desde el punto de ebullición hasta el punto de rocío de la muestra.

**TBP:** Curvas de Temperatura en función del porcentaje másico destilado. Sus siglas se deben a su nombre en inglés: True Boiling Point.

**Tipos de Compuestos:** Conjunto de moléculas que se encuentran dentro de una clase de compuesto, que no pueden ser separadas por métodos de cromatografía pero pueden ser identificados por métodos espectroscópicos. Por ejemplo: mononaftenos, di-naftenos-mono-aromáticos, etc.

**VGO:** Fracción de crudo obtenido en la destilación de vacío. AEBP de 650 a 1000° F. También conocido como gasóleo de vacío; sus siglas corresponden a su nombre en inglés: Vacuum Gas Oil.

**Z:** Propiedad que se emplea para clasificar hidrocarburos. Está definida por la fórmula:  $C_nH_{2n + z}X$  (X: heteroátomos). Para parafinas  $Z = 2$ , dando la fórmula original de éstas. El valor de Z decrece en dos unidades por cada doble enlace y por cada anillo; de tal manera que para el ciclohexano  $Z = 0$ , mientras que para el benceno  $Z = -6$ .

## ***INTRODUCCIÓN***

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda global de petróleo está causando un impacto importante en la cantidad y calidad de las reservas mundiales. En el 2005, el consumo promedio diario fue aproximadamente de 83.3 millones de barriles. Además, la producción total estuvo conformada casi exclusivamente por petróleos livianos ( $^{\circ}\text{API} \geq 30$ ) y medianos ( $^{\circ}\text{API} = 30 - 20$ ) [OPEP, Octubre 2005]. Venezuela no es una excepción, a pesar de que este país produce en su mayoría crudos livianos y medianos (más del 70% de la producción total), más del 60% de sus reservas probadas (79.7 mil millones de barriles), según la OPEP [Octubre 2005], pertenecen a la categoría de los pesados y extrapesados.

Asimismo, Venezuela cuenta con uno de los reservorios más grandes del mundo de crudos pesados y extrapesados, conocido como la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). El petróleo *in situ* se estimó en 1.182 billones de barriles, de los cuales 267 mil millones de barriles, es decir el 22%, serían recuperables (esta cifra es equivalente a las reservas probadas de Arabia Saudita). No obstante, los procesos de producción, transporte y refinación de éstos son mucho más costosos en comparación con los livianos y medianos [Hernández, 1999].

Consecuentemente, en el país se han realizado una serie de investigaciones con la finalidad de buscar tecnologías que optimicen la explotación, el transporte y la refinación de estos hidrocarburos. Una de las alternativas con mayor auge actualmente, es el uso de diluyentes, por ejemplo nafta o kerosén, que mejoren cualidades como la densidad y viscosidad, y así mejorar su transporte y comercialización. Otras de las alternativas más importantes, hasta ahora planteadas, es el mejoramiento *in situ*. El cual consiste en aumentar la relación H/C de los hidrocarburos desde el yacimiento, aprovechando sus condiciones de presiones y temperaturas. Este mejoramiento *in situ* se puede realizar por adición de hidrógeno o por rechazo de carbono.

Debido a la importancia económica de la FPO, el objetivo del presente Trabajo Especial de Grado es el estudio de las alternativas que se ofrecen en la bibliografía para desarrollar modelos cinéticos, que permitan la simulación del mejoramiento de crudos pesados con donantes de hidrógeno, a condiciones de inyección alterna de vapor ( $T = 320, 360$  y  $380^{\circ} \text{C}$ ,  $P = 2200 \pm 2\% \text{ psi}$ ), y de ellas establecer un modelo que se ajuste a los datos experimentales disponibles.

Para llevar a cabo el objetivo planteado, en primer lugar, se realizará una revisión bibliográfica sobre los métodos de “agrupamientos moleculares”, que permiten el modelado cinético de las reacciones de mejoramiento. En segundo lugar, se establecerán y explicarán las principales técnicas analíticas requeridas para implementar los distintos métodos. En tercer lugar, se seleccionará el agrupamiento que mejor se adapte a los datos experimentales disponibles sobre las reacciones de mejoramiento de crudos pesados con agentes donantes de hidrógeno. En cuarto lugar, se propondrán diversos esquemas cinéticos que permitan simular estos datos. En quinto lugar, se calcularán y optimizarán los parámetros cinéticos de cada modelo, con el fin de seleccionar el que mejor se ajuste a los valores experimentales. Por último, se realizará una evaluación cualitativa del agrupamiento empleado.

Cabe destacar que, los datos experimentales utilizados en el presente proyecto, han sido tomados de publicaciones realizadas en la Facultad de Ciencias de La UCV, sobre reacciones de mejoramiento del crudo Hamaca con la tetralina (agente donante de hidrógeno).

La realización del presente trabajo servirá como base teórica para posteriores trabajos, donde se realicen simulaciones cinéticas de mezclas complejas, y se requieran implementar los agrupamientos moleculares. Asimismo, podrá ser utilizado como referencia de los principales métodos analíticos empleados actualmente para caracterizar crudos. Además, proporcionará un modelo cinético para las reacciones de mejoramiento in situ con donantes de hidrógeno, y sus parámetros cinéticos.

# ***CAPÍTULO I***

## ***PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA***

## **I.1. SITUACIÓN ACTUAL DE LAS RESERVAS DE CRUDO.**

De acuerdo con la OPEP [Octubre 2005], el consumo mundial promedio de petróleo en el año 2005 fue de 83.3 millones de barriles diarios. Lo cual está provocando un agotamiento de las reservas mundiales probadas de crudo; las mismas están estimadas en 1.15 billones de barriles. El petróleo producido actualmente, tiene en promedio una gravedad API entre 26 y 32 °API [OPEP, Octubre 2005], es decir que se consume principalmente crudos livianos y medianos; provocando un agotamiento de estas reservas más acelerado que las de crudos pesados. Por lo tanto, las reservas mundiales no solo disminuyen en cantidad sino también en calidad.

Este ritmo de producción ha incitado un aumento de la explotación de crudos pesados y una disminución de la calidad de los crudo, materia prima de las refinerías. Por ejemplo, reportes de la década de los 90 indican que en los Estados Unidos el 50% de los productos derivados del petróleo que se consumen son gasolina y otros combustibles cuyas temperaturas de ebullición están por debajo de los 650 °F (345 °C) [Altgelt y Boduszynski, 1994]. Por otra parte, una creciente cantidad del petróleo producido actualmente es del tipo pesado, el cual contiene grandes cantidades de compuestos cuyas temperaturas de ebullición están por encima de 650 °F. Esto, ha incentivado la necesidad de buscar métodos distintos para el tratamiento de estos crudos.

De igual manera, en Venezuela, país que produjo en septiembre de 2005 un promedio de 2.6 millones de barriles diarios de crudo, se ha iniciado el agotamiento progresivo de las reservas de crudos livianos y medianos (80.6 mil millones de barriles para octubre de 2005) [OPEP, Octubre 2005], por lo que existe la necesidad de incrementar la producción de las grandes reservas de pesados y extra pesados que posee el país, especialmente la de la FPO. Consecuentemente, es indispensable la búsqueda de una alternativa de producción que sustituya la empleada hasta ahora, y que permita la explotación de estos crudos a costos razonables.

La FPO es conocida como uno de los reservorios de petróleos extrapesados (entre 8 y 10 °API) más grandes del mundo. Para 1997, el volumen de reservas de crudo y condensado se ubicó en 267 mil millones de barriles, de los cuales, 37.02 mil millones son reservas probadas [Higuerey, 1998]. Gracias a la disponibilidad de crudos pesados en la FPO, la cual tiene un enorme valor económico, es muy deseable mejorar las propiedades de éstos, especialmente en lo que respecta a una reducción sustancial en su viscosidad, densidad y a un incremento en el rendimiento de destilados, a objeto de optimizar los procesos de extracción, transporte y refinación. Ya que, como es sabido, estos procesos aumentan sus costos cuando el crudo es más pesado; mientras que su rendimiento en la producción de compuestos livianos disminuye.

## **I.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS PESADOS.**

Para buscar alternativas que permitan mejorar las propiedades de los crudos pesados, y que causen una disminución en los costos de extracción y transporte, es necesario conocer sus características más importantes.

El análisis químico revela que el petróleo está casi exclusivamente constituido por hidrocarburos. Esta simplicidad es aparente, ya que el número de hidrocarburos presentes y sus respectivas proporciones varían dentro de límites muy amplios. El Departamento de Energía de los Estados Unidos y el Ministerio de Energía y Minas de Venezuela firmaron un acuerdo con el objetivo de proveer una caracterización detallada del crudo de Cerro Negro ubicado en la FPO, y desarrollar nuevos métodos analíticos para analizar los pesados. Dicho trabajo fue realizado por más de 20 científicos de ambos países. Aproximadamente, 20 años de trabajo fueron requeridos; no obstante, el trabajo resultó substancialmente incompleto debido a la exagerada complejidad y diversidad de tipos moleculares que los conforman. Este grupo de

científicos concluyeron que tal cantidad de compuestos excede el límite práctico para cualquier método analítico [US Department of Energy, 1989].

Con el avance de los métodos analíticos, actualmente, ha sido posible identificar un gran número de los hidrocarburos que constituyen el petróleo; lo cual permite una mejor caracterización de éstos. En la actualidad, otras características moleculares también son utilizadas en la clasificación de crudos, tales como: la parafinidad, nafticidad, relación H/C, deficiencia de H, etc.. Sin embargo, la identificación completa de los compuestos que conforman el petróleo está muy lejos de ser alcanzada, aún con las técnicas más avanzadas.

La situación se complica más aún cuando se trata de crudos pesados y extrapesados. Éstos no sólo se diferencian de los livianos y medianos por sus densidades, sino también por su complejidad molecular. Mientras menor es la gravedad API de un crudo, o una de sus fracciones, mayor será el contenido de hidrocarburos pesados y sus diversidades [Altgelt y Boduszynski, 1994]. Es por ello que la caracterización de los pesados es extremadamente difícil.

Por otro lado, los procesos de producción, transporte y refinación de los crudos pesados son más costosos debido a que:

- Son más viscosos, y por lo tanto la energía asociada al transporte es mayor.
- Poseen menores cantidades de fracciones livianas (las cuales son mejor valoradas), requiriéndose mayores gastos en la refinación.

En cuanto al petróleo venezolano, el crudo de la FPO pertenece a la clase más indeseable para las refinerías. En la tabla I.1 se presenta un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas del crudo de “Cerro Negro”, con respecto a otros combustibles [Hernández, 1999]. En la tabla se puede ver que el crudo de la FPO es muy pesado (8 °API), viscoso y tiene un alto contenido de heteroátomos (Azufre,

Nitrógeno, Oxígeno, Vanadio y Níquel); características que perjudican los procesos de extracción, transporte y refinación.

### **I.3. MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS.**

Ante las dificultades que se presentan durante los procesos de extracción, transporte refinación de los crudos pesados, se han buscado métodos alternativos que permitan mejorar las características de los crudos pesados y extrapesados. El concepto de mejoramiento, implica procesos para remover contaminantes (S, N, V o Ni), aumentar la relación H/C y disminuir el contenido de residuos a temperaturas mayores de 500 °C, de tal manera se pueda incrementar la cantidad de fracciones livianas en los procesos de destilación. El mejoramiento de los crudos pesados, extrapesados y residuos se puede hacer por dos rutas diferentes: adición de hidrógeno (hidrogenación) y eliminación de carbón.

Los procesos industriales de hidrogenación y eliminación de carbono, se llevan a cabo bajo condiciones de altas presiones y temperaturas, en presencia de catalizadores. Estos procesos dan como resultado crudos con una buena calidad, pero son costosos porque se requieren condiciones severas (especialmente altas presiones); reemplazo constante de catalizadores a causa del envenenamiento del mismo; y en el caso de la hidrogenación, el alto consumo de hidrógeno demanda la instalación de una planta de hidrógeno. Mientras el crudo a tratar contenga más impurezas la severidad del proceso debe ser mayor.

**Tabla I.1. Comparación de las Propiedades Físico Químicas del Petróleo Pesado Cerro Negro con Crudos Livianos, Medios, Pesados y Arenas Bituminosas. Fuente: [Hernández, 1999]**

Tipo de crudo	Ligero	Mediano	Pesado	Bitumen	Pesado	Bitumen	Bitumen	Bitumen	Pesado	Pesado
Designación	Árabe Ligero	Prudhoe Bay	Maya	NW Asphal	Wilmington	Athabasca	Tar sand	P.R. Spring	Boscán	Cerro Negro
Ciudad/país	Arabia Saudi.	Alaska/USA	México	Utah/USA	CA/USA	Cánada	Utah/USA	Utah/USA	Venezuela	Venezuela
Propiedad										
Composición elemental, %p/p										
C	(85)[2]	(86)	83.86	85.28	82.33	82.57	84.04	84.44	82.5	84.28
H	(11.9)	(11.7)	11.52	11.72	10.75	10.28	10.14	11.05	10.4	10.42
N	0.098	0.23	0.49	1.02	1.19	0.47	0.46	1	0.6	0.64
O[4]	?[3]	(1)	3.77	1.14	1.55	1.78	1.13	2.2	0.76	0.86
S	1.81	0.82	3.34	0.59	1.93	4.86	4.34	0.75	5.5	3.71
H/C (molar)	(1.66)	(1.62)	1.638	1.638	1.556	1.484	1.438	1.56	1.5	1.474
Contenido de metal, ppm (p/p)										
Ni	3.2	(15)	49	120	72	112	53	98	122	100
V	15.5	(30)	251	25	53	180	108	25	1.318	454
Gravedad específica (60 °F)	0.856	0.893	0.948	0.97	0.971	0.989	0.992	0.998	0.998	1.013
Gravedad API	33.8	27	17.8	14.4	14.2	11.6	11.1	10.3	10.3	8.2
Viscosidad cinemática (Cp)	0.06	0.21	6.01	29500	24	6380	12990	325000	899	3853
Residuo de carbón (%p)	3.58	4.7	14.24	3.5	10.82	16.11	21.6	12.5	(5.5)	19.3
Asfaltenos (%p)	(≤3)	(4.5)	11.7	6.3	3.7	16.4	26	16	(≥14)	13.3
Peso molecular promedio	(270)	(250)	(420)	668	(460)	568	578	820	(≥700)	638

[1] Los materiales se listan en orden decreciente de gravedad API.

[2] Los datos en paréntesis son estimados basándose en resultados de crudos similares u otras propiedades para las cuales los datos estaban dispo

[3] ? Indica que el resultado no está disponible.

[4] El contenido de oxígeno incluye también el agua en el crudo.

Estos tipos de procesos mencionados anteriormente, requieren de inversiones importantes y no solucionan los problemas de explotación, extracción y transporte de crudos pesados y extrapesados; ya que por lo general están dentro de las refinerías, a varios kilómetros de distancia de las zonas de producción. Consecuentemente, PDVSA, organismo nacional dedicado a la explotación, extracción, transporte, procesamiento, comercialización e investigación petrolera en Venezuela, tiene la necesidad de buscar otras alternativas de mejoramiento. Una vía económica y técnicamente factible, sería el mejoramiento del crudo in situ (en el pozo), empleando solventes como donantes de hidrógeno, tales como agua, metano, tetralina, etc.; ya que con una inversión relativamente baja, se obtendría un crudo con una mayor calidad, aprovechando las condiciones del pozo. Por lo tanto, se han diseñado un conjunto de experiencias de laboratorio y planta piloto (en la UCV y en INTEVEP) con el objeto de estudiar su factibilidad técnica y desarrollar modelos cinéticos que describan las reacciones de mejoramiento.

#### **I.4. NECESIDAD DE MODELOS CINÉTICOS**

El concepto de mejoramiento por medio de donantes de hidrógeno no es nuevo, se ha estudiado principalmente para la licuefacción directa del carbón. Más recientemente, la posibilidad de utilizar solventes donantes para el mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados, ha sido estudiada por algunos autores, y se han propuesto y patentado varios procesos [Agüero, 1997]. Sin embargo, la información concerniente a los mecanismos de reacción y parámetros cinéticos de estas reacciones es deficiente; con excepción de los procesos de combustión in situ, la simulación matemática de los procesos de mejoramiento en subsuelo han sido poco estudiados en la literatura. Por lo tanto, antes de implementar este método de mejoramiento, es indispensable encontrar un modelo matemático capaz de simular estas reacciones de manera efectiva. Un modelo cinético apropiado ayudará a entender la influencia que tienen las diferentes variables en los procesos de mejoramiento.

Dada la alta complejidad molecular de los crudos pesados, es imperioso buscar métodos de agrupamientos moleculares que simplifiquen el modelado de las reacciones de mejoramiento. Independientemente del método que se emplee, es siempre deseable que estos modelos sean: capaces de predecir la composición de los productos con una precisión aceptable, su dificultad en la estimación de parámetros cinéticos sea admisible, y que estos parámetros sean independientes de las propiedades de la alimentación.

Debido a las limitaciones históricas de la química analítica en la caracterización de crudos, los primeros métodos de agrupamientos moleculares fueron desarrollados a partir de análisis básicos como la destilación y la extracción. En los últimos años, gracias al avance de la química analítica, se han desarrollado nuevos métodos para la simplificación molecular de mezclas complejas, como lo es el petróleo, que permiten modelar las reacciones de éstos. Sin embargo, en Venezuela estos métodos son poco conocidos y sus aplicaciones industriales son prácticamente nulas. Por lo tanto, en el presente trabajo de grado se realizará una revisión bibliográfica con el fin de dar a conocer estos nuevos métodos y sus requerimiento analíticos para ser implementados.

## ***CAPÍTULO II***

### ***OBJETIVOS DEL TRABAJO***

**II.1. OBJETIVO GENERAL.**

Estudiar las alternativas que se ofrecen en la bibliografía para desarrollar modelos cinéticos, que permitan la simulación del mejoramiento de crudos pesados con donantes de hidrógeno, a condiciones de inyección alterna de vapor (Baja severidad); y por medio de ellas, establecer un modelo que reproduzca los datos experimentales disponibles.

**II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Realizar una revisión bibliográfica, en donde se exploren distintos métodos de agrupamientos moleculares de mezclas complejas como los crudos; que permitan la simulación cinética del mejoramiento in-situ.
- Establecer un conjunto de las principales técnicas analíticas requeridas para llevar a cabo los distintos métodos de agrupamientos moleculares.
- Sobre la base de la indagación bibliográfica, se debe configurar un conjunto de modelos cinéticos capaces de reproducir los datos experimentales disponibles.
- Proponer un mecanismo para las reacciones de mejoramiento y su respectivo modelo cinético.
- Calcular los parámetros cinéticos correspondientes al modelo que mejor reproduzca los datos experimentales.
- Evaluar de manera cualitativa el agrupamiento seleccionado, y compararlo con otros métodos.

## ***CAPÍTULO III***

### ***REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA***

### **III.1. COMPOSICIÓN MOLECULAR DE LOS CRUDOS.**

Toda actividad petrolera, incluyendo el mejoramiento in situ, demanda el conocimiento de las propiedades físicas y químicas del petróleo. Es por eso que en la presente sección se hablará de las principales propiedades físicas y químicas de éstos, que entre otras cosas se utilizan para su caracterización, así como de su complejidad molecular; haciendo énfasis en las propiedades de los crudos pesados y extrapesados venezolanos (Cerro Negro, Boscan y Hamaca).

#### **III.1.1. Propiedades Físicas de los Crudos.**

De las muchas características físicas de los crudos, dos de las más útiles para su clasificación y caracterización son la densidad y la viscosidad. Por lo tanto, a continuación se explica cómo se utilizan dichas propiedades para tales fines.

##### **III.1.1.1. Densidad.**

La densidad es una de las propiedades más importantes porque: 1) es un buen indicador de la calidad del crudo; 2) puede ser fácil y precisamente medida; 3) está relacionada con la aromaticidad, nafticidad y parafinidad de los crudos; 4) es la propiedad más significativa en la valoración de los crudos.

Como es sabido, en la industria petrolera se clasifican los crudos en: livianos, medianos, pesados y extrapesados. Esta terminología está relacionada con las actividades de refinación y procesamiento del petróleo, y es, por lo tanto, la terminología más común empleada en campo. El término “pesado”, en la química petrolera, se refiere al petróleo de alta densidad; mientras que el término “liviano” se refiere al petróleo de baja densidad. Tradicionalmente, se considera el petróleo liviano cuando su gravedad API está entre 40 (o más) y 30,0 °API; mediano cuando

su gravedad API está entre 30 y 20 °API; pesado cuando su gravedad API está entre 20 y 10 °API y extrapesado cuando su gravedad API es menor a 10 °API. El crudo de la FPO es por excelencia extrapesado; cuya gravedad API oscila entre 16 y 5°.

Un aspecto interesante de la densidad, es su cambio con respecto al punto de ebullición de las fracciones de destilación; mientras mayor es el punto de ebullición de una fracción, mayor es su densidad. La tabla III.1 muestra la gravedad específica (GS) y la gravedad API de tres tipos de crudos y sus fracciones. En esta tabla se puede observar que en la mayoría de los casos, la densidad aumenta (la gravedad API disminuye) a medida que aumenta el punto de ebullición de los cortes; aumentando también sus pesos moleculares. Por lo tanto, se pueden clasificar los crudos y sus derivados como pesados o livianos, refiriéndose tanto a sus densidades como a sus puntos de ebullición.

Asimismo, la densidad cambia con el peso molecular del crudo o algunos de sus cortes; mientras mayor sea el peso molecular de una fracción, mayor será su densidad.

La densidad del petróleo dependerá de la proporción y naturaleza de los hidrocarburos que lo conforman. Por ejemplo, los pesados son usualmente ricos en naftenos, aromáticos y compuestos polares de altas densidades, mientras que los livianos (gravedades API mayores a 30) son ricos en parafinas y compuestos de menores densidades.

**Tabla III. 1. Densidades y Gravedades API de Diferentes Crudos y Sus Fracciones.**

Crudo	AEBP (°F)	Gravedad específica	Gravedad API
Altamont	todo el crudo	0.8238	40.3
	≤300	0.7263	63.3
	300-400	0.7663	53.1
	400-500	0.7919	47.2
	500-650	0.8080	43.6
	650-865	0.8319	38.6
	865-1000	0.8496	35.1
	≥650	0.8559	33.8
Árabe Pesado	todo el crudo	0.8888	27.7
	≤300	0.6892	73.8
	300-400	0.7775	50.5
	400-500	0.8132	42.5
	500-650	0.8550	34.0
	650-810	0.9071	24.5
	810-1000	0.9390	19.2
	≥650	0.9833	12.4
Kern River	todo el crudo	0.9698	14.4
	≤366	0.7923	47.1
	366-423	0.8338	38.2
	423-513	0.8660	31.9
	513-650	0.9053	24.8
	650-832	0.9580	16.2
	832-1050	0.9861	12.0
	1050-1250	1.0151	7.9
	≥650	0.9938	10.9
≥1250	1.054	2.8	

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

### III.1.1.2. Viscosidad.

Al igual que la densidad, la viscosidad tiende a aumentar con el peso molecular, como se muestra en la tabla III.2, donde se obtiene el comportamiento de la viscosidad en función del punto de ebullición equivalente atmosférico medios (AEBP: siglas en inglés) de las fracciones de distintos crudos. En esta tabla se puede ver que mientras más pesado es el corte, mayor es su viscosidad.

Efectivamente, la viscosidad también puede ser utilizada para calificar, clasificar y valorar los crudos, ya que mientras más pesados sean éstos mayor serán sus viscosidades. Sin embargo, por razones prácticas se prefiere la densidad para tal fin.

**Tabla III. 2. Comportamiento de la Viscosidad Cinemática (cS) de Fracciones de Crudos Distintos en Función del AEBP medio (AEBP-med) de Dichas Fracciones.**

Crudos	°API	AEBP-med						
		°F	300	350	450	575	730	910
		°C	150	175	230	300	390	490
Altamont	42.2	-	-	0.87	1.54	3.10	9.1	23
Árabe Liviano	33.3	0.67	-	-	1.39	2.99	13.2	-
Árabe Pesado	27.7	-	-	-	1.49	3.38	15	83
Alaskan	27.6	-	-	0.84	1.49	3.48	16.6	230
Maya	22.2	-	-	-	1.53	3.72	18.9	122

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

### III.1.2. Propiedades Químicas de los Crudos.

En la industria petrolera, es usual clasificar los crudos como: livianos, medianos pesados, y extrapesados; ó como: parafínicos, intermedios, nafténicos y algunas veces asfálténicos. La distinción entre los diferentes crudos está basada principalmente en las diferencias de densidades.

Sin embargo, la densidad de los crudos, y sus fracciones, es una consecuencia de la relación atómica H/C; mientras menor sea esta relación, mayor es el contenido de C y mayor es el peso molecular del crudo. La relación H/C es una medida popular de la no parafinidad de un crudo, y es ampliamente usada en la valoración de éste [Altgelt y Boduszynski, 1994]. Una cantidad afectada con esta relación, y muy descriptiva, es la deficiencia de hidrógeno, Z. En cierta manera, ambos números (H/C y Z) se complementan; ambos dependen del número de doble enlaces y anillos. Asimismo, ambos números son indicativos de las densidades, viscosidades y puntos de ebullición, como se puede apreciar en la tabla III.3; donde se observa que mientras más pesada (mayor AEBP) es una fracción, menor será su relación H/C. Según

Altgelt y Boduszynski [1994], esta relación varía más con el punto de ebullición que con el origen del crudo. Los crudos extrapesados contienen 20% menos hidrógeno que los livianos. Por lo tanto, la relación H/C influye directamente en las propiedades físicas de los crudos.

Por otro lado, el petróleo está compuesto también por heteroátomos. El azufre es el más abundante de los heteroátomos, seguido por el nitrógeno, oxígeno y metales. La mayoría de los crudos contienen entre 0.01 y 1 % másico de azufre. El contenido de nitrógeno es usualmente mucho más bajo; en promedio los crudos poseen cerca del 0.1% másico de nitrógeno. Generalmente, el oxígeno es muy escaso, alrededor de 0.1% másico. También se consiguen algunos compuestos metálicos en el petróleo; principalmente, vanadio, níquel y hierro; otros compuestos metálicos han sido reportados, pero en la información general sólo están disponibles los datos del vanadio y níquel. La composición de estos metales es muy variable de un crudo a otro, para el vanadio el rango puede ir desde 1 ppm hasta 1200 ppm; para el níquel, el rango puede ir desde 1 ppm hasta 1500 ppm [Altgelt y Boduszynski, 1994].

La composición de los heteroátomos aumenta en los cortes más pesados. Los cortes de bajo punto de ebullición están constituidos casi exclusivamente por hidrocarburos. En la tabla III.3 se puede apreciar la distribución de azufre y nitrógeno en los diferentes cortes de tres tipos de crudos tomados como ejemplo; demostrándose el incremento de estos átomos en las fracciones más pesadas.

A medida que el punto de ebullición se incrementa, el contenido de estos heteroátomos se incrementa sostenidamente; salvo en algunos casos que disminuye ligeramente o se mantiene. Para los metales, vanadio y níquel se observa el mismo comportamiento.

**Tabla III. 3. Composición Elemental de Cuatro Crudos y Sus Fracciones.**

AEBP (°F)		H/C (molar)	S (%)	N total (ppm)
<b>Altamont</b>				
todo el crudo		1,97	0,04	-
≤300	livianos	2,07	0,005	-
300-400	nafta pesada	2,07	0,001	-
400-500	kerosene	2,04	0,003	0,95
500-650	AGO	2,04	0,02	15
650-865	LVGO	2,02	0,03	60
865-1000	HVGO	1,95	0,04	135
≥650	residuo atm.	1,96	0,05	235
<b>Árabe Pesado</b>				
todo el crudo		1,78	2,8	-
≤300	livianos	2,10	0,01	-
300-400	nafta pesada	2,04	0,11	0,3
400-500	kerosene	2,0	0,46	1
500-650	AGO	1,86	1,5	30
650-810	LVGO	1,64	2,9	475
810-1000	HVGO	1,73	3,1	940
<b>Alaska</b>				
todo el crudo		1,72	1,47	1980
≤300	livianos	2,07	0,002	-
300-400	nafta pesada	1,90	0,03	0,2
400-500	kerosene	1,83	0,11	1,5
500-650	AGO	1,79	0,55	88
650-840	LVGO	1,69	1,10	1020
840-1060	HVGO	1,64	1,45	2500
≥650	residuo atm.	1,55	1,82	3450
≥1050	residuo vacío	1,47	2,77	6800
<b>Cerro Negro</b>				
800-1025	HVGO	1,54	3,46	0,34
1025-1300	SHVGO	1,52	4,01	0,50
≥1300	residuo vacío	1,32	4,56	1,16

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

Otra de las propiedades químicas importantes en la clasificación del petróleo es el contenido de carbón residual, el cual indica la tendencia de petróleos a producir coque (coquificarse) durante los procesos de refinación. Mientras más pesado sea el crudo, o uno de sus cortes, mayor es su tendencia coquificarse, como se puede ver en

la tabla III.4; la cual indica el contenido de carbón Conradson (CCR) de cada una de las fracciones de dos crudos distintos.

**Tabla III. 4. Contenido de Carbón Conradson (CCR) de Dos Crudos y Sus Fracciones.**

AEBP (°C)	Forties CCR (wt%)	Árabe Liviano CCR (wt%)
370-400	≤0.01	≤0.01
400-435	0.01	0.05
435-470	0.07	0.34
470-510	0.82	1.3
510-550	2.7	4.0
550-600	5.4	6.4
600-650	7.6	11.2
650-700	12.1	16.6
≥700	30.8	35.3

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

### III.1.3. Complejidad Molecular de los Crudos Pesados.

La industria petrolera siempre ha tenido como limitación la falta de información y herramientas que permitan caracterizar química y completamente el petróleo. El 6 de marzo de 1980, el Departamento de Energía de los Estados Unidos [1989] y el Ministerio de Energía y Minas de Venezuela, firmaron un acuerdo con el objetivo de proveer una caracterización detallada del crudo de Cerro Negro de la FPO, y desarrollar nuevos métodos analíticos para analizar crudos pesados. Dicho trabajo fue realizado por más de 20 científicos de ambos países. Aproximadamente, 20 años de trabajo fueron requeridos; no obstante, el trabajo resultó substancialmente incompleto debido a la exagerada complejidad y diversidad de tipos moleculares que conforman los crudos pesados.

Si se pudiera obtener la composición entera y detallada del petróleo y sus derivados, se haría un mejor uso de éstos y de los procesos de refinación; se desarrollarían mejores modelos matemáticos; los problemas operacionales y de

calidad de los productos serían más fácilmente resueltos; nueva catálisis podría ser desarrollada más rápidamente; y refinerías más eficientes serían diseñadas. Sin embargo, conocer detalladamente la composición del petróleo es imposible, y afortunadamente innecesario. Es imposible por dos razones: (1) su enorme complejidad molecular y (2) las limitaciones de la química analítica. Es usualmente innecesario debido a la gran similitud entre los miembros de un grupo molecular o sub-grupo de compuestos determinados.

La gran complejidad molecular crudos radica en el exagerado número de moléculas que lo conforman. Por medio de la tabla III.5 se puede obtener una idea del número de compuestos diferentes que pueden formar parte de un crudo; en ésta se muestra el número de posibles isómeros, sólo de los compuestos más simples encontrados en el petróleo: las parafinas (alcanos). Aún cuando no todos los isómeros estén presentes, los números son elevados. La cifra de posibles isómeros se incrementa de manera exponencial con el número de carbonos en una molécula. Incluso, para parafinas de cinco a doce átomos de carbono ( $C_5$ - $C_{12}$ ), rango típico que caracteriza a las naftas, el número posible de isómeros es del orden de 450. Si ahora, se toman en cuenta los naftenos (ciclo-alcanos), aromáticos y olefinas, compuestos que también se encuentran en el petróleo, la cantidad de isómeros se incrementa en grandes órdenes de magnitud. Lo cual impide realizar un análisis completo de la composición de crudos.

De los análisis realizados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [1989] y el Ministerio de Energía y Minas de Venezuela al crudo de Cerro Negro, se observó que para un corte de éste en el rango de 392 a 797 °F (200 a 425 °C), el cual representa el 22.42% de la masa total, el número de compuestos está alrededor de  $10^7$ . Estos científicos concluyen que tal cantidad de compuestos excede el límite práctico para cualquier método analítico.

**Tabla III. 5. Número de Carbonos, Puntos de Ebullición y Números de Isómeros de las Parafinas.**

N° Carbones	Punto de Ebullición		N° Isómeros	Fracción correspondiente al N° de carbono
	(°C)	(°F)		
5	36	97	3	Gasolinas
8	126	259	18	
10	174	345	75	
12	216	421	355	
15	271	520	4347	Diésel, destilados medios
20	344	651	3.66E+05	
25	402	756	3.67E+06	VGO
30	449	840	4.11E+09	
35	489	912	4.93E+11	Residuo atmosférico
40	522	972	6.24E+13	
45	550	1022	8.22E+15	
60	615	1139	2.21E+22	Residuo de vacío residuo no destilable
80	672	1242	6.00E+29	
100	708	1306	9.20E+38	

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

La complejidad molecular del petróleo se incrementa con la densidad. Es decir, mientras más pesado sea el petróleo, o una fracción de éste, más difícil será su análisis. Como se puede ver en la figura III.1, mientras mayor es el AEBP del crudo, o una de sus fracciones, mayor es la concentración de moléculas más grandes y pesadas. Lo que aumenta el número posible de isómeros en la mezcla de hidrocarburos. Los crudos livianos dan rendimientos altos de destilados de bajo punto de ebullición (menores a 400 °F o 200 °C), conformados mayormente por parafinas. Incluso, sus derivados pesados tienen una alta proporción de parafinas. Por otro lado, los pesados contienen grandes cantidades de naftenos, aromáticos y heteroátomos; estos no sólo poseen una menor cantidad de compuestos de bajo punto de ebullición, sino también poseen una menor parafinidad. Lo que quiere decir que la caracterización o análisis molecular de los pesados es mucho más difícil debido a que están compuestos por una mayor diversidad de hidrocarburos.

Por lo tanto, se han buscado distintas alternativas, más simples y prácticas, que permitan caracterizar el petróleo de una manera más sencilla, empleando los métodos

analíticos actuales. De esta manera, se evita enfrentar la limitación que representa el número astronómico de compuestos que los conforman.

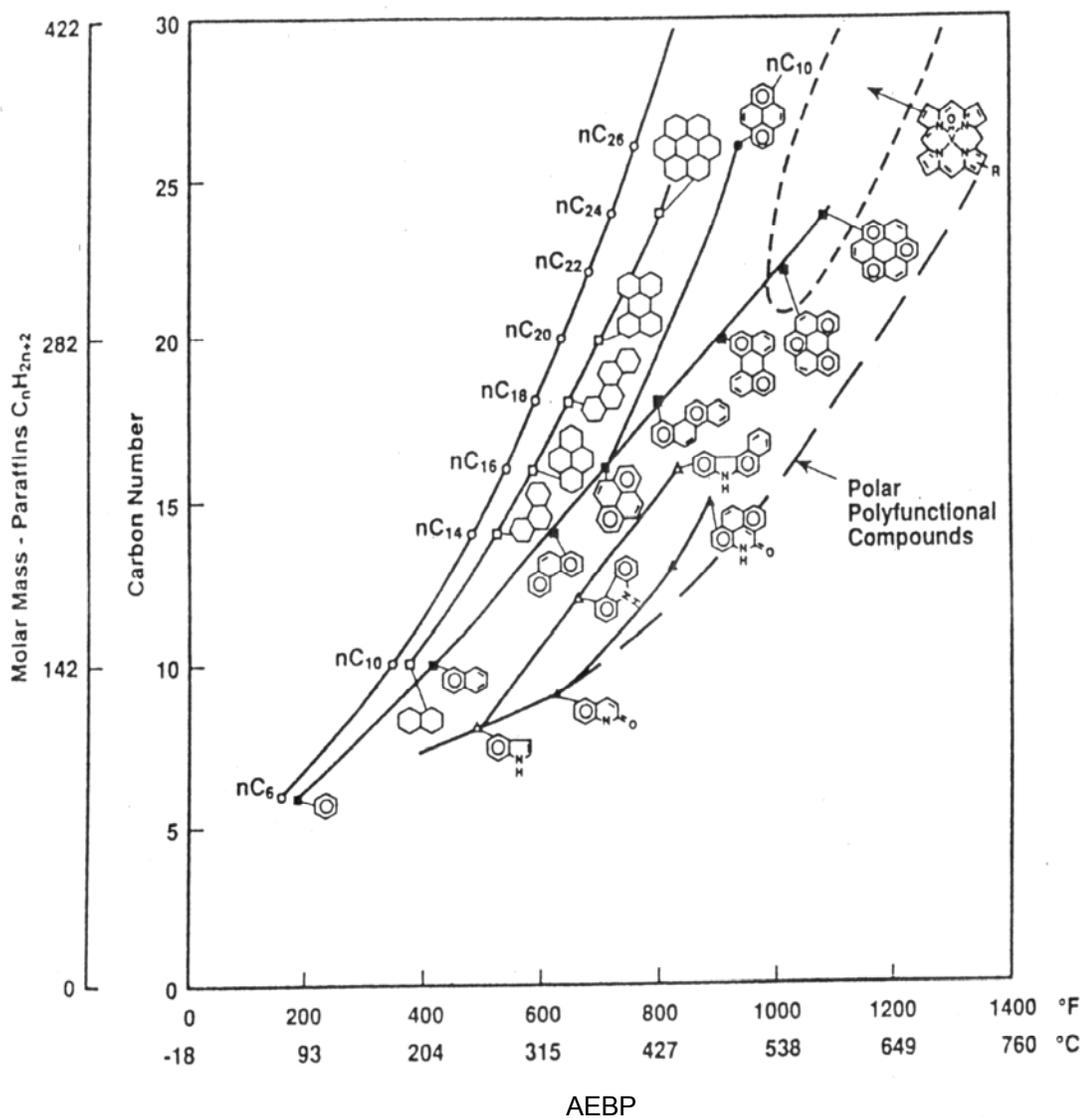


Figura III. 1. Efecto del Peso Molecular y la Estructura en el Punto de Ebullición de los Compuestos Comunes en los Crudos. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

**III.2. PROCESOS DE MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS.**

Los procesos de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados tienen como finalidad aumentar la producción de las fracciones livianas, las cuales tienen una mayor demanda que las fracciones pesadas, a expensas de las fracciones más pesadas, de escaso valor comercial. Debido a que la relación molecular H/C tiene relación directa con las propiedades físicas, los procesos de mejoramiento tienen como objetivo principal aumentar esta relación. El aumento de la relación H/C se puede hacer por dos rutas diferentes: hidrogenación y eliminación de carbón.

En los últimos años, se han realizado esfuerzos importantes en el progreso e implementación de procesos de mejoramiento de crudos pesados, tanto en las refinerías, como los mismos yacimientos (mejoramiento in situ). En la presente sección, se exponen, sin ahondar en detalles, los diferentes procesos de mejoramiento empleados en las refinerías y aquellos empleados en el yacimiento.

**III.2.1. Procesos de Mejoramiento de Crudos en las Refinerías.**

En las refinerías, el crudo y/o sus fracciones son tratados en diferentes unidades donde se obtienen diversos productos. Por una parte, las fracciones pesadas, cuya demanda es escasa, son mejoradas en reactores, aguas abajo de las operaciones de destilación. Mientras que las fracciones livianas también son tratadas con el fin de aumentar su calidad. Existen diversos tipos de unidades de mejoramiento, que se clasifican en dos grandes grupos de acuerdo con el tipo de mejoramiento: hidrogenación y eliminación de carbono.

Los procesos de eliminación de carbono consisten en el craqueo térmico y/o catalítico de las moléculas del crudo. Entre los principales procesos se encuentran: coquificación (el tipo más común es la coquificación retardada), craqueo catalítico

(siendo el craqueo catalítico en lecho fluidizado uno de los procesos de mejoramiento más usados en el mundo), viscorreducción y aquaconversión.

Estos procesos se pueden dividir de acuerdo al grado de severidad requerida, en: severidad baja, severidad media y severidad alta [Bruijn, 2000]. Los procesos de severidad alta producen coque como producto de las reacciones de craqueo; la coquificación retardada es uno de estos procesos. Los de severidad baja operan por debajo de las condiciones de coquificación para evitar la formación de coque y mantener la estabilidad del producto; en esta clasificación se encuentran los procesos de viscorreducción y aquaconversión. Los de severidad media operan a condiciones intermedias, y producen “polvo de coque” como consecuencia de las reacciones de craqueo; tal como es el caso del craqueo catalítico en lecho fluidizado [Bruijn, 2000].

La viscorreducción y aquaconversión son los procesos de disminución de viscosidad más conocidos. Estos procesos consisten en romper las largas cadenas parafínicas adheridas a los anillos aromáticos, las cuales son las causantes primarias de las altas viscosidades, en presencia de catalizadores, para obtener moléculas más pequeñas de menor viscosidad. Un aspecto importante de la aquaconversión es que no se producen residuos sólidos como el coque, no requiere fuentes de hidrógeno ni equipos de alta presión [Gary y Handwerk, 2001]. La aquaconversión ya ha sido probada exitosamente en una refinería del Caribe, por lo que existen grandes expectativas para el desarrollo y comercialización de la misma [Alfonso, 2000].

Por otro lado, los procesos de hidrogenación se llevan a cabo bajo condiciones de alta presión y temperatura, en presencia de catalizadores. Los enlaces carbono-carbono se rompen debido a las altas temperaturas; mientras que el catalizador promueve la unión carbono-hidrógeno, y promueve la conversión selectiva de los compuesto orgánicos de azufre y nitrógeno en sulfuro de hidrógeno y amoniaco. El hidrógeno elimina o minimiza la formación de coque. Estos procesos dan como resultado fracciones de una buena calidad, pero son costosos porque se requieren

condiciones severas (especialmente altas presiones); el alto consumo de hidrógeno demanda la instalación de una planta de hidrógeno; y reemplazo constante del catalizador a causa del envenenamiento del mismo. Mientras el crudo a tratar contenga más impurezas la severidad del proceso debe ser mayor [Bruijn, 2000]. Entre los procesos de adición de hidrógeno se encuentran: hidrocrqueo catalítico e hidrotratamiento catalítico (por ejemplo la hidrodesulfuración).

### **III.2.2. Procesos de Mejoramiento In Situ.**

Además del mejoramiento en las refinerías, existe el mejoramiento in situ (MIS); lo cual consiste en el mejorarlo en el mismo yacimiento, antes de su extracción, aprovechando las condiciones de presión y temperatura en que se encuentran estos reservorios naturales.

Los procesos de refinación no solucionan los problemas que se presentan durante la explotación, extracción y transporte de crudos pesados y extrapesados. En cambio, al mejorar sus propiedades físicas (densidad, viscosidad y rendimiento de fracciones livianas) en el mismo yacimiento, los costos asociados a extracción, manejo y transporte de los crudos pesados y extrapesados disminuyen. Asimismo, por medio del MIS se obtienen crudos de mejores cualidades que podría ser vendido a mejores precios, y la materia prima de las refinerías serían de mejor calidad.

La aplicación del MIS a los crudo pesados y extrapesados no elimina la necesidad de los procesos de mejoramiento en las refinerías, ya que el MIS mejora sus cualidades dentro de rangos limitados. Sin embargo, al tener un crudo mejorado, se reducen las cantidades de fracciones pesadas producidas en las etapas de destilación, se aumenta la eficiencia de los procesos de mejoramiento en las refinerías y, por lo tanto, se ahorra energía y capital [Agüero, 1997].

Otra ventaja del MIS es que, debido a la disminución de la viscosidad del crudo, la producción de los pozos aumentaría y un mayor porcentaje sería recuperado de los yacimientos. Por otro lado, la necesidad de diluyentes para transportar estos crudos, desde el yacimiento a la refinería, sería menor, y en el mejor de los casos nula.

Al igual que en el mejoramiento en las refinerías, el MIS puede realizarse por hidrogenación o la remoción de carbono. Para efectos del presente trabajo, sólo se hablará del MIS por adición de hidrógeno.

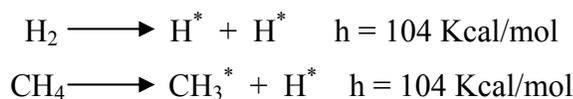
#### III.2.2.1. Mejoramiento In Situ por Hidrogenación.

Para el MIS de crudos pesados y extrapesados por hidrogenación se han reportado y patentado una serie de procesos, utilizando hidrógeno, metano y donantes de hidrógeno. Sin embargo, estos procesos siguen en evolución y en estudio con el fin de conseguir resultados satisfactorios que permitan su aplicación a escala industrial [Agüero, 1997].

De acuerdo al concepto de la hidrogenación in situ, el yacimiento es calentado hasta una temperatura apropiada por una combustión in situ, por inyección de vapor, o por algún proceso alternativo, y se introduce hidrógeno a una presión elevada. La reacción del crudo con el hidrógeno provoca el aumento de la relación H/C, mejorando así sus propiedades. Se asume de manera hipotética que la hidrogenación es catalizada por la matriz mineral del yacimiento, por las trazas de metales presentes en el crudo o por la presurización de hidrógeno. En general, se han propuesto temperaturas de operación de 500 a 600° F (260 a 343° C), presiones parciales de hidrógeno de 1000 a 2000 psi, y tiempos de reacción que pueden llegar hasta varias semanas [Agüero, 1997].

Los trabajos de investigación sobre este tema han demostrado que la economía del proceso mejora con la mayor conversión posible a destilados, y por lo tanto con la severidad (a mayor severidad, mayores conversiones se obtienen).

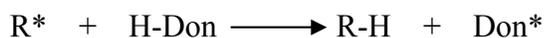
El uso del hidrógeno tiene como limitación los altos costos que implica su utilización. Como alternativa, los investigadores sugieren el uso de metano como fuente de hidrógeno debido a su gran disponibilidad, bajo costo y alta relación H/C. La razón básica por la que se piensa en el metano como donador de hidrógeno, es que la fuerza del enlace en el metano es aproximadamente la misma que la del hidrógeno [Agüero, 1997]:



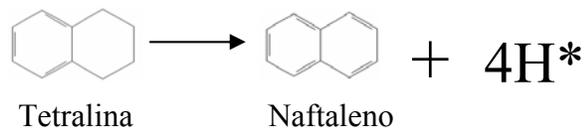
Varios autores han investigado la posibilidad de trabajar con solventes donantes de hidrógeno. El concepto de donante de hidrógeno se ha estudiado principalmente en la licuefacción directa del carbón. Más recientemente, la posibilidad de utilizar solventes donantes para el MIS ha sido estudiada por algunos autores, y se han propuesto y patentado varios procesos.

El donante es una sustancia química capaz de ceder hidrógenos al crudo por medio de reacciones químicas. Algunos de los compuestos conocidos como donantes de hidrógeno son: decalina, ácido fórmico, tetralina, 1,2,3,4 tetrahidronaftol y alcohol bencílico. El concepto de donantes de hidrógeno no es nuevo, a pesar que el mecanismo de transferencia de hidrógeno desde el solvente hacia los hidrocarburos está aún sin establecer formalmente. Muchas discusiones están basadas en la suposición de que el mecanismo principal consiste en el rompimiento térmico de enlaces covalentes de las moléculas, generándose así radicales libres altamente reactivos, seguidos de reacciones de los radicales formados, removiendo un átomo de hidrógeno del donante [Delgado, 2003]:





La tetralina es un hidrocarburo donante hidrógeno; tradicionalmente empleada como solvente. Este compuesto es el análogo hidrogenado del naftaleno. Cuando la molécula de la tetralina dona hidrógeno, ésta adquiere la configuración del naftaleno, de la siguiente manera:



La idea de utilizar la tetralina como donante de hidrógeno, básicamente se debe a que puede donar cuatro átomos de hidrógenos por cada átomo que reacciona.

En vista de la necesidad de hallar un solvente más barato y de fácil disponibilidad como donante de hidrógeno, se ha propuesto el uso de un corte de refinería llamado LCO (Light Cracked Oil), para el mejoramiento de crudos pesados a condiciones de inyección de vapor. Basándose en su elevada concentración (aprox. 70%) de compuestos nafteno-aromáticos alquil-sustituidos (una familia homóloga de la tetralina) [Ovalles y Pérez, 1999].

En estos últimos años, debido a que en Venezuela la mayoría de las reservas de crudos entran en las categorías de pesados y extrapesados, se han realizado un conjunto de actividades para la implementación del MIS en la FPO. En este sentido, diversas pruebas de campo y laboratorio se han ejecutado, con resultados positivos, aunque aún faltan numerosos estudios establecer formalmente esta tecnología [Delgado, 2003].

Entre las ventajas del mejoramiento *in situ* se encuentran: la reducción de la viscosidad, aumento en la gravedad API, mayor contenido de destilados y menor concentración de asfaltenos, entre otras.

### III.3. MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS PESADOS.

La caracterización del petróleo siempre ha sido un tema importante en el desarrollo de tecnologías de tratamiento. Mientras más detallada sea su caracterización, mayor dominio se tendrá sobre los procesos de refinación, mejores modelos cinéticos se implementarían, y se realizarían diseños más efectivos. Debido a su importancia, los métodos analíticos para caracterizar crudos han sido mejorados y afinados a través del tiempo. En la presente sección se realiza una descripción bibliográfica sobre los métodos analíticos más utilizados actualmente; asimismo, se presentan ejemplos de las aplicaciones de estos métodos y sus resultados.

#### III.3.1. Destilación.

Debido a la complejidad molecular del petróleo, el análisis de éstos se lleva a cabo en varias etapas con el fin de disminuir dicha complejidad. El primer paso en la simplificación molecular es su destilación en un número de fracciones o cortes. La destilación reduce el enorme número de moléculas, limitando el tamaño (distribución de pesos moleculares) y la diversidad molecular de éstas en cada fracción [Altgelt y Boduszynski, 1994]; así como se puede ver en la figura III.2. No obstante, en la realidad existe un solapamiento entre los cortes, las diferencias moleculares entre ellos son apreciables.

A pesar de que un corte puede contener compuestos de diversos pesos moleculares, al reducir el número de moléculas se reduce la complejidad molecular de éstos, y por lo tanto su caracterización molecular. Por otro lado, es más fácil distinguir y separar diferentes clases de compuestos en cortes “estrechos”, o bien definidos, que en cortes “extensos” o en todo el crudo, debido a que las moléculas que los componen estarán en rangos específicos de tamaños y diversidad. Otra

ventaja que ofrece la destilación, es la mitigación de interacciones entre moléculas grandes y pequeñas, las cuales pueden interferir con separaciones subsiguientes de naturaleza química [Altgelt y Boduszynski, 1994].

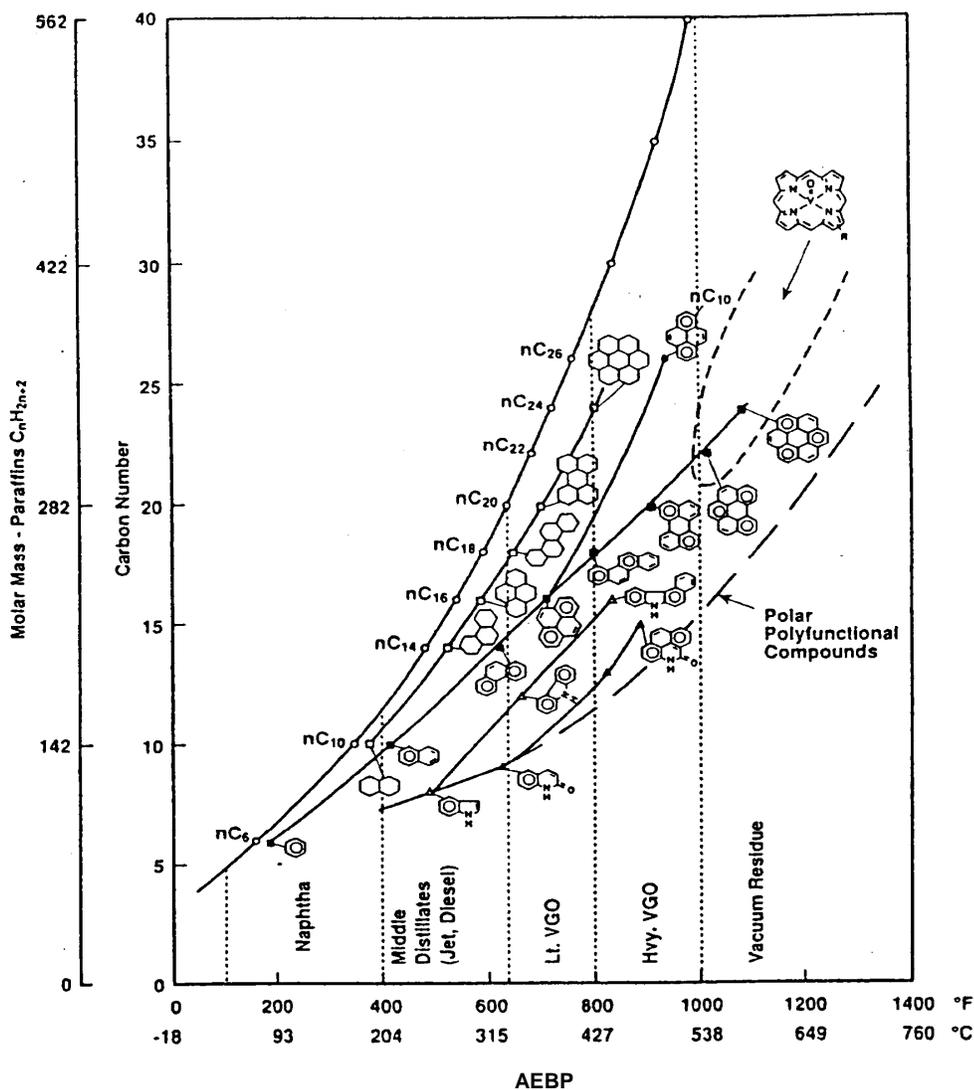


Figura III. 2. Efecto del Peso Molecular y Estructura Molecular sobre el Punto de Ebullición.  
Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

La destilación es el principal proceso de separación en las refinerías, y ha sido utilizada como primer paso en la caracterización. Además, la destilación a escala laboratorio provee información sobre los rendimientos y rangos de temperaturas de

las fracciones. Asimismo, produce fracciones para análisis posteriores más específicos.

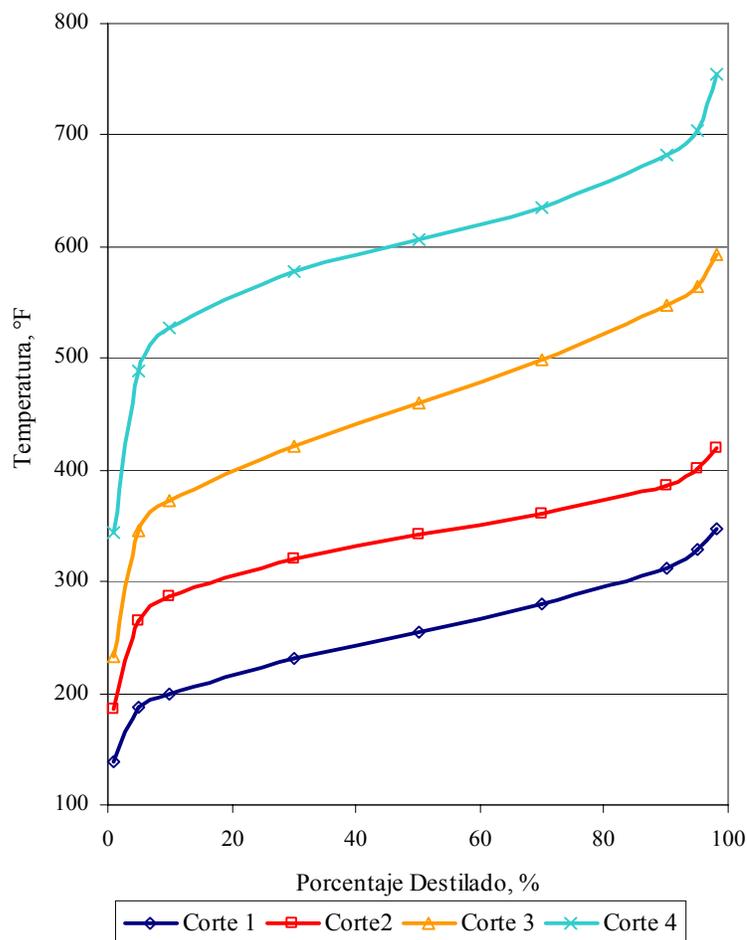
Existen dos métodos de destilación a escala laboratorio: la destilación tradicional y las destilaciones simuladas, las cuales se explicarán a continuación.

#### III.3.1.1. Destilación Tradicional.

Como se mencionó anteriormente, la destilación fracciona el crudo en cortes en base a sus diferencias de temperaturas de ebullición, disminuyendo el número de moléculas por corte. Cuando se destila en el laboratorio se obtiene, entre otras cosas, la distribución de temperaturas y rendimientos de los diferentes cortes. Estos datos son utilizados como medidas preliminares para caracterizar el crudo; además, es la base para establecer el agrupamiento tradicional.

Habitualmente, los cortes de la destilación, tanto a escala industrial como a escala laboratorio, se clasifican de acuerdo a su rango de ebullición nominal (REN) en: naftas livianas (REN hasta 265 °F), naftas pesadas (REN desde 265 °F hasta 430 °F), gasóleos atmosféricos (REN desde 430 °F hasta 650 °F), gasóleos livianos de vacío (REN desde 650 °F hasta 850 °F), gasóleos pesados de vacío (REN desde 850 °F hasta 1000°F), residuos de vacío (REN mayor a 1000 °F). Para fracciones pesadas, con un REN mayor a 650 °F, se llevan a cabo destilaciones al vacío (D5236) (así como en la industria) con el fin de obtener más fracciones que ayuden a mejorar la caracterización del crudo.

Una de las aplicaciones importantes de la destilación tradicional son las curvas TBP (D86), las cuales se pueden apreciar en la figura III.3. Las curvas de destilación TBP distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. También se utilizan estas curvas para caracterizar los crudos y crear pseudos-componentes.



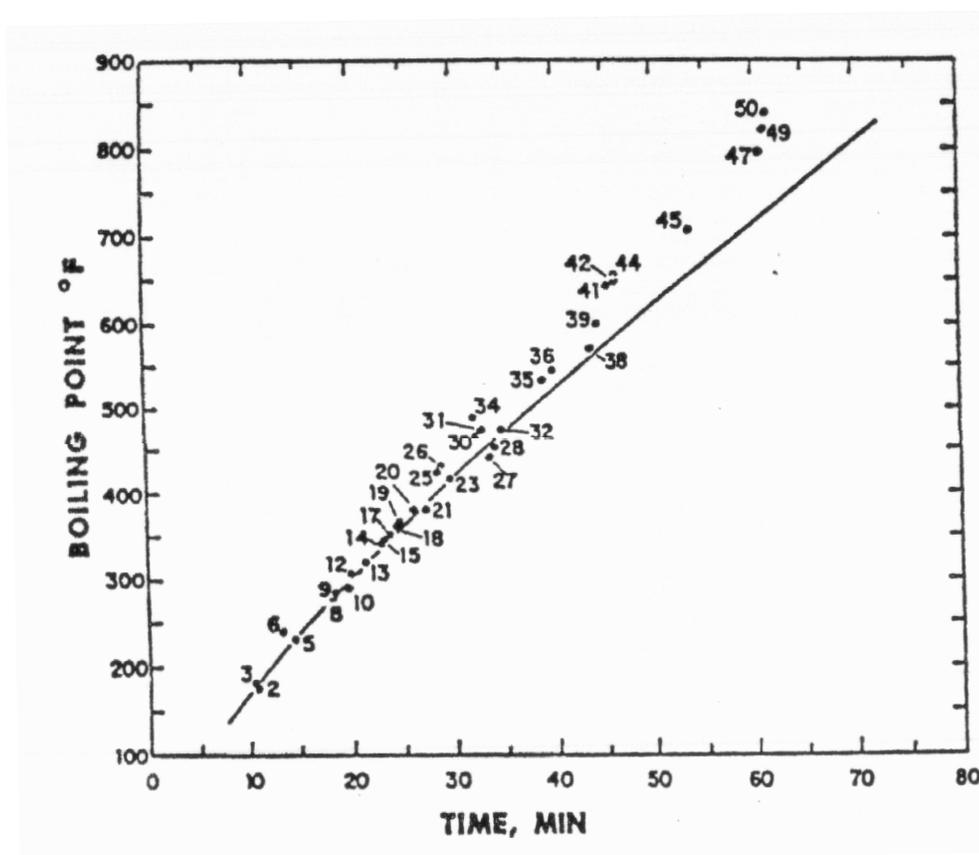
**Figura III. 3. Curvas TBP de Distintos Cortes de Destilación Atmosférica.**

Los pseudos-componentes se obtienen por división de las curvas en pequeñas secciones, donde cada sección de la curva representa un pseudo-componente, cuya temperatura de ebullición es la temperatura media de dicha sección. A través de correlaciones se obtienen las propiedades de los pseudos-componentes como: el peso molecular, propiedades críticas, capacidad calorífica, entalpías de evaporación, etc. Este método de caracterización se emplea mayormente en los programas de simulación.

### III.3.1.2. Destilación Simulada.

La destilación tradicional requiere largos tiempos de ejecución para analizar las muestras. Por ejemplo, el método D-2892 de las Normas ASTM [2003], requiere 100 horas de operación. En contraste, la destilación simulada (DS) es una técnica relativamente rápida que no requiere tanto tiempo de ejecución; además, la DS es más precisa y cubre un rango de temperatura bastante amplio. Comúnmente, la DS es realizada por cromatografía de gases (D5307) en una columna no polar donde los hidrocarburos son ordenados por sus puntos de ebullición; el orden de elusión de la columna cromatográfica va de los más livianos a los más pesados, tal y como se puede ver en la figura III.4; donde se aplica este método a una muestra de compuestos poli aromáticos. Este método analítico es muy aplicado en los laboratorios de caracterización de crudos, y ha sido estandarizado por las normas ASTM (D2887). La máxima temperatura alcanzada en este método es de 1100° F (593° C). Una de las aplicaciones más importantes de éste método es la distribución de temperaturas en función del porcentaje destilado acumulado de un crudo pesado, como se muestra en la figura III.5.

Otro método para llevar a cabo la DS es la técnica de análisis termo-gravimétrico de vacío, la cual es aplicada principalmente a fracciones más pesadas de las que se pueden analizar por la cromatografía de gases.



**Figura III. 4. Destilación Simulada Ejecutada por Cromatografía de Gases. Distribución de Compuestos por Puntos de Ebullición en Función del Tiempo de Elusión de una Muestra de Poli-Aromáticos. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.**

Los puntos alrededor de la curva de elusión de los poli-aromáticos representan los n-alcanos correspondientes a la curva de calibración API.

La DS también se puede llevar a cabo mediante la cromatografía fluida supercrítica. Esta técnica es aplicada especialmente a fracciones pesadas. Los resultados obtenidos por este método concuerdan con los resultados arrojados por la cromatografía de gases (método D2887), en el rango común de temperaturas. Por medio este método se pueden alcanzar temperaturas hasta 1400° F (750° C).

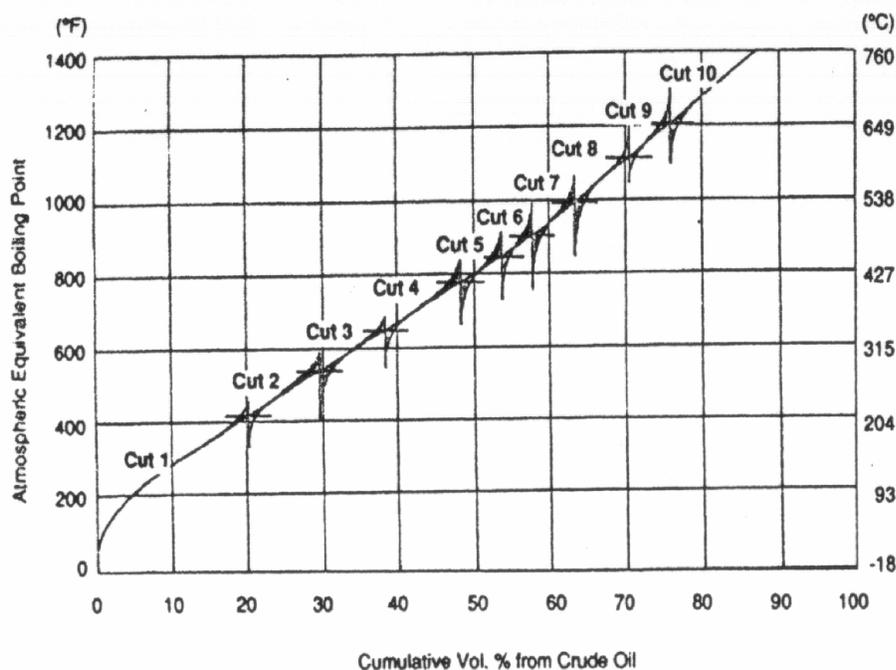


Figura III. 5. Curva de Destilación. AEBP en Función del Destilado Acumulado.  
Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

### III.3.2. Cromatografía.

La cromatografía es una técnica empleada para la separación, identificación y determinación de compuestos químicos de mezclas complejas; es extraordinariamente versátil, y se presenta en distintas variantes. Por medio de las distintas técnicas de cromatografía se puede analizar una mezcla tanto cualitativa como cuantitativamente.

La cromatografía, es el análisis posterior a la destilación. Es realizada a cada una de las fracciones obtenidas previamente según sea el caso: para fracciones livianas y medianas se utiliza la cromatografía de gases; para fracciones pesadas se utilizan la cromatografía de líquidos y la cromatografía fluida supercrítica. Por medio de estas técnicas, se obtienen datos de rendimientos y rangos de ebullición de sub-fracciones, las cuales son mucho más específicas en cuanto al contenido y diversidad de moléculas que las fracciones obtenidas por destilación.

La cromatografía de gases (CG) es una técnica rápida; requiere pocos minutos de análisis. Esta técnica es la preferida en la caracterización de fracciones livianas y medianas, debido a su alta resolución y sensibilidad. Comúnmente, la CG se lleva a cabo a unos 1000 °F (540°C) de temperatura. Pero por la CG de alta temperatura se pueden alcanzar hasta 1400 °F (760 °C) de temperatura. Sin embargo, los residuos no destilables ( $AEBP \geq 1300 \text{ °F} \approx 700 \text{ °C}$ ) y sus fracciones no pueden ser analizados por esta técnica debido a sus bajas volatilidades [Hadden, 1971].

La cromatografía de líquidos (CL) es una técnica más lenta que la CG; se requieren horas para ejecutar una muestra; y es también menos precisa. Por otro lado, tiene la ventaja de no requerir evaporación de la muestra para analizarla. Existen cuatro tipos de cromatografía de líquidos, las cuales son: Cromatografía líquido-líquido, líquido-sólido, de intercambio iónico, y de exclusión por tamaño. Con los avances tecnológicos y las mejoras instrumentales, la capacidad de la cromatografía líquida, en cuanto a resolución y tiempo de ejecución, ha evolucionado para convertirse en lo que se conoce como Cromatografía Líquida de Alto Rendimiento (CLAR).

La cromatografía fluida supercrítica (CFS) es una técnica relativamente reciente, estando comercialmente disponible desde 1982. Lo que diferencia la CFS de la CG y la CL es el uso de un fluido a condiciones supercríticas como la fase móvil. Por lo tanto, la CFS combina las bajas viscosidades de los gases en la fase móvil y la capacidad de disolución de los líquidos [Altgelt y Boduszynski, 1994]; es decir que provee una rápida separación sin el uso de solventes orgánicos. Adicionalmente, la separación de los compuestos se produce más rápidamente que en la CLAR debido a que la difusión del soluto en fluidos supercríticos es mucho mayor que la de los líquidos. Lo que resulta en una disminución del tiempo de residencia (con respecto a la CL) con una alta resolución a temperaturas menores que las requeridas para la CG.

### III.3.2.1. Aplicaciones de la Cromatografía en la Caracterización de Crudos Pesados.

Según Altgelt y Boduszynski [1994], las dos aplicaciones más importantes en el análisis de crudos de la CG son: la destilación simulada, y la separación e identificación de tipos de compuestos en fracciones obtenidas por destilación o por cromatografía de líquidos. Para el análisis de cortes pesados, la cromatografía de líquidos y la cromatografía de fluidos supercríticos son claramente superiores.

La CG combinada con la espectrometría de masa es el método de análisis de fracciones livianas y medianas más eficiente y detallado que se puede obtener de un crudo. Este método combina la habilidad de separación de la CG con el poder de caracterización de la espectrometría de masa (ver sección III.3.4.).

Los distintos métodos de cromatografías son utilizados para la identificación de grupos de compuestos en los análisis PONA (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos), análisis PIONA (parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos), y análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de fracciones livianas, medianas y pesadas. Estos análisis son ampliamente empleados en la caracterización y valoración de crudos.

Otra de las aplicaciones importantes para la CG es la combinación con la CL y la CFS; conocida como cromatografía multidimensional. Este método es utilizado para identificar tipos de compuesto en distintas fracciones (mono-aromáticos, di-aromáticos, etc.).

La CL es utilizada especialmente para caracterizar fracciones pesadas de la destilación. Inicialmente, los residuos atmosféricos se separaban por extracción con éter en dos fracciones; una fracción insoluble conocida como asfaltenos y otra soluble conocida como maltenos. Estos últimos eran separados en resinas y aceites, primero por extracción, luego por CL. Con el desarrollo de los métodos analíticos, han

surgido y desarrollado otras técnicas de fraccionamiento de cortes pesados de petróleo.

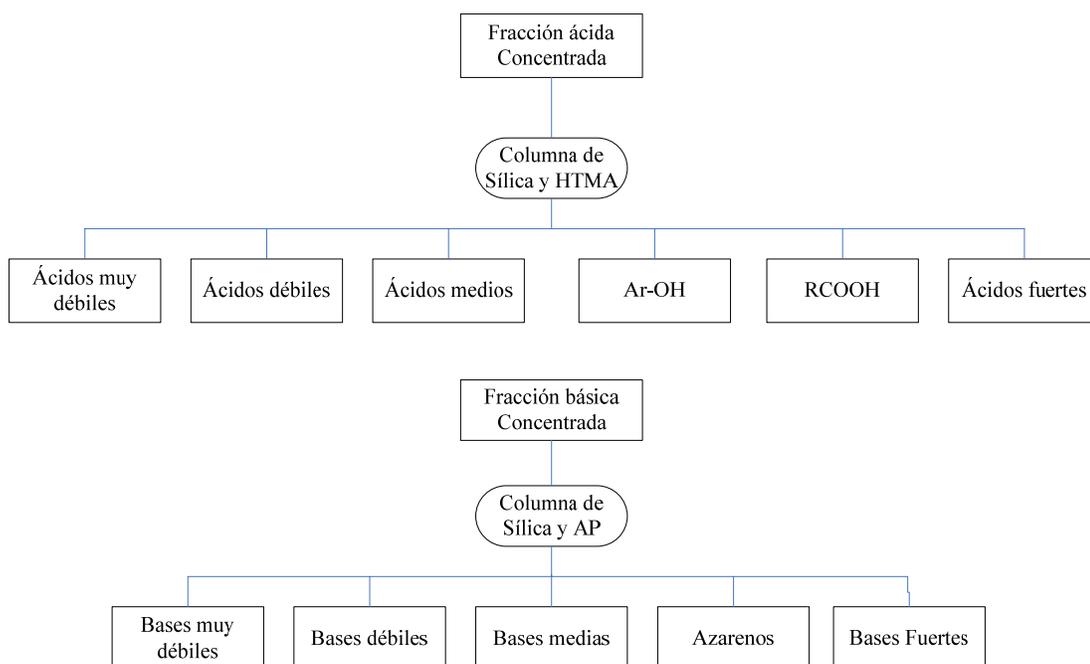
Actualmente, existen diferentes estrategias de análisis de las fracciones pesadas. En general, en la caracterización de crudos pesados, primeramente se destilan en varias fracciones; hasta una temperatura de 1300 °F ( $\approx 700$  °C). Luego, cada corte es fraccionado por cromatografía; las fracciones livianas y medianas por CG, y las fracciones pesadas por CL. Por medio de la CL, los cortes pesados se logran subdividir en, básicamente tres fracciones: compuestos polares, saturados y aromáticos. Las fracciones no destilables (AEBP  $\geq 1300$  °F) pueden ser subdivididas por CL o por la extracción fluida supercrítica (EFS).

Una gran variedad de estrategias de fraccionamiento han sido propuestas por diversos investigadores y organizaciones con el objetivo de caracterizar crudos. Ejemplos de estos esquemas son los presentados por NIPER y Boduszynski [Altgelt y Boduszynski, 1994].

Es esquema propuesto por NIPER consiste, principalmente, en separar el petróleo pesado en varias fracciones por destilación molecular; todos o alguno de estos cortes son nuevamente fraccionados en compuestos ácidos, básicos y neutros por CL. Los compuestos ácidos y básicos son posteriormente subdivididos en varias fracciones, como se puede ver en la figura III.6. Los neutros, son subdivididos en sulfuros e hidrocarburos polares neutros, los cuales son a su vez subdivididos en cinco fracciones por CLAR, como se puede ver en la figura III.7.

Boduszynski [Altgelt y Boduszynski, 1994] propone otro esquema donde, como primer paso, separa el crudo en varios cortes empleando destilación atmosférica, destilación al vacío y destilación short path. El residuo no destilable es subdividido por el método EFS en cuatro fracciones. Los otros cortes son fraccionados por CLAR de dos etapas en compuestos neutros, compuestos básicos y compuestos ácidos.

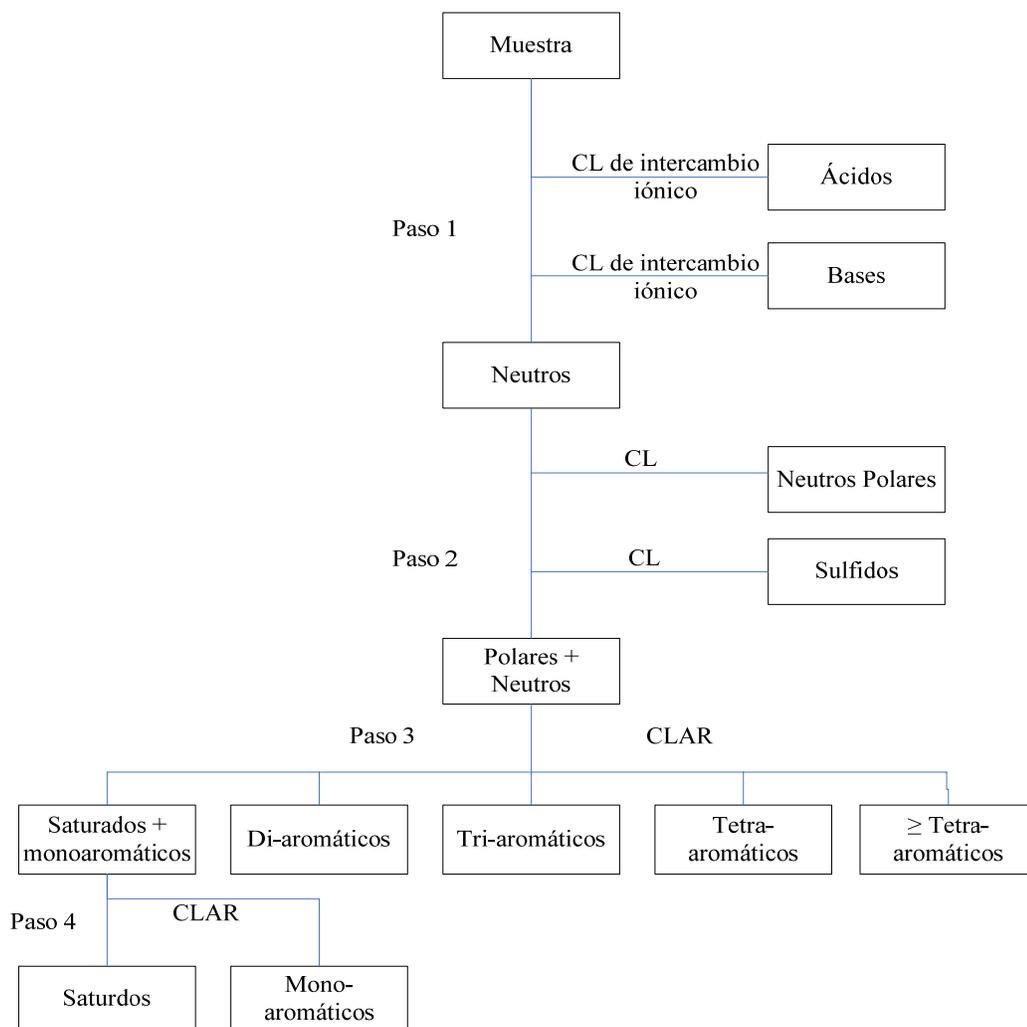
Luego, los componentes neutros son nuevamente fraccionados por CLAR de dos etapas en saturados, mono-aromáticos, di-aromáticos, tri-aromáticos, tetra-aromáticos y penta-aromáticos y aromáticos mayores; tal y como se puede ver en la figura III.8.



**Figura III. 6. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones Ácidas y Básicas Propuesto por NIPER. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.**

El fraccionamiento de aromáticos, otra de las aplicaciones de la cromatografía, es realizado en columnas empacadas con sílice derivadas de grupos amino, fenilo, ciano, o nitro. Las separaciones ocurren debido a las diferencias del número de enlaces PI o dobles enlaces en los anillos. Por ejemplo, el pireno (cuatro anillos, ocho dobles enlaces) eluye después del fenantreno (tres anillos, siete dobles enlaces) y antes que el criseno (cuatro anillos, nueve dobles enlaces). En general, las moléculas aromáticas más grandes pueden tener mayor interacción con los grupos polares en la superficie de la sílice y serán, por lo tanto, retenidas más fuertemente. La figura III.9 muestra el perfil de elusión de compuesto aromáticos en una columna de amino. Los sustitutos parafínicos tienen un efecto protector y tienden a disminuir la retención debido a la reducción de interacciones en la superficie del relleno, causando la disminución de

los tiempos de elusión. El solapamiento progresivo entre los compuesto aromáticos adyacentes es causado por el incremento en la complejidad debida a los grupos alquilo, y también debido al posible incremento del contenido de azufre (el grado de contaminación se incrementa mientras mayor es el AEBP). Para fracciones con AEBP menores a 1000° F, el solapamiento es menor del 20%; por encima de este límite, es difícil analizar la muestra con éste método [Altgelt y Boduszynski, 1994].



**Figura III. 7. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones Neutras Propuesto por NIPER. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.**

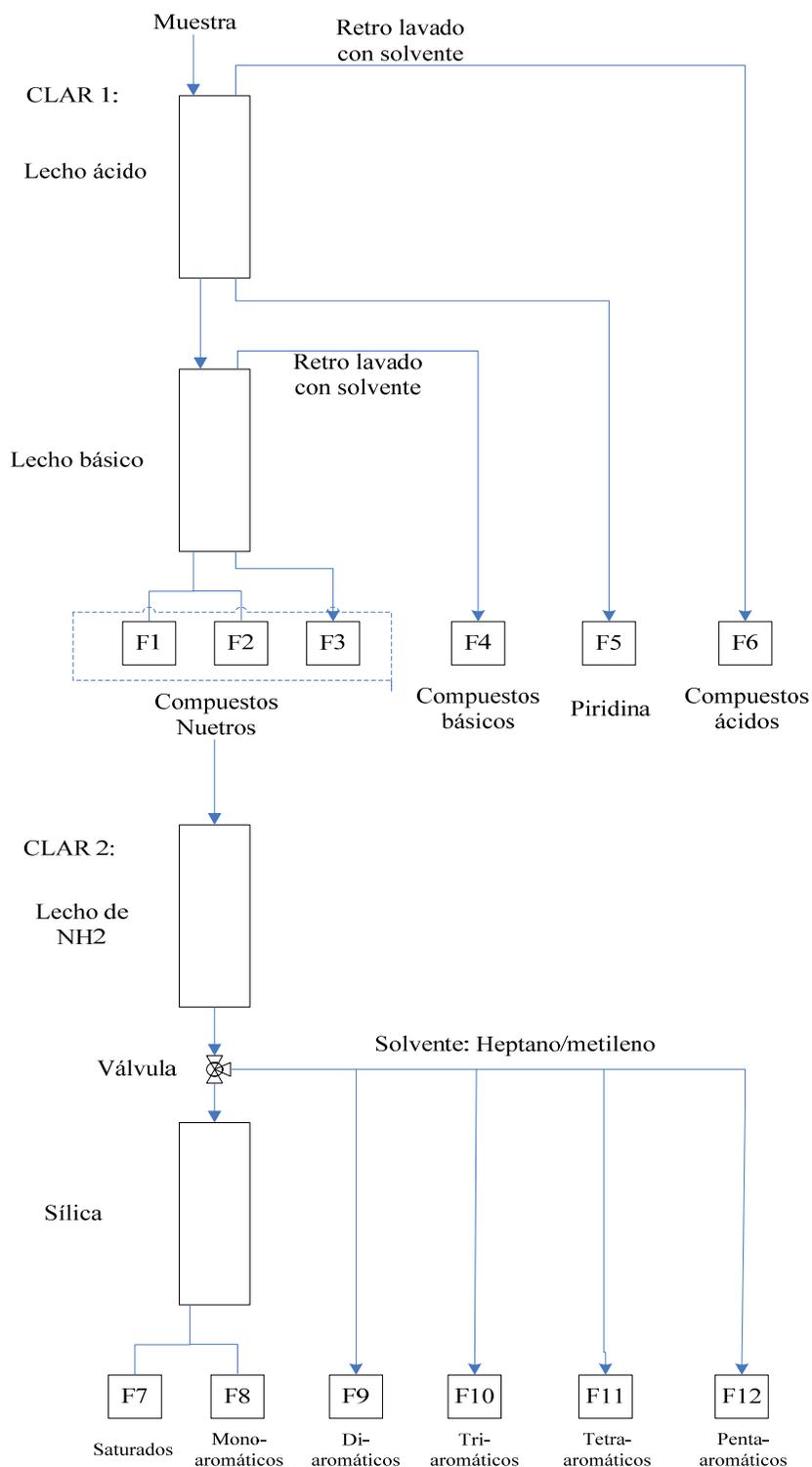


Figura III. 8. Esquema de Sub-Fraccionamiento de Fracciones de Petróleo Pesadas (650-1300 ° F) Propuesto por Boduszynski. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

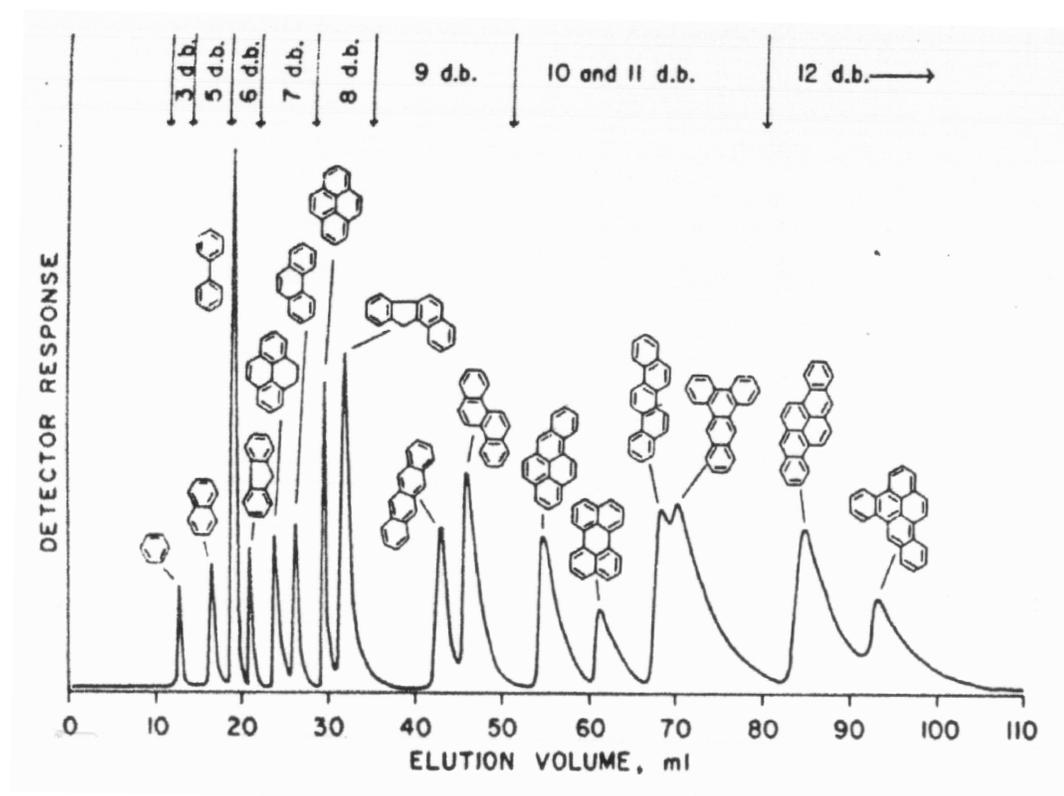


Figura III. 9. Perfil de Elusión de Compuestos Modelos Poli-Aromáticos en una Columna Cromatográfica de Amino. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

### III.3.3. Espectrometría de Masas.

La espectrometría de masas (EM) es una técnica analítica poderosa, usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar sus cantidades y esclarecer sus estructuras moleculares. La EM de alta resolución proporciona el peso molecular (hasta con tres decimales) así como información valiosa acerca de la fórmula molecular de las moléculas.

Las muestras se analizan en un espectrómetro de masas, el cual ioniza las moléculas en un alto vacío, clasifica los iones de acuerdo a sus masas, y registra la abundancia de los iones de cada una de las masas. Por medio de un detector, el flujo de iones es convertido proporcionalmente en una corriente eléctrica. El sistema de

datos convierte esta información en un espectro de masas; donde se grafica el número relativo de iones de cada una de las masas (eje y) versus las masas de los iones [Wade, 1993].

En el primer y más común tipo de EM, las moléculas se ionizan y fragmentan en iones más pequeños por medio del impacto con iones energéticos; el proceso de fragmentación produce una mezcla de iones diferentes. Sin embargo, este tipo de EM no puede ser empleado con mezclas complejas, como el petróleo, debido al gran número de moléculas presentes.

Para fracciones de crudos se prefiere la EM sin fragmentación, también conocida como método de ionización suave. El objetivo principal de los métodos suaves es obtener la más alta sensibilidad posible con el mínimo de fragmentación; estos métodos son diseñados para generar iones de menor energía y evitar la fragmentación. Desafortunadamente, en muestras ricas en hidrocarburos alifáticos es difícil evitar la fragmentación de estos compuestos, pero otros tipos de compuestos, especialmente los aromáticos, se comportan bien y derivan espectros limpios [Altgelt y Boduszynski, 1994].

Dentro de los métodos de EM sin fragmentación más importantes se encuentran: ionización de campo, desorción de campo, ionización química e impacto electrónico de alto voltaje. La EM en ionización de campo (EMIC), es el método más atractivo debido a que es capaz de producir un espectro libre de fragmentación, a pesar de la presencia de los hidrocarburos alifáticos. La resolución nominal de la EMIC tiene una utilidad limitada debido a que muchos tipos de compuestos diferentes tienen la misma masa molar nominal. Sin embargo, con fracciones bien específicas obtenidas por cromatografía, este método es capaz de proveer información detallada de la composición de la fracción en términos de tipos de compuestos y distribución del número de carbono.

### III.3.3.1. Combinación de la Espectrometría de Masas con Otros Análisis.

Generalmente, para identificar clases de compuestos en muestras de petróleos es necesario combinar la destilación y la cromatografía antes de analizar las muestras por espectroscopia de masas. Esto se debe a que mientras más específica sea una fracción, mayor resolución se obtiene y, por lo tanto, más eficiente será la identificación de las clases de compuestos. La CG acompañada con EM es un método eficaz para la caracterización de fracciones de petróleo. En éste las fracciones livianas y medianas son caracterizadas en un cromatógrafo de gases, y luego las subfracciones son analizadas en el espectrómetro de masas. Por ejemplo, Zadro et al. separaron 263 picos de ciertos crudos australianos por CG, y posteriormente identificaron más de 370 compuestos entre alcanos, naftenos e hidrocarburos aromáticos [Altgelt y Boduszynski, 1994]. En el caso de fracciones pesadas (AEBP desde 650 hasta 850° F), se emplea primeramente la CL para separar estas fracciones en clases de compuesto, y luego se utiliza la CG en combinación con la EM. Con fracciones aún más pesadas (AEBP mayor a 850° F), la espectrometría de masas se combina con CL, debido a que estas fracciones son muy complejas para la CG. Tanto la CG/EM como la CL/EM se realizan en línea; en una unidad integral. Esto es, a medida que van eludiendo los picos del cromatógrafo, éstos son analizados con el espectrómetro de masas; tal y como se puede ver en la figura III.10, cada pico posee un espectro de masa característico.

Asimismo, la EM sin fragmentación se puede combinar con la EM fragmentaria (EM/EM), a propósito de obtener espectros más limpios que permitan una mayor identificación de los tipos de compuestos. La introducción de una mezcla compleja en el espectrómetro da siempre un espectro complejo, el cual es difícil de interpretar; a menudo se observan muchos picos. En consecuencia, el primer espectrómetro se utiliza para seleccionar, de los iones primarios, aquellos iones que poseen una masa molar particular, los cuales pasan a la región de fragmentación. El ión seleccionado por el primer espectrómetro es el ión padre o ión precursor y puede ser un ión

molecular o el resultado de la fragmentación primaria. Luego que la disociación ocurre en la región de fragmentación, los iones “hijos” se analizan en segundo espectrómetro. De hecho, el primer espectrómetro se puede ver como una fuente de iones para el segundo espectrómetro [ASMS, 2001]. El método EM/EM también es empleado en combinación con la CG y la CL. La separación previa en fracciones específicas por las técnicas de cromatografía a fracciones de crudos, permite una mayor selectividad en la detección de tipos de compuestos.

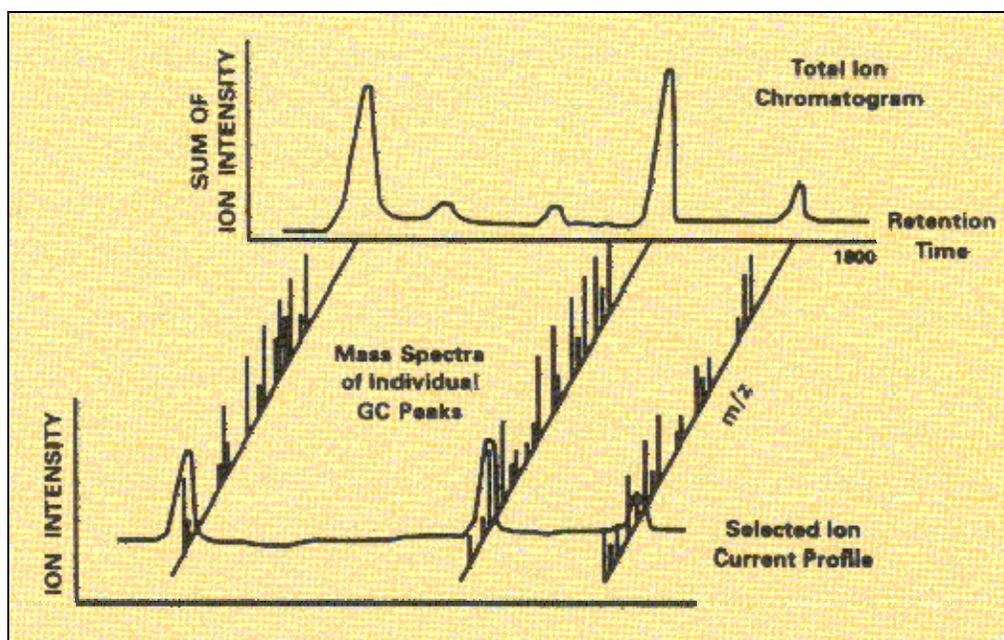


Figura III. 10. Muestra de los Resultados Obtenidos de un Sistema Cromatógrafo-Espectrómetro de Masa. Fuente: ASMS, 2001.

Por otro lado, mientras más pesada sea una fracción de crudo, mayor será la dificultad de su análisis ya que la diversidad y el número de moléculas es mayor que en fracciones livianas. Debido a la gran variedad de tipos de compuestos en cortes pesados, una masa molar dada podría corresponder a varios tipos de moléculas. En el análisis de estos cortes pesados de crudo, de AEBP mayor a 900° F ( $\approx 480^\circ$  C), información complementaria de otros métodos es requerida.

## III.3.3.2. Aplicaciones de la Espectrometría de Masas.

En la figura III.11, se muestra un ejemplo de la aplicación de la EMIC en la caracterización de tres sub-fracciones (saturados, aromáticos y compuestos nitrogenados) de un gasóleo de vacío (AEBP entre 650 y 1000° F). Este espectro permite diferenciar la distribución de las masas molares de los principales tipos de hidrocarburos alifáticos en las tres fracciones. Siete series de masas moleculares, diferenciadas por la deficiencia de hidrógeno ( $Z$ ), pueden ser distinguidas en este espectro. En el caso de los saturados (VGO A), claramente predominan las parafinas ( $Z = 2$ ), representadas por los picos con círculos blancos. A la izquierda de cada pico de la serie  $Z=2$ , aparecen las series de menores pesos moleculares; la serie  $Z = 0$ , es atribuida a los mono-naftenos; más a la izquierda, la serie  $Z = -2$ , es atribuida a los dinaftenos; la serie  $Z = -4$ , es atribuida a los trinaftenos; la serie  $Z = -6$ , es atribuida a los tetra-naftenos; y las series  $Z = -8$  y  $-10$ , son atribuidas a los penta y hexanaftenos respectivamente; las cuales son poco apreciables en este corte. En el caso de los aromáticos (VGO B), los picos predominantes pertenecen a la serie  $Z = -6$ , mientras que las parafinas son inapreciables.

En la figura III.12, se muestra el espectro de los mono-aromáticos de estas fracciones. En dichos espectros, se puede ver que los hidrocarburos con  $Z = -6$  (asociados a los alquilbencenos) y con  $Z = -8$  (asociados a los nono-naftenos-bencenos), predominan en el VGO A con un 39.1 y 25.0% másico respectivamente; mientras que los hidrocarburos con  $Z = -10$  (asociados con los di-naftenos-bencenos) y con  $Z = -12$  (asociados a los tri-naftenos-bencenos) son los más abundantes en el VGO B.

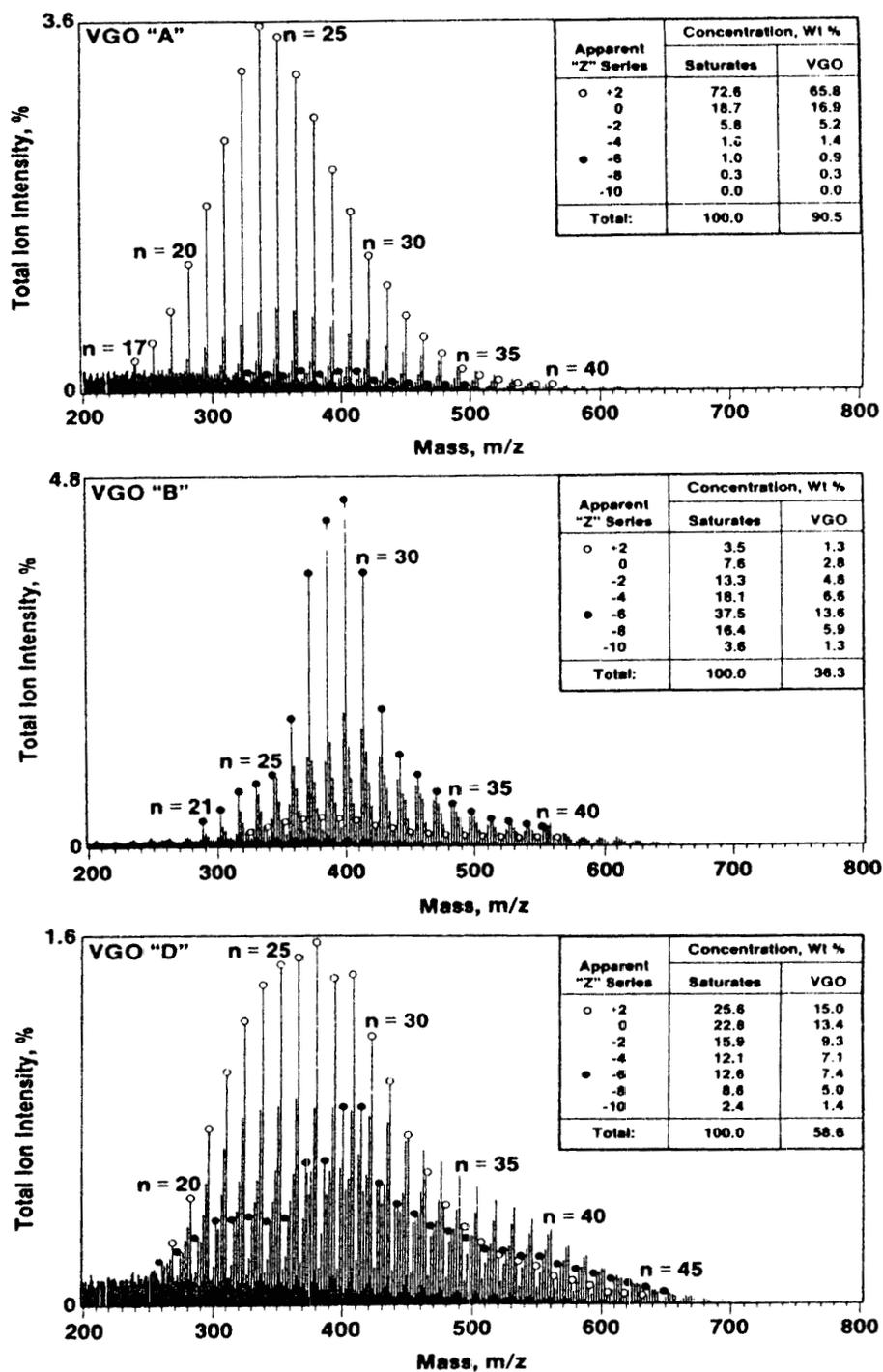


Figura III. 11. Espectro de Masa por Ionización de Campo de Saturados a una Fracción VGO.  
Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

Hsu et al. utilizaron la CL/EM con el fin de caracterizar un VGO con un alto contenido de azufre y con un AEBP ente 650 y 950° F (340 y 510° C). La columna separó los componentes por número de anillos aromáticos, mientras que el espectrómetro de masas analizó continuamente el efluente. El experimento fue realizado con una resolución de 200 ppm (uno en 5000); suficientemente alta como para distinguir compuestos de la misma masa nominal. Por ejemplo, estos investigadores pudieron distinguir entre compuestos con una masa nominal de 380.25 (atribuida a tipos de compuestos como mono-nafteno-tetra-aromáticos y tetra-nafteno-tri-aromáticos) y compuestos con una masa nominal de 380.34 (atribuida principalmente a tipos de compuestos como el tri-nafteno-aromático y los alquil-naftalenos). A pesar de la alta resolución, existen otros tipos de compuestos que no pudieron ser identificado; por ejemplo, para distinguir entre los nafteno-tri-aromáticos y los benzotiofenos se necesita una resolución mucho mayor [Altgelt y Boduszynski, 1994].

En la tabla III.6 se presentan los resultados de un espectro de masa realizado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos a una fracción aromática neutra con un AEBP entre 800 y 1020° F (425 y 550° C) del crudo de Cerro Negro. Las fracciones aromáticas, obtenidas por destilación y CL de intercambio iónico, fueron analizadas en un espectrómetro de masas de alta resolución. Los resultados del espectro fueron resueltos por técnicas computacionales, y presentados como una distribución del número de carbono de distintos tipos de compuestos.

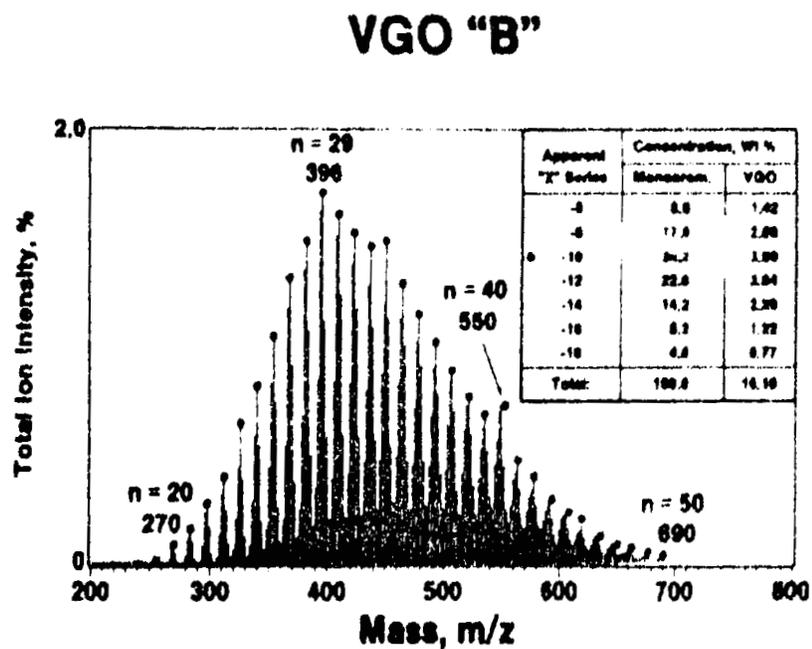
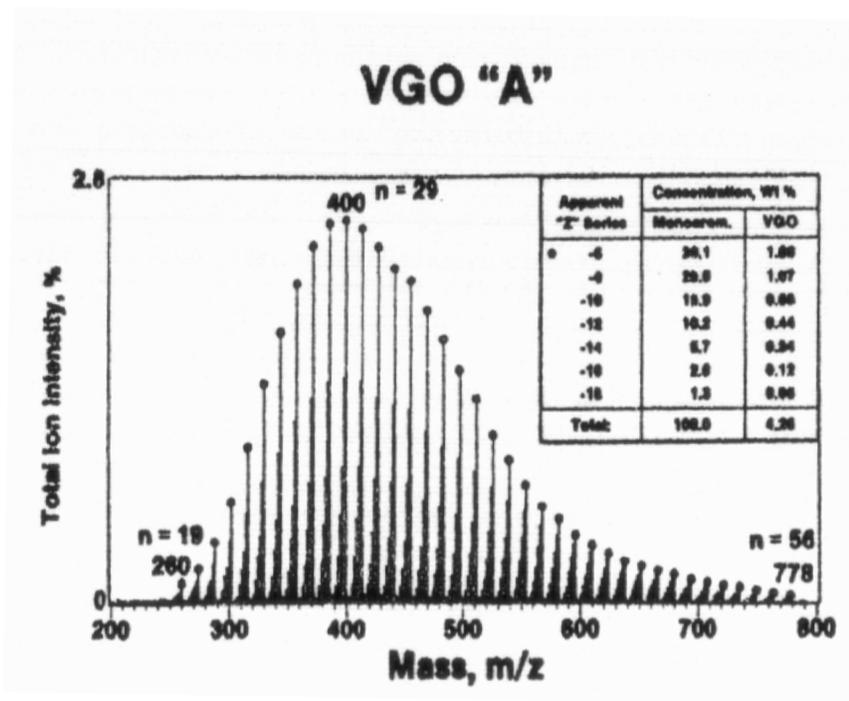


Figura III. 12. Espectro de Masa por Ionización de Campo de los mon-Aromáticos Presentes en las Fracciones VGO A y VGO B. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

**Tabla III. 6. Porcentajes másicos de los tipos de compuestos pertenecientes a las distintas series Z encontradas en una fracción aromática neutra de AEBP de 425 a 550° C, del Crudo Cerro Negro.**

Serie C <sub>n</sub> H <sub>2n+z</sub> N	Porcentaje Másico	Serie C <sub>n</sub> H <sub>2n+z</sub> NS	Porcentaje Másico	Serie C <sub>n</sub> H <sub>2n+z</sub> NS <sub>2</sub>	Porcentaje Másico
-9	0.68	-1	0.1	-13	1.3
-11	2.28	-3	0.51	-15	1.25
-13	2.16	-5	0.91	-17	1.96
-15	3.85	-7	1.11	-19	0.59
-17	4.42	-9	2.02		5.1
-19	5.65	-11	2.49		
-21	8.70	-13	3.26		
-23	6.99	-15	3.55		
-25	7.49	-17	4.16		
-27	4.87	-19	5.92		
-29	2.29	-21	7.39		
-31	1.68	-23	3.47		
-33	1.18	-25	3.25		
-35	0.41	-27	2.41		
-37	0.15	-29	1.10		
	52.8	-31	0.45		
			42.1		

Fuente: [U. S. Department of Energy, 1985]

### III.3.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es la herramienta más poderosa que se dispone para la determinación estructural de los compuestos orgánicos. El espectro de RMN da una gran cantidad de información acerca de la estructura del compuesto, y se pueden determinar algunas estructuras tan sólo con el empleo del espectro de RMN.

De acuerdo a Wade [1993], Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos), como por ejemplo los átomos <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, etc. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los

núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa ( $\alpha$ ), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín beta ( $\beta$ ). La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado ( $H_0$ ). Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín; cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuyas frecuencias son detectadas por un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN), y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, llamada espectro de RMN.

En la práctica, es difícil medir el campo magnético al que un protón absorbe con suficiente exactitud para distinguir portones individuales, porque la absorción varía unas pocas milésimas de unidades cuando se le aplica un campo magnético. Un método más exacto es expresar el campo magnético como la diferencia entre la frecuencia de resonancia del protón que se analiza y el protón del tetrametilsilano (TMS), el cual es el compuesto de referencia más común en la RMN. Se añade una pequeña cantidad de TMS a la muestra, y el instrumento mide la diferencia en el campo magnético. Para cada tipo de protón de la muestra, la distancia a más bajo campo que el TMS es el desplazamiento químico de los protones; este desplazamiento químico se mide en partes por millón (ppm).

Los métodos de RMN han ganado un lugar prominente en el análisis composicional de fracciones de petróleo. En su aplicación más básica, la RMN es

rápida y relativamente económica. Debido a su conveniencia, velocidad y gran riqueza en información detallada, ha desplazado métodos de laboratorio tradicionales.

La RMN expande considerablemente el número de grupos estructurales accesibles a análisis. Asimismo, da una perspectiva detallada del esqueleto molecular de mezclas complejas. Con esta técnica, grupos estructurales como CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH y C aromáticos así como alifáticos, y carbonos (C) en varios grupos específicos, pueden ser directamente determinados. Estos resultados pueden ser mejorados y extendidos cuando se combina con información obtenida por otras técnicas como la cromatografía y la EM. Técnicas avanzadas de RMN pueden suministrar datos suplementarios y más detallados de fracciones destiladas y fracciones de cromatografías, adicionales a los datos obtenidos por las técnicas de EM. Adicionalmente, éstas pueden ser aplicadas a fracciones obtenidas por solubilidad que no son destilables, las cuales están fuera del rango de aplicación de la EM [Altgelt y Boduszynski, 1994].

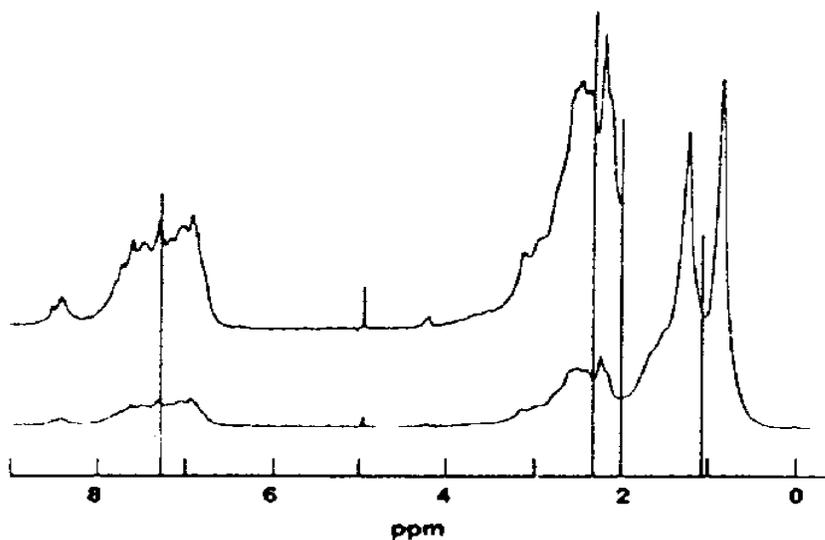
Los átomos <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H son los más comúnmente usados en los métodos de RMN aplicados a crudos. Sin embargo, otros átomos como <sup>15</sup>N y <sup>33</sup>S, han sido empleados en fracciones de petróleo para aplicaciones especiales.

#### III.3.4.1. Espectroscopia H-RMN.

La espectroscopia de RMN de protones (H-RMN) ha sido ampliamente usada en el análisis estructural de compuestos orgánicos y mezclas complejas. Con esta técnica rápida y relativamente económica, se puede medir la distribución de átomos de H, en grupos aromáticos y alifáticos. En particular, permite distinguir entre: H unidos a carbonos alifáticos, los unidos a anillos aromáticos, y aquellos aún más lejanos; H en aromáticos mono y multi-anillos; así como H en olefinas.

La precisión del método H-RMN para hidrógenos aromáticos y alifáticos está alrededor del 1% para fracciones de destilación atmosférica, y entre 2 y 3% para los residuos atmosféricos. Los protones unidos a mono-aromáticos se pueden distinguir de los H unidos a poli-aromáticos con una precisión de 2% aproximadamente.

La figura III.13 muestra un ejemplo de un espectro H-RMN de una fracción aromática de LVGO; fracción cuyo AEBP es de 825 °F (440 °C). Las líneas divisorias entre las regiones de los picos señalan los potenciales límites del método. Las áreas de los picos emergentes son proporcionales a las concentraciones de las especies correspondientes.



**Figura III. 13. Espectro H-RMN de una Fracción Aromática de LVGO. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.**

En el espectro de muestras muy complejas de altos puntos de ebullición, muchos de los detalles se pierden, y la diferenciación entre tipos de grupos es más difícil. El espectro de una fracción aromática de un VGO muy pesado (AEBP igual a 1240 °F, 670 °C), en la figura III.14, ilustra el efecto del punto de ebullición. En ésta, sólo la distribución entre H alifáticos y aromáticos pueden ser determinada. Todas las otras especies H no están lo suficientemente separadas la una de la otra para ser identificadas. Asimismo, los espectros de fracciones muy complejas, como los

asfaltenos, son mucho menos detallados y específicos de las especies que lo conforman. Por otro lado, los espectros de fracciones destiladas en intervalos estrechos de temperatura son mucho mejores que aquellas fracciones en intervalos amplios de temperatura.

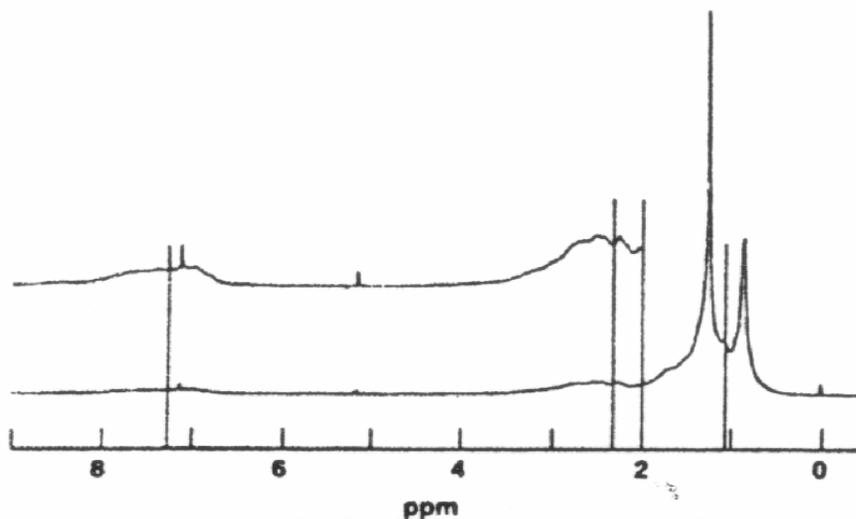


Figura III. 14. Espectro H-RMN de una Fracción Aromática de VGO. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.]

#### III.3.4.2. Espectroscopia C-RMN.

La instrumentación básica para las espectroscopia H-RMN y C-RMN es la misma. En su forma más simple, la técnica C-RMN puede distinguir entre carbonos alifáticos y aromáticos, así como una cantidad de detalles importantes. Bartle et al. realizaron una lista exhaustiva de los tipos de carbonos discernibles por esta técnica; la cual está disponible en distintas bibliografías.

En contraste a la H-RMN, las áreas (A) de los picos emergentes para los átomos de C en diferentes posiciones moleculares, no son proporcionales a sus concentraciones. Como ejemplo de la evaluación cuantitativa de una muestra, se ilustra el espectro C-RMN de una fracción VGO en la figura III.15. Las identificaciones de los picos se nombran en la tabla III.7. El pico más prominente es

usualmente obtenido a una frecuencia de energía electromagnética de 29.7 ppm, el cual es atribuido a los grupos CH<sub>2</sub> de cadenas alifáticas largas, posicionados a cuatro o más carbonos de cualquier anillo aromático ( $\delta$ CH<sub>2</sub>) y terminales CH<sub>3</sub>.

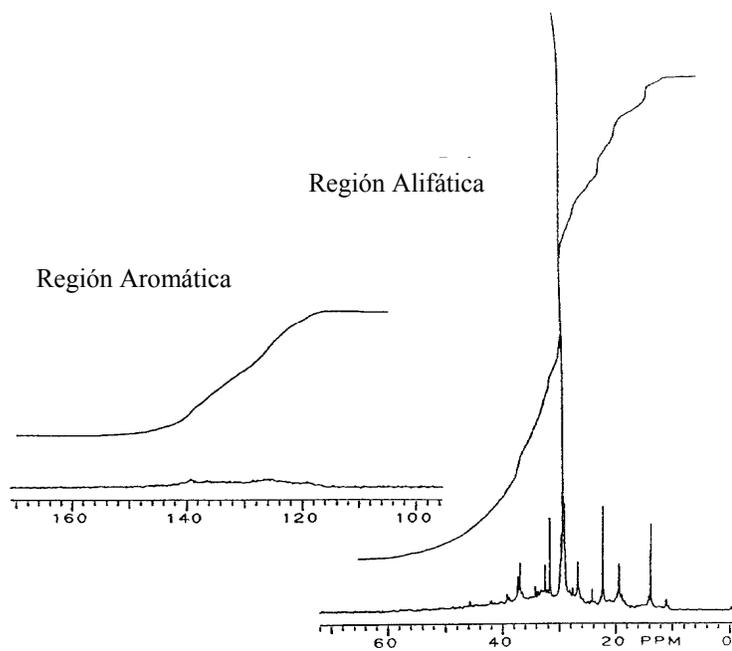


Figura III. 15. Espectro C-RMN de la Fracción VGO de un Crudo Árabe Pesado. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

Tabla III. 7. Tipos de Carbonos Asignados a Diferentes Picos del Espectro de RMN.

Pico N°	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
1	14.1-14.4	CH <sub>3</sub> al final de una cadena
2	19.3-20.4	CH <sub>3</sub> a tres y cuatro C de anillos aromáticos
3	22.6-22.8	CH <sub>2</sub> al lado de CH <sub>3</sub>
	18-24	CH <sub>3</sub> en grupos nafténicos
4	24.4-24.65	CH <sub>2</sub> a dos C de grupos CH y a 5 C de anillos aromáticos
5	24.8-25.1	CH <sub>2</sub> a tres C de anillos aromáticos y a dos de CH
6	28.08-28.14	CH a un C de CH <sub>3</sub> terminales
7	29.4-30.3	CH <sub>2</sub> a tres o más C de anillos aromáticos
8	31.8-32.5	CH <sub>2</sub> a cinco o más C de anillos aromáticos y a dos C de CH <sub>3</sub>
9	32.4-33.2	CH al lado de CH <sub>3</sub> en cadenas
10	37.2-37.3	CH a cuatro o más C de anillos aromáticos
11	37.5-37.7	CH <sub>2</sub> al lado de CH y a 5 de anillos aromáticos
12	39.3-39.6	CH <sub>2</sub> al lado de CH cerca del final de una cadena

Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

Normalmente, en el rango 29.5-30.3 ppm de absorción, se pueden estimar la cantidad de carbono en cadenas alquilo largas ( $C_n$ ,  $n \geq 5$ ). Debido a que en esta banda se miden los grupos  $CH_2$  ubicados a dos o más carbonos de cualquier anillo aromático o  $CH_3$  terminales, debe haber por lo menos cuatro carbonos más por cadena de lo indicado por el área bajo el pico. El pico que se obtiene a 28.1 ppm representa en número de  $CH_2$  unidos a grupos de C al inicio una ramificación.

El número de cadenas largas ( $n_{LCh}$ ) puede ser estimado por los picos ubicados en el rango de 14.2 ( $\omega CH_3$ ) a 28.1 ppm. Por un lado, el pico a 14.2 ppm da resultados muy altos para este propósito debido que también indica grupos  $CH_3$  pertenecientes a cadenas laterales. Restando la mitad del área del pico a 37.6 ppm, el cual representa los grupos  $CH_2$  al lado de grupos CH dentro de cadenas largas, corrige esta falla. Por otro lado, el pico a 14.2 ppm no cubre grupos  $CH_3$  de grupos isopropilos. La ecuación para determinar en número de cadenas largas es:

$$n_{LCh} = A_{(14.2\text{ ppm})} - \frac{1}{2}A_{(37.6\text{ ppm})} + \frac{1}{2}A_{(28.1\text{ ppm})} \quad [3. 1]$$

El número de grupos  $CH_2$  en cadenas largas es la suma de aquellos representados por el pico a 29.7ppm; el número de grupos  $CH_2$  a los dos extremos de la cada cadena larga, el cual es, seis veces el número de cada cadena larga; y el número de los grupos  $CH_2$  cerca de punto ramificados dentro de la cadena; la ecuación es:

$$n_{CH_2,LCh} = A_{(27.9\text{ ppm})} + 6n_{LCh} + 4A_{(37.6\text{ ppm})} \quad [3. 2]$$

El número de grupos CH en cadenas largas es encontrado a 37.6 ppm y 39.5 ppm. Debido a que el pico de 37.6 representa los  $CH_2$  al lado de los CH, se debe dividir su concentración entre 2:

$$n_{CH,LCh} = \frac{1}{2}A_{(37.6\text{ ppm})} + A_{(39.5\text{ ppm})} \quad [3. 3]$$

Los grupos  $CH_3$  están representados en por los menos cuatro picos del espectro, principalmente a 14.2; 22.7; 11.5; y alrededor de 19.5 ppm. El pico a 22.7ppm

significa grupos CH<sub>3</sub> isopropilos, y también tiene una contribución de los grupos CH<sub>2</sub> al lado de los CH<sub>3</sub> al final de cadenas largas. El número de todos los grupos CH<sub>3</sub> es por lo tanto:

$$n_{CH_3, LCh} = A_{(22.7 \text{ ppm})} + A_{(11.5 \text{ ppm})} + A_{(19.5 \text{ ppm})} \quad [3. 4]$$

El resultado final para el C en cadenas largas es la suma de los grupos CH<sub>n</sub>. Estas ecuaciones son sólo una primera aproximación; otros factores se deben considerar para obtener mejores resultados. En la figura III.16 se puede apreciar algunos de los diferentes grupos y sus respectivas ubicaciones en el espectro.

Numerosas posiciones de los picos de grupos CH<sub>n</sub> en compuestos parafínicos modelos con diversas ramificaciones han sido publicadas por diversos investigadores. Datos de compuestos modelos aun más detallados sobre moléculas parafínicas, nafténicas, aromáticas y de heterocompuestos, han sido publicados en diferentes bibliografías.

Los carbonos nafténicos en muestras de crudos, especialmente los más pesados, ocupan tantas posiciones diferentes que los picos son irresolubles, y forman una amplia giba en el rango de 25 a 60 ppm. Tanto el área de las naftas como el área de las parafinas (rango de 0 a 25 ppm) se resuelven por métodos de integración numérica.

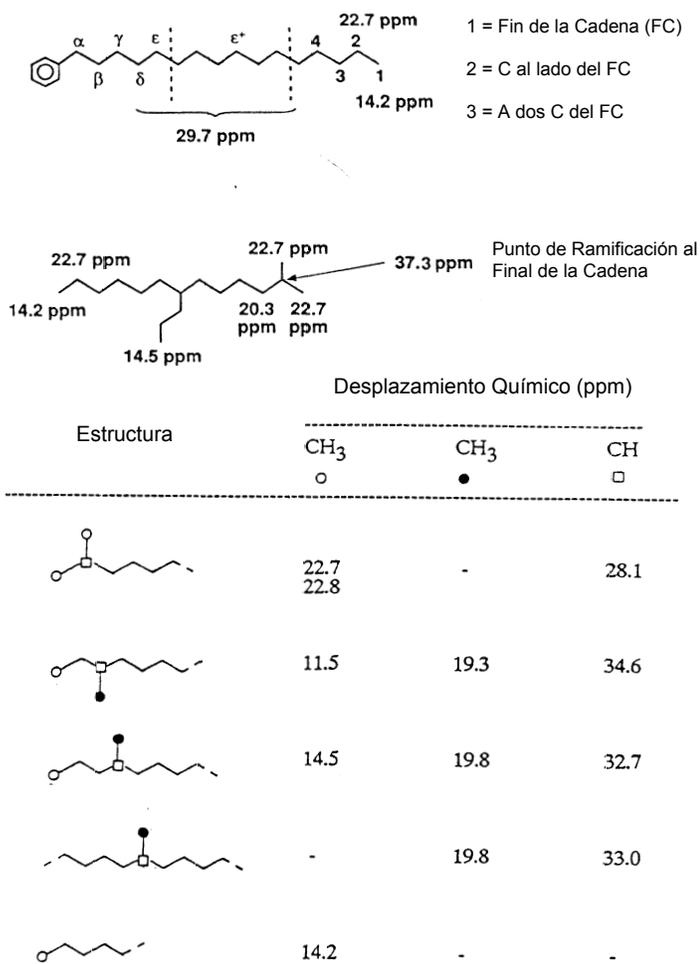


Figura III. 16. Demostración del Desplazamiento Químico de Distintos Grupos en Moléculas de Hidrocarburos en un Espectro C-RMN. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994

### III.3.4.3. Aplicaciones de la RMN.

Por un lado, el uso de la RMN en fracciones amplias tales como residuos atmosféricos o residuos de vacío, y asfaltenos, sólo provee una impresión general de la composición de la muestra. Una mejor y más detallada información se puede obtener cuando se usa la RMN con fracciones obtenidas por cromatografía. En particular, el espectro H-RMN de grupos de compuestos son irresolubles, mientras que el espectro H-RMN de clases de compuestos se obtiene una cantidad asombrosa

de estructura espectroscópica. En la figura III.17 se ilustra el espectro C-RMN de tres fracciones distintas de altos puntos de ebullición (cut 2A, cut 3A y cut 5) y de tres fracciones no destilables obtenidas por solubilidad (SEF-1, SEF-2 y SEF-3). Se puede observar que todos estos espectros son muy similares. A primera vista, parece no haber diferencia significativa entre las regiones aromáticas (de 100 a 160 ppm) y alifáticas (de 0 a 60 ppm) de cada espectro. Se necesita una inspección cercana y evaluación numérica para obtener alguna diferencia. Mayores diferencias se registran entre espectros de grupos de compuestos. En la figura III.18 se muestra el espectro de los saturados (fig. III.18A), aromáticos (fig. III.18B) y compuestos polares (fig. 3.3.17C) del corte cut 2A, que se muestra en la figura III.17. Aquí, las regiones alifáticas muestran diferencias obvias, por ejemplo, la relación entre los picos causados por el grupo  $\text{CH}_3$  y por aquellos causados por grupos parafínicos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$ . Las diferencias en las regiones aromáticas son aún mayores. Un mayor grado de detalle se puede obtener cuando se aplica la técnica C-RMN a clases de compuestos. En la figura III.19 se muestra el espectro C-RMN de fracciones mono, di y tri-aromáticas. En este caso, las diferencias son aún más pronunciadas, e información más detallada puede ser obtenida. Por lo tanto, se demuestra que la información arrojada por este método es más detallada y más precisa si la muestra es más específica en cuanto al contenido de compuestos.

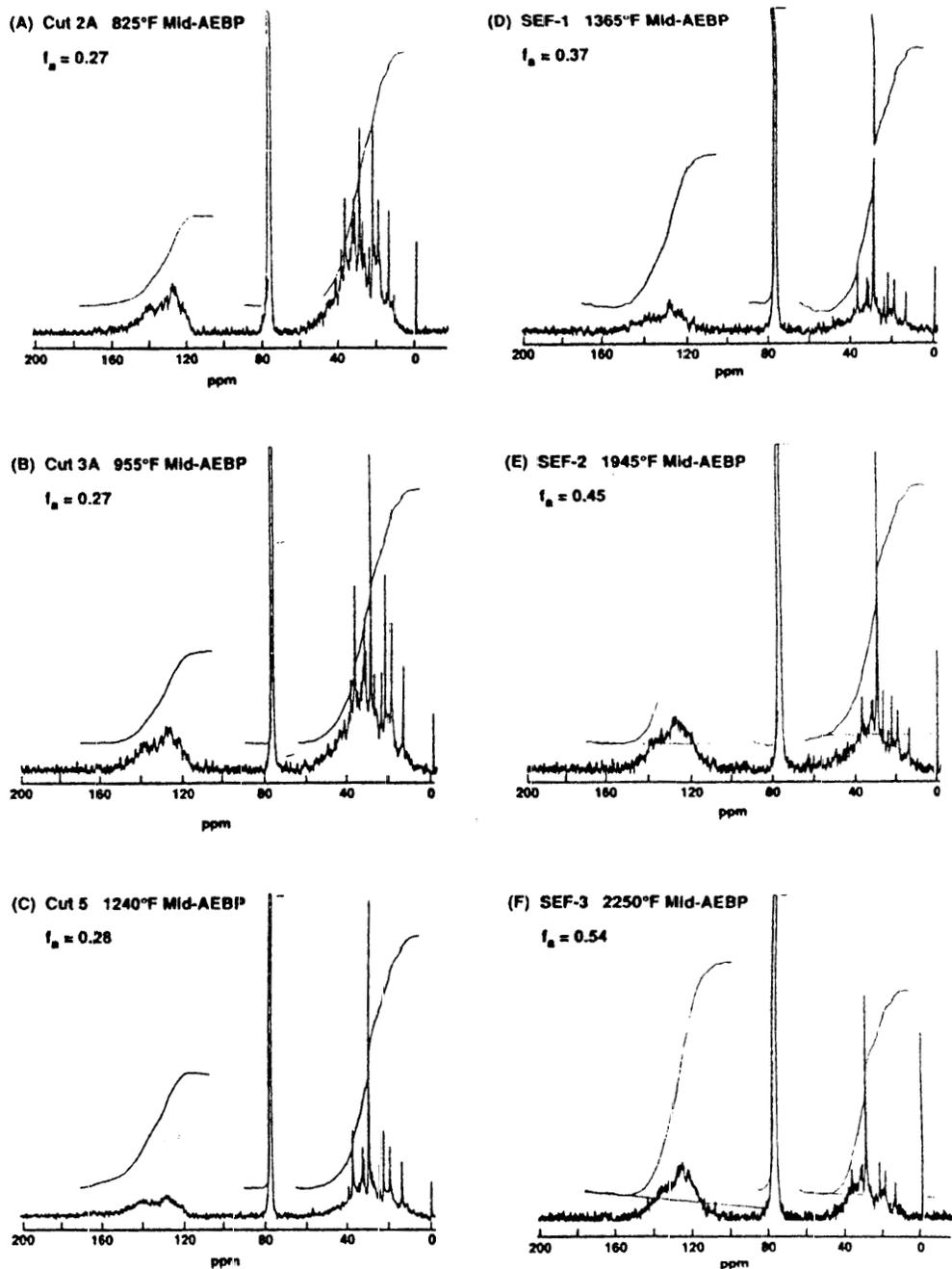


Figura III. 17. Espectro C-RMN de las Fracciones Destilables cut 2A, cut 3A y cut 5 y de las Fracciones no Destilables SEF-1, SEF-2 y SEF-3. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

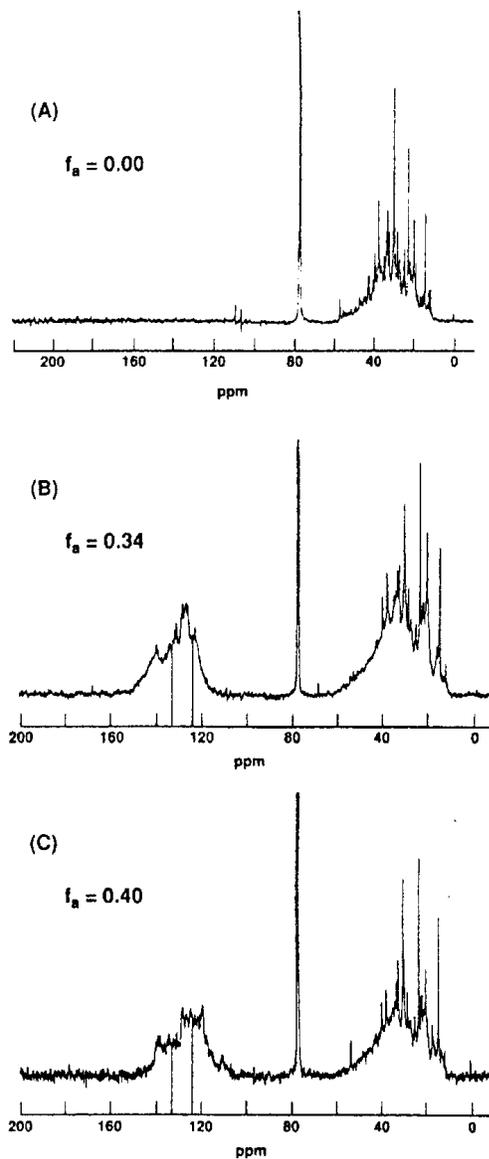


Figura III. 18. Espectro C-RMN de Tres Sub-Fracciones: Saturados (A), Aromáticos (B) y Polares (C), Obtenidas de la Fracción Cut 2A. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

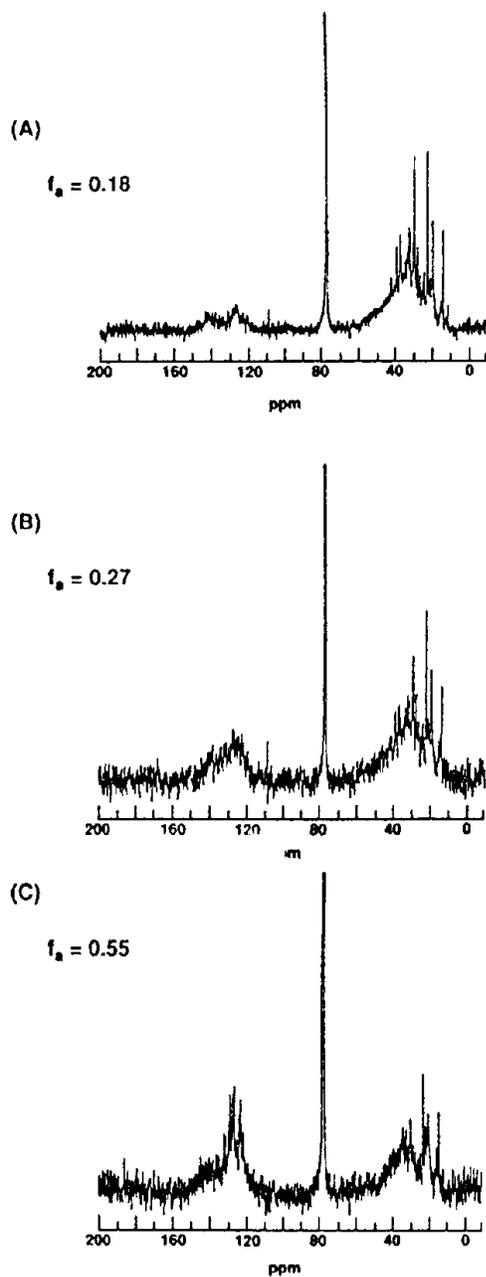


Figura III. 19. Espectro C-RMN de Tres Sub-Fracciones: Mono-aromáticos (A), Di-aromáticos (B), y Tri-aromáticos (C), Obtenidas de la Fracción Cut 2A. Fuente: Altgelt y Boduszynski, 1994.

Por otro lado, los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de RMN pueden ser mejorados por combinación con otros datos analíticos. Mientras que, por medio de ciertas relaciones empíricas se puede obtener una descripción bastante

detallada de fracciones pesadas de petróleos; a partir de los datos obtenidos por H-RMN, C-RMN y análisis elementales. Brown y Ladner [Altgelt y Boduszynski, 1994] introdujeron el primer análisis elemental con el propósito de determinar parámetros estructurales, los cuales no pueden ser determinados directamente por medición; sino, en combinación con datos obtenidos por H-RMN y análisis elementales. Con el avance de las técnicas de espectroscopia de RMN, que permiten obtener un gran número de datos, han aparecido un número mayor de relaciones empíricas entre los grupos de hidrocarburos, y por ende un mayor número de parámetros estructurales pueden ser calculados. Hoy en día, es posible determinar o estimar casi toda la composición molecular de destilados pesados en términos de sus composiciones moleculares promedio. Existen más de 30 relaciones moleculares rigurosas independientes disponibles. Un ejemplo de estas relaciones es la ecuación que relaciona el número de sistemas de anillos aromáticos (SA) con el número de anillos aromáticos (RA) y el número de carbonos aromáticos internos (CAI).

$$SA = RA - \frac{1}{2} CAI \quad [3. 5]$$

Más ecuaciones empíricas, similares de relación molecular han sido publicadas en distintas bibliografías. Los resultados obtenidos por la RMN son presentados en estructuras moleculares promedio. Existen programas computacionales capaces de construir estructuras moleculares, a partir de grupos funcionales predefinidos en los programas, empleando los datos analíticos y los parámetros estructurales, presentados en las tablas anteriores; el método computacional CAMSC es uno de ellos.

### III.3.5. Visión General de la Caracterización de Crudos Pesados y Extrapesados.

La información de la composición de los crudos es vital para su modelado cinético. Mientras más detallada sea la caracterización, mejor será el entendimiento de su comportamiento. Sin embargo, las limitaciones de las técnicas analíticas actuales impiden la realización de una caracterización detallada. Afortunadamente,

gracias a la similitud (química y física) entre grupos de hidrocarburos, no es necesario conocer cada molécula presente en la mezcla.

En las secciones previas se discutieron las aplicaciones de las cuatro técnicas analíticas más utilizadas en el análisis de crudos; las cuales son combinadas entre si y con otras técnicas, de manera continua, para generar esquemas integrados de caracterización. Estos esquemas son diseñados y adecuados a las aplicaciones requeridas. Actualmente, existen numerosos esquemas de caracterización que han sido propuestos y publicados en diferentes bibliografías.

Generalmente, el primer paso en el esquema es la destilación. Luego, se emplean análisis más específicos como los son: CG, CL, CFS y EFS. Posteriormente, se utilizan los métodos más avanzados: EM, RMN, espectroscopia infrarroja, espectroscopia ultravioleta, etc.

El desarrollo de modelos cinéticos de crudos, depende en gran manera de la capacidad analítica. Los métodos utilizados para generar modelos cinéticos han evolucionado a medida que nuevas técnicas han surgido. Los primeros modelos estaban basados en los datos obtenidos por la destilación. Posteriormente, con el uso de la cromatografía, se desarrollaron modelos basados en grupos y clases de compuestos. Actualmente, con técnicas como la EM y la RMN, se han desarrollados modelos que involucran grandes números de moléculas representativas. Para realizar el modelado se debe, en primer lugar, seleccionar el método de agrupamiento deseado, y, en segundo lugar, establecer el esquema de caracterización requerido. En el apéndice A se proponen algunos esquemas de caracterización aplicables a los distintos métodos de agrupamientos. Estos esquemas son algunos de los tantos que puedes ser aplicados en el análisis del petróleo.

## III.4. MODELOS CINÉTICOS PARA LAS REACCIONES DE CRUDOS PESADOS

### III.4.1. Definición e Importancia de Modelos Cinéticos.

Un modelo matemático es un conjunto de ecuaciones o fórmulas, elaborado para simular algún fenómeno físico, químico, biológico, social, psicológico o conceptual, con el propósito de predecir y comprobar dichos fenómenos. Las ecuaciones que pertenecen a un modelo matemático corresponden con leyes o principios fundamentales de las ciencias: física, química, termodinámica, reología, etc; en base a las cuales podemos conocer el comportamiento de un sistema. De este modo, un modelo cinético es un modelo matemático que describe el comportamiento dinámico de reacciones químicas; su principal objetivo es definir la evolución de un sistema de reacciones en el tiempo.

El desarrollo de un modelo matemático requiere un análisis detallado del proceso a ser descrito; lo cual conlleva a un mejor entendimiento de los diferentes fenómenos que tienen lugar en el proceso. Para elaborar un modelo cinético es necesario: conocer las especies involucradas en la reacción (tanto reactantes como productos) y los mecanismos de reacción, hallar los parámetros cinéticos y determinar la influencia que tienen las variables, como presión y temperatura, en las reacciones.

La elaboración de modelos cinéticos se realiza por medio de experiencias en el laboratorio y/o en plantas pilotos, y son mejorados y ajustados gradualmente con los resultados obtenidos de estas experiencias. Éstos, se desarrollan por medio de la aplicación de las leyes de velocidad y conservación de la materia (balances de materia), y de la ecuación de Arrhenius.

Un modelo detallado de sistemas de reacciones químicas, es cada vez más importante en el desarrollo, análisis, diseño y control de procesos químicos. En los

procesos industriales, como el mejoramiento de los crudos pesados, la incorporación de la química en los modelos de procesos permite la minimización de productos secundarios y la formación de contaminantes, aumento de la eficiencia y obtención de productos con mejor calidad [Okino y Mavrovouniotis, 1998].

#### **III.4.2. Simplificación Molecular de Mezclas Complejas en el Modelado de las Reacciones de los Crudos Pesados.**

Como se expuso anteriormente, la obtención de la composición molecular completa y detallada del petróleo y sus derivados no es posible con las técnicas analíticas actuales, debido al número de compuestos moleculares en estas mezclas complejas. Aún cuando se pudiera obtener un análisis detallado de los componentes del petróleo, el número de datos necesarios y la cantidad de ecuaciones cinéticas a resolver serían tan grande que, a pesar de la capacidad de la computación moderna, no sería posible resolver estos sistemas.

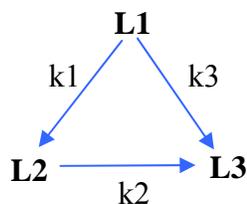
Consecuentemente, se han hecho esfuerzos para simplificar la descripción molecular de los crudos y la elaboración de modelos cinéticos. El modelado de la composición y comportamiento de tales mezclas complejas de hidrocarburos en los procesos de refinería ha evolucionado hacia conceptos más simples como lo es el “lumping” (agrupamiento) molecular. Este agrupamiento reduce el número de compuestos que deben manejar los modelos a números más manejables.

Inicialmente, los modelos cinéticos de mezclas reactivas complejas estaban basados en correlaciones empíricas. Estas correlaciones, mejoradas con los años de experiencia, proveían predicciones precisas de conversiones, rendimientos y ciertas propiedades de los productos de reacción. Sin embargo, su utilidad en procesos similares, a condiciones distintas bajo las cuales fueron establecidas, es muy limitada [Dimitris, 1989].

Las mezclas reactivas complejas no sólo se presentan en el tratamiento de crudos, sino en otros campos como: contaminación química ambiental, tratamiento de desechos sólidos, y la bioquímica. El modelado cinético de estos sistemas es necesario para el entendimiento de sus comportamientos y aplicabilidad en procesos industriales y/o comerciales. Con el propósito de adentrar en el comportamiento de sistemas de reacciones de estas mezclas, usualmente es preferible obtener modelos cinéticos simples que representen las características de componentes claves del sistema. Por esta razón, la simplificación de modelos se ha convertido en el tema central de las estudios de reacciones complejas.

La estrategia consiste en seleccionar grupos, o clases de compuestos, significativos para representar la mezcla. Debido a que las propiedades fisicoquímicas de los compuestos en la misma clase son muy similares, generalizaciones de sus propiedades y comportamiento cinético pueden ser hechas. La simplificación del modelo está ligada a la identificación de reacciones y propiedades, que tienen peso en el comportamiento del grupo; a fin de reducir el número de especies independientes. En otras palabras, el vector reactante es transportado en un vector más bajo dimensionalmente de pseudoespecies, por lo que las ecuaciones cinéticas son más fáciles de resolver, y una menor cantidad de parámetros necesitan ser determinados experimentalmente [Okino y Mavrovouniotis, 1998].

Por ejemplo, el primer modelo cinético en emplear el agrupamiento fue uno basado en tres grupos de compuestos para describir las reacciones en un proceso de craqueo catalítico fluidizado, el cual se muestra en la figura III.20.

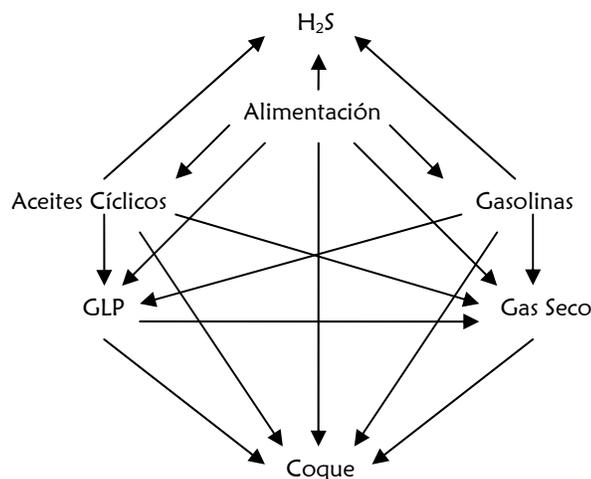


**Figura III. 20. Primer Modelo Cinético de las Reacciones de Craqueo Catalítico Fluidizado.**  
Fuente: Dimitris, 1989.

donde: L1 representa la fracción de gas oil de alimentación, L2 representa la gasolina ( $C_5$ ), y L3 representa los gases secos ( $C_4$ 's) y coque. L1, L2 y L3 son los llamados clases de compuestos.

Según Dimitris [1989], a pesar de que el modelo es muy simple, puede ser bastante preciso en las predicciones que provee. Las limitaciones en flexibilidad, adaptabilidad y calidad de las predicciones fueron estudiadas por Weekman, quien posteriormente introdujo un modelo con diez grupos de compuestos.

Más adelante, se desarrolló un modelo cinético de siete pseudo compuestos del craqueo catalítico de gasóleo, el cual se puede ver en la figura III.21.



**Figura III. 21. Modelo Cinético de siete pseudo compuestos del craqueo catalítico de Gasóleo.**  
Fuente: Soledad, 2005.

### III.4.3. Agrupamiento Molecular de Mezclas Complejas.

En la búsqueda de la simplificación molecular, actualmente existen diversos métodos de agrupamiento capaces de disminuir la complejidad molecular de los crudos, o una de sus fracciones, a dimensiones manejables. El objetivo principal de los métodos de agrupamiento molecular es, ante el obstáculo que ofrecen las mezclas complejas, proporcionar los reactivos, las reacciones y los productos, los cuales

forman parte del modelo cinético. Independientemente del método que se emplee, es siempre deseable que estos modelos sean: capaces de predecir la composición de los productos con una precisión aceptable, su dificultad en la estimación de parámetros cinéticos sea admisible, y que estos parámetros sean independientes de las propiedades de la alimentación. Teniendo en cuenta estas características, en la presente sección se estudian los principales métodos, hasta ahora desarrollados, de agrupamiento molecular, aplicables a las reacciones de mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.

#### III.4.3.1. Agrupamientos Globales.

Este método es también conocido como agrupamiento tradicional. Fue la primera aproximación empleada para el modelado de reacciones que involucran crudos, o fracciones de éste, como consecuencia de las limitaciones históricas de la química analítica. Debido a que la destilación y extracción de laboratorio fueron unas de las primeras técnicas analíticas en la caracterización de crudos, los primeros modelos cinéticos se basaron en agrupamientos en base al punto de ebullición o a la solubilidad de las fracciones de los crudos [Nigan, 1992].

El agrupamiento basado en diferencias de volatilidades (ABDV), y el agrupamiento basado en diferencias de solubilidades (ABDS) consisten en clasificar los reactantes y productos en base a las diferencias de volatilidades y solubilidades respectivamente; obteniéndose así un conjunto de pseudo compuestos o pseudo especies. Como se dijo anteriormente: la destilación y la extracción segregan el número, tamaño y diversidad molecular de cada fracción. Por consiguiente, cada fracción será física y químicamente distinta a las demás debido a que las moléculas que la conforman tendrán, en promedio (principalmente el tamaño y el peso molecular), características diferentes.

Los modelos cinéticos contruidos a partir del agrupamiento global representan la ínter conversión de los pseudo compuestos que los conforman. Sin embargo, la segregación de moléculas dentro de cada pseudo componente y entre especies, no obedece a propiedades químicas sino físicas. De tal manera que esta aproximación tradicional no tiene una base molecular, y por lo tanto no incluye aspectos importantes de la química y termodinámica de los procesos; como los mecanismos de reacción. Consecuentemente, estos agrupamientos son apropiados cuando la cinética es lineal, donde sólo el rendimiento de los productos se requiere; mientras que los modelos moleculares son apropiados cuando la cinética es altamente no lineal y la calidad de información es importante [Nigan, 1992].

Por otra parte, los modelos basados en este método proveen una buena correlación con los resultados experimentales dentro de rangos limitados de composición de la alimentación y condiciones de procesos; estas correlaciones no permiten la extrapolación fuera de los rangos para los cuales fueron establecidas. Éstos tampoco proveen un acceso a las propiedades del producto.

Las ventajas de usar esta aproximación se deben a su fácil formulación y rápida solución, con la capacidad computacional actual. Los modelos cinéticos basados en el agrupamiento global usualmente consisten en un conjunto de EDO, numérica y analíticamente sencillas de resolver.

Como primer ejemplo del agrupamiento global, se presenta uno de los modelos empleados en los procesos de pirólisis de asfaltenos y residuos, presentado en la figura III.22, razonado en el ABDS. La fracción: maltenos, fue aislada por extracción con solventes parafínicos; mientras que las fracciones: coque y asfaltenos fueron separadas por extracción con solventes aromáticos.

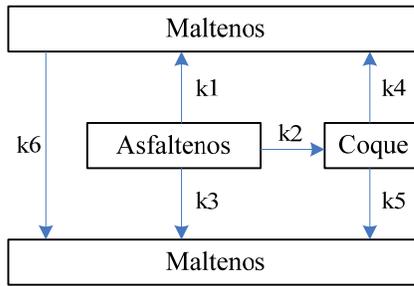


Figura III. 22. Modelo de Pirólisis para Asfaltenos y Resinas. Fuente: [Neurock, 1992]

Por otra parte, Callejas y Martinez [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994] proponen un modelo razonado en el ABDV para las reacciones de hidro craqueo de un residuo atmosférico (RA) (AEBP mayor a 343° C), cuyos productos son: una fracción de crudo liviano (CL) (AEBP menor a 343° C) y gases, tal como se puede ver en la figura III.23.

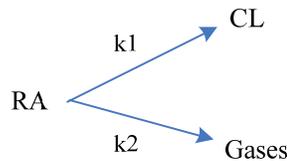


Figura III. 23. Modelo de Hidro craqueo Propuesto por Callejas y Martinez. Fuente: Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994.

En último lugar, Agüero [1997], en el estudio del mejoramiento in-situ de crudos pesados, propone un modelo cinético también fundamentado en el ABDV. Como se puede ver en la figura III.24, este modelo, de cinco seudos componentes, sugiere que las fracciones más pesadas reaccionan con el agente donador de hidrógeno para formar fracciones más livianas y coque:

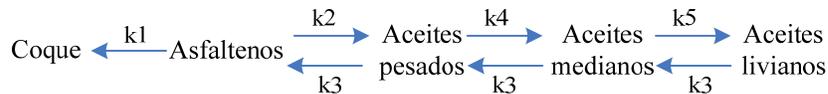


Figura III. 24. Modelo de Mejoramiento de Crudo Propuesto por Agüero. Fuente: Agüero, 1997

## III.4.3.2. Agrupamiento Basado en Seudo Componentes.

Como se mencionó anteriormente, existen métodos (API, Lee-Kesler, Chemstations, Cavett, etc) que crean compuestos a partir de las curvas TBP. Estos métodos se basan en correlaciones que estiman propiedades físicas y químicas a partir de la distribución de temperaturas de ebullición de la alimentación, o sea, curvas termogravimétricas; siendo las curvas TBP las más usadas.

Este agrupamiento consiste en seccionar las curvas TBP en áreas pequeñas, y asignar un componente por sección, creando así un conjunto de seudo componentes cuya característica substancial es la temperatura de ebullición. Durante las reacciones de mejoramiento, el incremento del tiempo de residencia produce la disminución del peso molecular promedio del producto, y por ende la disminución de las temperaturas de ebullición de los seudos componentes creados anteriormente. De esta manera, se puede establecer una relación entre las temperaturas finales e iniciales de estas seudo especies y el tiempo de reacción; estableciendo así un modelo cinético, tal como se puede apreciar en la figura III.25.

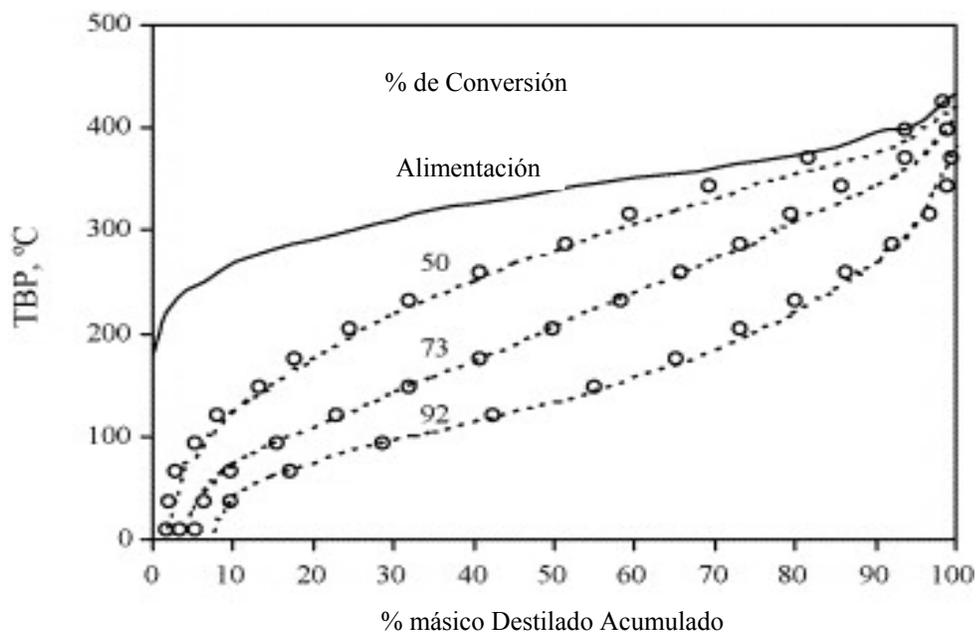


Figura III. 25. Evolución de la Curva TBP en Función del Tiempo de Reacción. Fuente: Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994.

Por ejemplo, Krishna y Saxena [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994] desarrollaron un modelo cinético para las reacciones de hidrocrqueo basado en la analogía entre estas reacciones y el fenómeno de dispersión axial de un trazador en el flujo. El modelo de dispersión fue construido en el estudio del comportamiento de la curva TBP durante el proceso de hidrocrqueo. La normalización de curva TBP a diferentes tiempos de reacción para obtener los valores de  $T^*$  se realizó por medio de la ecuación [3.6], donde  $FBP_f$  es la temperatura de ebullición final de la alimentación,  $T_{50}$  es la temperatura de ebullición media y  $T$  es la temperatura del pseudo componente. La temperatura normalizada fue incluida en el modelo de dispersión axial de acuerdo a la ecuación [3.7], donde el valor del número de Peclet ( $Pe$ ) fue 14. La temperatura de ebullición media es obtenida por la ecuación [3.8], en la cual los autores asumieron que las reacciones eran de primer orden.

$$T^* = \frac{FBP_f - T}{FBP_f - T_{50}} \quad [3.6]$$

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{1 - T^*}{(2T^*)^{0.5}} Pe^{0.5} \right) \quad [3.7]$$

$$T_{50}(\tau) = T_{50,f} \exp(-k_{50} \cdot \tau) \quad [3.8]$$

Posteriormente, estos autores desarrollaron correlaciones empíricas para predecir los valores de la constante de velocidad de reacción ( $k_{50}$ ) a la temperatura de ebullición media con respecto del tiempo de residencia y el número de Peclet. Ambos parámetros fueron relacionados con el contenido parafínico de la alimentación ( $P$ ).

$$Pe = 20.125 - 0.175.P \quad [3.9]$$

$$\frac{d(T_{50}(\tau)/T_{50,f})}{d\tau} = -k_{50} \left( \frac{T_{50}(\tau)}{T_{50,f}} \right)^n \quad [3.10]$$

$$n = 1.9 - 0.0015.P \quad [3.11]$$

$$k_{50} = 0.4 - 0.003.P \quad [3.12]$$

## III.4.3.3. Agrupamiento Estructural Orientado.

Un método relativamente nuevo, llamado Agrupamiento Estructural Orientado (AEO), ha sido desarrollado para modelar la composición y la química de mezclas complejas a un nivel molecular. El concepto central es representar una molécula individual o un sistema de isómeros por medio de la construcción matemática a partir de ciertos grupos estructurales específicos y de repeticiones de éstos. Una mezcla compleja tal como el petróleo se puede representar como millares de componentes moleculares distintos, los cuales tienen una identidad matemática. Esto permite la construcción automatizada de las grandes redes de reacciones de mezclas complejas. Además, el método proporciona un marco conveniente para incorporar correlaciones moleculares de las características físicas, métodos existentes de contribución de grupos, características termodinámicas moleculares, y relaciones cinéticas en el desarrollo de modelos [Quann, 1998].

El concepto de AEO se basa en que cualquier hidrocarburo se puede construir a partir de un conjunto de funciones estructurales. Una función estructural (FE) es una configuración específica de los átomos: C, H, S, N, y O, conformando diversas moléculas, tal como se puede ver en la figura III.26. Las FE que caracterizan las moléculas tienen distintas formas, y pueden variar de una aplicación a otra; éstas pueden consistir en: tres tipos de los anillos aromáticos (A6, A4, A2), seis tipos de los anillos nafténicos (N6-N1), un metileno (un grupo de CH<sub>2</sub>) (R), un enlace entre anillos aromáticos (A-A), deficiencia de hidrógeno (Z), heteroátomos (S, N, y O), grado de ramificación (br), substituciones de anillos (me), etc.

El método matemático de AEO organiza las FE en un vector, donde cada elemento del vector corresponde a cada una de las FE. Las moléculas son representadas por un vector numérico de 19 elementos, tal como se puede ver en la figura III.27. Por ejemplo, un vector con un uno en la primera posición ( $a_{11}$ ) y cero en las otras posiciones, representa el benceno; el naftaleno se construye con las FE A6 y

A4, teniendo uno para los primeros dos elementos del vector y cero para todos los otros. Otros ejemplos se demuestran en la figura III.27. La estequiometría elemental molecular y el peso molecular se computan fácilmente por medio de las contribuciones de las FE.

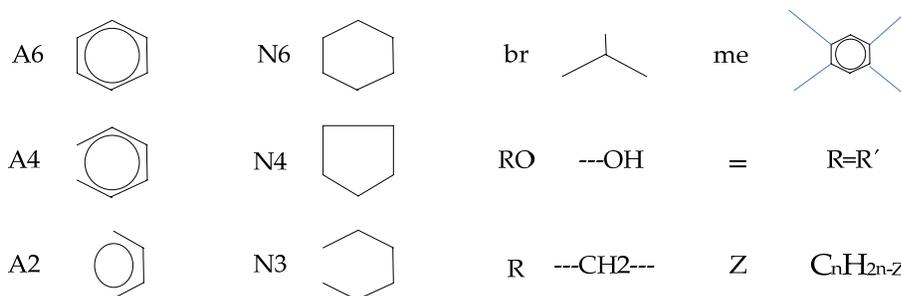


Figura III. 26. Funciones Estructurales Empleadas en la Descripción de Moléculas. Fuente: Quann, 1998.

Hydrocarburo	A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br	me	Z	A-A	RS	RN	O	OH	=
Benceno	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tolueno	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Naftaleno	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Colesterol	0	0	0	1	0	2	1	0	0	10	2	2	-1	0	0	0	0	1	0
Pireno	1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fenol	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0
2,3,4-Trimetilpentano	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	3	0	1	0	0	0	0	0	0
Butanol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	1	0	0	0	0	1	0

Figura III.27. Ejemplos de la Representación de Estructuras Moleculares por el Método AEO. Fuente: Quann, 1998.

Cualquier molécula encontrada en el petróleo se puede representar con este método. Sin embargo, muchas moléculas pueden ser simbolizadas de la misma manera en el vector. Las moléculas que tienen el mismo vector estructural pero cuyas FE se arreglan diferentemente, se llaman los isómeros estructurales. Las FE br y me no contribuyen a la estequiometría de la molécula, sino son utilizadas para la descripción de ciertas características isoméricas: el número de ramas en una cadena parafínica y el número de sustitutos metílicos en los anillos, respectivamente. El

método tampoco asigna las localizaciones específicas para las ramas o las sustituciones del anillo, solamente el número total para la molécula. Otra limitación, es la representación de isómeros, por ejemplo, en la matriz anterior, existen únicamente 21 maneras diferentes de representar la parafina C<sub>43</sub>, sin embargo, esta molécula tiene alrededor de 10<sup>15</sup> isómeros distintos. Sin embargo, no distinguir los isómeros estructurales es una consecuencia práctica de limitaciones analíticas.

Una mezcla compleja sería representada por un sistema de vectores, donde cada vector corresponde a una molécula o a un conjunto de isómeros estructurales. Debido a las limitaciones del AEO, es conveniente visualizar la mezcla usando el concepto de series homólogas. Una serie homóloga se compone de moléculas de la misma clase molecular (grupos de compuestos), variando solamente en R, br, y me debido a la presencia de sustitutos alquilos. R es el número total de los carbonos en una parafina u olefina, o en los sustitutos alquilos de un compuesto aromático. El ejemplo más simple de una serie homóloga en petróleo es la parafina normal (br=me=0), que va desde el metano (R=1) hasta parafinas con más de 60 átomos de carbón. Otras series homólogas son complicadas, donde las FE br y me pueden variar con R para representar cierta ramificación y sustitución de un conjunto de isómeros. Un crudo, puede representarse por medio de unos 5000 a 10.000 vectores, uno para cada conjunto de moléculas o de isómeros. La composición de la mezcla se expresa como el porcentaje másico o molar de cada vector.

La descripción molecular por el AEO es consecuente con las limitaciones de métodos analíticos actuales. Este agrupamiento, asigna dentro una estructura molecular a un número grande (aproximadamente 5000) de isómeros en el petróleo; agrupando los isómeros con el mismo número de carbonos en la misma clase molecular. Si la orientación espacial es crucial al modelar procesos químicos, como en sistemas bioquímicos, métodos más sofisticados de descripciones moleculares podrían ser ideados.

## III.4.3.3.1. descripción de procesos químicos por el AEO.

Aunque el método AEO proporciona una base para organizar los componentes moleculares del petróleo, su propósito principal es proporcionar un marco conveniente para desarrollar modelos cinéticos de procesos químicos complejos. Una característica de los procesos catalíticos en la refinación, es que ciertos cambios moleculares específicos ocurren repetidamente en diversos tipos de moléculas. Por lo tanto, estas FE particulares corresponden a esas entidades estructurales que cambian durante las reacciones.

Usar un sistema limitado de grupos estructurales para describir millares de componentes requiere el uso de un sistema de reglas de reacción para establecer las redes complejas de reacciones. Cada regla de reacción consiste en una pauta para la selección del reactivo y una pauta para la generación del producto. La pauta de selección del reactivo, primero identifica qué moléculas en el sistema pueden experimentar cierto cambio estructural que caracterice un tipo particular de reacción química. Las construcciones lógicas se aplican a los vectores para determinarse qué componentes tienen las FE requeridas para la reacción. La pauta de generación del producto se utiliza para convertir cada “vector reactivo” a un “vector producto” correspondiente. Por ejemplo, la regla de saturación aromática determina si una molécula tiene el anillo A4 requerido para la reacción, después convierte este anillo a un anillo nafténico, N4, con una operación matemática simple. El elemento de A4 del vector reactivo es disminuido por uno y el elemento N4 es aumentado en uno para crear el vector producto. Las moléculas sin un anillo A4 no se seleccionan en esta reacción. Aunque el hidrógeno es también un reactivo de ésta, y muchas otras reacciones, no es necesario incluirlo explícitamente en la formulación de la regla. La información sobre la estequiometría del hidrógeno se obtiene automáticamente de la diferencia en el contenido de H de las moléculas en el vector reactivo y en el vector producto.

Solamente la experimentación con las moléculas del petróleo puede revelar cómo estas reglas deben ser aplicadas, pues debe aplicarse a los isómeros que tienen una variedad de estructuras sustitutas.

La aplicación de una regla de reacción a todas las moléculas (o a los vectores) en la mezcla genera una clase de reacción. La clase de reacción puede involucrar millares de reactivos y sus productos correspondientes. Complejidad adicional se presenta del hecho de que una molécula puede satisfacer los criterios de más de una regla de reacción; como por ejemplo, reacciones paralelas. El uso de todas las reglas a todos los vectores generan una red compleja de reacciones. Los procesos de refinación catalíticos tienen de 20 a 40 clases o reglas de reacción, dando por resultado más de 50.000 transformaciones químicas distintas para un modelo de un proceso químico. Ciertos programas usan procedimientos automáticos para construir las ecuaciones diferenciales de cada componente.

#### III.4.3.3.2. modelado cinético de sistemas complejos.

Construir las redes complejas de reacciones para los millares de componentes y sus cientos de millares de reacciones crea otro desafío. Cada reacción requiere parámetros cinéticos, incluyendo constantes de velocidad, energías de activación y, a veces, las constantes de la adsorción en sitios catalíticos, y las propiedades termodinámicas. Obviamente, no es factible conducir estudios experimentales de 50.000 reacciones aisladas.

Una de las primeras aproximaciones para estimar parámetros de velocidad de reacción es asumir que todas las reacciones en una clase de reacción tienen los mismos parámetros cinéticos porque experimentan la misma transformación intramolecular. El número de los parámetros requeridos para la red entera se reduce desde 50.000 hasta unas 20 o 40 constantes de velocidad y energías de activación

únicas. Asimismo, se pueden implementar otras aproximaciones que faciliten la estimación de parámetros cinéticos.

#### III.4.3.4. Agrupamientos Continuos.

El tratamiento de una mezcla compleja como una función continua fue propuesta primero por DeDonder (1931). A medida que el número de especies en una mezcla se aproxima a infinito, es preferible caracterizar la mezcla de una manera continua; como una distribución de especies. Dicho punto de vista es conveniente cuando la composición exacta y las reacciones son desconocidas, debido a que el agrupamiento continuo no provee una vía directa para incorporar información cinética detallada conocida [Okino y Mavrovouniotis, 1998].

En esta aproximación, las concentraciones de reactantes y productos son expresadas en términos de funciones de distribución con respecto a una variable continua o índice. Mientras que la solución del problema se realiza por medio de un conjunto de EDP, las cuales proveen la variación de las funciones de distribución con respecto al tiempo de reacción.

En las mezclas discretas, las composiciones de los compuestos son representadas por las fracciones molares, másicas o volumétricas, como se puede apreciar en la figura III.28. En contraste, en las mezclas continuas no se identifican compuestos individuales, sino una variable índice,  $x$ , que ha de estar en el intervalo  $[0, \infty)$ . Donde una función de distribución describe el comportamiento de dicha variable, como se puede ver en la figura III.29. Asimismo, la integral de la función de densidad en un rango  $(a, b)$  reemplaza la sumatoria de fracciones en mezclas discretas.

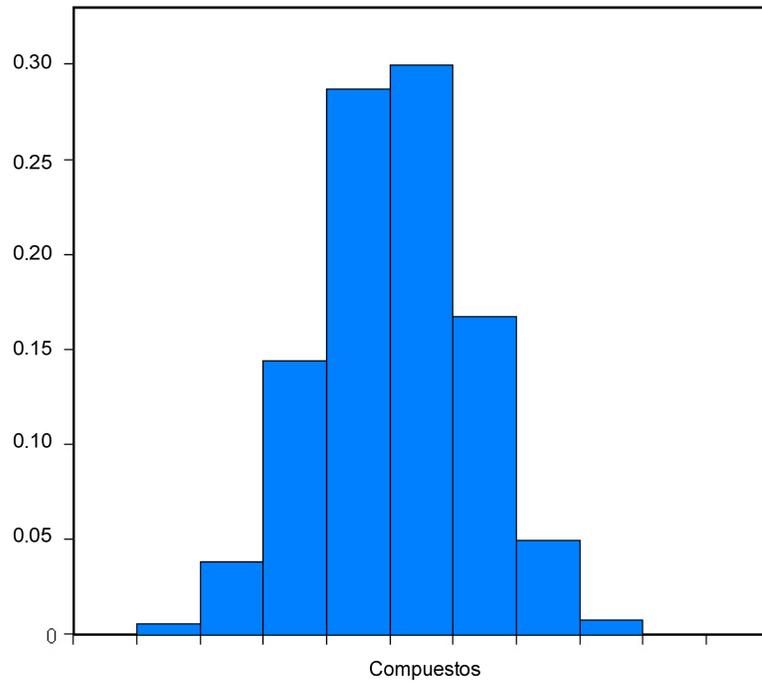


Figura III. 28. Representación Discreta de Mezclas

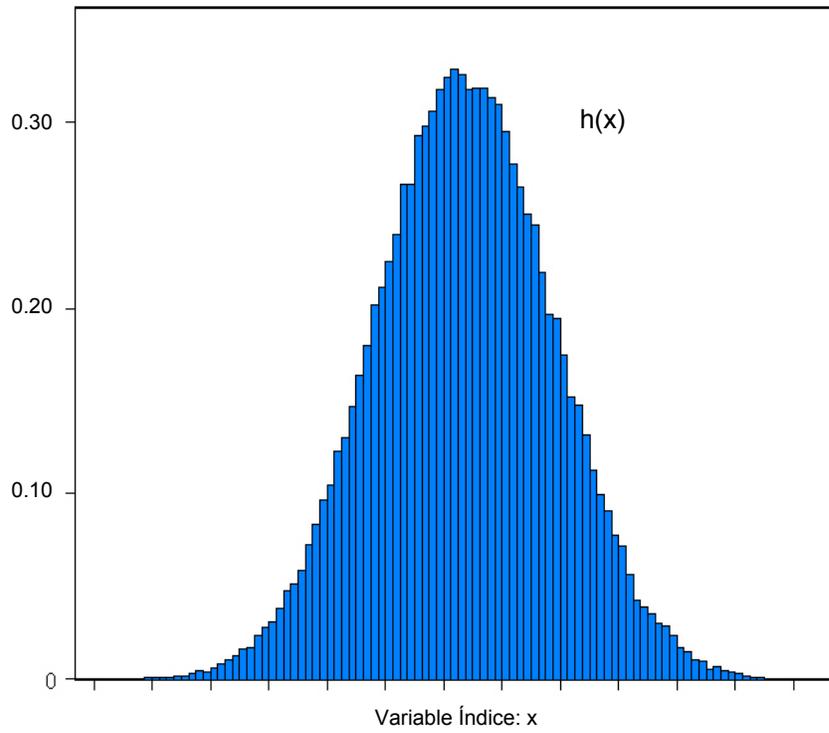


Figura III. 29. Representación Continua de Mezclas Complejas.

Una mezcla continua puede ser descrita en términos de constantes de velocidad ( $k$ ), o propiedades físicas tales como el punto de ebullición, peso molecular, estructura molecular, número de carbonos, grado de polimerización, números de anillos aromáticos, etc. Sin embargo, es ventajoso definir la mezcla en términos de variables índices no dimensionales. La concentración inicial en el intervalo  $(x, x+dx)$  se define como:

$$c(x,0) dx = c_0 h(x) dx \quad [3.13]$$

donde  $c_0$  es la concentración inicial total, y  $h(x)$  es una función de densidad. La función de distribución debe estar normalizada y el tratamiento matemático es simplificado sin perder generalidad debido al cambio de escala de la variable índice [Okino y Mavrovouniotis, 1998].

$$\int_0^{\infty} x h(x) dx = 1 \quad [3.14]$$

Por otra parte, la función de densidad,  $h(x)$ , puede ser de distintas formas, una de las formas más empleadas es la distribución  $\Psi$  [Neurock, 1992]:

$$h(x) = [\alpha^\alpha x^{\alpha-1} / \Gamma(\alpha)] e^{-\alpha x} \quad [3.15]$$

donde  $\alpha$  (mayor a cero) es un parámetro característico del sistema, obtenido de manera experimental. A partir de los datos de característicos de la mezcla compleja, obtenidos por medio de: análisis elementales, distribución del pesos moleculares, C-RMN y H-RMN, se construyen las funciones de densidades, las cuales requieren:

1. Un conjunto de variables características apropiadas ( $x, y, z$ , etc.) para la mezcla, y que se puedan expresar de forma continua.
2. Una función que provea una distribución adecuada de las moléculas con estos atributos.

Si las reacciones de los componentes de la mezcla compleja son todas irreversibles de primer orden, el modelo toma la forma:

$$\frac{d}{dt}c(x,t) = -k(x).c(x,t) \quad [3.16]$$

La variable índice está definida para que las constantes de velocidad estén ordenadas, de tal manera que  $k(x)$  es una función monótonamente creciente en el intervalo  $[0, \infty)$ , con  $k(0)=0$  y  $k(x) \rightarrow \infty$  cuando  $x \rightarrow \infty$ . La solución de la ecuación [3.16] da la concentración de la mezcla en un intervalo de tiempo  $[0, t]$ :

$$c(x,t) = c_0 h(x).e^{-k(x).t} \quad [3.17]$$

Integrando con respecto a la variable índice, se obtiene una expresión para la concentración total de la mezcla:

$$C(t) = \int_0^{\infty} \frac{c(x,t)dx}{c_0} = \int_0^{\infty} h(x).e^{-k(x).t} dx \quad [3.18]$$

Esta aproximación provee una teoría sólida para el agrupamiento continuo de mezclas, en donde las reacciones de los componentes individuales son de primer orden, irreversibles y paralelas. Sin embargo, muchos procesos de interés, especialmente catálisis, son conocidos por tener una cinética no lineal intrínseca. El desarrollo realizado previamente no se extiende a dichos procesos de orden mayor, debido a que viola la identidad de compuestos singulares (ICS). La ICS declara que si todos los componentes tienen los mismos valores para sus parámetros cinéticos, un modelo agrupado válido debe reducir la cinética a un solo componente.

Investigadores han tomado dos aproximaciones para mantener la validación física de los modelos agrupados en sistemas cinéticos no lineales. Astarita y Ocono [Astarita y Sandler, 1991] proponen una solución por medio del uso de “cinéticas cooperativas”, mientras que Chou y Ho usaron una transformación coordinada para obtener una solución. Dichas aproximaciones no serán descritas en esta sección debido a que están fuera del objetivo del presente trabajo.

En mezclas muy complejas se recomienda usar más de una variable índice para tomar en cuenta la complejidad de éstas; Prasad et al. han propuesto usar dos índices

para crear grupos continuos [Quann, 1998]. Cada función índice puede entonces registrar un parámetro físico por separado. Por ejemplo, en el análisis de liquefacción de coque, tanto el número de carbono como los átomos de oxígeno necesitan ser registrados para producir un modelo continuo útil.

Un inconveniente de los agrupamientos continuos es que el método no provee una vía conveniente para incorporar información conocida acerca de reactantes específicos o reacciones; por el contrario, se basa en parámetros ajustados empíricamente. A pesar de las limitaciones, éstas están siendo usadas debido a la correspondencia con las observaciones experimentales, la docilidad del tratamiento matemático, lo compacto de las soluciones y la aplicabilidad para sistemas pobremente definidos. Los grupos continuos han sido explotados en el modelado del craqueo de petróleo, incorporados en modelos de reactores, y usados para sistemas de difusión-reacción.

Laxminarasimham et al. [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994] desarrollaron un modelo cinético para el hidrocrqueo de un crudo pesado, basado en el agrupamiento continuo. El modelo considera las características de la mezcla de reacción y la selectividad asociada de las reacciones. El parámetro de caracterización es la distribución de temperaturas de ebullición (TBP). Durante la reacción de una alimentación particular, la curva TBP de la mezcla cambia continuamente dentro del reactor, y con los aumentos del tiempo de residencia, la mayoría de los componentes más pesados se convierten en componentes más ligeros. En el modelo se utiliza una TBP normalizada ( $\theta$ ) como la variable índice; definida por la ecuación [3.19].

$$\theta = \frac{TBP - TBP(I)}{TBP(h) - TBP(I)} \quad [3.19]$$

Ellos consideraron la reactividad como una función monótona que puede ser representada por la ecuación [3.20], donde  $k$  es la velocidad de reacción de un compuesto particular,  $k_{\text{máximo}}$  es la velocidad de reacción del compuesto con el TBP

más alto, y  $\alpha$  es un parámetro del modelo. Las ecuaciones modelos se formulan como una función de la reactividad, siguiendo el procedimiento propuesto por Chou y Ho [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 1994]. Con el fin de expresar ecuación con  $k$  como la reactividad independiente, un operador de la transformación se requiere, que es aproximada por la ecuación [3.21].  $D(k)$  puede considerarse como la función de distribución de las especies, donde  $N$  es el número de compuestos en la mezcla:

$$\frac{k}{k_{\max}} = \theta^{1/\alpha} \quad [3.20]$$

$$D(k) = \frac{N \cdot \alpha}{k_{\max}^\alpha} k^{\alpha-1} \quad [3.21]$$

El balance de materia en las especies de reactividad  $k$ , la base del modelo cinético, fue expresada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC(k,t)}{dt} = \int_k^{k_{\max}} [p(k,K)C(K,t)D(K)]dK \quad [3.22]$$

donde,  $p(k, K)$  es la función de distribución del rendimiento, la cual describe la formación de compuestos de reactividad  $k$  por hidrocraqueo en compuestos de reactividad  $K$ . Ésta puede ser estimada por la función de distribución Gaussiana. Donde  $a_0$ ,  $a_1$  y  $\delta$  son parámetros específicos para cada sistema y son usados para afinar el modelo:

$$p(k, K) = \frac{1}{So\sqrt{2\pi}} \left\{ \exp \left[ - \left( \frac{(k/K)^{a_0} - 0.5}{a_1} \right)^2 \right] - A + B \right\} \quad [3.23]$$

$$A = \exp - 2(0.5/a_1) \quad [3.24]$$

$$B = \delta(1 - k/K) \quad [3.25]$$

$$So = \int_0^K \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \exp \left[ - \left( \frac{(k/K) - 0.5}{a_1} \right)^2 \right] - A - B \right\} D(K) dK \quad [3.26]$$

Este modelo fue exitosamente aplicado a datos experimentales reportados para el hidrocraqueo de un VGO de Kuwait.

### III.4.3.5. Agrupamientos Semi-Continuos.

Este método es un híbrido entre el agrupamiento continuo y el agrupamiento global. En esta aproximación se describe la mezcla compleja en términos de grupos de compuestos, donde cada grupo es tratado como una sub-mezcla continua. Es decir, los grupo de compuestos no son tratados como seudo componentes sino como una distribución descrita por una o varias variables índices.

Todos los parámetros cinéticos son expresados en función de la(s) variable(s) índice(s). La distribución de los productos de reacción de un grupo de compuesto puede ser también expresada en función de la(s) variable(s).

Según Dimitris [1989], la ecuación de la velocidad de reacción para el compuesto A con respecto a la variable continua x, se escribe de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{dAx}{dt} = & -Ax \int_{z_i}^{z_f} k_{xz} dz - Ax \int_{y_i}^{y_f} \int P_{xyz} k_{zy} \cdot B_{zy} dz dy + \\ & \int_{y_i}^{y_f} \int_{z_i}^{z_f} P_{xyz} k_{zy} \cdot B_{zy} dz dy + \int_{y_i}^{y_f} \int_{z_i}^{z_f} P_{xyz} k_{zy} \cdot A_y B_{zy} dz dy \end{aligned} \quad [3. 27]$$

donde y cubre el rango de la variable índice, y z cubre el conjunto de posible reacciones para el compuesto A.

Los primeros dos términos de la ecuación se refieren al consumo de A debido a las reacciones mono molecular y bi-molecular con el compuesto B. Los dos últimos términos describen la producción de A debido a las reacciones mono y bi-molecular.

La constante de velocidad de reacción,  $k_{zy}$ , debe ser función de la variable  $x$ , mientras que el término  $P_{xyz}$  se refiere a la función de probabilidad de que  $A$  participe en la reacción  $z$  con el compuesto de propiedad  $y+dy$ . Al resolver la ecuación [3.27] se obtiene la distribución de los componentes en el tiempo  $t$ .

Considérese como ejemplo, el modelo de mejoramiento de crudos pesados mostrado en la figura III.24, donde se definen cinco grupos de compuestos (coque, asfaltenos, y aceites pesados, medianos y livianos). Para completar el modelo semi-continuo sería necesario caracterizar cada fracción en función la(s) variable(s) índice(s) (peso molecular, número de carbono, etc.). Entonces, el balance de masa con respecto a la fracción de aceites pesados (AP) tendría la siguiente expresión:

$$\frac{dAP_x}{dt} = -AP_x \int_3^4 k_{xz} dz + \int_{y_i}^{y_f} \int_2^3 P_{xyz} k_{zy} \cdot B_{zy} dz dy \quad [3.28]$$

donde el primer término representa la conversión de AP a asfaltenos y aceites liviano, cuyas constantes de velocidad son  $k_3$  y  $k_4$  respectivamente. Mientras que el segundo es la producción de AP debido a la desaparición de aceites medianos y asfaltenos, cuyas constantes de velocidad son  $k_3$  y  $k_2$  respectivamente.

#### III.4.3.6. Agrupamientos Estocásticos.

Este método se asemeja al continuo, en cuanto a que ambas aproximaciones emplean funciones de distribución para describir la mezcla reactante. A diferencia del continuo, en el agrupamiento estocástico (AE) se utilizan de cinco a diez índices para describir las propiedades estructurales y cinéticas de la mezcla reactante en términos de funciones de distribución.

El AE transforma las funciones de densidades estructurales en un gran conjunto de moléculas, creando así una descripción discreta de la mezcla. A partir de este

conjunto de moléculas implantadas por el método, el modelo cinético puede ser expresado por medio de un conjunto de EDO. Además, la incorporación de detalles moleculares en el modelo estocástico permite la estimación de no-linealidades y heterogeneidades causadas por factores internos y externos de los sistemas de reacción; los cuales no pueden ser descritos por los sistemas continuos.

La forma de las funciones de distribución dependerá de su capacidad para representar los datos analíticos. Por ejemplo, la distribución gamma ( $\Gamma$ ) es ampliamente usada en la representación de muchos atributos estructurales de crudos y sus fracciones; Nigam [1992] ha demostrado la aplicabilidad de esta distribución en la descripción de diferentes atributos estructurales (distribución del número de carbón, peso molecular, distribución de azufre); esta función es de la forma:

$$p(x) = \frac{(x - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma \alpha} \exp\left(-\frac{x - \gamma}{\beta}\right) \quad [3.29]$$

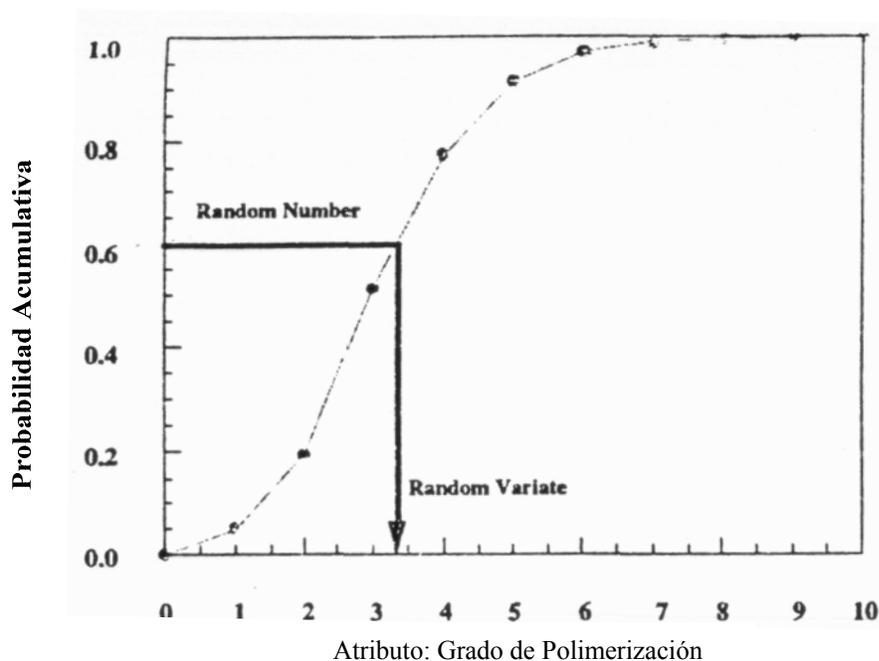
donde,  $x$  es la variable índice o característica, y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son tres parámetros independientes que definen la función de densidad. La función de distribución de la variable será representada por la ecuación:

$$P(L) = \int_{\gamma}^L p(x) dx \quad [3.30]$$

y tiene como propiedad:

$$P(L) = \int_0^{\infty} p(x) dx = 1 \quad [3.31]$$

Esta última ecuación se le conoce como distribución de probabilidad acumulativa; ilustrada en la figura III.30.



**Figura III. 30. Función de Distribución Acumulativa del Grado de Polimerización de una Muestra de Crudo. Fuente: Neurock, 1992.**

El método de construcción estocástico prueba de manera aleatoria más de 10000 veces las funciones de densidades para ensamblar el conjunto reactante de hasta 10000 moléculas. Este paso permite una representación molecular de la estructura de la mezcla consistente con los análisis químicos. El procedimiento consiste en generar de manera aleatoria valores entre 0 y 1, los cuales son comparados con las funciones de distribución estructurales acumulativas para generar las características de las distintas moléculas, así como se aprecia en la figura III.31. Como se ha de esperar, la configuración de moléculas de manera estocástica se lleva a cabo de manera computacional.

Debido al alto número de moléculas que este método genera, se deben establecer compuestos modelos con el fin de establecer las familias de reacciones claves que permitan relacionar la cinética con los atributos moleculares las moléculas. De esta manera se evita la necesidad de determinar un número grande de parámetros cinéticos.

La simulación molecular genera más de 10000 moléculas productos, derivadas de las moléculas reactantes. El siguiente paso en el AE es la identificación de productos, la cual consiste en organizar todas las moléculas productos y expresarlas como un agrupamiento global (ABCD y ABDS). Este paso permite la comparación directa del producto y la alimentación a partir de métodos analíticos elementales (destilación y extracción). La identificación de productos se realiza por medio de los cálculos de las propiedades termodinámicas de equilibrio de fases de cada molécula producto, para posteriormente agruparlas de acuerdo a sus volatilidades o solubilidades.

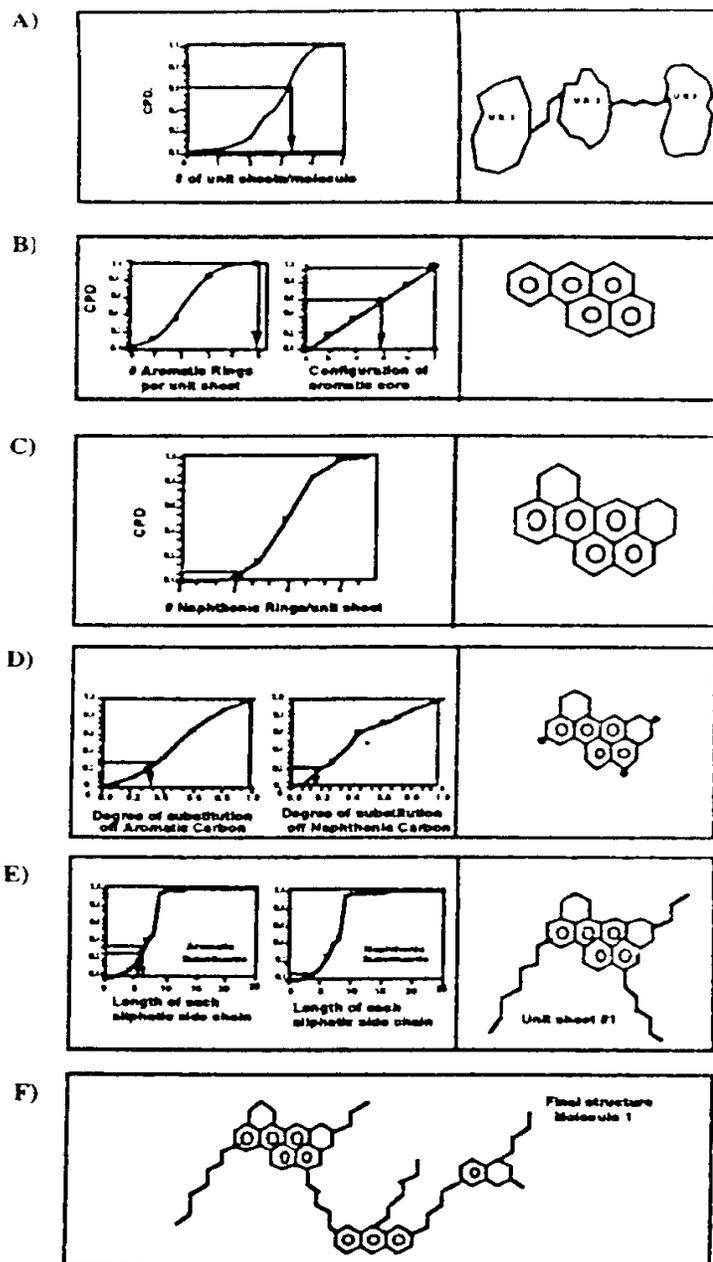


Figura III. 31. Generación Estocásticas de Moléculas con Distintas Funciones de Distribución. Fuente: Neurock, 1992.

## ***CAPÍTULO IV***

### ***METODOLOGÍA***

## IV. METODOLOGÍA

Una vez hecha la revisión bibliográfica sobre los métodos analíticos empleados actualmente en la caracterización de crudos pesados y extrapesados, y asentadas las bases teóricas para la elaboración de modelos cinéticos a partir de los agrupamientos moleculares, se empleará la siguiente metodología con el fin de alcanzar los objetivos propuestos:

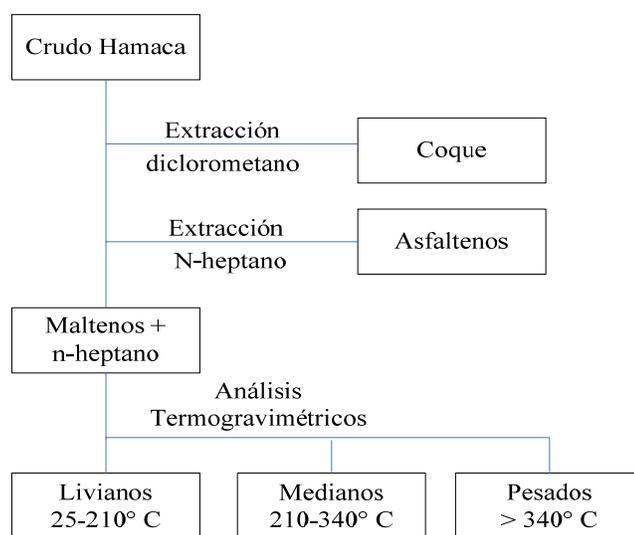
1. Seleccionar el agrupamiento molecular correspondiente con los datos experimentales.
2. Plantear los modelos cinéticos basados en el agrupamiento elegido.
3. Establecer el conjunto de EDO generadas por cada modelo.
4. Tomar de la bibliografía los valores iniciales de los parámetros cinéticos; los cuales serán optimizados y adecuados a cada modelo propuesto.
5. Programar el método Runge-Kutta de cuarto orden en lenguaje Visual Basic 6.0, con el fin de resolver el conjunto de EDO correspondiente a cada modelo.
6. Establecer una función objetivo que permita comparar los resultados obtenidos por la simulación con los datos experimentales.
7. Diseñar un mecanismo que permita minimizar la función objetivo con el propósito de seleccionar el modelo más adecuado para los datos.

### IV.1. SELECCIÓN DEL AGRUPAMIENTO MOLECULAR.

El presente trabajo se realizará a partir de un conjunto de datos experimentales publicados en la Facultad de Ciencias de la UCV, por Agüero [1997], sobre reacciones de mejoramiento del crudo Hamaca (de la FPO) en presencia de tetralina, a condiciones de inyección de vapor ( $T = 320, 360$  y  $380$  C,  $P = 2200 \pm 2\%$ ), en un reactor por cargas, a presión, volumen y temperaturas constantes. En dicha tesis doctoral, las técnicas analíticas empleadas en la caracterización del crudo, antes y después de la reacción, fueron: destilación y extracción. De esta manera, el crudo se

caracterizó por medio de cinco pseudo compuestos: Coque, Asfaltenos, Pesados (AEBP > 340° C), Medianos (AEBP: 210-340° C) y Livianos (AEBP: 25-210° C).

Las fracciones de coque y asfaltenos fueron primeramente separadas por extracción con diclorometano y n-heptano, respectivamente. El resto de los cortes fueron obtenidos por análisis termogravimétrico de la fracción maltenos, tal como se puede observar en la figura IV.1:



**Figura IV. 1. Estrategia de Caracterización del Crudo Hamaca Empleada por Agüero.**

En dicho proyecto, se midieron las fracciones másicas de estos seudos componentes a diferentes tiempos de reacción y temperaturas, tal y como se muestra en la tabla IV.1.

En consecuencia, los modelos cinéticos propuestos en el presente trabajo de grado, estarán basados en el agrupamiento global, de acuerdo a la caracterización mostrada anteriormente y a estos datos experimentales.

**Tabla IV. 1. Fracciones Másicas en Función del Tiempo de Reacción para Cada Temperatura de trabajo.**

T=320°C					
Tiempo(h)	Wcq	Wasf	Wp	Wm	Wl
0	0	0.2124	0.4483	0.2637	0.0755
4	0	0.1918	0.4800	0.2700	0.0582
24	0	0.1811	0.4691	0.2904	0.0593
48	0	0.1852	0.4341	0.3183	0.0623
120	0	0.1707	0.4215	0.2995	0.1083
240	0	0.1576	0.3823	0.3251	0.1350
T=360°C					
Tiempo(h)	Wcq	Wasf	Wp	Wm	Wl
0	0	0.2124	0.4483	0.2637	0.0755
4	0	0.1519	0.3947	0.3313	0.122
8	0	0.1569	0.3848	0.3195	0.1388
16	0	0.1296	0.3125	0.3477	0.2101
24	0	0.1273	0.2840	0.3373	0.2514
40	0.0066	0.1045	0.2415	0.3529	0.2946
T=380°C					
Tiempo(h)	Wcq	Wasf	Wp	Wm	Wl
0	0	0.2124	0.4483	0.2637	0.0755
2	0.0076	0.1369	0.3314	0.3303	0.1938
8	0.0190	0.1140	0.1812	0.3262	0.3595
12	0.0064	0.0987	0.2009	0.3136	0.3804
20	0.0597	0.0769	0.0855	0.3035	0.4744

Fuente: Agüero, 1997.

Para efectos del presente trabajo, durante la evaluación y optimización de los modelos, se supondrá que estos datos están libres de errores experimentales, debido a que el autor no reporta la precisión de los mismos. Sin embargo, es importante destacar que para el tipo de agrupamiento seleccionado se debe garantizar la precisión y reproducibilidad de los datos.

IV.2. PLANTEAMIENTO DE LOS MODELOS CINÉTICOS.

Entendiendo que las reacciones de mejoramiento aumentan la cantidad de fracciones livianas a expensas de las pesadas, observando el comportamiento de los datos experimentales, y teniendo en cuenta el conjunto de seudos compuestos utilizados para caracterizar el crudo Hamaca, los modelos cinéticos propuestos a resolver serán:

Tabla IV. 2. Modelos Cinéticos Propuestos para las Reacciones de Mejoramiento In Situ.

<p>Modelo 1</p>	
<p>Modelo 2</p>	
<p>Modelo 3</p>	
<p>Modelo 4</p>	
<p>Modelo 5</p>	

### IV.3. CONFIGURACIÓN Y RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS DE LOS MODELOS.

#### IV.3.1. Configuración de las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.

Debido a que los seudos componentes están comprendidos por grandes números de moléculas, cuyos pesos moleculares varían en rangos amplios con la reacción, las ecuaciones de velocidad de reacción son expresadas como las variaciones de las fracciones másicas ( $w_i$ ) en función del tiempo, según el siguiente análisis:

- La ecuación de velocidad para la reacción  $A \longrightarrow B$  a volumen constante es:

$$U_B = \frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_A^n \quad [4.1]$$

donde  $n$  es el orden global de la reacción,  $C_A$  es la concentración de A.

- La concentración del componente  $i$  ( $C_i$ ) dentro del reactor en cualquier instante de tiempo es:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{mt \cdot w_i}{V \cdot M_i} \quad [4.2]$$

donde:  $mt$  es la masa total de crudo dentro del reactor,  $V$  es el volumen de reacción, y  $M_i$  es el peso molecular de cada compuesto.

- La derivada de la ecuación anterior es:

$$dC_i = \frac{mt}{V \cdot M_i} dw_i \quad [4.3]$$

- Al sustituir las ecuaciones [4.2] y [4.3] en la ecuación [4.1] se obtiene:

$$\pm U_i = \frac{dC_i}{dt} = \frac{mt}{V \cdot M_i} \frac{dw_i}{dt} = k_m \cdot \left( \frac{mt \cdot w_j}{V \cdot M_j} \right)^m \quad [4.4]$$

- Si se asume que el orden global de las reacciones son iguales a la unidad, y debido a que el volumen es constante, la expresión de la velocidad de reacción para el compuesto  $i$  será:

$$\frac{dw_i}{dt} = k_m \cdot \left( \frac{M_i}{M_j} \right) w_j \quad [4. 5]$$

Como se puede apreciar, al expresar las ecuaciones de velocidad de reacción en función de las fracciones másicas, se deben tomar en cuenta la relación de los pesos moleculares. Sin embargo, cuando se trata de fracciones de crudos se enfrentan ciertas limitaciones importantes. En primer lugar, el peso molecular de una fracción está comprendido dentro de rangos muy amplios debido a su diversidad molecular. En segundo lugar, el peso molecular depende del método con el cual sea medido, es decir, es sensible al método de medición. Por último, el peso molecular promedio varía con el tiempo de reacción. Estas limitaciones son propias de los agrupamientos globales. Por lo tanto, se expresarán las ecuaciones de velocidad como la variación de las fracciones másicas en función del tiempo según la siguiente ecuación:

$$\frac{dw_i}{dt} = k_m \cdot w_j \quad [4. 6]$$

Donde, se supondrá que las constantes de velocidad de reacción ( $k_m$ ) obedecen a la ecuación de Arrhenius.

Basados en el análisis anterior, las EDO correspondientes a los modelos propuestos en la tabla IV.2. son:

- Modelo 1:

$$\frac{dW_{cq}}{dt} = k1.W_{ASF} \quad [4. 7]$$

$$\frac{dW_{ASF}}{dt} = -k1.W_{ASF} - k2.W_{ASF} \quad [4. 8]$$

$$\frac{dW_P}{dt} = k2.W_{ASF} - k3.W_P \quad [4. 9]$$

$$\frac{dW_M}{dt} = k3.W_P - k4.W_M \quad [4. 10]$$

$$\frac{dW_L}{dt} = k4.W_M \quad [4. 11]$$

- Modelo 2:

$$\frac{dW_{cq}}{dt} = k1.W_{ASF} \quad [4. 12]$$

$$\frac{dW_{ASF}}{dt} = -k1.W_{ASF} - k2.W_{ASF} + k3.W_P \quad [4. 13]$$

$$\frac{dW_P}{dt} = k2.W_{ASF} - k3.W_P - k4.W_P + k3.W_M \quad [4. 14]$$

$$\frac{dW_M}{dt} = k4.W_P - k3.W_M - k5.W_M + k3.W_L \quad [4. 15]$$

$$\frac{dW_L}{dt} = k5.W_M - k3.W_L \quad [4. 16]$$

- Modelo 3:

$$\frac{dW_{cq}}{dt} = k1.W_{ASF} \quad [4. 17]$$

$$\frac{dW_{ASF}}{dt} = -k1.W_{ASF} - k2.W_{ASF} + k3.W_P \quad [4. 18]$$

$$\frac{dW_P}{dt} = k2.W_{ASF} - k3.W_P - k4.W_P + k5.W_M \quad [4. 19]$$

$$\frac{dW_M}{dt} = k4.W_P - k5.W_M - k6.W_M + k7.W_L \quad [4. 20]$$

$$\frac{dW_L}{dt} = k6.W_M - k7.W_L \quad [4. 21]$$

- Modelo 4:

$$\frac{dW_{cq}}{dt} = k1.W_{ASF} \quad [4.$$

22]

$$\frac{dW_{ASF}}{dt} = -k1.W_{ASF} - k2.W_{ASF} - k3.W_{ASF} \quad [4. 23]$$

$$\frac{dW_P}{dt} = k2.W_{ASF} - k4.W_P - k5.W_P \quad [4. 24]$$

$$\frac{dW_M}{dt} = k3.W_{ASF} + k4.W_P - k6.W_M \quad [4. 25]$$

$$\frac{dW_L}{dt} = k5.W_P + k6.W_M \quad [4. 26]$$

- Modelo 5:

$$\frac{dW_{cq}}{dt} = k_1.W_{ASF} \quad [4.27]$$

$$\frac{dW_{ASF}}{dt} = (-k_1 - k_2 - k_3).W_{ASF} + k_7.W_P + k_7.W_M \quad [4.28]$$

$$\frac{dW_P}{dt} = k_2.W_{ASF} - (k_4 + k_5 + k_7).W_P + k_7.W_M + k_7.W_L \quad [4.29]$$

$$\frac{dW_M}{dt} = k_3.W_{ASF} + k_4.W_P - (k_6 + 2*k_7).W_M + k_7.W_L \quad [4.30]$$

$$\frac{dW_L}{dt} = k_5.W_P + k_6.W_M - 2*k_7.W_L \quad [4.31]$$

donde,  $k_i$  representan las constantes de velocidad; y el orden global de cada reacción es igual a uno.

### IV.3.2. Resolución de los Modelos.

Como primer paso para la obtención de los parámetros cinéticos, se supondrán valores iniciales (semillas), recomendados por la bibliografía. Luego, se resolverá el conjunto de EDO de cada modelo por medio del método Runge-Kutta de cuarto orden. Posteriormente, se optimizarán dichos parámetros a través del algoritmo genético: se varían las constantes cinéticas aleatoriamente en el rango:  $0 < k_i \leq 2*k_i$ , con la finalidad de minimizar la función objetivo (FO), cuya forma es:

$$FO = \frac{\sum_{i=1}^n |W_i^{\text{exp}} - W_i^{\text{teorico}}|^2}{n} \quad [4.32]$$

donde:  $W_i^{\text{exp}}$  son las fracciones másicas experimentales;  $W_i^{\text{teoricos}}$  son las fracciones másicas calculadas; y  $n$  es el número de seudos compuestos.

El procedimiento de resolución será programado en lenguaje Visual Basic 6.0 para cada modelo. Las iteraciones se dan por terminado cuando se alcance el mínimo valor posible de las FO; en la figura IV.2 se puede ver el algoritmo de resolución aplicado para tal fin. El programa proporcionará las concentraciones teóricas ( $W_i^{\text{teóricas}}$ ) y los parámetros cinéticos óptimos.

A partir de los valores obtenidos para las constantes de velocidad, se generarán los gráficos de  $\ln(k_i)$  en función del inverso de la temperatura de reacción ( $1/T$ ), para hallar los valores correspondientes de factores de frecuencia ( $A_i$ ) y energías de activación ( $E_{a_i}$ ). En el apéndice B se presenta de forma detallada el procedimiento de obtención de los parámetros cinéticos.

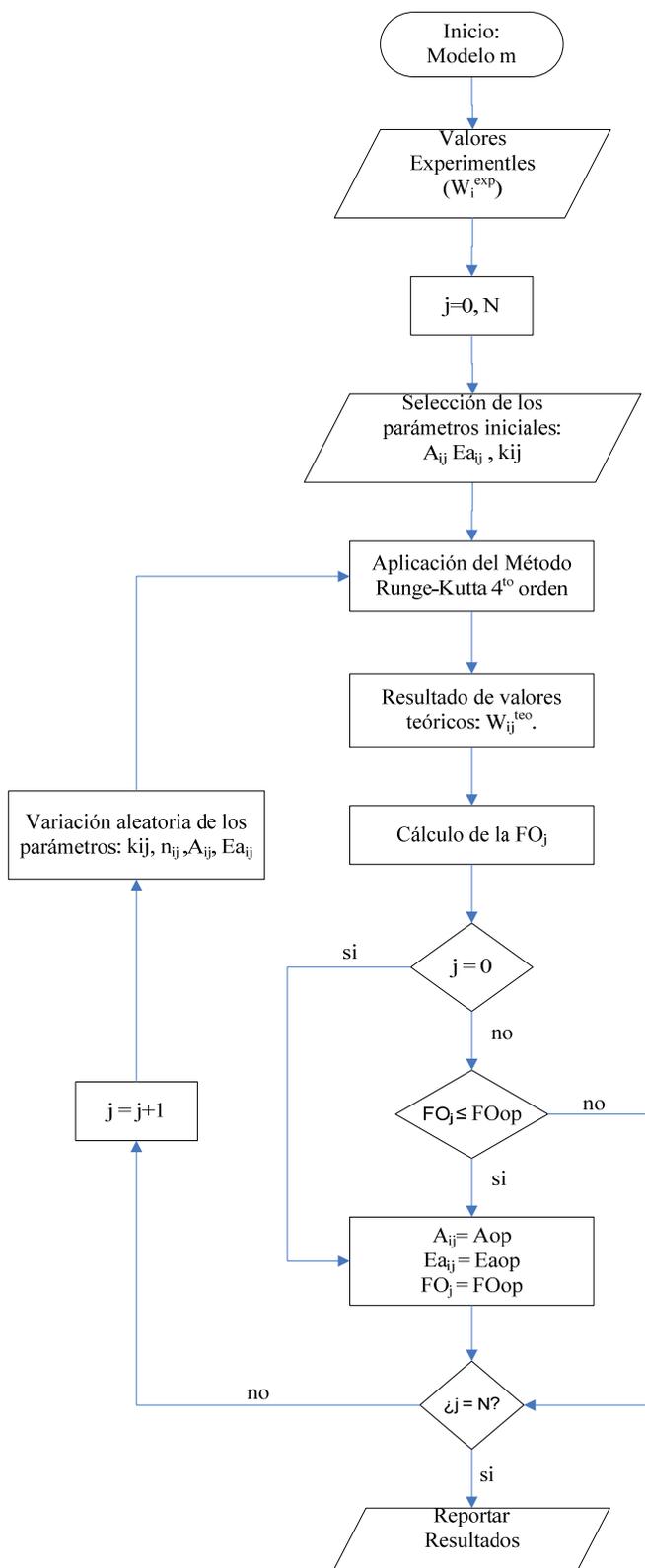


Figura IV. 2. Algoritmo para la Estimación de Parámetros Cinéticos.

## *CAPÍTULO V*

### *ANÁLISIS DE RESULTADOS*

## V. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo, se hace la exposición de los principales resultados obtenidos y sus respectivos análisis, de acuerdo con los objetivos planteados.

### V.1. MÉTODOS DE AGRUPAMIENTOS

Uno de los objetivos primordiales del presente trabajo, es investigar los diferentes métodos de agrupamientos moleculares, que permiten configurar modelos para las reacciones de mejoramiento in situ de crudos pesados.

A través de dicha investigación se encontró que existen diversos métodos; los cuales fueron presentados y explicados en el capítulo III; los principales agrupamientos disponibles en la bibliografía se presentan en la tabla V.1.

**Tabla V. 1. Agrupamientos Moleculares Aplicables para la Simulación de las Reacciones de Mejoramiento In Situ de Crudos Pesados.**

Globales
Basados en Seudos Componentes
Estructurales Orientados
Continuos
Semi-continuos
Estocásticos

Durante la investigación, se pudo constatar que el agrupamiento global es el más comúnmente utilizado, debido principalmente a las limitaciones históricas de la química analítica; siendo la destilación y extracción las principales técnicas empleadas. En Venezuela, la totalidad de los trabajos realizados sobre el

mejoramiento in situ con donantes de hidrógenos, que han sido publicados, están basados en este método.

Sin embargo, recientemente, con la aplicación de nuevos procedimientos analíticos, otros métodos están siendo utilizados con mayor frecuencia. Debido a la gran complejidad molecular de los crudos pesados y extrapesados, los métodos continuos y estocásticos han tenido una mayor aceptación en el modelado de reacciones complejas.

## **V.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

Debido a la dependencia de los distintos agrupamientos con la capacidad analítica disponible, se ha propuesto como segundo objetivo específico, establecer el conjunto de las principales técnicas analíticas requeridas para aplicar los distintos agrupamientos.

Con el fin de llevar a cabo dicho objetivo, en el capítulo III se explicaron las técnicas analíticas más importantes en la caracterización de crudos, y sus distintas aplicaciones. En la tabla V.2 se nombran los análisis requeridos por los distintos agrupamientos.

A propósito de complementar esta información, en el apéndice A se presentan diferentes esquemas de caracterizaciones, aplicables para ejecutar los diferentes agrupamientos; en donde se muestra cómo se interrelacionan las distintas técnicas analíticas.

Por la relevancia que tienen los métodos analíticos en el modelado cinético de los crudos, se han propuesto y estudiado, a través de los años, numerosos esquemas de caracterizaciones. Si bien estos esquemas no son únicos, y pueden variar de acuerdo

con las aplicaciones requeridas, se considera que los propuestos en el apéndice A, son una parte fundamental de los resultados obtenidos en el presente trabajo de grado.

**Tabla V. 2. Métodos Analíticos Requeridos por los Agrupamientos.**

<b>AGRUPAMIENTOS</b>	<b>MÉTODOS ANALÍTICOS</b>
Globales	Destilación, Extracción, CG, CL, CFS y EFS
Basados en Seudos Componentes	Curvas TBP
Estructurales Orientados	Destilación, CG, CL, CFS, EFS, EM, RMN, etc.
Continuos	Curvas TBP, Destilación, CG, CL, CFS, EM, etc.
Semi-Continuos	Curvas TBP, Destilación, CG, CL, CFS, EM, etc.
Estocásticos	Curvas TBP, Destilación, CG, CL, CFS, EFS, EM, RMN, etc.

### V.3. EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS

En el capítulo anterior, se presentaron los datos experimentales del proceso de mejoramiento in situ del crudo Hamaca con tetralina. A partir de éstos, se definió el agrupamiento a emplear y se ha propuesto un conjunto de modelos cinéticos. En esta sección se realiza la evaluación de los modelos presentados en la tabla IV.2, con la finalidad de cubrir los siguientes objetivos: seleccionar el modelo que mejor representa los datos experimentales, calcular sus parámetros cinéticos y proponer un mecanismo para las reacciones de mejoramiento.

#### V.3.1. Selección del Mejor Modelo y Cálculo de Sus Parámetros Cinéticos

Por un lado, según los resultados obtenidos por el simulador (ver apéndice C), se debe destacar que los comportamientos exhibidos por los modelos propuestos en el capítulo anterior, concuerdan con la tendencia de los datos experimentales:

- Incremento de las fracciones livianas y medianas en función del tiempo de reacción (tr).
- Disminución de los pesados y asfaltenos, en función del tr.
- Mayor formación de coque a 380° C; ninguna o muy poca formación de coque a 320 y 360° C, respectivamente.
- No hay evidencias de que las reacciones alcanzaron el estado de equilibrio.

Por otro lado, la precisión con que los modelos reproducen los datos experimentales se mide por el valor de la función objetivo (FO), definida en el capítulo anterior. Ésta, es una medida de cuan cercanos están los valores simulados de los experimentales. En consecuencia, al hablar de optimización de los parámetros cinéticos, se refiere a la minimización de las FO.

A propósito de comparar la precisión de los modelos, en la siguiente tabla se presentan los valores de las FO de cada uno, a las diferentes temperaturas de trabajo.

**Tabla V. 3. Funciones Objetivos Calculadas para los Modelos.**

Temperatura (°C)	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
320	1.318E-03	1.093E-03	1.074E-03	1.321E-03	1.068E-03
360	4.350E-03	1.464E-03	1.010E-03	4.776E-03	9.330E-04
380	2.284E-02	2.389E-03	2.873E-03	1.933E-02	2.451E-03

Como primer paso, a través de estos resultados, se pueden descartar los modelos 1 y 4, dado que los valores de sus FO son altos respecto a los demás modelos. Los números en azul representan las FO menores u óptimas, obtenidas a las diferentes temperaturas de trabajo. Se puede observar que el modelo 5 es claramente superior a

los demás a 320 y 360° C. Sin embargo, a 380° C el modelo 2 es más preciso en la simulación de los resultados experimentales.

En virtud de establecer una comparación cuantitativa entre los modelos 2 y 5, que permita seleccionar el mejor, se ha definido el “vector error”. El vector error es aquel generado al graficar las FO en coordenadas cartesianas; donde cada FO corresponde a una coordenada (FO<sub>320°C</sub> corresponde al eje x, FO<sub>360°C</sub> corresponde al eje y, y la FO<sub>380°C</sub> corresponde al eje z). Por lo tanto, el mejor modelo será aquel que posea el vector error de menor tamaño. En la tabla V.4 se presentan módulos de los vectores errores correspondientes a cada modelo.

**Tabla V. 4. Módulo de los Vectores Errores de los Modelos.**

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4	Modelo 5
Módulo	2.329E-02	3.008E-03	3.229E-03	1.995E-02	2.832E-03

A través de esta tabla, se puede ver que el modelo 5 permite una menor desviación entre los datos experimentales y los simulados, ya que el módulo de su vector error es el menor. A pesar de que los módulos correspondientes a los modelos 2, 3 y 5 están en el mismo orden de magnitud, el error global entre los datos y el modelo 5 es 6% menor al error global del modelo 2, y 12% menor al error global del modelo 3. En consecuencia, ha sido seleccionado como el mejor modelo para las simulaciones de las reacciones de mejoramiento in situ del crudo Hamaca en presencia de tetralina a las condiciones de trabajo.

En la tabla V.5 se muestran los parámetros cinéticos óptimos obtenidos para este modelo: factores de frecuencias (A), energías de activación (Ea) y constantes de velocidad cinética a las diferentes temperaturas (ki).

Tabla V. 5. Parámetros Cinéticos Obtenidos por Optimización del Modelo 5.

Reacción	A(h <sup>-1</sup> )	Ea (Kcal/mol)	ki (h <sup>-1</sup> )		
			320° C	360° C	380° C
1	1.497E+33	104.94	3.225E-06	8.941E-04	1.150E-02
2	1.488E+12	38.69	8.262E-03	6.572E-02	1.685E-01
3	1.294E+12	39.68	3.092E-03	2.594E-02	6.814E-02
4	1.415E+16	50.57	3.287E-03	4.943E-02	1.693E-01
5	2.686E+18	59.04	4.742E-04	1.123E-02	4.724E-02
6	1.584E+17	54.31	1.546E-03	2.840E-02	1.065E-01
7	2.452E+10	35.35	2.312E-03	1.538E-02	3.635E-02

En las figuras V.1, V.2 y V.3, se presentan las curvas de las fracciones másicas de los seudos componentes en función del tiempo de reacción, para las diferentes temperaturas. En éstas, se puede observar que el modelo seleccionado reproduce de manera adecuada el comportamiento de los datos experimentales. De hecho, cerca del 80% de los valores calculados poseen una desviación menor al 10% con respecto a los valores experimentales. Consecuentemente, se puede afirmar que los datos son reproducibles.

En cuanto al comportamiento del modelo, basado en los valores de las FO, se observó que a 360° C se obtuvo el mejor ajuste, mientras que a 380° C, las diferencias entre los valores simulados y los experimentales aumentaron con respecto a las temperaturas anteriores. Una posible explicación a tal fenómeno, es que a mayores temperaturas, las reacciones de craqueo aumentan, lo cual se evidencia con la formación de coque; disminuyendo la capacidad de predicción del modelo. Este comportamiento también se observó en los modelos 2 y 3.

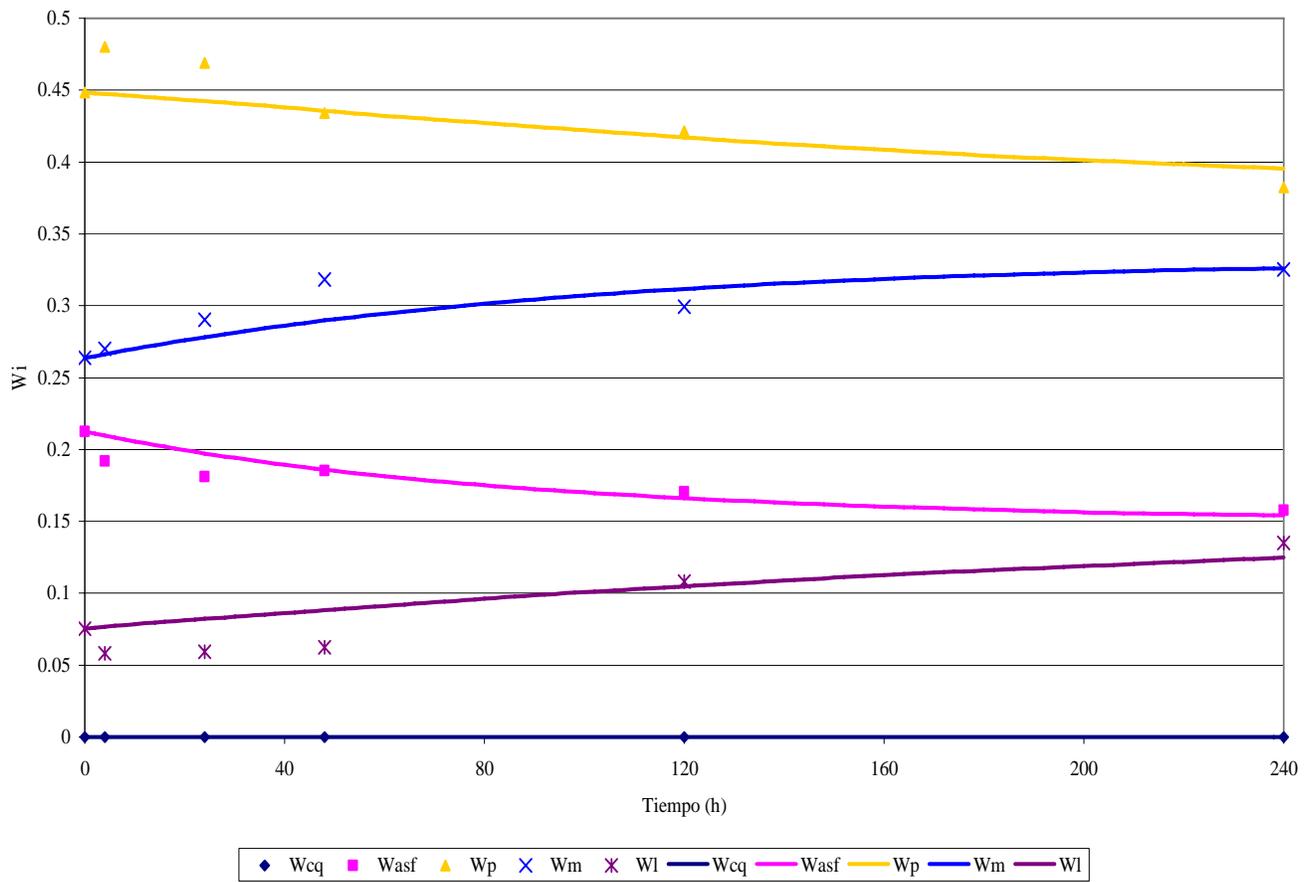


Figura V. 1. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de Reacción a  $320^\circ\text{C}$ .

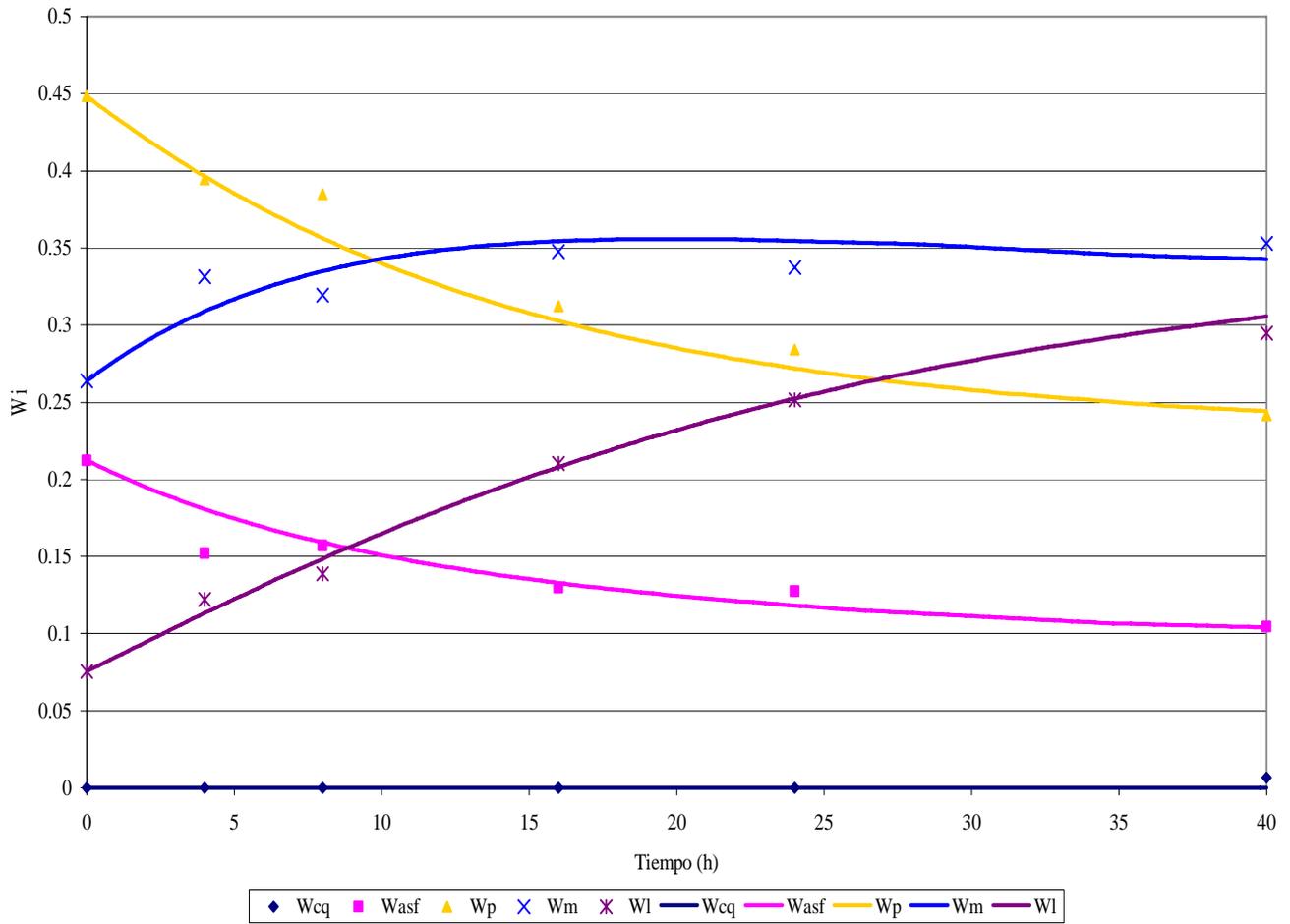
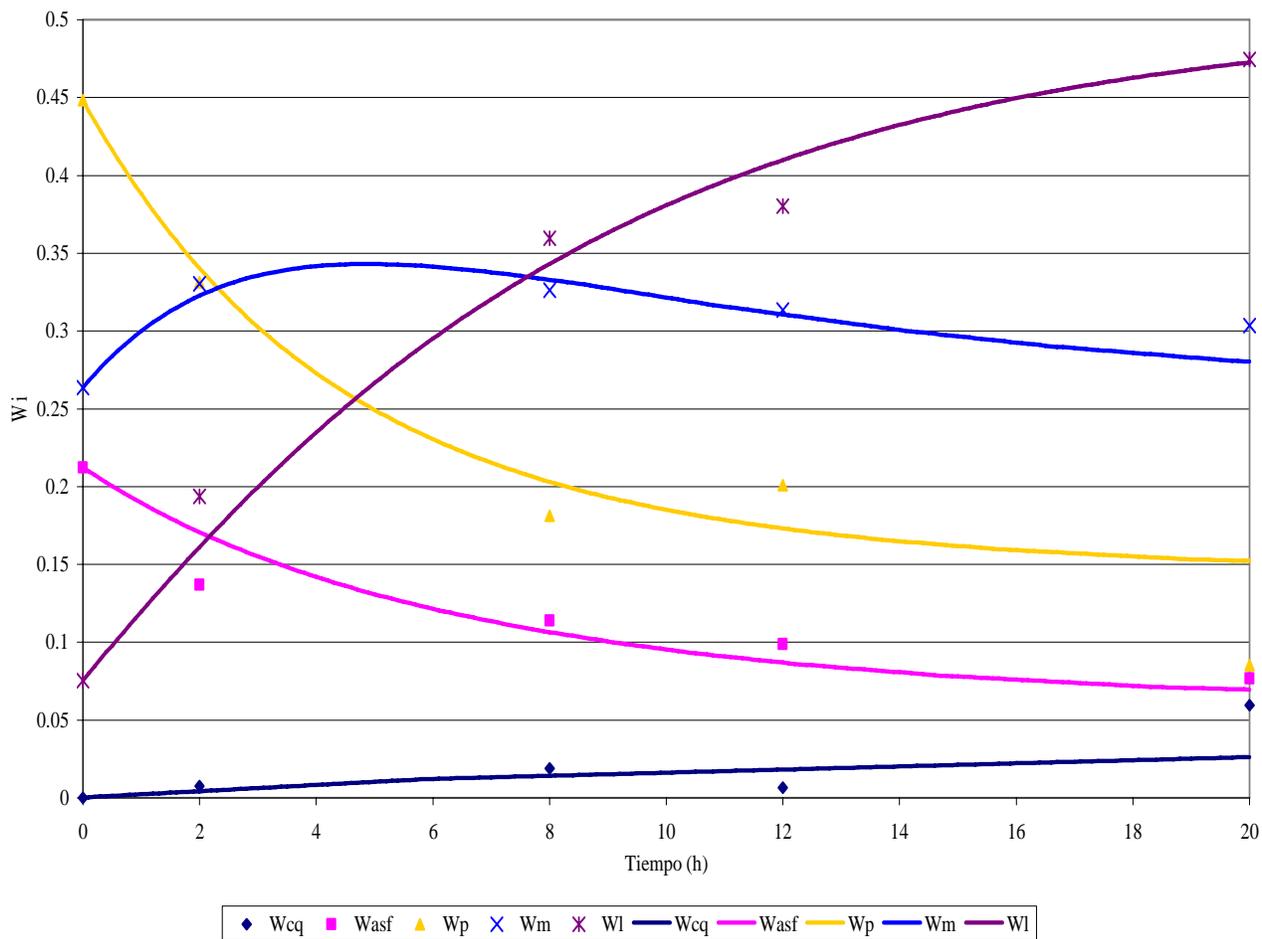


Figura V. 2. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de Reacción a  $360^\circ\text{C}$ .



**Figura V. 3. Fracción Másica de los Componentes ( $W_i$ ) en Función del Tiempo de Reacción a  $380^\circ\text{C}$ .**

Adicionalmente, en vista de que se han utilizado los datos experimentales publicados por Agüero [1997], es necesario comparar los resultados obtenidos por dicho autor y los obtenidos en este trabajo. Primeramente, se observó una similitud significativa entre ambos resultados; el comportamiento de las fracciones másicas en función del tiempo de reacción, son bastantes similares. Sin embargo, por medio del algoritmo de optimización de parámetros, presentado en el capítulo anterior, se lograron disminuir las FO; como se muestra en la tabla V.6. Esto significa que se mejoraron los resultados con respecto a la data experimental.

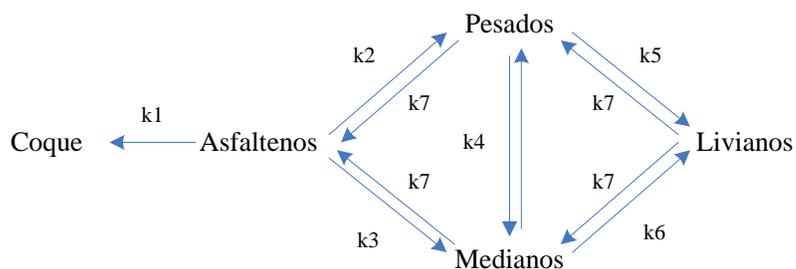
**Tabla V. 6. Comparación Entre las FO a las Distintas Temperaturas de Trabajo.**

T (°C)	FO (Agüero)*10 <sup>3</sup>	FO (modelo 2)*10 <sup>3</sup>	FO (modelo 5)*10 <sup>3</sup>
320	1.103	1.093	1.068
360	1.643	1.473	0.933
380	2.900	2.389	2.451

**V.3.2. Mecanismo de las Reacciones de Mejoramiento In Situ**

En cuanto al mecanismo de reacción, este modelo sugiere que existen dos tipos de reacciones: las de mejoramiento, que ocurren por la hidrogenación de los hidrocarburos, y las de condensación, que ocurren cuando se forman moléculas de mayores pesos moleculares a partir de otras más pequeñas; tal y como lo sugiere el mecanismo de Rice y Herzfeld [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 2005].

En contraste al propuesto por Agüero (modelo 2), este modelo indica que la ínter conversión entre los seudos componentes no es solo en serie. Al contrario, sugiere que existen tanto reacciones en serie como en paralelo, formando una red compleja de reacción; donde se asume que las reacciones de condensación ocurren a la misma velocidad; como se muestra en la figura V.4. Otros autores han sugerido modelos con este tipo de reacciones; como por ejemplo, el propuesto por Sánchez et al. o el propuesto por Krishna y Saxena [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 2005].



**Figura V. 4. Modelo Propuesto para las Reacciones de Mejoramiento In Situ con Tetralina.**

#### V.4. EVALUACIÓN DEL AGRUPAMIENTO MOLECULAR

Siempre que se emplean los métodos de agrupamientos para la elaboración de modelos cinéticos, se deben considerar sus ventajas y desventajas. Por esta razón, en la presente sección se realiza una evaluación cualitativa del agrupamiento global, método utilizado para la proposición de los modelos.

Como se mencionó en los fundamentos teóricos, en la configuración de modelos cinéticos, es siempre deseable que cumplan las siguientes condiciones: 1) sean capaces de predecir la composición de los productos con una precisión aceptable, 2) la estimación de parámetros cinéticos sea matemáticamente factible, 3) los datos experimentales requeridos sean accesibles y precisos, 4) sean aplicables en amplios rangos de operaciones (presión y temperatura), y 5) estos parámetros sean independientes de las propiedades de la alimentación.

La primera ventaja, y la principal, de los modelos generados por el agrupamiento global, es que son capaces de predecir de manera precisa el comportamiento de las fracciones másicas de los compuestos, así como se demostró en la sección anterior.

En segundo lugar, se pudo constatar que la estimación de parámetros para modelos basados en agrupamientos globales es lo suficientemente sencilla: una vez definido el modelo, se establecen las EDO, las cuales se resuelven por métodos fáciles de aplicar, como los métodos Runge Kutta; tal procedimiento puede ser expeditamente programado.

Otras de las ventajas de usar este agrupamiento, es que los datos experimentales requeridos son, en general, fáciles de obtener. No se requieren de esquemas complicados de separaciones que consumen mucho tiempo en aplicarlos; así como se demostró en la metodología experimental. La destilación, la extracción y la cromatografía, son las técnicas analíticas requeridas en éste; incluso, algunas veces

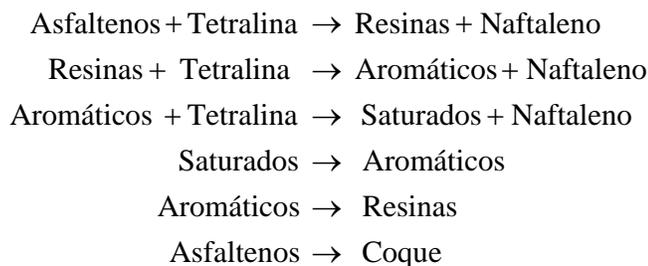
sólo una de ellas es utilizada. Además, es importante garantizar la precisión de los datos, ya que errores experimentales pueden opacar la capacidad de predicción de los modelos.

Una de las limitaciones más importantes de los modelos basados en agrupamientos globales, es su adaptabilidad a diferentes condiciones de operaciones. Éstos han sido usados por muchos años en la industria petrolera para la configuración de modelos cinéticos. Por lo tanto, es ampliamente conocido, y ha sido comprobado en muchas oportunidades, y por diferentes autores, que estos modelos son útiles para predecir rendimientos dentro de rangos reducidos de condiciones de operación. Inclusive, para hacerlos más versátiles, algunos autores calculan parámetros cinéticos para diferentes regímenes de temperaturas [Ancheyta, Sánchez y Rodríguez, 2005]. Lamentablemente, no se dispuso de datos adicionales sobre reacciones de mejoramiento que permitieran realizar el estudio de adaptabilidad del modelo seleccionado, con el fin de comprobar lo antes dicho.

Otras de las desventajas que enfrentan estos modelos, es la dependencia de los parámetros de las propiedades de la alimentación. Se cree que esto se debe principalmente a la incapacidad del método para incorporar información molecular de los compuestos; tal como se evidenció en la metodología. Sin embargo, tampoco se dispuso de la data requerida para comprobar este punto.

Por otra parte, si se persiste en utilizar el agrupamiento global, a pesar de sus limitaciones, se recomienda generar un conjunto de seudos compuestos cuyas moléculas posean características químicas bien definidas. Esto se debe a que los seudos compuestos utilizados en estos modelos (coque, asfaltenos, pesados, medianos y livianos) fueron obtenidos por diferencias en sus propiedades físicas (solubilidades y volatilidades), como se mostró en la figura IV.1. Es probable que para este tipo de reacciones sea más conveniente utilizar los métodos analíticos SARA, PONA y PIONA, de los cuales son capaces de separar los seudos compuestos de acuerdo a sus

naturalezas químicas; esto podría permitir una mayor correspondencia con los tipos de reacciones. Un ejemplo, es el modelo de mejoramiento propuesto por Delgado [2003], presentado en la figura V.5.



**Figura V. 5. Modelo Propuesto por Delgado (2003) para las Reacciones de Mejoramiento con Agentes Donantes de Hidrógeno.**

No obstante, debido a las limitaciones analíticas, y a la gran complejidad molecular de los crudos, es recomendable caracterizarlos por medio de funciones de distribuciones, que permitan la aplicación de los agrupamientos continuos, semi-continuos y estocásticos en el modelado de estas reacciones.

## ***CAPÍTULO VI***

## ***CONCLUSIONES***

## VI. CONCLUSIONES

En este capítulo se mencionan las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo de grado, en correspondencia con los objetivos planteados.

1. En cuanto a la revisión bibliográfica, se concluye:
  - Los principales métodos de agrupamientos disponibles para el modelado de las reacciones de mejoramiento in situ son:
    - a) Globales.
    - b) Basados en Seudos Componentes.
    - c) Estructurales Orientados.
    - d) Continuos.
    - e) Semi-continuos.
    - f) Estocásticos.
  - Las principales técnicas analíticas requeridas por los métodos de agrupamientos son:
    - a) Destilación.
    - b) Curvas TBP
    - c) Extracción.
    - d) Cromatografía de Gases.
    - e) Cromatografía de Líquidos.
    - f) Espectrometría de Masas.
    - g) Resonancia Magnética Nuclear.

2. Concerniente a la selección del modelo más adecuado y al cálculo de sus parámetros cinéticos se concluye:
  - Dentro de las condiciones de trabajo, el modelo 5 es el que mejor representa los datos experimentales. Reproduciéndolos de manera precisa.
  - Por medio del algoritmo de optimización de parámetros, propuesto en la metodología experimental, se lograron disminuir las FO con respecto a los resultados publicados por Agüero.
3. Pertinente a la evaluación cualitativa del agrupamiento seleccionado, se concluye:
  - Las ventajas de los modelos basados en agrupamientos globales son:
    - a) Son capaces de predecir la composición de los productos con una precisión aceptable.
    - b) La dificultad de la estimación de parámetros cinéticos es aceptable.
    - c) La data experimental requerida es fácil y precisamente medible. Los métodos requeridos para aplicarlos son: la destilación, extracción y cromatografía.
  - Las desventajas de los modelos basados en agrupamientos globales son:
    - a) Dependen en gran medida de la precisión de los datos experimentales.
    - b) Son útiles para predecir rendimientos dentro de rangos reducidos de condiciones de operación.
    - c) Sus parámetros dependen en gran manera de la procedencia del crudo.

## ***CAPÍTULO VII***

### ***RECOMENDACIONES***

## VII. RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos y la revisión bibliográfica realizada en el presente trabajo de grado, sobre los diferentes métodos de agrupamientos moleculares, se recomienda:

1. Evaluar el modelo seleccionado (modelo 5) a diferentes condiciones de operación (especialmente de temperaturas) para las cuales se obtuvieron sus parámetros cinéticos, con la finalidad de determinar su adaptabilidad.
2. Evaluar el modelo seleccionado con crudos de diferentes procedencias con la finalidad de determinar la dependencia entre los parámetros cinéticos y las propiedades de la alimentación.
3. Usar modelos cinéticos basados en agrupamientos globales cuyos seudos componentes sean más específicos en cuanto a las características químicas de las moléculas que contienen. Por ejemplo, modelos estructurados a partir de análisis SARA, PONA o PIONA.
4. Probar modelos basados en agrupamientos más avanzados como: los continuos, los semi-continuos, los estocásticos y los estructurales orientados.
5. Analizar cada uno de estos métodos de agrupamiento en cuanto a sus ventajas y desventajas (capacidad de predicción, dificultad en la estimación de los parámetros, data experimental requerida y adaptabilidad a diferentes condiciones y alimentaciones), con la finalidad de establecer el más apropiado para las reacciones de mejoramiento in situ.

6. Emplear una Función Objetivo que cuantifique de manera concluyente la precisión de los modelos con respecto a los datos experimentales; y de ser necesario, realizar un análisis de sensibilidad con el fin de comparar y optimizar modelos.
  
7. Diseñar los esquemas de caracterización requeridos para aplicar el agrupamiento seleccionado, de acuerdo con lo recomendado en el Apéndice A y en la revisión bibliográfica, y/o otras publicaciones. Éstos deben ser diseñados de tal manera que se puedan obtener el mayor número de datos posibles con una alta precisión, a un costo razonable.
  
8. Utilizar distintos donantes de hidrógeno con el propósito de determinar sus efectos sobre las reacciones de mejoramiento in situ.

## ***CAPÍTULO VIII***

### ***BIBLIOGRAFÍA***

- AGÜERO, Argenis. (1997). **Determinación de Parámetros Cinéticos de las Reacciones de los Crudos Pesados con Agentes Donantes de Hidrógeno**. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- ALFONSO, Hasblady. (2000). **Estudio del Patrón de Craqueo de Moléculas Modelos en Condiciones de Baja Severidad**. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. (1994). **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. Marcel Dekker. Inc. New York, USA.
- ANCHEYTA, J., SÁNCHEZ, S. y RODRÍGUEZ, M. (Noviembre 2005). **Kinetic Modeling of Hydrocracking of Heavy Oil Fractions: A Review**. CATALYSIS TODAY, Volume 109, (1-4).
- ASMS. (2001). **What is Mass Spectrometry?**. ASMS. [Documento en línea]. Disponible en: [http://www.asms.org/whatisms/page\\_index.html](http://www.asms.org/whatisms/page_index.html).
- ASTM (2003). **Annual Book of ASTM**. V 05.01
- ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE OPERADORES DE PRODUCTOS POTROLÍFEROS. (2005) **El petróleo** [Documento en Línea]. Disponible en: <http://elpetroleo.aop.es/indexelpetroleo.asp>
- ASTARITA, G. y SANDLER, S. (1991). **Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures**. ELSEVIER. Atlanta, U.S.A.

- BROWN, J. et al. (1985). **Topical Report: Evaluation of Mass Spectral Techniques for Obtaining Group-Type Carbon Number Distributions.** U. S. Department of Energy. Bartlesville, USA.
- BRUIJN, T. (Marzo 2000). **Final Report: Critical Review of Existing and Emerging Approaches to Moderate Upgrading of Extra-Heavy Crude.** National Centre for Upgrading Technology. Canada. 6-32 p (capítulo 5).
- CHAPRA, S. y CANALE, R. (1999). **Métodos Numéricos para Ingenieros.** Tercera Edición. Mc Graw Hill. México D.F, México. 736-752 p.
- CHEMSTATIONS INC. **Physical Properties: User's Guide.** Houston, U.S.A. Disponible en: <http://www.chemstations.net/documents/manuals.htm>
- DELGADO O. (2003). **Mejoramiento de Crudo Hamaca Usando Aditivos Donantes y/o Precursores de Hidrógeno.** Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- DIMITRIS, L. (1989). **Functional Group Approaches to Lumped Kinetic Modeling.** U.M.I. Dissertation Services. Los Angeles, USA.
- GARY, J. y HANDWERK G. (2001). **PETROLEUM REFINING: Technology and Economics.** Marcel Dekker. Inc. New York, USA.
- HADDEN, N. (1971). **Basic Liquid Chromatography.** Varian Aerograph. USA.
- HERNÁNDEZ, J. (1999). **Simulación Numérica de Experiencias de Mejoramiento de Crudos a Baja Severidad.** Proyecto de Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

- HIGUERREY, I. (1998). **Estudio Comparativo de la Distribución de Productos de las Reacciones de Craqueo Térmico y Vapocraqueo Catalítico de Crudos Pesados y Residuos**. Seminario I. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- NEUROCK, M. (1992). **A Computational Chemical Reaction Engineering Analysis of Complex Heavy Hydrocarbon Reaction Systems**. Volume I. University of Delaware. USA.
- NIGAN, A. (1992). **Early and Late Lumping Strategies in Modeling Heavy Hydrocarbon Pyrolysis**. UMI Dissertation Services. University of Delaware. USA.
- OKINO, M. y MAVROVOUNIOTIS M. (1998). **Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems**. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Northwestern. Evanston. U.S.A.
- O'LEARY K. (1997). **Supercritical Fluid Chromatography**. Environmental Sampling & Monitoring [Documento en línea]. Disponible en: <http://ewr.cee.vt.edu/environmental/teach/smprimer/sfc/sfc.html>.
- OPEP. (Octubre de 2005). **Reporte Mensual del Mercado del Petróleo**. Viena, Austria.
- OVALLES, C. y PÉREZ, A. (1999). **Modelado Numérico del Proceso de Mejoramiento de Crudos Pesados, Utilizando LCO como Donante de Hidrógeno a Condiciones de Inyección Alterna de Vapor**. Informe Técnico. INTEVEP, S. A. Los Teques, Venezuela.

- PEÑA, Oscar. (1981). **Análisis de Crudos Pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco**. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- PEREIRA P. et al. (2005). **How to Extend Existing Heavy Oil Resources Through Aquaconversion Technology**. World Energy Council [Documento en línea]. Disponible en: [http://www.worldenergy.org/wecgeis/publications/default/tech\\_papers/17th\\_congress/2\\_1\\_05.asp](http://www.worldenergy.org/wecgeis/publications/default/tech_papers/17th_congress/2_1_05.asp)
- QUANN, R. (December 1998). **Modeling the Chemistry of Complex Petroleum Mixtures**. Environmental Health Perspectives. Volumen 106 (6).
- SKOOG, D. (1971). **Análisis Instrumental**. Nueva Editorial Interamericana, S.A. México D.F. 666-669 p.
- SOLEDAD, Zuriday (2005). **Teoría de Lumped: Agregados Moleculares**. Trabajo de Investigación. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
- U. S. Department of Energy. (1989). **Analysis of Heavy Oils: Method Development and Application to Cerro Negro Heavy Petroleum**. Bartlesville, USA.
- U. S. Department of Energy (1985). **Evaluation of Mass Spectral Techniques for Obtaining Group-Type Carbon Number Distributions**. Bartlesville, U.S.A.
- VILLERMAUX, Jacques. (1982). **Los Reactores Químicos**. Mundo Científico. Volumen 2 (18). 972-983 p.
- WADE, L.G. (1993). **Química Orgánica**. Segunda Edición. Prentice-Hall Inc. México D.F.. 479-599 p.

**APÉNDICE A**  
**Esquemas de Caracterización para la Aplicación de los Diferentes Métodos de**  
**Agrupamientos Moleculares.**

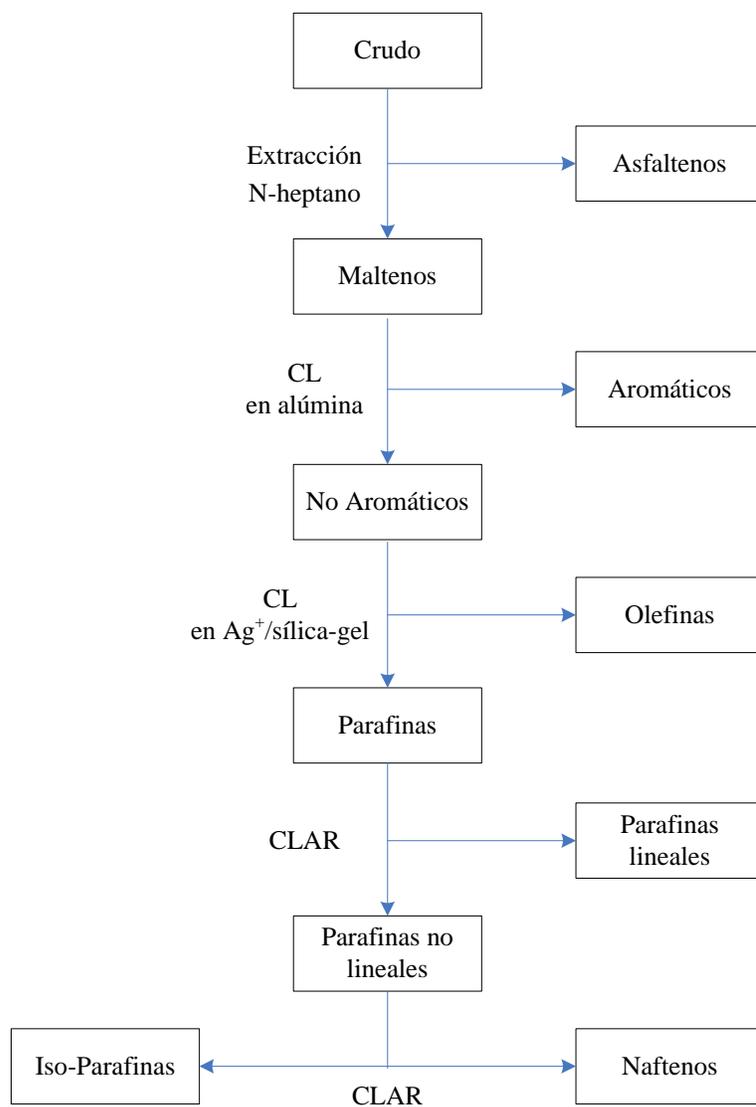
## **APÉNDICE A**

En este apéndice se presentan distintos esquemas de caracterizaciones, sugeridos para las aplicaciones de los métodos de agrupamientos moleculares descritos en el capítulo III. Los esquemas aquí presentados son unos pocos de los tantos que han sido empleados en esta área. El principal propósito de esta sección es, además de presentar estos esquemas, enfatizar la importancia de sus usos en la configuración de modelos cinéticos de crudos.

### **Agrupamientos Globales**

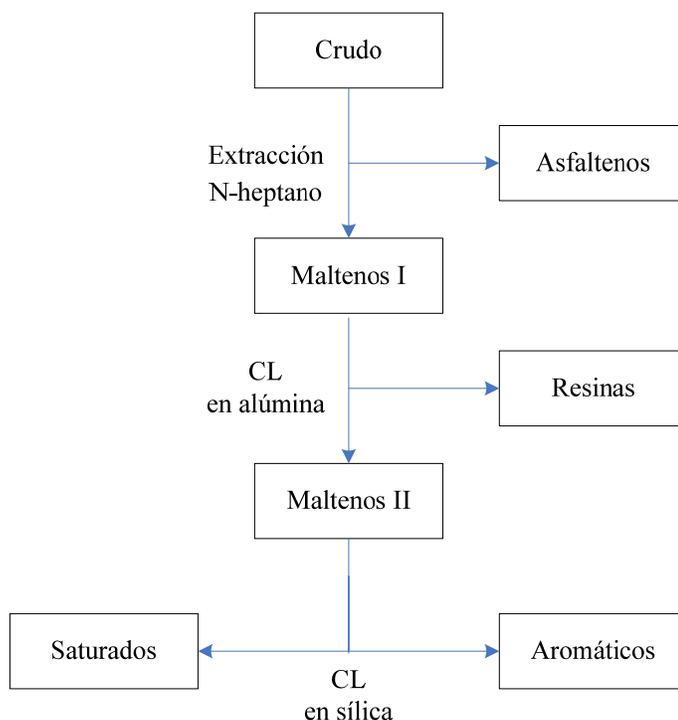
El agrupamiento global requiere la configuración de seudos compuestos a partir de técnicas como la destilación, extracción y la cromatografía. Los modelos cinéticos diseñados a partir de este método dependen de las técnicas empleadas. Debido a que en las recomendaciones (Capítulo VII) se sugirió el uso de modelos de mejoramiento basados en análisis SARA, PONA y PIONA, en esta sección se presentan los esquemas de caracterizaciones correspondientes a éstos.

En primer lugar, se presenta el esquema correspondiente a la caracterización PIONAA: parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y asfaltenos, como se puede ver en la figura A.1. Ese esquema es una variación del muy bien conocido análisis PIONA; la diferencia radica en la estimación de los asfaltenos como una fracción adicional; cuyo carácter es predominantemente aromático, pero de muy altos pesos moleculares.



**Figura A. 1. Esquema de Caracterización PIONAA.**  
**Fuente: Peña, 1981.**

En segundo lugar, se presenta el esquema correspondiente a la caracterización SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), como se puede ver en la figura A.2. Este tipo de caracterización es una de las más empleadas y conocidas en la industria petrolera. Actualmente, este tipo de análisis se puede realizar en una sola unidad por cromatografía de capa fina, con una alta precisión; el cromatógrafo IATROSCAN MK-5 es un ejemplo de estas unidades.

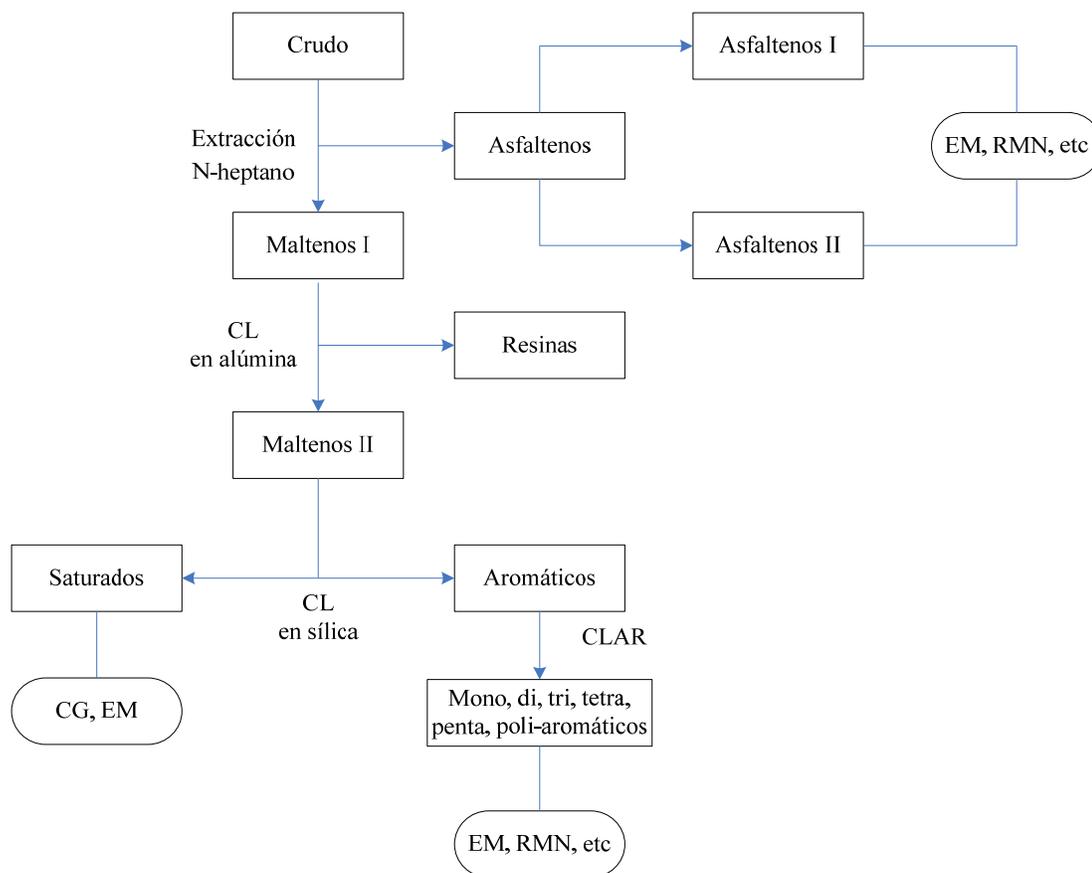


**Figura A. 2. Esquema de Caracterización SARA.**  
**Fuente: Peña, 1981.**

### Otros Agrupamientos.

Los agrupamientos continuos, semi-continuos, estocásticos y estructurales orientados, requieren esquemas de caracterización un poco más complejos y laboriosos. No obstante, pueden ser vistos como extensiones de los esquemas presentados anteriormente.

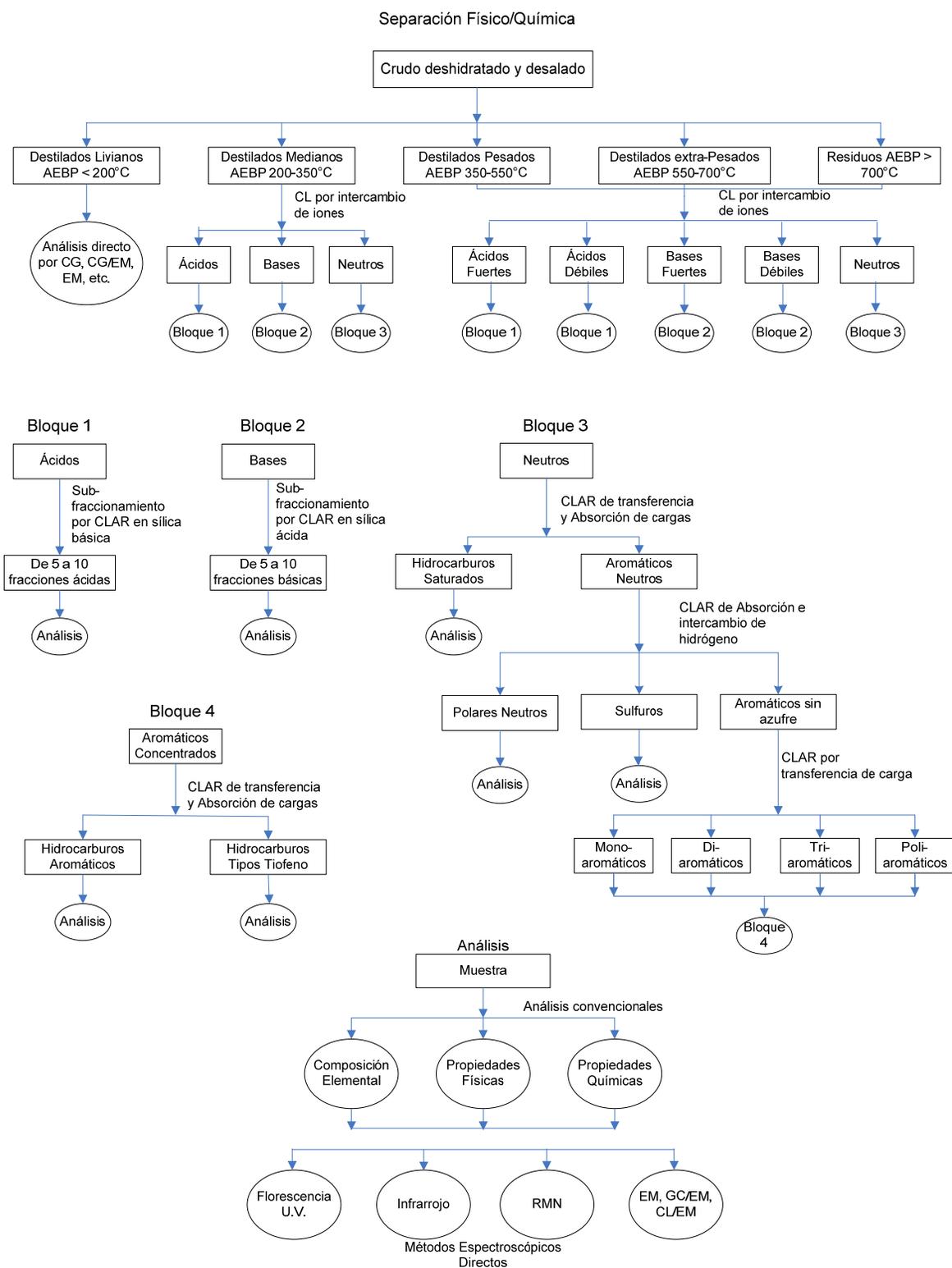
Para los continuos y semi-continuos, podrían emplearse únicamente curvas TBP. Sin embargo, distintos autores recomiendan el uso de por lo menos dos parámetros característicos. En tal caso, esquemas de caracterización mostrados en la figura A.3 podrían ser empleados; el cual es una extensión del esquema anterior.



**Figura A. 3. Esquema de Caracterización para los Métodos Continuos, Semi-continuos y Estocásticos.**

Los métodos analíticos adicionales sugeridos (CG, EM y RMN), deben ser empleados para construir funciones de distribuciones de atributos como: peso molecular, número de carbono, número de anillos aromático, deficiencia de hidrógeno, grado de polimerización, etc. En consecuencia, este esquema también es aplicable a los métodos estocásticos.

Para el agrupamiento estructural orientado, este y otros esquemas aun más complejos deben ser aplicados con el fin de identificar el mayor número de moléculas modelos posibles. En tal sentido se recomienda emplear esquemas de caracterización similares al propuesto por el Departamento de Energía de los Estados Unidos [1989]; diseñado para la caracterización del crudo Cerro Negro.



**Figura A. 4. Esquema de Caracterización Propuesto por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (1989).**

**APÉNDICE B**  
**Determinación de los Parámetros Cinéticos de los Modelos.**

### Determinación de los Parámetros Cinéticos de los Modelos.

Con la finalidad de determinar los parámetros cinéticos óptimos de cada modelo, se realizó el siguiente procedimiento: 1) Se obtuvieron las constantes cinéticas de velocidades de reacción óptimas, las cuales permitieron obtener los menores valores de las funciones objetivos de cada modelo, a las diferentes temperaturas de reacción, por medio del programa realizado en VB. 2) Se graficó el logaritmo de las constantes de velocidad ( $\ln(k_i)$ ) en función del inverso de las temperaturas de reacción; generando un conjunto de curvas para cada modelo. 3) Por aproximación de mínimos cuadrados, se calcularon las pendientes ( $a$ ) y los interceptos ( $b$ ) de cada curva. 4) Por medio de las pendientes y los interceptos se calcularon las energías de activación y los factores cinéticos pre-exponenciales:

$$\ln(k_i) = b_i - a_i \cdot \frac{1}{T} \quad [\text{B. 1}]$$

$$A_i = \exp(b_i) \quad [\text{B. 2}]$$

$$Ea_i = -a_i * R \quad [\text{B. 3}]$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los modelos presentados en el capítulo IV.

Modelo 1

Tabla B. 1. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.

T(°C)	k1 (s <sup>-1</sup> )	k2 (s <sup>-1</sup> )	k3 (s <sup>-1</sup> )	k4 (s <sup>-1</sup> )
320	9.30E-09	4.13E-07	3.44E-07	2.01E-07
360	1.15E-06	6.46E-06	7.80E-06	5.12E-06
380	1.64E-05	3.00E-05	4.86E-05	3.37E-05

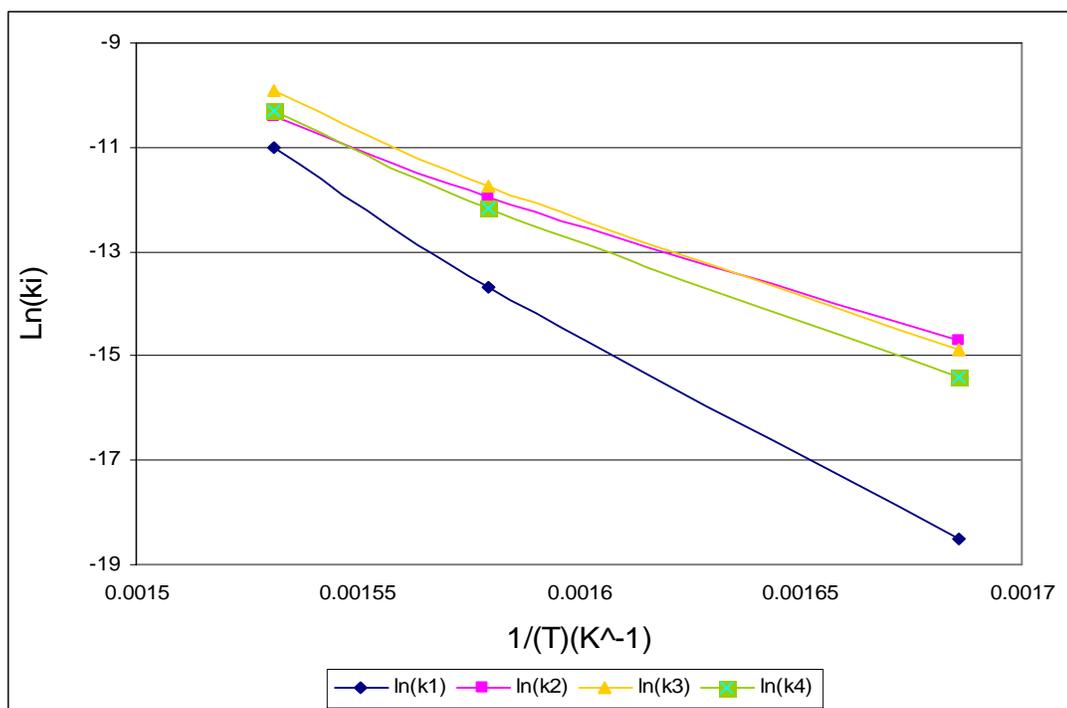


Figura B. 1. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(k<sub>i</sub>)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 1.

Tabla B. 2. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas Ln(k<sub>i</sub>) vs. 1/T.

Parámetro	a	b	R <sup>2</sup>	Ea (J/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
1	-47750	61.95	0.9977	396994	8.027E+26
2	-27370	31.40	0.9974	227554	4.334E+13
3	-31530	38.22	0.9959	262140	3.969E+16
4	-32640	39.56	0.9962	271369	1.516E+17

Modelo 2

Tabla B. 3. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.

T(°C)	k1 (s <sup>-1</sup> )	k2 (s <sup>-1</sup> )	k3 (s <sup>-1</sup> )	k4 (s <sup>-1</sup> )	k5 (s <sup>-1</sup> )
320	7.40E-10	6.30E-06	2.35E-06	2.04E-06	8.89E-07
360	1.92E-07	3.86E-05	1.52E-05	2.45E-05	1.32E-05
380	6.04E-06	7.40E-05	3.04E-05	7.76E-05	4.89E-05

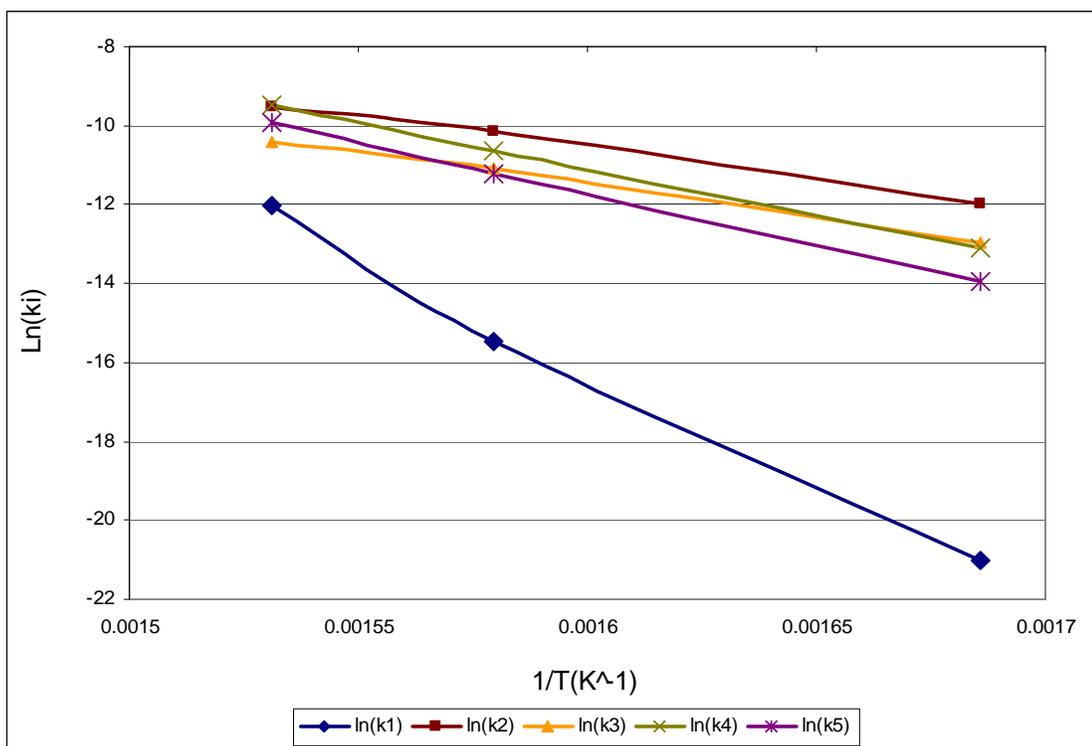


Figura B. 2. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 2.

Tabla B. 4. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas Ln(ki) vs. 1/T.

Parámetro	a	b	R <sup>2</sup>	Ea (J/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
1	-57170	75.24	0.9937	475311	4.746E+32
2	-16090	15.18	0.9973	133772	3.914E+06
3	-16710	15.23	0.9980	138927	4.114E+06
4	-23470	26.46	1.0000	195130	3.101E+11
5	-25780	29.52	1.0000	214335	6.613E+12

Modelo 3.

Tabla B. 5. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.

T(°C)	k1 (s <sup>-1</sup> )	k2 (s <sup>-1</sup> )	k3 (s <sup>-1</sup> )	k4 (s <sup>-1</sup> )	k5 (s <sup>-1</sup> )	k6 (s <sup>-1</sup> )	k7 (s <sup>-1</sup> )
320	3.71E-10	7.38E-06	2.72E-06	2.06E-06	2.34E-07	8.53E-07	1.90E-07
360	1.34E-07	4.46E-05	1.74E-05	2.59E-05	1.65E-05	1.35E-05	1.52E-05
380	2.98E-06	8.31E-05	3.37E-05	7.52E-05	3.09E-05	4.52E-05	2.69E-05

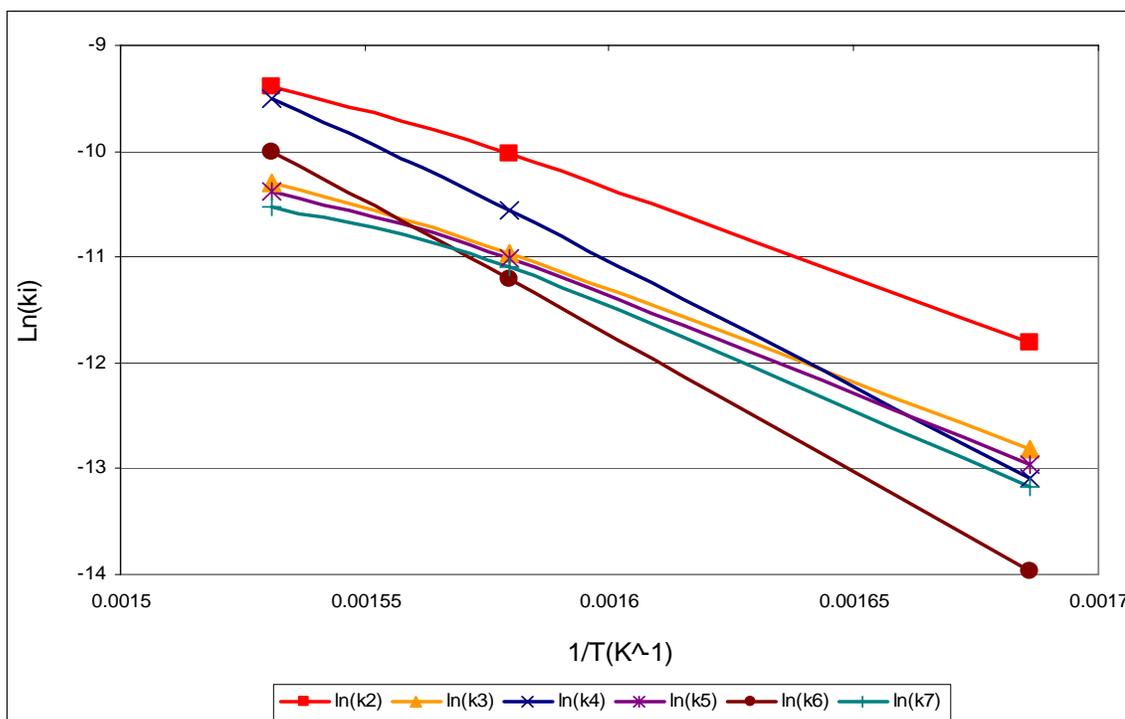


Figura B. 3. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad ( $\ln(k_i)$ ) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción ( $1/T$ ), Modelo 3.

Tabla B. 6. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas  $\ln(k_i)$  vs.  $1/T$ .

Parámetro	a	b	R <sup>2</sup>	Ea (J/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
1	-57600	75.34	0.9987	478886	5.245E+32
2	-15840	14.91	0.9964	131694	2.988E+06
3	-16460	14.96	0.9970	136848	3.141E+06
4	-23330	26.24	0.9997	193966	2.488E+11
5	-16940	15.63	0.9944	140839	6.138E+06
6	-25690	29.34	0.9999	213587	5.523E+12
7	-17510	16.40	0.9890	145578	1.326E+07

Modelo 4.

Tabla B. 7. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.

T(°C)	k1 (s <sup>-1</sup> )	k2 (s <sup>-1</sup> )	k3 (s <sup>-1</sup> )	k4 (s <sup>-1</sup> )	k5 (s <sup>-1</sup> )	k6 (s <sup>-1</sup> )
320	3.11E-09	3.35E-07	1.33E-07	2.38E-07	5.87E-08	1.33E-07
360	2.19E-07	4.25E-06	1.73E-06	4.10E-06	2.92E-06	2.51E-06
380	8.17E-06	1.55E-05	6.55E-06	2.27E-05	3.66E-05	1.59E-05

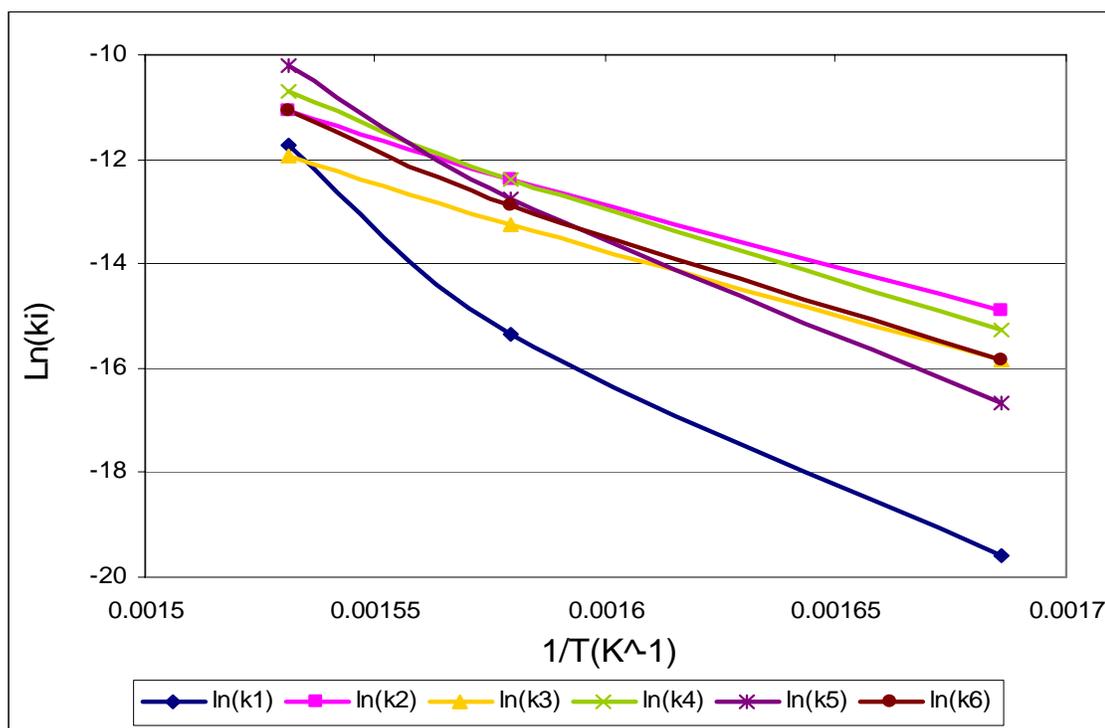


Figura B. 4. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 4.

Tabla B. 8. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas Ln(ki) vs. 1/T.

Parámetro	a	b	R <sup>2</sup>	Ea (J/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
1	-49040	62.86	0.9723	407719	1.994E+27
2	-24600	26.55	0.9992	204524	3.392E+11
3	-24970	26.25	0.9989	207601	2.513E+11
4	-28984	33.56	0.9950	240973	3.758E+14
5	-40754	51.95	0.9919	338829	3.659E+22
6	-30360	35.28	0.9933	252413	2.099E+15

Modelo 5

Tabla B. 9. Constantes de Velocidades de Reacción Óptimas Calculadas por el Programa.

T(°C)	k1 (s <sup>-1</sup> )	k2 (s <sup>-1</sup> )	k3 (s <sup>-1</sup> )	k4 (s <sup>-1</sup> )	k5 (s <sup>-1</sup> )	k6 (s <sup>-1</sup> )	k7 (s <sup>-1</sup> )
320	9.17E-10	2.21E-06	8.38E-07	8.97E-07	1.39E-07	4.19E-07	6.27E-07
360	2.26E-07	1.99E-05	7.95E-06	1.47E-05	2.67E-06	8.26E-06	4.68E-06
380	3.38E-06	4.34E-05	1.78E-05	4.51E-05	1.47E-05	2.84E-05	9.53E-05

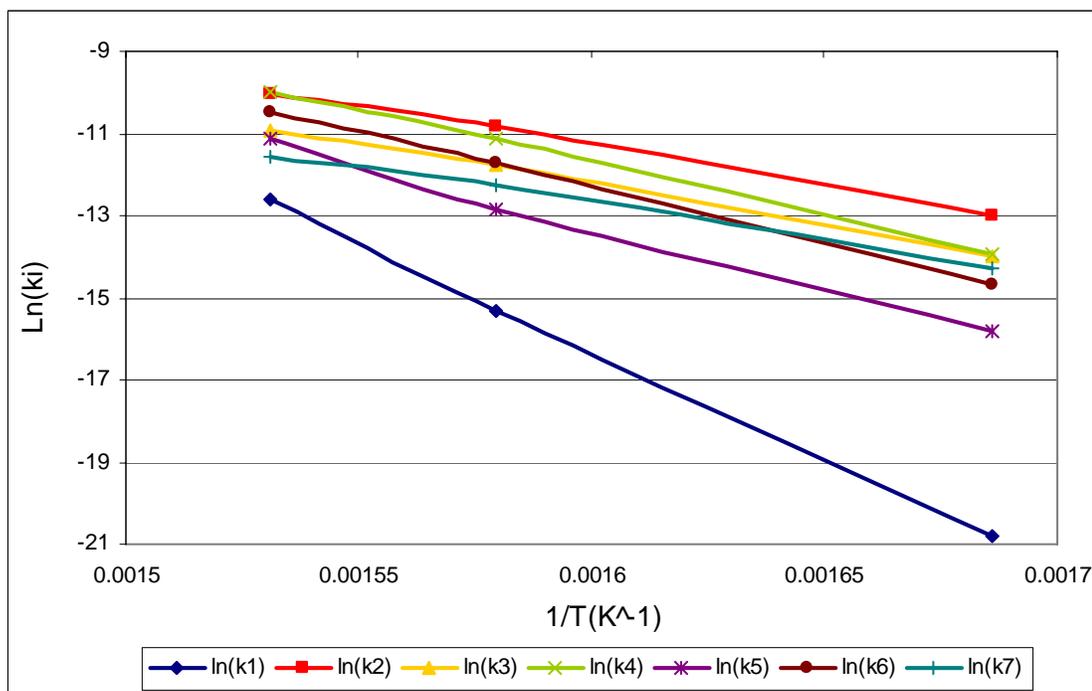


Figura B. 5. Logaritmo Neperiano de las Constantes de Velocidad (Ln(ki)) en Función del Inverso de Temperatura de Reacción (1/T), Modelo 5.

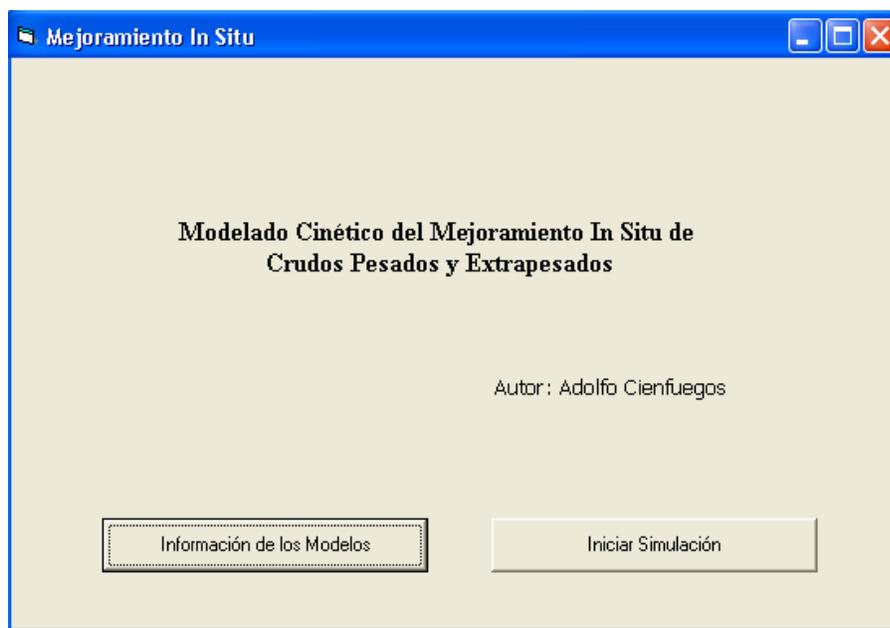
Tabla B. 10. Parámetros Cinéticos Calculados por Aproximación de Mínimos Cuadrados de las Curvas Ln(ki) vs. 1/T.

Parámetro	a	b	R <sup>2</sup>	Ea (J/mol)	A (s <sup>-1</sup> )
1	-52810	68.20	0.9996	439062	4.158E+29
2	-19470	19.84	0.9969	161874	4.134E+08
3	-19970	19.70	0.9972	166031	3.594E+08
4	-25450	29.00	0.9992	211591	3.931E+12
5	-29710	34.25	0.9964	247009	7.462E+14
6	-27330	31.42	0.9995	227222	1.399E+13
7	-17790	15.73	0.9969	147906	6.811E+06

**APÉNDICE C**  
**Programa de Simulación de las Reacciones de Mejoramiento In- Situ, Elaborado para**  
**la Resolución de las EDO y Optimización de Parámetros Cinéticos de los Modelos**  
**Propuestos. Simulador MIS5.**

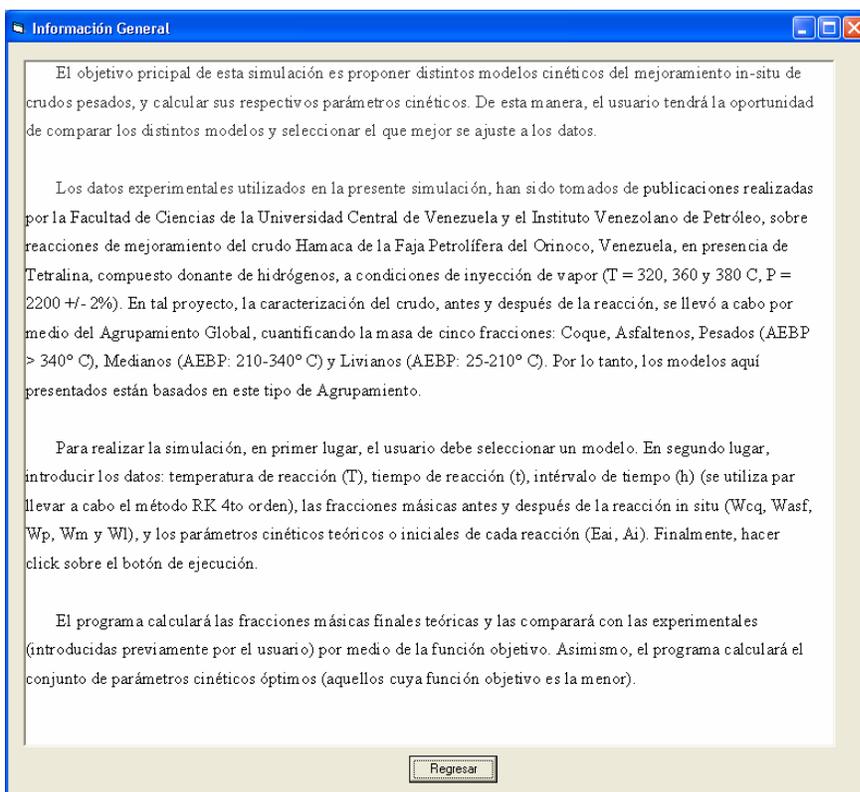
## Programa de Simulación de las Reacciones de Mejoramiento In- Situ.

Interfase inicial: Al iniciar el programa, aparece la pantalla mostrada en la figura C.1. Donde el usuario puede escoger entre iniciar la simulación o pedir información a cerca del funcionamiento del programa y los modelos utilizados.



**Figura C. 1. Interfase Inicial del Programa de Simulación de las Reacciones de Mejoramiento.**

Si el usuario requiere información de los modelos, el programa despliega la pantalla mostrada en la figura C.2. Donde, se explica el objetivo de la simulación, la procedencia de los datos experimentales, las condiciones a las cuales se realizan las simulaciones, el tipo de agrupamiento empleado, y el procedimiento a seguir para realizar las simulaciones.



**Figura C. 2. Pantalla Empleada para Proveer Información General del Funcionamiento del Programa.**

Al hacer clic en “Iniciar Simulación”, en la interfase inicial, se despliega una pantalla donde se presentan todos los modelos propuestos en la metodología. Aquí, el usuario puede seleccionar el modelo con que desea simular los datos experimentales, así como, ver las ecuaciones diferenciales de cada modelo.

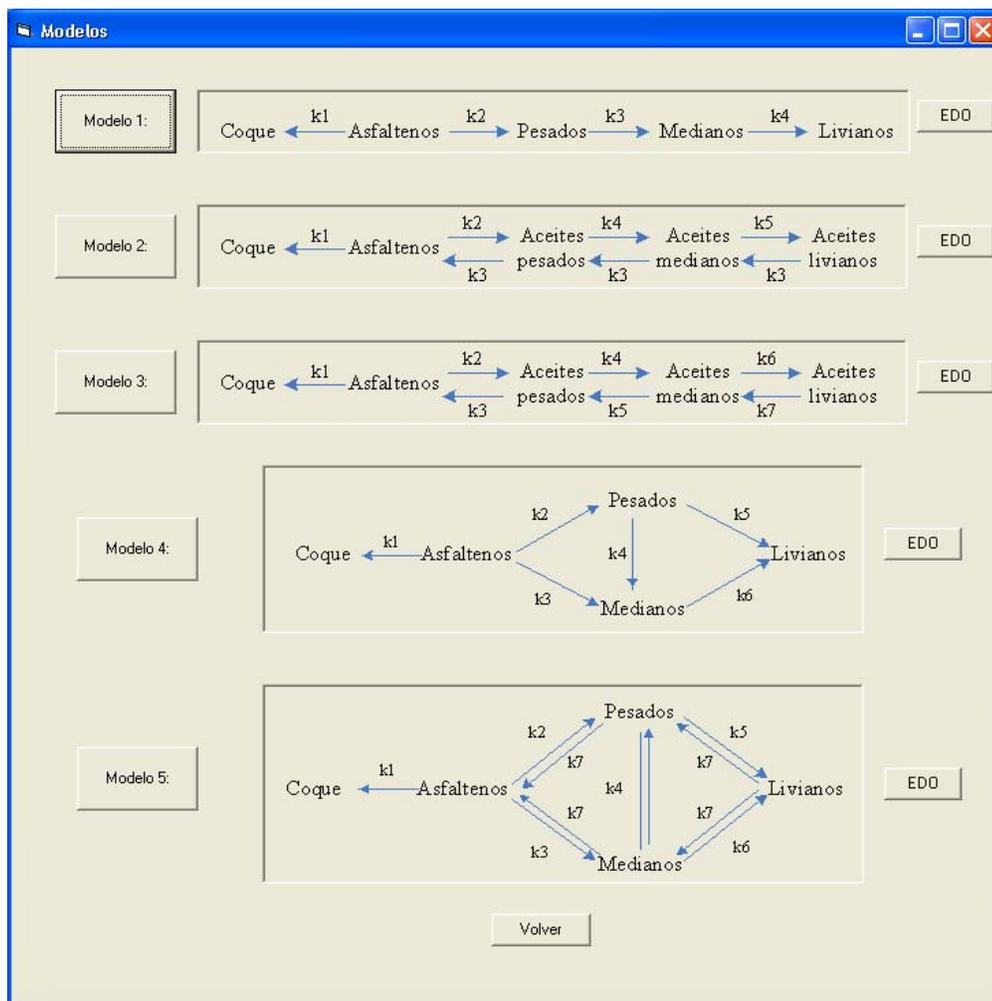


Figura C. 3. Presentación de los Modelos Cinéticos Propuestos para el MIS.

Al presionar cualquiera de los botones “EDO”, se despliegan las ecuaciones diferenciales del modelo seleccionado. La pantalla correspondiente a las EDO del Modelo 1 es:

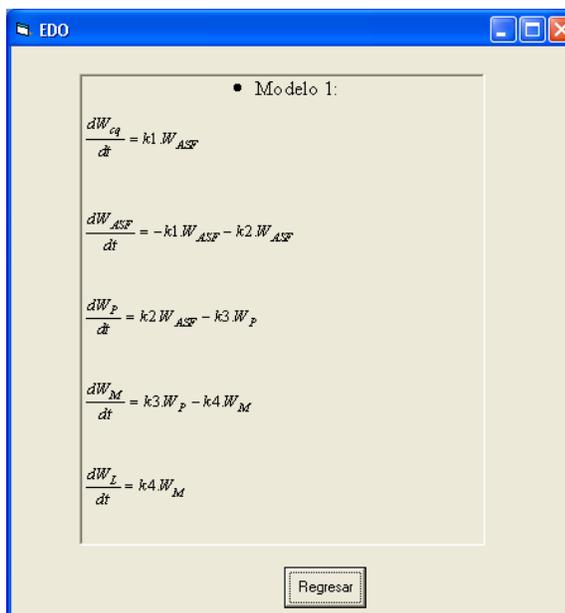


Figura C. 4. EDO del Modelo 1.

Para iniciar la simulación, el usuario debe presionar el botón del modelo deseado, como se muestra en la figura C.3. Al seleccionar cualquiera de los modelos, se despliega la interfase donde se suministran los datos y se reportan los principales resultados del modelo seleccionado. En el caso de seleccionar el modelo 1, se despliega la siguiente pantalla:

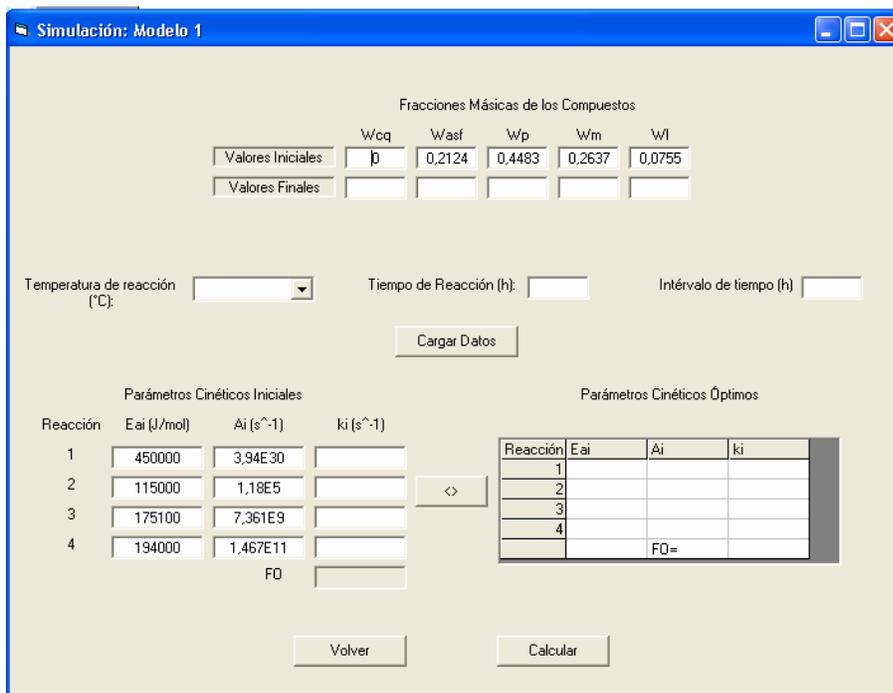


Figura C. 5. Pantalla de Datos y Resultados.

Para iniciar la simulación, el usuario debe seleccionar, en primer lugar, la temperatura de trabajo (320, 360 y 380° C). Luego, al presionar el botón “Cargar Datos”, aparecen los valores finales de las fracciones másicas y el tiempo de reacción, correspondientes a la temperatura seleccionada; de acuerdo con los datos experimentales reportados en la metodología (tabla IV.1). En la tabla correspondiente a los “Parámetros Cinéticos Iniciales”, los valores de las energías de activación y los factores de frecuencias aparecen por defecto; estos valores son aquellos recomendados por la bibliografía. Una vez cargados los datos, se puede iniciar los cálculos de los parámetros óptimos y las funciones objetivos. Al presionar el botón “Calcular”, el programa ejecuta la siguiente secuencia:

1. Calcula las constantes de velocidades iniciales ( $k_i$ ).
2. Abre el archivo de Excel llamado “Datos Experimentales”.
3. Almacena en la hoja de cálculo denominada “Resultados1”, los valores intermedios de las fracciones másicas, calculadas por el método Runge Kutta de cuarto orden, para los parámetros iniciales.
4. Calcula la función objetivo inicial.
5. Realiza el cálculo de los parámetros óptimos y la función objetivo óptima, los cuales son mostrados en la tabla: “Parámetros Cinéticos Óptimos”.
6. Almacena en la hoja de cálculo denominada “Resultados2”, los valores intermedios de las fracciones másicas, calculadas por el método Runge Kutta de cuarto orden, para los parámetros óptimos.
7. Guarda el archivo de Excel bajo el nombre “Resultados Modelo i”.

8. Aparece el botón “Tablas de Resultados”; en las cuales se presentan los valores simulados intermedios de las distintas fracciones, tanto para los parámetros iniciales como para los parámetros óptimos.
9. Al realizar todos los cálculos, la pantalla de datos y resultados, adquiere la siguiente apariencia:

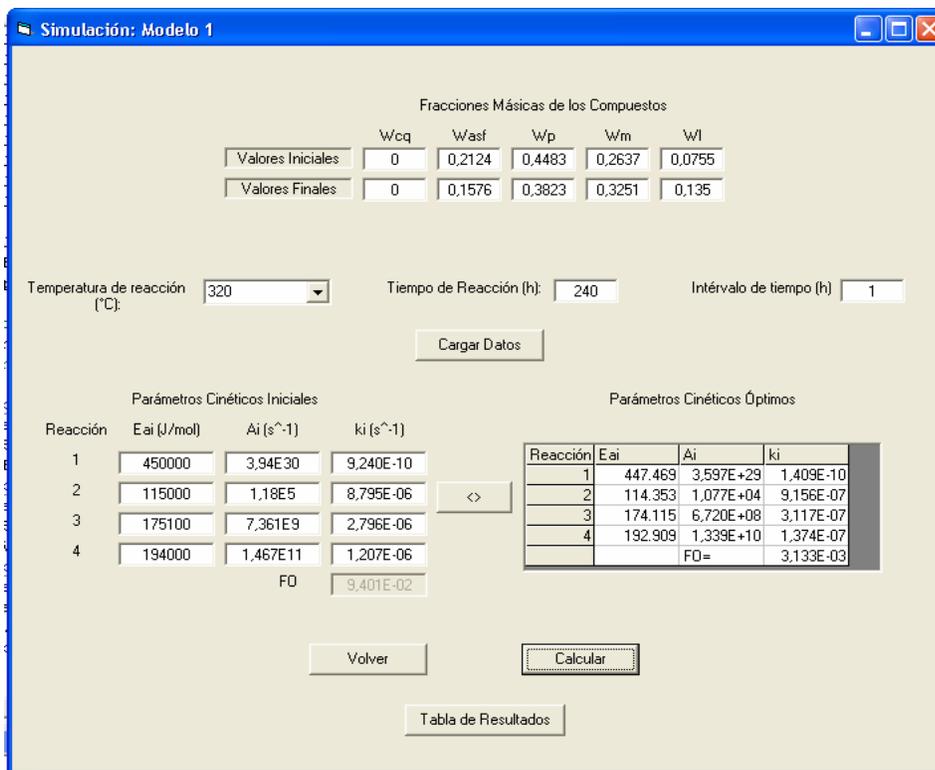
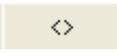


Figura C. 6. Pantalla de Datos y Resultados una vez Terminada la Simulación.

El botón: , es utilizado para de reemplazar los parámetros cinéticos iniciales por los óptimos, con la finalidad de calcular nuevos parámetros óptimos que permitan disminuir aún más la función objetivo.

Al presionar el botón “Tablas de Resultados” se despliega la pantalla mostrada en la figura C.7. Estos son los valores simulados de las fracciones desde el tiempo inicial hasta el tiempo final. Esta misma tabla se genera en el archivo de Excel, mencionado anteriormente.

Resultados

Tabla de Parámetros Iniciales

Tabla de Parámetros Óptimos

t[h]	Wcq	Wasf	Wp	Wm	Wl	suma
0	0	0,2124	0,4483	0,2637	0,0755	0
1	0	0,2057	0,4505	0,2671	0,0766	0,9999
2	0	0,1992	0,4525	0,2705	0,0778	1
3	0	0,1929	0,4543	0,2739	0,079	1,0001
4	0	0,1868	0,4558	0,2773	0,0802	1,0001
5	0	0,1809	0,4571	0,2807	0,0814	1,0001
6	0	0,1752	0,4582	0,2841	0,0826	1,0001
7	0	0,1697	0,4591	0,2875	0,0838	1,0001
8	0	0,1643	0,4599	0,2909	0,085	1,0001
9	0	0,1591	0,4605	0,2943	0,0863	1,0002
10	0	0,1541	0,4609	0,2977	0,0876	1,0003
11	0	0,1492	0,4611	0,301	0,0889	1,0002
12	0	0,1445	0,4612	0,3043	0,0902	1,0002
13	0	0,1399	0,4611	0,3076	0,0915	1,0001
14	0	0,1355	0,4609	0,3109	0,0928	1,0001
15	0	0,1312	0,4606	0,3142	0,0942	1,0002
16	0	0,127	0,4601	0,3175	0,0956	1,0002
17	0	0,123	0,4595	0,3208	0,097	1,0003
18	0	0,1191	0,4588	0,324	0,0984	1,0003
19	0	0,1153	0,458	0,3272	0,0998	1,0003
20	0	0,1116	0,457	0,3304	0,1012	1,0002
21	0	0,1081	0,4559	0,3336	0,1026	1,0002
22	0	0,1047	0,4547	0,3367	0,104	1,0001
23	0	0,1014	0,4534	0,3398	0,1055	1,0001
24	0	0,0982	0,452	0,3429	0,107	1,0001
25	0	0,0951	0,4506	0,346	0,1085	1,0002
26	0	0,0921	0,4491	0,349	0,11	1,0002
27	0	0,0892	0,4475	0,352	0,1115	1,0002
28	0	0,0864	0,4458	0,355	0,113	1,0002
29	0	0,0837	0,444	0,3579	0,1145	1,0001
30	0	0,081	0,4422	0,3608	0,1161	1,0001

Regresar

Figura C. 7. Pantalla Correspondiente a los Resultados.

La secuencia de resolución de las EDO y cálculo de los parámetros óptimos son iguales par todos los modelos. Las diferencias entre uno y otro radican en el número de parámetros cinéticos y las formas de las EDO.