

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION ECONOMICA DEL AUMENTO DE
RENDIMIENTOS DE LUBRICANTES HIDROGENADOS
ANTES DE REFINARLOS.

335

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

CARLOS EDUARDO DEL OLMO GAZCA

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1926
FECHA
PREC MT

323



QUIMICA

A MI PADRE, con profundo cariño y agradecimiento, quien supo con sus sacrificios y apoyo ver realizada mi formación profesional.

A LA MEMORIA DE MI MADRE, con el cariño más grande y mi eterno agradecimiento , al ver así la culminación de su mayor - deseo.

A MIS HERMANOS con inmenso cariño.

CON SINCERO AGRADECIMIENTO
AL ING. HECTOR ISLAS JUAREZ
por su desinteresada y va -
liosa ayuda.

A MIS MAESTROS, con gratitud

A todas aquellas personas que
con su colaboración contribu-
yeron a la finalización de és
te trabajo.

A MIS COMPANEROS Y AMIGOS.

INDICE

INTRODUCCION

CAPITULO I

Generalidades

CAPITULO II

Desarrollo

CAPITULO III

Consideraciones económicas

CAPITULO IV

Conclusiones

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

La creciente industrialización del país demanda cada día de mayor cantidad de aceites lubricantes y, por tal motivo, la búsqueda constante de procedimientos que tiendan a optimizar la operación de las plantas de lubricantes de la Refinería " Antonio M. Amor", de Salamanca, Gto.

En el estudio que a continuación se presenta, se propone la modificación del hidrot ratamiento de los aceites lubricantes para su posterior refinación con furfural, con el fin de lograr en la citada unidad de refinación con furfural un aumento en la carga a esta unidad, un incremento en el rendimiento de aceite lubricante, una mejoría en el índice de viscosidad y una disminución en la relación de solvente a carga.

C A P I T U L O I

G E N E R A L I D A D E S .

GENERALIDADES

A partir de recientes investigaciones practicadas en diferentes partes del mundo con el objeto de aumentar la productividad y la calidad de los aceites lubricantes; se ha encontrado que la hidrogenación en algunos productos del petróleo, propicia procesos de refinación más económicos.

El avance de la reformación catalítica en las décadas pasadas abastecieron a la refinación de un sub-producto H_2 , de bajo costo y grandes rendimientos, que fué utilizado para aumentar la eficiencia de los procesos de refinación teniendo ventajas particularmente en la hidrodeshulfurización catalítica, de los procesos de refinación del petróleo.

Los procesos de refinación de los aceites lubricantes dependen del aceite crudo de que se trate, el rango de puntos de ebullición de los productos y las propiedades de los productos deseados pero en general, esto es necesario para remover todos los componentes indeseables, principalmente de naturaleza poliaromática.

El proceso que se muestra en la Fig. 1, es de una corriente típica, de alto índice de viscosidad. El crudo es alimentado a la torre fraccionadora de alto vacío, de ahí el residuo pasa a la desasfaltizadora, continuando a la extracción con furfural y posteriormente a la desparafinación, teniendo al final de la secuencia un tratamiento de ácido y arcillas para remover trazas de componentes polares y otros materiales activos. Esos constituyentes indeseables no son completamente removidos por los procesos de separación comunes, sin embargo eran los procesos usados para el trata -

miento final.

El uso del hidrotratamiento para esos pasos finales es altamente atractivo. Los procesos de separación física usados en la refinación de los aceites lubricantes son relativamente costosos y difíciles de operar.

El hidrotratamiento puede ser usado efectivamente como un reemplazo parcial para esos procesos de separación física, dependiendo de las características de la alimentación, de la calidad de los productos deseados y en algunos casos, puede suplantar completamente la extracción, cuando los índices de viscosidad no son un factor limitante.

El hidrotratamiento puede ser instalado en diferentes posiciones en la secuencia de refinación de los aceites.

El hidrotratamiento puede:

- a).- Reemplazar el tratamiento ácido y con arcilla mejorando la producción y la calidad.
- b).- Suplementa o reemplaza la extracción con solvente mejorando la producción.
- c).- Suplementa la desasfaltización mejorando la producción de aceites claros y la calidad de los mismos.

El hidrotratamiento aumenta la susceptibilidad de los aceites de alto índice de viscosidad a inhibir la oxidación, el olor de los aceites es significativamente mejorado por el decremento de contenido de azufre.

La viscosidad y los índices de viscosidad de los acei-

tes hidrotratados, muestran una marcada sensibilidad en la variación de la temperatura a un espacio velocidad constante. A altas-temperaturas se reduce la viscosidad del producto, pero al mismo-tiempo se incrementa el índice de viscosidad.

La reducción de la viscosidad y el mejoramiento en el índice de viscosidad no resulta de una descomposición térmica, ya que las temperaturas usadas son bajas para una degradación térmica significativa. Una mejor explicación en los cambios de viscosidad e índice de viscosidad resultan de la descomposición de los -compuestos sulfurosos heterogéneos y compuestos oxigenados resultando una reducción de los puntos de ebullición.

Fig.1.- DIAGRAMA DE BLOQUE DE LA REFINACION DE ACEITE LUBRICANTE DE ALTO INDICE DE VISCOCIDAD

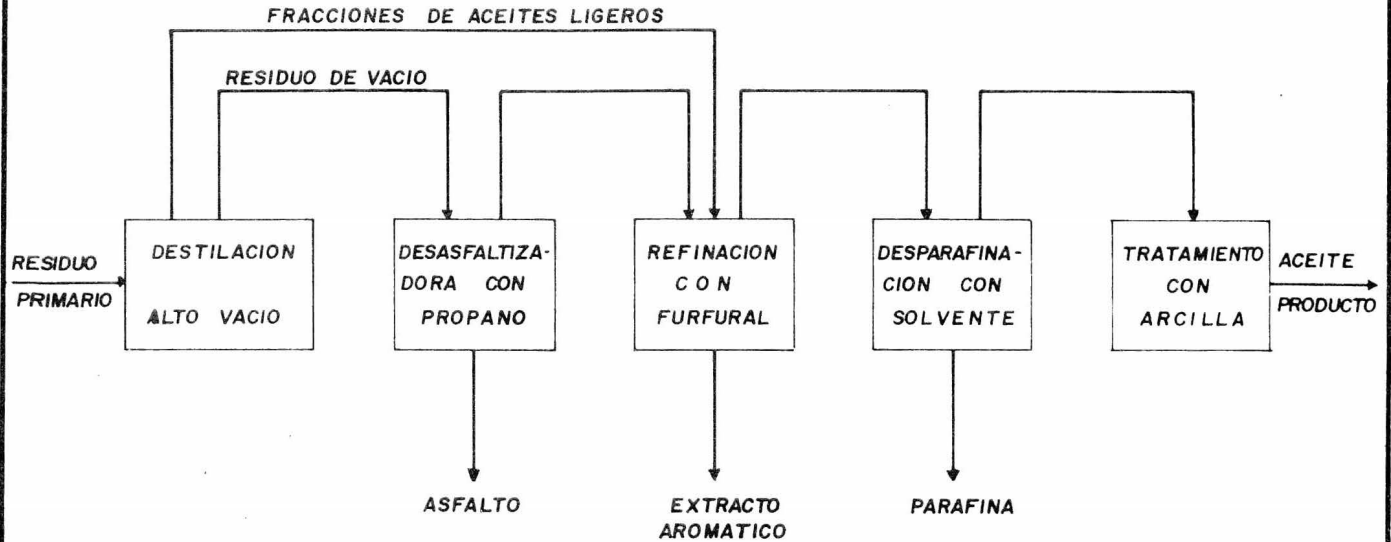
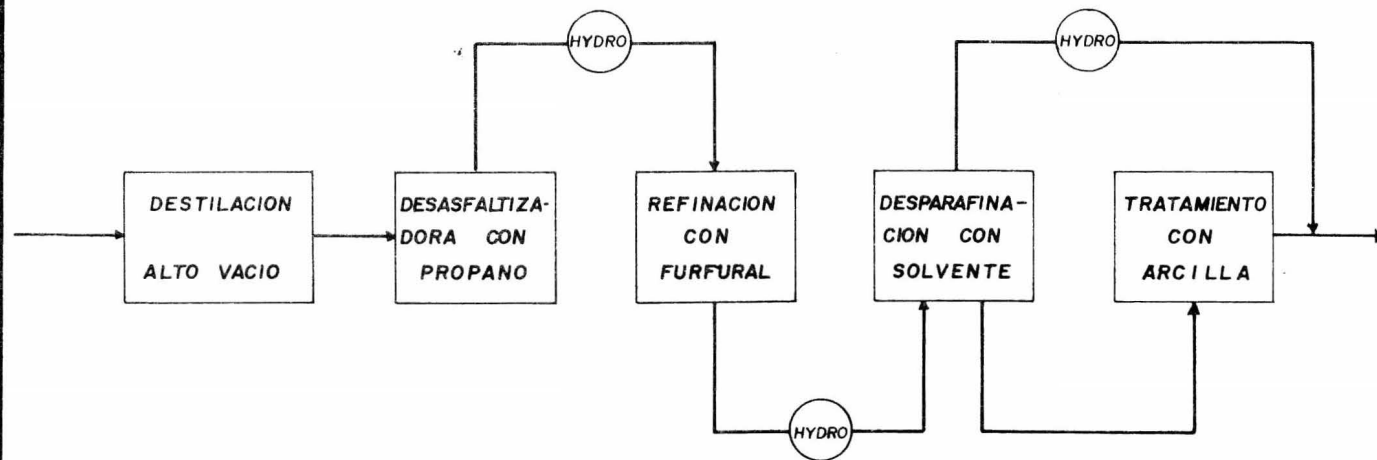


Fig II.- DIAGRAMA DE BLOQUE DE LOS LUGARES
POTENCIALES EN LA APLICACION DEL HIDROTRATAMIENTO



La refinación con solvente es el término generalmente aplicado en la industria del petróleo, al proceso en el cual son utilizados uno o más solventes fluidos para la separación de una fracción del petróleo en dos o más componentes, resultando en consecuencia dos fases al estado líquido, una de las cuales contienen los componentes deseables y la otra fase los componentes indeseables. Más claramente, éste término se aplica a una operación en la cual el solvente puede ser recuperado para volverse a utilizar, sin que haya sufrido cambios en sus características físicas y en la cual todas las fracciones del petróleo separadas conservan sustancialmente la misma forma química que tenían en la carga original.

Los términos extracto y refinado son aplicados respectivamente a las fases de concentración alta de solvente y concentración baja de solvente respectivamente.

La refinación con solvente está basada en las diferencias que existen en solubilidad entre los solventes y los diferentes tipos de hidrocarburos presentes en el petróleo.

Diversos métodos pueden ser aplicados en la refinación con solventes y los podemos clasificar como sigue:

a).- Extracción por contacto simple.-

Es el proceso por medio del cual el solvente es aplicado al aceite de una porción simple.

b).- Extracción por contacto múltiple.-

Proceso en el cual el solvente es aplicado al aceite en varias porciones, empleando en cada porción, solvente seco.

c).- Extracción en contracorriente.-

Proceso en el cual el solvente parcialmente consu -

mido en contacto con el producto semirefinado, es utilizado para la extracción de un producto conteniendo aún grandes proporciones de impurezas, mientras que el solvente fresco es usado para el aceite que sale del sistema de extracción.

Los solventes son usualmente separados del aceite por destilación . En equipos comerciales de recuperación de solvente, siendo de gran importancia la separación más o menos completa -- del solvente y del aceite, dado que aquel lo vamos a tener que utilizar en operaciones subsecuentes para refinar nuevas cantidades de carga de aceite. Si algo de aceite es dejado en el solvente, las características de solubilidad del solvente son alteradas, mientras que si el solvente es dejado en el aceite, el costo del proceso de refinación aumenta, puesto que el solvente es de esta manera perdido del sistema, aparte de que la presencia del solvente en el aceite influencia de una manera más o menos grande las características de éste.

Es por consiguiente, de gran importancia controlar en el laboratorio la cantidad de solvente dejado, tanto en el refinado como en el extracto, después de que se llevó a cabo la operación de separarlo. En el proceso de refinación con solventes se tiene un número de variables que intervienen en la aplicación de dicho proceso. Tales variables las podemos separar en los siguientes grupos:

A.-Naturaleza del solvente usado.-

Los solventes frecuentemente son clasificados sobre la base de su selectividad con respecto a sus constituyentes y las fracciones de aceites deseables. Se considera solvente con mayor poder selectivo a aquel que es capaz de remover la mínima-

cantidad de constituyentes deseables cuando se efectúa un mejoramiento dado en la carga original.

B.- Cantidad de solvente usado.-

La cantidad de solvente usado, tiene forzosamente que influir sobre los rendimientos y propiedades de los aceites refinados resultantes, así mientras mayor cantidad de solvente sea utilizado, mayor número de constituyentes indeseables habremos removido, obteniendo en consecuencia aceites cada vez de mejor calidad, pero también de mayor costo. Los efectos de la temperatura son más o menos también pronunciados afectando tanto a las características de selectividad del solvente como a su poder de disolución.

El poder de disolución aumenta con incrementos de temperatura hasta que el solvente y el aceite llegan a ser completamente miscibles. La selectividad sin embargo decrece gradualmente o permanece casi constante hasta un cierto límite de temperaturas decreciendo rápidamente cuando se acerca a la región de miscibilidad. Es decir, si la refinación se lleva a cabo a bajas temperaturas, la selectividad del solvente es muy grande pero en esas condiciones su poder de disolución es pequeño y son necesarias excesivas cantidades de solvente para obtener un grado de refinación deseable.

En el caso inverso, nada se gana efectuando el tratamiento a temperaturas elevadas, puesto que la selectividad del solvente es pobre y la cantidad de aceite dejado en el extracto es muy grande, mientras que el grado de refinamiento alcanzado sobre el aceite es menor que el obtenido a bajas temperaturas

C.- Tiempo de contacto.-

El tiempo de contacto del solvente con el aceite deberá ser suficiente para poder alcanzar las condiciones de equilibrio - entre las dos fases. Cuando el tratamiento se lleva a cabo mediante una agitación mecánica del aceite y del solvente, el tiempo requerido - para este propósito es inversamente proporcional al grado de agitación empleado. Una agitación violenta no es deseable, puesto que puede producir emulsificación del producto siendo preferible una agitación mo - derada, para asegurarnos de que habrá una separación completa poste - riormente de las fases extracto y refinado.

D.- Tiempo de asentamiento.-

El tiempo de asentamiento es dependiente de la na - turaleza del aceite y del solvente, así como del grado de agitación - empleado. El tiempo de asentamiento es considerablemente mayor para - aceites conteniendo parafinas o sustancias asfálticas en suspensión - puesto que ellas tienden a actuar como agentes emulsificadores.

Solventes como el furfural, que tienen una grave - dad específica elevada son de desearse, puesto que facilitan la com - pleta separación de las dos fases debido a la gran diferencia de gra - vedades, evitando también la formación de emulsiones.

E.- Naturaleza del aceite para refinar.-

Las características del aceite que va a ser refinado varía considerablemente en lo que respecta al contenido de -- constituyentes deseables e indeseables.

El furfural como solvente selectivo para la fabri - cación de aceites de alta calidad, se debe principalmente a las pro - piedades verdaderamente notables que presenta. Un solvente ideal para refinar aceites lubricantes, deberá poseer las siguientes cualidades:

- 1).- Poder de disolución y gran selectividad, con el objeto de obtener aceite de alta calidad con elevados rendimientos.
- 2).- Alto grado de estabilidad bajo condiciones severas de operación.
- 3).- Separación rápida de las fases extracto y refinado.
- 4).- Las trazas de solvente que no fueran removidas del refinado no deberán influenciar mucho sus propiedades.
- 5).- Recuperación fácil del solvente en las fases de extracto y refinado.
- 6).- No deberá ser corrosivo al equipo y deberá tener un costo reducido.

El furfural como solvente selectivo llena los requerimientos anteriores, además de que este solvente se puede utilizar para refinar desde lubricantes procedentes de crudos parafínicos hasta los nafténicos.

Propiedades del furfural.-

El furfural es el más importante de los compuestos furanosos. Es un aldehído con un grupo $-CHO$ en la posición es obtenido en gran escala del elote de maíz, de la vaina de la avena, de la vaina de la semilla del algodón y de otros productos agrícolas que contengan pentosas.

Pentanososa + agua

Pentosa

Pentosa

Furfural + agua

Industrialmente el furfural es de un color café claro a-

amarillo, se puede almacenar en equipo de acero o fierro, pero cuando el furfural es almacenado en contacto con el aire gradualmente se oscurece el color y se incrementa su acidez y la formación de polímeros. Esta auto-oxidación puede prevenirse almacenándolo en una atmósfera libre de oxígeno.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Algunas de las propiedades físicas del furfural y otros -- compuestos furanosos están dados en la tabla I

Algunas otras propiedades son:

Temperatura							
°C	39.9	92.3	120.3	131.6	140.2	154.4	160.9
Presión Vap.							
mm. Hg	8	69	214	310	411	625	744
Viscosidad	37.8°C			1.35		centipoises	
Viscosidad	54.0°C			1.09		"	
Viscosidad	98.9°C			0.68		"	
Calor de vaporización	160.6°C			10321		gr-cal/gr-mol	
Calor de combustión				5603		Kr-cal/gr-mol	
Límite bajo explosividad	125.0°C			2.1		% Vol. en aire	
Coefficiente de expansion				0.0011/°C			
Temperatura de ignición				315-357		°C	
Const. dielec.	25.0°C			38			

El más reciente uso comercial del furfural es como intermediario químico. La producción de nylon envuelve la conversión del furfural a furano y a tetrahidrofurano y de ahí producir el 1,4-diclorobutano. La hidrogenación a alta presión del furfural en fase líquido usando un catalizador de óxido de cromo-óxido de cobre produciendo alcohol furfurilo.

En la refinación con solvente de los aceites lubricantes a incrementar la estabilidad bajo condiciones de operación y la mejora de la relación viscosidad-temperatura, el furfural es uno de los solventes más ampliamente usado.

Los componentes aromáticos y olefínicos indeseables de los aceites son selectivamente disueltos por el furfural y de ese modo separarlos de los compuestos parafínicos y nafténicos deseados.

DESCRIPCION DE LA UNIDAD DE EXTRACCION DE ACEITES LUBRICANTES CON FURFURAL.- (U-3)

Esta unidad puede considerarse integrada por cinco secciones:

- 1.- Sección de tratamiento.
- 2.- Sección de refinado.
- 3.- Sección de extracto.
- 4.- Sección de secado de solvente.
- 5.- Circuito de gasóleo caliente.

SECCION DE TRATAMIENTO.-

En la sección de tratamiento son recibidos los productos de la unidad de vacío o de la unidad desasfaltizadora, donde son llevados a un deareador para eliminar las trazas de productos-

ligeros y de gases incondensables que pudiera traer disueltos. La carga deareada sale por el fondo de la torre y es bombeada a los contactores de discos rotatorios.

El solvente que es más pesado que la carga, fluye hacia abajo de las torres contactoras en las cuales se mezcla íntimamente con la carga de aceite que fluye hacia arriba.

La corriente rica en furfural, llamada mezcla de extracto, sale por los fondos de cada contactor y se une a una línea común a la salida de la sección de tratamiento. La fase de aceite más ligero, mezcla de refinado, sale del domo de los contactores abandonando así la sección de tratamiento para ser sometida a procesos posteriores.

SECCION DE REFINADO.-

La corriente de refinado rico en aceite que sale de los contactores de discos rotatorios, es calentada y pasada a la torre de vaporización a vacío de refinado.

El furfural es vaporizado en la parte superior de la torre y fluye al acumulador de solvente seco, el aceite sale del fondo del vaporizador a vacío de refinado y por gravedad entra al plato # 15 del agotador. El aceite es agotado de cualquier cantidad de solvente remanente con vapor y sale del fondo del agotador como producto refinado.

SECCION DE EXTRACTO.-

La mezcla de extracto sale de los contactores de discos rotatorios y es calentada antes de entrar a la torre de vapo--

rización atmosférica, después es enfriada y condensada para que ésta corriente continúe hacia la fraccionadora de la sección de recuperación de solvente. Los fondos de la torre de vaporización atmosférica, fluyen hacia la torre de vaporización de alta presión de extracto.

Los vapores de esta torre son enviados a la torre fraccionadora. La corriente de los fondos de la torre es dividida en dos porciones, la principal que retorna a los enfriadores intermedios de los contactores y la otra corriente se envía como alimentación a la torre de vaporización a vacío de extracto, fluyendo por gravedad al plato # 15 del agotador de extracto. El extracto terminado (producto), es retirado de los fondos del agotador y son enviados a almacenamiento.

SECADO DE SOLVENTE.-

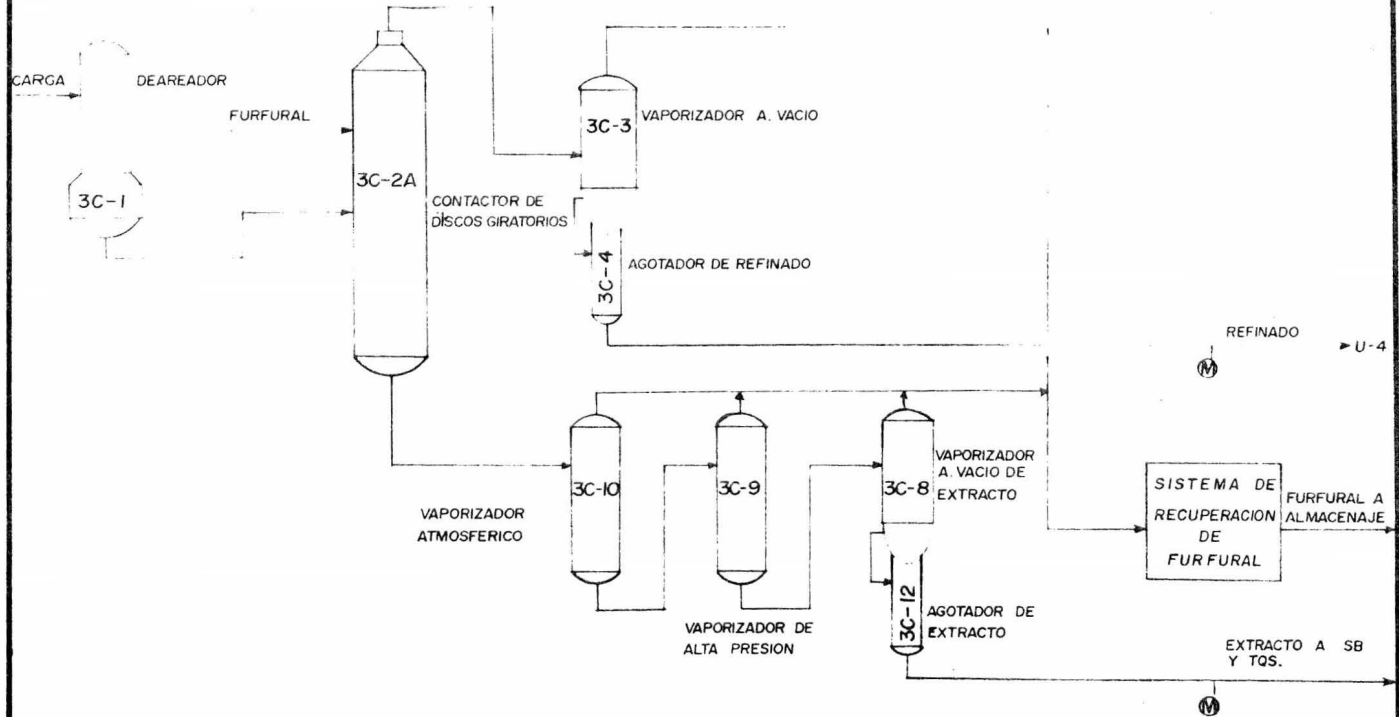
El furfural seco que sale del fondo de la fraccionadora es colectado en el acumulador de furfural caliente.

Este acumulador provee a la unidad del solvente de recirculación necesario, regresándolo a la sección de tratamiento. El aprovisionamiento de furfural se hace introduciendo furfural nuevo de los tanques de almacenamiento, éstos también se utilizan para recibir el furfural caliente del acumulador. Los vapores de la fraccionadora se condensan y el líquido (furfural-agua) es colectado en el acumulador de mezcla azeotrópica.

CIRCUITO DE GASOLEO CALIENTE.-

Es con el objeto de proporcionar el calor necesario para agotar la mezcla de refinado.

DIAGRAMA DE FLUJO
(U-3) PLANTA REFINACION CON FURFURAL



EL HIDROTRATAMIENTO COMO SUPLEMENTO A LA EXTRACCION.-

El hidrotreatmento en esta fase de la **secuencia** es definitivamente ventajoso ya que permite integrar la hidrogenación y la extracción como una unidad de refinación. En ciertos casos es posible que la hidrogenación reduzca la severidad o elimine -- completamente el paso de extracción con solvente.

Esta posibilidad es particularmente significativa cuando el incremento del hidrotreatmento es para reducir la concentración de los compuestos poliaromáticos.

En cambio cuando los índices de viscosidad son importantes , no es recomendable la eliminación completa de la extracción con solvente. Sin embargo, el hidrotreatmento puede ser usado para reducir la extracción con solvente y así obtener una ganancia en la producción de refinado y un bajo consumo de solvente.

La hidrodesulfurización es un proceso de gran importancia en el cual, utilizando un catalizador de hidrogenación apropiado, se elimina por hidrogenólisis el azufre contenido en el petróleo, formándose moléculas de hidrocarburos y ácido sulfúrico.

En general, se llama hidrotratamiento o hidrorefinación a este proceso cuando además del azufre se elimina nitrógeno, oxígeno y metales.

Este proceso de hidrodesulfurización catalítica, ha tomado un lugar extremadamente importante entre los procesos de refinación debido sobre todo, a las siguientes razones:

1.-El costo del proceso ha bajado, debido al uso generalizado que ha experimentado la reformación catalítica la cual produce volúmenes tremendos de hidrógeno como sub-producto. Con anterioridad, el alto costo del hidrógeno había inhibido el uso del proceso de hidrodesulfurización.

2.- En la actualidad es cada vez más frecuente la necesidad de trabajar con fracciones del petróleo con alto contenido de azufre, que antes ni siquiera se consideraban. Es entonces necesario, eliminar el azufre, para reducir problemas de corrosión en el equipo de las refinerías, para mejorar el color, el olor, etcétera.

3.- El azufre se encuentra en el petróleo, bajo un número muy grande de formas, en concentraciones que varían ampliamente según su procedencia y tipo de fracción de que se trata, por ejemplo, como sulfuros alifáticos, aromáticos disulfuros, tiofenos y aún como azufre elemental.

En general, las reacciones principales en la hidrodesulfurización tiene como características la ruptura del enlace C-S y la saturación de las valencias libres, así como de los dobles enlaces, aunque los anillos aromáticos no son atacados normalmente. Las reacciones de este proceso (UNIFINING) son esencialmente una hidrogenación catalítica selectiva de C-S, C-Nitrógeno, Carbón-oxígeno, carbón-metal y carbonos no saturados-carbón en cadena que puede encontrarse en los compuestos originales. Debido a que los hidrocarburos resultantes son de menos densidad que los compuestos originales, se llega a tener una relación líquida en volúmen, que es frecuentemente mayor que un 100 %

REACCIONES DEL PROCESO UNIFINING.-

Remoción del azufre.

Mercaptanos

Sulfuros

Disulfuros

Sulfuros cíclicos

Tiofenos

Remoción del nitrógeno.

Piridina

Quinolina

Pirroles

Remoción de oxígeno.

Fenoles

Saturación de oléfinas.

Oléfinas lineales

Oléfinas cíclicas

REMOCCION DE METALES

Los metales formados en la forma de compuestos organometálicos son removidos, aparentemente por descomposición, no obstante, el mecanismo exacto de la remoción no es conocido. Los metales son retenidos en el catalizador ya sea por absorción o por reacción química.

REMOCCION DE HALUROS

Los haluros orgánicos son completamente descompuestos sobre el catalizador. Las sales inorgánicas resultantes, pueden ser removidas posteriormente con inyección de agua, para disminuir los problemas de corrosión en el equipo. Estas reacciones de hidrogenación, con el desprendimiento de ácido sulfídrico, son todas de carácter exotérmico, con valores típicos de H° a $700^{\circ}K$ que van de -16 Keal/mol para un mercaptano, hasta -67 Keal/mol para un tiofeno.

La composición del catalizador puede variar dentro de límites muy amplios. Con respecto a la concentración óptima, se encuentra que la actividad del catalizador aumenta rápidamente incrementando la concentración de los metales depositados, pero esto, solo hasta una cierta concentración límite, arriba de la cual la actividad ya no aumenta. Shell Co. encuentra que 9.7 % de los óxidos combinados de molibdeno y cobalto es la concentración límite.

En general, concentraciones que van del 8 al 20 % de los óxidos combinados tienen aceptable actividad catalítica.

Cuando se comparan las actividades de diferentes tipos de molibdatos (no soportados), obtenemos los siguientes resultados:

CATALIZADOR

ACTIVIDAD= $\frac{\% \text{ de sulfuración}}{\% \text{ sulfuración con CoMo}_4} \times 100$

Molibdato de cobalto	100
Molibdato de zinc	36
Molibdato de hierro	34
Molibdato de cobre	21
Molibdato de aluminio	6

Los compuestos que son posibles que se encuentren en el catalizador son muchos, por ejemplo: MoO_3 , HoO_2 , CoO , CoS , Co_9S_8 , MoS_2 , Ho_2S_3 , CoAl_2O_4 , CoMoO_4 , etc., cada uno con diferentes actividades de desulfurización que puede ir desde buena como la del MoS_2 , CoMoO_4 , hasta mala como para el Co_9S_8 y el CoAl_2O_4 . Sin embargo, una característica que poseen estos compuestos es que la distancia entre los átomos metálicos son relativamente pequeñas, del orden de 3 \AA , lo que permite sugerir que la absorción del hidrocarburo por desulfurar se hace en dos centros activos del catalizador simultáneamente.

El catalizador molibdato de cobalto tiene depositado sobre alúmina, concentraciones apropiadas de molibdeno y de cobalto en una forma indeterminada y mal conocida, que generalmente se describe como molibdato de cobalto, aunque éste se sabe que es una gran simplificación, pues CoMoO_4 , exige una relación $(\text{CoO}/\text{MoO}_3) = 1$, mientras que las cantidades de cobalto y molibdeno realmente depositadas sobre la alúmina, están lejos de estar en la relación requerida. El catalizador de Molibdato de cobalto generalmente tiene el Mo y al Co en forma de óxidos-

al terminarse su preparación, después de ser calcinados, pero como se presulfura antes de ser usado, además de que siempre trabajan con atmósferas con alto contenido de H_2S , se acepta generalmente que la forma en que se encuentran Mo y Co en condiciones de operación, es como sulfuros, pues se sabe que a la temperatura de interés en el proceso, una concentración bastante inferior al 1 % en H_2S es suficiente para transformar los metales a los sulfuros MoS_2 , Ni_3S_2 , CoS_2 , etc.

Los catalizadores empleados en este proceso pueden -- ser preparados de muy distintas maneras, se considera que los más-activos se logran por una impregnación del soporte por medio de soluciones adecuadas conteniendo sales de molibdeno y de cobalto, seguida del secado y la calcinación del producto impregnado.

DESCRIPCION DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LOS - ACEITES LUBRICANTES.- (U - 4)

En esta unidad se realiza un proceso de refinación catalítica en el que se emplea una combinación de catalizador selectivo e hidrógeno, para modificar la estructura de los compuestos - de azufre, oxígeno, nitrógeno y compuestos metálicos, así como para la saturación de los compuestos olefínicos. El hidrotreatmento reducirá el contenido de azufre aproximadamente en un 50 a 60 %

DESCRIPCION DEL FLUJO:

Las cargas de aceite lubricante que son almacenadas - en sus tanques con atmósferas de gas inerte, son extraídas de ahí- para mezclarse con una corriente de hidrógeno y pasar a precalen - tarse. La carga ya mezclada con hidrógeno, se calienta a la tempe- ratura necesaria para que al ponerse en contacto con el cataliza--

dor se efectúan las reacciones, fluyendo de arriba hacia abajo en el reactor. De la salida del reactor, pasa a enfriarse y fluye después al separador de alta presión.

En el separador de alta presión se divide el flujo en dos corrientes; una de gas, rica en hidrógeno, y una de productos líquidos sin estabilizar.

El producto hidrotratado se controla en el separador de alta presión por un control de nivel, de donde fluye al tren de cambiadores de calor y de ahí pasa a un calentador, en donde se calienta a la temperatura necesaria para luego pasar al agotador intermedio. En este agotador se eliminan los ligeros hasta pentano los cuales pasan por el condensador y posteriormente al acumulador. La presión de este agotador se controla por una válvula automática la cual manda al sistema de gas combustible todos los ligeros que no fueron condensados.

Del fondo del agotador fluye el hidrocarburo al calentador de donde se le da la temperatura necesaria para luego pasar al agotador de vacío, en donde el aceite es completamente agotado, eliminándole el agua y las pequeñas cantidades de H_2S e hidrocarburos ligeros hasta pentano que no fueron eliminados en el agotador intermedio.

Los hidrocarburos ligeros formados durante el proceso son separados en este agotador por destilación y en el acumulador, enviándose a tanques de crudo. El fondo del agotador intercambia calor, enfriándose y posteriormente sale a tanques como producto hidrotratado.

C A P I T U L O I I

D E S A R R O L L O .

D E S A R R O L L O .

Las pruebas se planearon con la intención de tener la máxima información con la menor cantidad de aceite procesado. Por otra parte como el proceso de tratamiento de base para los lubricantes de la refinería, es diferente del que se determinó para efectuar las pruebas, fué necesario programar la producción con objeto de aprovechar líneas existentes para alimentar la planta de hidrogenación en la forma debida. Así, el aceite base neutro pesado de la planta desasfaltizadora, se pasó directamente a un tanque de carga de la planta de hidrogenación y posteriormente el aceite producido durante las pruebas se pasó a un tanque de carga de la planta de refinación con furfural. El aceite que salió como refinado de ésta última planta, se pasó directamente, ahora sin hidrogenarse, a la planta desparafinadora con Metil-Etil-Cetona y tolueno.

Se preparó una existencia de 27,500 Bls. en el tanque TV-14B, suficiente para operar 3 días la unidad y tener la oportunidad de cambiar las condiciones de operación del hidrotretamiento y tener una mejor observación de los efectos causados.

Para recibir el ^{*}aceite neutro pesado desasfaltado de la unidad de desasfaltización con propano (U - 2), en los tanques de carga de la unidad de hidrotretamiento (U - 4) TV-14B , fué necesario cerrar la válvula de bloqueo de este producto hacia TV-6A y TV-6B que son los tanques de descarga de la unidad # 4 .

Se tuvo la necesidad de instalar un injerto de tubería para invertir el tratamiento. El injerto provisional que se tu

vo necesidad de hacer, es de línea de producto desasfaltado de la unidad # 2 a la línea de refinado a tanques de carga de la unidad # 4.

Para sacar el aceite neutro pesado desasfaltado una vez que se hidrot trata en la unidad # 4, es necesario desviar el refinado de la unidad # 3 (refinación con furfural), hacia la unidad desparafinadora (U - 5), para librar el cabezal de refinado a tanques de carga de la unidad # 4, por el injerto nuevo, alinear hacia TV-6A o TV-6B, desviando a la vez la corrida de neutro pesado de la unidad # 2 a los tanques de carga de la unidad de refinación con furfural - (U - 5) .

El aceite neutro pesado hidrot ratado y refinado puede en viarse posteriormente hacia la unidad desparafinadora (U - 5) por las líneas actuales.

Para asegurar el aceite hidrot ratado dentro de especificación, se tomaron como condiciones iniciales de operación las actuales para un tratamiento normal. A partir de éste se desarrolló un programa de operación en la unidad # 4 y en la unidad # 3 .

PROGRAMA DE OPERACION EN U - 4

1.- Fijar temperaturas para el hidrot ratamiento (temperatura máxima permisible para el catalizador H-7 es de 415°C) iniciando con las especificadas, para tener un porcentaje de desulfurización de 60 a 75 %, a fin de tener el aceite dentro de la especificación.

2.- Variar la temperatura de hidrot ratamiento controlando el hidrocracking, manteniendo la presión constante, así como el es

pacio velocidad y la relación de hidrógeno a carga.

3.- Posteriormente incrementar la presión parcial del H_2

4.- Tratar de aumentar la temperatura, al máximo permisible por el catalizador, desalojando las fracciones ligeras vía resumidero 4C-16 a recuperados.

5.- Aumentar la relación de hidrógeno a carga.

PROGRAMA DE OPERACION EN U - 3

1.- Fijar condiciones de operación para el aceite normal y variarlas de acuerdo con los rendimientos parciales y datos de laboratorio (índices de viscosidad)

2.- Procesar la carga máxima posible con aceite refinado dentro de especificación.

3.- Evaluar resultados de la planta desparafinadora , rendimientos de aceite, parafina dura y parafina suave.

Una vez realizados los injertos, según los isométricos anexados, se inició el proceso de la U-4 con una temperatura normal de entrada al reactor $292^{\circ}C$ y con una presión de 52 Kg/cm^2 , la relación de hidrógeno a carga se mantuvo a $80 \text{ m}^3/\text{Bls}$ de carga, - para asegurar la desulfurización. La carga a la unidad fué la máxima de diseño para no afectar la producción.

Se aumentó la temperatura al reactor $4^{\circ}C$ cada 4 horas- según lo permita la unidad, guiándose por la generación de hidrocarburos ligeros.

Se mandó muestrear la carga y el producto hidrotratado para las determinaciones de laboratorio indicadas, siendo necesaria una muestra a cada variación de temperatura.

Al procesar la carga en la unidad # 3, se inició con una carga máxima y con las condiciones especificadas para el aceite, con una relación de furfural a carga de 2.75/1, con temperaturas de 127°C en el domo, 123°C en la zona de carga y 93°C en el fondo. Ahora se procedió a ir disminuyendo la relación de solvente a carga de acuerdo con los resultados de laboratorio, índices de viscosidad, - puntos de congelación, etc.

Al refinar con furfural el aceite prueba, fué necesario hacer determinaciones cada 4 horas de índices de viscosidad y - puntos de congelación del refinado, para calcular rendimientos parciales y así tener datos de la refinación.

EVALUACION DE LCS RESULTADOS

La carga inyectada a la unidad, aparentemente no alteró la caída de presión a través de la cama del reactor, la cual se mantuvo en 1 Kg/cm² .

Se tomó como límite para el aumento de temperatura la generación de hidrocarburos ligeros, considerando la máxima de ... 400 Bls/día de acuerdo al diseño, para evitar el craqueo excesivo - del aceite y por consiguiente, un abatimiento anormal en el rendimiento de producto hidrotratado, únicamente se realizó un hidrotratamiento severo durante tres horas, para observar los efectos, y -- muestrear el aceite hidrotratado con el propósito de comparar con - el aceite hidrotratado a temperaturas menores. De los resultados a-

notados en la tabla # 2 se observa que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la viscosidad del producto hidrotratado, aumenta la producción de fracciones ligeras, disminuye el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos, aumentando el contenido de compuestos saturados.

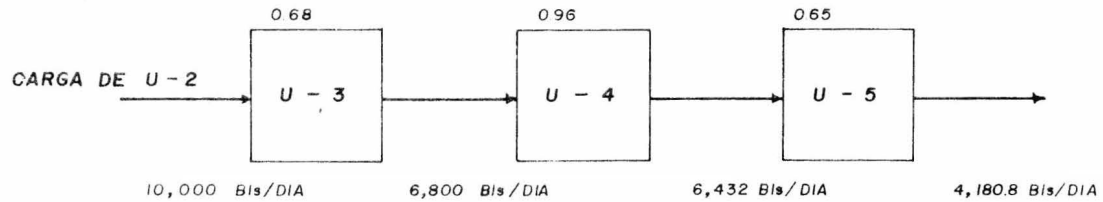
En la refinación con furfural, aproximadamente se elimina un 10 % de los compuestos aromáticos de la carga, en el hidrotratamiento del aceite neutro pesado de prueba, se logró una disminución de un 3 % en dicho contenido de aromáticos y esto se debe a que el tipo de catalizador utilizado en el hidrotratamiento es selectivo para desulfurizar y no para saturación de aromáticos, sin embargo, el comportamiento del aceite obtenido durante la refinación en la unidad de extracción con furfural, resultó satisfactoria.

Al procesar el aceite hidrotratado en la unidad de refinación con furfural, se logró una disminución en la relación de furfural a carga de 2.75/l a 1.83/l y con esto se logró un aumento del 10.66 % en el rendimiento del refinado.

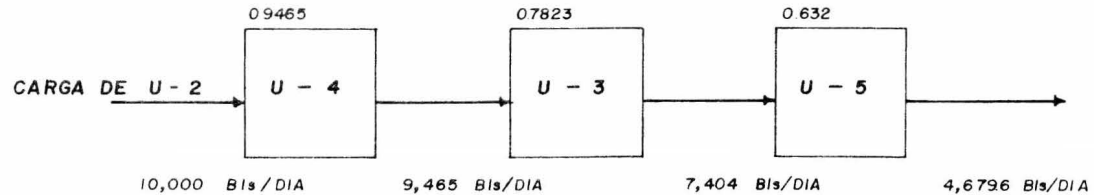
En la tabla # 3 y # 3-A, se muestran los resultados del aceite refinado obtenido, y las características del aceite desparafinado.

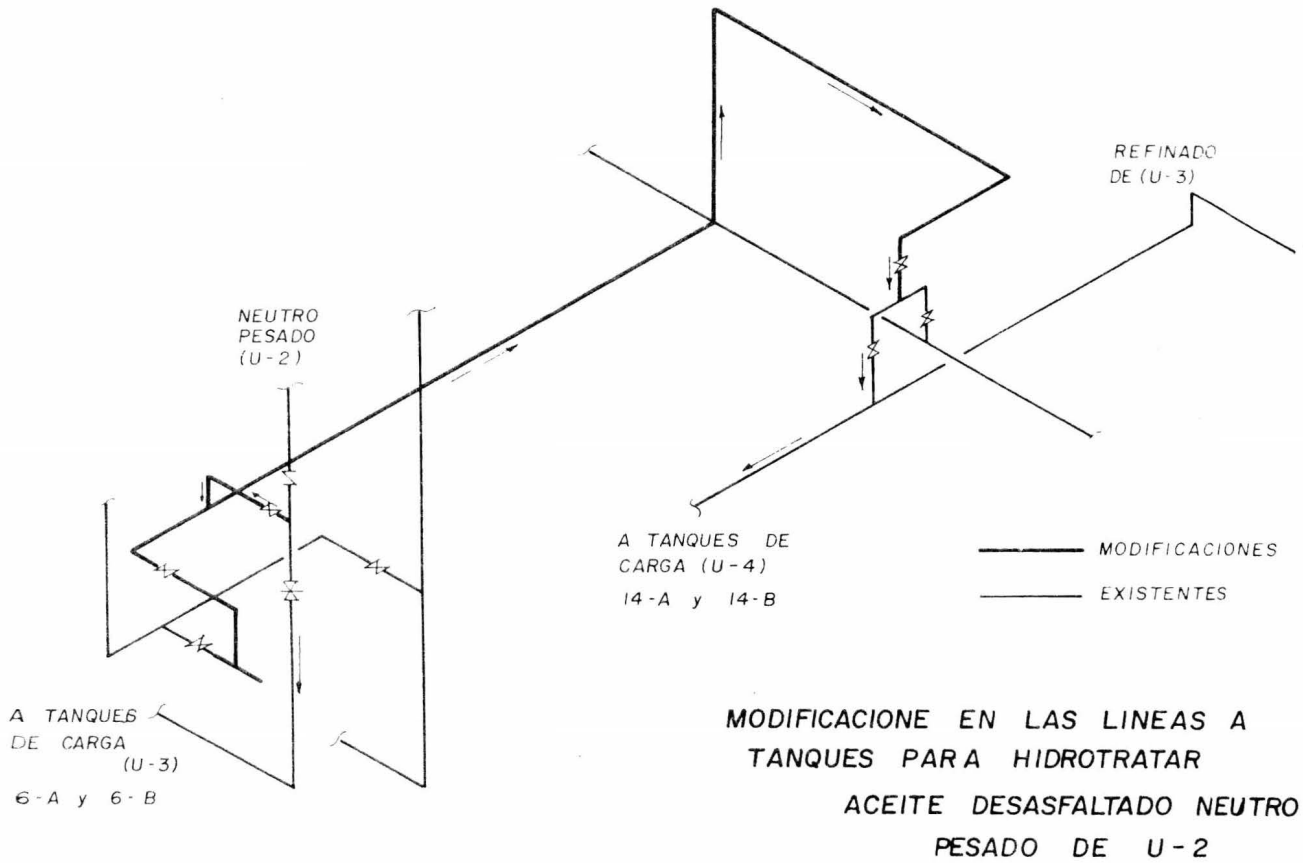
DIAGRAMA DE BLOQUES DE LAS EFICIENCIAS DE LOS PROCESOS

Proceso Actual



Proceso Propuesto





RESULTADOS DEL ACEITE NEUTRO PESADO DURANTE LA
CORRIDA SIN REFINAR, EN LA HIDRODESULFURADORA.

	Carga (14-B)	Producto
<u>ACEITE PARAFINOSO</u>		
Peso Esp. 20/4°C	0.904	0.888
Color A.S.T.M.	5.0	3.0
Visc. S.S.U. 98.9°C	77.3	75.3
Temp. inflamación °C	260	260
% azufre total	1.63	0.52
Saturados % peso	72.0	60.0
Polares % peso	4.0	1.5
Aromáticos % peso	24.0	38.5

ACEITE DESPARAFINADO.

Color A.S.T.M.	5.0	2.5
Temp. de congelación °C	-12.0	-15.0
Visc. S.S.U. 37.8 °C	1268	1109
Visc. S.S.U. 98.9 °C	98.4	84.7
Indice de viscosidad	76	77

RESULTADOS DE LA REFINACION EN LA PLANTA U-3 DE LA CO-
RRIDA DEL ACEITE NEUTRO PESADO. (CORRIDA EXPERIMENTAL)

<u>REFINADO</u>	<u>8 ABRIL</u>	<u>9 ABRIL</u>		
	18 Hrs.	3 Hrs.	11 Hrs.	19 Hrs.
Peso Esp. a 20/4°C	0.872	0.876	0.879	0.872
Color A.S.T.M.	1.5	2.0	2.0	1.5
Visc. S.S.U. 98.9°C	68.8	69.1	69.1	69.2
Temp. Inflamación	270.0	270.0	258.0	266.0

DESPARAFINADO

Color A.S.T.M.	2.0	2.5	2.0	2.0
Visc. S.U. 37.8°C	795.1	780.3	819.0	798.3
Visc. S.U. 98.9°C	77.6	76.7	78.0	77.8
Indice de Visc.	94.0	93.0	92.0	94.0
Temp. de congelación	-15.0	-18.0	-15.0	-15.0
Saturados % peso	----	-----	-----	-----
Polares % peso	----	-----	-----	-----
Aromáticos % peso	----	-----	-----	-----

CONTINUACION

<u>REFINADO</u>	<u>10 ABRIL</u>		
	7 Hrs.	11 Hrs.	23 Hrs.
Peso Esp. a 20/4°C	0.865	0.871	0.872
Color A.S.T.M.	1.5	2.0	2.0
Visc. S.U. 98.9°C	69.4	68.0	68.9
Temp. Inflamación	250.0	254.0	260.0

<u>DESPARAFINADO</u>			
Color A.S.T.M.	2.5	2.0	2.0
Visc. a S.U. 37.8°C	781.9	836.7	774.3
Visc. a S.U. 98.9°C	75.8	78.9	77.8
Indice de Visc.	90.0	92.0	97.0
Temp. de congelación	-15.0	-15.0	-15.0
Saturados % peso	-----	47.0	-----
Polares % peso	-----	3.0	-----
aromáticos % peso	-----	50.0	-----

(tabla # 1)

CONDICIONES DE OPERACION

UNIDAD # 4

		DISEÑO	REALES
Presión entrada y salida 4C-1	Kg/cm ²	56-55	56-55
Temp. entrada y salida 4C-1	°C	355-371	340-356
H ₂ en gas de recirculación	% Vol.	85.0	92.5
Relación H ₂ carga	m ³ /Bls	60.0	62.5
Peso Mol. del gas de recirc.		7.2-9.1	3.6
Azufre	% en peso	0.73-0.19	1.63-0.52
Temp. agotador 4C-5	°C	287	235-270
Vacío de agotador 4C-5	mm.Hg.abs	600	560-600

UNIDAD # 3

Temperatura Domo 3C-2A, 2B	°C	127	
Temperatura carga	°C	123	130
Temperatura Fondo	°C	96	98
Velocidad discos	rpm	28	28
Rel. Furfural/carga		2.71/1	1.83/1

CONTINUACION

PLANTA LG

		DISEÑO	REALES
Temperatura de filtración	°C	-21	-23
Relación solvente/carga	Vol.	4 : 1	4 : 1
Composición de solvente	% Vol. mec-tol	45-55	52-48

CARGAS TOTALES A PLANTAS

CARGA A U - 4

	EXPERIMENTAL	DISEÑO
Carga	27,231 B/D	10,000 B/D
Prod. Hidrotratado	25,771	9,833
Hidrocarburos ligeros	1,290	243
Rendimientos	94.65 %	98.3 %

CARGA A U - 3

	EXPERIMENTAL	DISEÑO
Carga	21,073	10,040 B/D
Refinado	16,485	6,801
Extracto	4,587	3,239
Rendimiento	78.23 %	68.0 %

CARGA A LG

	EXPERIMENTAL	DISEÑO
Carga	17,531	4,000 B/D
Aceite producto	11,079	2,600
Ps/F	5,942	2,400
Rendimiento	63.2 %	65.0 %

C A P I T U L O I I I

C O N S I D E R A C I O N E S

E C O N O M I C A S .

CONSIDERACIONES ECONOMICAS

Para demostrar la conveniencia del nuevo sistema, es necesario hacer una comparación de los gastos de operación del -- sistema actual y los gastos estimados del sistema propuesto; ya -- que para que una inversión sea costeable, es necesario que el ahorro que se obtenga sea mayor que el gasto que representa la compra del nuevo equipo y los gastos de su operación.

Para poder hacer ésta comparación, se mostrarán primeramente los gastos del sistema actual, y a continuación los gastos estimados del sistema propuesto.

Para el estudio económico, se despreciará el incremento en gasto del hidrógeno para la nueva propuesta, por haberse necesitado una cantidad ligeramente mayor que la usualmente requerida y por disponer la refinería de Hidrógeno remanente que normalmente desfoga a los quemadores de campo.

El costo de implantar la nueva propuesta involucra la compra e instalación del siguiente equipo:

Costo de bomba centrífuga	13,500.00
Costo de motor 15 Hp	10,100.00
Costo instalación Motor-Bomba	7,100.00
Costo de 150 Mts. de tubería de 18 in. diámetro nominal Ced.40	28,908.00
Costo de 2 válvulas compuerta 8 in.	6,600.00
Costo de 1 válvula globo de 8 in.	4,000.00
Costo de 1 válvula check de 8 in	3,300.00
Costo de instalación de tubería y válvulas	<u>36,492.00</u>
Costo total:	110,000.00

El costo de electricidad de la nueva bomba queda compensada, al poner fuera de operación una de las bombas que normalmente fueron de la unidad # 4 a la unidad # 5 .

Costo de la producción actual y propuesta en la unidad
de refinación con furfural (U - 3)

<u>CONCEPTO</u>	<u>SISTEMA ACTUAL</u>	<u>SISTEMA PROPUESTO</u>
Aceite en operación	315,238 BIs/mes	315,238 BIs/mes
Aceite producido	214,362 "	245,885 "
 <u>COSTOS DE OPERACION</u>		
Labor directa	258025.2	258,025.2
Labor indirecta	80224.1	80,224.1
Materiales	7162.7	7,162.7
 <u>COSTOS DE MANTENIMIENTO</u>		
Labor directa	110,885.5	110,885.5
Labor indirecta	34,476.0	34,476.0
Materiales	211,089.5	211,089.5
SERVICIOS GENERALES	756,034.0	756,034.0
CUOTA DE DEPRECIACION	5,183.0	5,183.0
COSTO DE ENERGIA	1,232,170.3	1,268,851.2
COSTOS DE ADMINISTRACION	571,105.7	571,105.7
DEPRECIACION DEL NUEVO		
EQUIPO (a 10 años)	-	11,000.0
DEPRECIACION MENSUAL	-	916.0
GASTOS TOTALES	3,266,256.0	3,314,853.5

C A P I T U L O I V

C O N C L U S I O N E S .

C O N C L U S I O N E S

A continuación presentamos las conclusiones obtenidas del estudio efectuado sobre el hidrot ratamiento de aceites lubricantes pesados, antes de su refinación.

- 1.- Al procesar aceite hidratado con furfural en la unidad de refinación, se logró una disminución en la relación de furfural a carga de 2.75/lt. x 1.83/lt. y por tal motivo un aumento en la producción de 498.8 Bls./día, lo cual representa un incremento del 10.66 % en el rendimiento de refinado.
- 2.- Las modificaciones realizadas a las instalaciones existentes para lograr este incremento, fueron mínimas y por lo tanto el costo de la inversión de \$ 110,000.00 se considera también mínimo, ya que el período de recuperación de la misma, es de 9 días.
- 3.- Las modificaciones propuestas también permiten procesar aceite pesado y aceite cilindros, obteniéndose igualmente en estos casos menores relaciones de solventes a carga y mejores rendimientos de producción.

B I B L I O G R A F I A .

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- PETROLEUM REFINERY ENGINEERING
W.L. NELSON.
4a. EDICION
Mc. GRAW - HILL BOOK COMPANY , INC.

- 2.- MANUAL DEL ING. QUIMICO
JOHN H. PERRY
I TOMO
TRADUCCION AL ESPAÑOL DE LA TERCERA EDICION
EN INGLES
Mc. GRAW - HILL - UTEHA

- 3.- PLANT DESIGN AND ECONOMICS FOR
CHEMICAL ENGINEERS
MAX S. PETERS AND KLAUS D TIMMERHAUS
2a. EDICION
Mc. GRAW - HILL

- 4.- MANUAL DE OPERACION DE LA UNIDAD DE
REFINACION CON FURFURAL (U - 3)
PEMEX.

- 5.- MANUAL DE OPERACION DE LA UNIDAD DE
HIDROTRATAMIENTO (U - 4)
PEMEX.

- 6.- CHEMICAL CHANGES IN LUBRICATING OIL
HYDROTREATING
J.B. GILBERT AND ROBERT KARTEMARK.