



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA

**MEJORAMIENTO PARCIAL DE CRUDO PESADO PARA TRANSPORTE MEDIANTE
HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA**

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
ALEXANDER QUITIAN ARCINIEGAS

TUTOR PRINCIPAL
JORGE ANCHEYTA JUÁREZ
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

MÉXICO D. F., JULIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. José Fernando Barragán Aroche

Secretario: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Vocal: Dr. Ricardo Gómez Romero

1er. Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

2do. Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto Mexicano del Petróleo

**TUTOR DE TESIS
DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ**

FIRMA

RESUMEN

La dilución de crudos pesados y extrapesados es la única forma empleada actualmente en México en las instalaciones de explotación del crudo para su transporte por oleoductos pero presenta una serie de desventajas técnicas, económicas y ambientales. Con este trabajo se inicia el estudio de una nueva alternativa para el transporte de estos hidrocarburos, analizando la hidrodeseintegración parcial a escala laboratorio y en operación discontinua de crudos pesados utilizando los catalizadores dispersos de trióxido de molibdeno y óxido férrico, ambos de grado analítico identificando las mejores condiciones de operación de este proceso tales como presión, temperatura, tiempo de residencia, relación hidrógeno/hidrocarburo, tipo y cantidad de catalizador. La selección de dichas condiciones se hace con base en las características del crudo mejorado obtenido en el proceso ya que éste debe tener una gravedad API mayor a 16°API y una viscosidad a 100°F menor a 250 cSt para que pueda ser transportado de forma viable por tubería.

De los resultados obtenidos se concluye que las condiciones más favorables para la Hidrodeseintegración Parcial de un crudo 13° API en los rangos estudiados, se llevan a las condiciones moderadas de 40 kg/cm², 380°C, 680 sft³/barril y 4 horas de operación empleando cualquiera de los catalizadores estudiados en una concentración de 0.75% p/p sin observarse la formación de coque o de sedimentos y obteniéndose un crudo mejorado una gravedad API y una viscosidad a 100°F de aproximadamente 18° y 250 cSt respectivamente. Además se produce un gas de hidrodeseintegración compuesto principalmente por hidrógeno y con significativas concentraciones de hidrocarburos gaseosos y ácido sulfhídrico.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por todas las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al Dr. Jorge Ancheyta Juárez por llevar la tutoría de mi tesis y por sus constantes recomendaciones, seguimiento, apoyo incondicional tanto en lo personal como en el desarrollo y conclusión de este trabajo.

Al Dr. Sergio Ramírez Amador, mi asesor interno en el Instituto Mexicano del Petróleo, por su amistad y quien en todo momento me colaboró con la ejecución de esta investigación.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación, los Doctores Fernando Alonso, Gustavo Marroquín, Mauricio Ángeles, Carolina Leyva, Patricia Rayo y Guillermo Centeno por toda su fraternidad y colaboración.

A los integrantes del Laboratorio de Síntesis e Hidrotratamiento y amigos, Rafael Rivera, José Antonio Montes y Bertha Núñez por su invaluable cariño y apoyo.

A todos mis amigos pero en especial a Jorge Luís Grosso, Josefina Vértiz, Emmanuel Rodríguez, Guillermo Félix y Fidencio Hernández, pues de uno u otra forma me apoyaron en este trabajo.

A Dios y a mi familia, en especial a mis padres y hermanos que desde la distancia han sido mi fuente de inspiración y motivación. A la memoria de mi abuela Dolores Salas.

INTRODUCCIÓN

Las reservas de petróleo de México están formadas principalmente por crudos pesados y extrapesados caracterizados por una baja densidad API, una alta viscosidad, altos contenidos de azufre, metales y precursores de la formación de coque, que dificultan su extracción de los pozos de producción, transporte por oleoducto y refinación, además de reducir su valor en el mercado.

Tal como se analizará en el Capítulo I, la explotación eficiente de los pozos de producción de crudos pesados y extrapesados está estrechamente vinculada con la capacidad que tengan las instalaciones de explotación del crudo para mejorar la viscosidad de estos hidrocarburos y hacerlos fácilmente transportables a los puertos de exportación o a las refinerías. Si bien en México, la solución dada a este problema hasta ahora es la dilución, esta técnica tiene serias limitaciones técnicas, ambientales y económicas. Varios autores han estudiado otras tecnologías para el transporte de crudos pesados y extrapesados tales como las emulsiones inversas (O/W), el flujo anular, los reductores de viscosidad, la viscoreducción, la coquización retardada, el desasfaltado y la aquaconversión; pero como se analizará en el Capítulo II, aún presentan una serie de dificultades técnicas, económicas y ambientales que han impedido su escalamiento y aplicación industrial.

Por estas razones, con este trabajo se inicia el estudio de la hidrodeseintegración parcial de crudos pesados usando catalizadores dispersos como una alternativa nueva para el transporte, analizando su viabilidad técnica mediante el análisis de las propiedades de los crudos mejorados obtenidos en dicho proceso. En el capítulo III se estudian las propiedades de las materias primas empleadas y las técnicas de análisis empleadas para la caracterización del crudo mejorado y el gas de hidrodeseintegración obtenidos. Igualmente en esta sección, se explica la metodología seguida para la evaluación de la hidrodeseintegración a escala laboratorio en operación discontinua de un crudo de 13°API con el fin de identificar las mejores condiciones de operación como son presión, temperatura, tiempo de residencia, relación hidrógeno/hidrocarburo y concentración de los catalizadores estudiados.

Finalmente en el Capítulo IV se discuten los resultados obtenidos en función de los catalizadores de trióxido de molibdeno y óxido férrico en grado analítico usados, identificando las mejores condiciones utilizando como criterio de selección las propiedades del crudo mejorado obtenido a fin de que éste tenga una gravedad API mayor a 16° y una viscosidad a 100°F menor a 250 cSt. Igualmente se muestran los balances de masa del proceso y algunas propiedades de los gases de hidrodeseintegración obtenidos.

CONTENIDO

| | |
|-----------------------|---|
| RESUMEN | 3 |
| AGRADECIMIENTOS | 4 |
| INTRODUCCIÓN | 5 |

CAPITULO I. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

| | |
|----------------------------------|----|
| 1. OBJETIVOS..... | 13 |
| 1.1. Objetivo General | 13 |
| 1.2. Objetivos Específicos | 13 |
| 2. JUSTIFICACIÓN | 13 |

CAPITULO II. PROCESOS DESARROLLADOS PARA EL TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS

| | |
|--|----|
| 1. TECNOLOGÍAS TRADICIONES O CONVENCIONALES | 17 |
| 1.1. Calentamiento | 17 |
| 1.2. Dilución..... | 18 |
| 2. TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES O EMERGENTES..... | 21 |
| 2.1. Emulsiones inversas (O/W) | 21 |
| 2.2. Flujo anular..... | 23 |
| 2.3. Reducción de viscosidad o dispersión de asfaltenos..... | 25 |
| 3. TECNOLOGÍAS DE MEJORAMIENTO PARCIAL (UPGRADING) | 26 |
| 3.1. Viscoreducción | 26 |
| 3.1.1. Método "All Coil" | 27 |
| 3.1.2. Método "Socker" | 28 |
| 3.2. Coquización retardada | 29 |
| 3.3. Desasfaltado | 31 |
| 3.4. AQUACONVERSIÓN® | 33 |
| 4. PROCESOS DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA | 35 |
| 4.1. Generalidades | 35 |
| 4.2. Catalizadores empleados en los Procesos Fase Dispersa | 39 |
| 4.2.1. Catalizadores Sólidos Pulverizados | 40 |
| 4.2.2. Catalizadores Dispersos Liposolubles | 41 |
| 4.2.3. Catalizadores hidrosolubles | 42 |

CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

| | |
|---|----|
| 1. MATERIAS PRIMAS | 43 |
| 1.1. Crudo Pesado Mexicano de 13 API..... | 43 |
| 1.2. Catalizadores Dispersos..... | 44 |
| 1.3. Hidrógeno..... | 46 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2. | DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO | 46 |
| 2.1. | Reactor Parr Modelo 4571 | 46 |
| 2.2. | Controlador Parr 4843..... | 48 |
| 3. | METODOLOGÍA USADA PARA LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES..... | 48 |
| 4. | OPERACIÓN DEL REACTOR | 50 |
| 4.1. | Adecuación del Reactor antes de la Prueba..... | 50 |
| 4.2. | Preparativos del reactor para la prueba | 51 |
| 4.2.1. | <i>Carga del Reactor</i> | 51 |
| 4.2.2. | <i>Cerrado del Reactor</i> | 52 |
| 4.2.3. | <i>Pruebas hidrostáticas y de hermeticidad</i> | 52 |
| 4.2.4. | <i>Ajuste de la presión inicial de reactor</i> | 53 |
| 4.3. | Ejecución de la prueba | 54 |
| 4.4. | Finalización y análisis de la prueba | 55 |
| 4.4.1. | <i>Descarga del gas de hidroprocesamiento</i> | 55 |
| 4.4.2. | <i>Descarga del crudo mejorado</i> | 56 |
| 4.4.3. | <i>Análisis físicos y químicos del crudo empleado y los productos obtenidos.</i> | 56 |
| 4.4.4. | <i>Balance de Materia</i> | 56 |
| 4.4.5. | <i>Balance Parcial de Azufre</i> | 59 |

CAPITULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | HIDRODESINTEGRACIÓN NO CATALIZADA..... | 60 |
| 1.1. | Propiedades del Crudo Mejorado Obtenido | 60 |
| 1.2. | Propiedades del Gas Obtenido | 63 |
| 1.3. | Balance de Masa | 64 |
| 2. | HIDRODESINTEGRACIÓN CATALITICA | 66 |
| 2.1. | Efecto de la presión y la Temperatura | 66 |
| 2.1.1. | <i>Propiedades del Crudo Mejorado Obtenido</i> | 66 |
| 2.1.2. | <i>Propiedades del Gas de Hidrodesintegración Obtenido</i> | 71 |
| 2.1.3. | <i>Balances de Masa</i> | 73 |
| 2.2. | Efecto de la Concentración de Catalizador..... | 76 |
| 2.2.1. | <i>Propiedades del Crudo Mejorado</i> | 76 |
| 2.2.2. | <i>Propiedades del Gas de Hidrodesintegración</i> | 82 |
| 2.2.3. | <i>Balances de Masa</i> | 84 |
| 2.3. | Efecto del Tiempo de Reacción | 89 |
| 2.3.1. | <i>Propiedades del Crudo Mejorado</i> | 89 |
| 2.3.2. | <i>Balance de Masa</i> | 93 |

CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

| | | |
|----|-----------------------|----|
| 1. | CONCLUSIONES | 95 |
| 2. | RECOMENDACIONES | 96 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 98 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1. RED DE TRANSPORTE DE CRUDO PESADO EN LA SONDA CAMPECHE..... | 14 |
| FIGURA 2. CLASIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS PARA EL TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS. | 16 |
| FIGURA 3. ESQUEMA DEL PROCESO DE CALENTAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y/O EXTRAPESADOS PARA SU TRANSPORTE POR TUBERÍA..... | 17 |
| FIGURA 4. SISTEMA DE CALENTAMIENTO CON RESISTENCIAS ELÉCTRICAS DEL OLEODUCTO MÁNGALA (DIÁMETRO: 24" & 670 KM) UBICADA EN EL DISTRITO DE JAMNAGAR, GUJARAT, INDIA [6]..... | 18 |
| FIGURA 5. SISTEMA DE AISLAMIENTO TÍPICO DE LAS TUBERÍAS CON CALENTAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS (OLEODUCTO MÁNGALA, GUJARAT, INDIA) [7]..... | 18 |
| FIGURA 6. ESQUEMA DEL PROCESO DE DILUCIÓN EN INSTALACIONES DE EXPLOTACIÓN DEL CRUDO CON REUSO DE SOLVENTE..... | 19 |
| FIGURA 7. PROPIEDADES DE LAS DILUCIONES DE CRUDO EXTRAPESADO SAN FERNANDO CON NAFTA VIRGEN [12]..... | 19 |
| FIGURA 8. EFECTO DE UN DERRAME EN UN ACUÍFERO DE UNA DILUCIÓN DE CRUDO. [14]..... | 20 |
| FIGURA 9. TIPO DE EMULSIONES..... | 21 |
| FIGURA 10. PROCESO DE PREPARACIÓN DE EMULSIONES INVERSAS (O/W) [17] [18]..... | 22 |
| FIGURA 11. ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DEL FLUJO ANULAR EN UNA TUBERÍA PARA EL TRANSPORTE DE UN CRUDO PESADO. | 24 |
| FIGURA 12. RÉGIMENES DE FLUJO ANULAR: CONCÉNTRICO Y EXCÉNTRICO. | 24 |
| FIGURA 13. EFECTO DEL REDUCTOR DE VISCOSIDAD SOBRE LOS ASFALTENOS..... | 25 |
| FIGURA 14. PROCESO DE VISCOREDUCCIÓN CON FINES DE REFINACIÓN..... | 26 |
| FIGURA 15. MÉTODO ALL COIL PARA LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS. | 27 |
| FIGURA 16. MÉTODO SOAKER PARA LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS. | 27 |
| FIGURA 17. PROPIEDADES DE CRUDOS MEJORADOS USANDO LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU A 10 KG/CM ² Y 380°C USANDO NAFTA COMO INHIBIDOR [31]..... | 28 |
| FIGURA 18. COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE VISCOREDUCCIÓN EN SITU DEL CRUDO CASTILLA [31]. | 28 |
| FIGURA 19. PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS. | 30 |
| FIGURA 20. PROCESO DE DESASFALTADO DIRECTO DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS IN SITU..... | 31 |
| FIGURA 21. PROCESO DE DESASFALTADO IN SITU CON DESTILACIÓN PREVIA DEL CRUDO PESADO O EXTRAPESADO. | 32 |
| FIGURA 22. PROPIEDADES DEL CRUDO MEJORADO O DESASFALTADO OBTENIDO A PARTIR DEL CRUDO CASTILLA [34]. . | 32 |
| FIGURA 23. PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS MEDIANTE DESTILACIÓN [35]... | 34 |
| FIGURA 24. PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS MEDIANTE DESASFALTADO. [36] | 34 |
| FIGURA 25. PROPIEDADES DE LOS CRUDOS MEJORADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® CON DESTILACIÓN O DESASFALTADO PREVIO [35] [36]..... | 35 |
| FIGURA 26. ESQUEMAS DE OPERACIÓN PARA LOS REACTORES DE BUCLE INTERNO USADOS EN LOS PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA. | 36 |
| FIGURA 27. ESQUEMA DEL PROCESO EST DE ENITECNOLOGIE. | 38 |
| FIGURA 28. APARIENCIA DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS. | 44 |
| FIGURA 29. EQUIPO PARR DE REACCIÓN DE OPERACIÓN DISCONTINUA. | 46 |
| FIGURA 30. VISTA EXTERNA E INTERNA DEL REACTOR PARR 4571. | 47 |
| FIGURA 31. ACCESORIOS INSTALADOS EN LA TAPA DEL REACTOR PARR 4571. | 47 |
| FIGURA 32. ELEMENTOS DEL CONTROLADOR 4843 DEL REACTOR PARR. | 48 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 33. METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA USANDO CATALIZADORES DE ÓXIDO FÉRRICO Y TRIÓXIDO DE MOLIBDENO EN GRADO ANALÍTICO. | 49 |
| FIGURA 34. PROCEDIMIENTO GENERAL DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR PARR..... | 50 |
| FIGURA 35. PASOS GENERALES PARA LA PREPARACIÓN DEL REACTOR PARA LA EVALUACIÓN. | 51 |
| FIGURA 36. DIAGRAMA DE CORRIENTES DE PROCESO DE ENTRADA Y SALIDA AL REACTOR PARR EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA. | 57 |
| FIGURA 37. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 61 |
| FIGURA 38. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 61 |
| FIGURA 39. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 62 |
| FIGURA 40. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS). | 62 |
| FIGURA 41. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS). | 63 |
| FIGURA 42. CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFHÍDRICO EN EL GAS OBTENIDO EN EL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 63 |
| FIGURA 43. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DEL CRUDO PESADO DE 13° API SIN CATALIZADOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 64 |
| FIGURA 44. COQUE FORMADO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 65 |
| FIGURA 45. FORMACIÓN DE COQUE EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS)..... | 65 |
| FIGURA 46. GAS FORMADO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE REACCIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS). | 66 |
| FIGURA 47. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE REACCIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS)..... | 67 |
| FIGURA 48. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE REACCIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 68 |
| FIGURA 49. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 69 |
| FIGURA 50. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 70 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 51. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA ALCANZADA POR EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 71 |
| FIGURA 52. CONTENIDO DE METALES EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 72 |
| FIGURA 53. CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO (%P/P) EN EL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 73 |
| FIGURA 54. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API USANDO 1%P/P DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS). | 74 |
| FIGURA 55. GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN FORMADO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS). | 75 |
| FIGURA 56. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 77 |
| FIGURA 57. VISCOSIDAD DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 78 |
| FIGURA 58. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 79 |
| FIGURA 59. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 80 |
| FIGURA 60. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA ALCANZADA POR EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 81 |
| FIGURA 61. CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL Y VANADIO EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 82 |
| FIGURA 62. PESO MOLECULAR PROMEDIO DEL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN (%V/V) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 84 |
| FIGURA 63. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 85 |
| FIGURA 64. CANTIDADES DE CRUDO MEJORADO, COQUE Y GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN OBTENIDOS EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 86 |
| FIGURA 65. CONSUMO DE HIDRÓGENO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 87 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 66. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 89 |
| FIGURA 67. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 90 |
| FIGURA 68. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 91 |
| FIGURA 69. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 92 |
| FIGURA 70. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA (%V/V) ALCANZADA EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ Y FE ₂ O ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 93 |
| FIGURA 71. CANTIDAD DE GAS OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ DE 40 KG/CM ² , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE..... | 94 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| TABLA 1. COMPARACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS OBTENIDOS CON EL PROCESO EST DE ENITECNOLOGIE PARA DIFERENTES CRUDOS PESADOS CARGADOS. | 38 |
| TABLA 2. CATALIZADORES LIPOSOLUBLES EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE FASE DISPERSA..... | 41 |
| TABLA 3. CATALIZADORES HIDROSOLUBLES EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE FASE DISPERSA. | 42 |
| TABLA 4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CRUDO PESADO DE 13°API. | 44 |
| TABLA 5. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES DISPERSOS EMPLEADOS. | 45 |
| TABLA 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DEL TRIÓXIDO DE MOLIBDENO..... | 45 |
| TABLA 7. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DEL ÓXIDO FÉRRICO. | 45 |
| TABLA 8. MÉTODOS USADOS PARA EL ANÁLISIS DEL CRUDO PESADO Y LOS CRUDOS MEJORADOS OBTENIDOS..... | 56 |
| TABLA 9. COMPOSICIÓN DEL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN (%V/V) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 83 |
| TABLA 10. COMPOSICIÓN DEL GAS OBTENIDO (%V/V) EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO FÉRRICO (FE ₂ O ₃) DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN, TIEMPO Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² , 4 HORAS Y 380°C RESPECTIVAMENTE. | 83 |
| TABLA 11. BALANCE DE AZUFRE EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO ₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS). | 88 |
| TABLA 12. BALANCE DE AZUFRE EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO FÉRRICO (FE ₂ O ₃) DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN, TIEMPO Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM ² , 4 HORAS Y 380°C RESPECTIVAMENTE. | 88 |

CAPITULO I

OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Investigar el mejoramiento parcial de las propiedades de transporte de un crudo pesado de 13°API mediante su hidrodesintegración con catalizadores en fase dispersa.

1.2. Objetivos Específicos

- Evaluar a escala laboratorio y en operación discontinua la hidrodesintegración del Crudo Pesado de 13°API con el fin de obtener un producto con las especificaciones requeridas para su transporte por tubería.
- Determinar experimentalmente las condiciones de operación discontinua (presión, temperatura, tiempo de residencia, cantidad de catalizador y relación hidrógeno/crudo) para el hidrotreamiento parcial del crudo pesado de 13°API empleando catalizadores dispersos.

2. JUSTIFICACIÓN

La mayor problemática a la cual se enfrenta la industria petrolera mexicana es el manejo de los crudos pesados y extrapesados con calidades de 6° a 13° API y viscosidades superiores a los 2000 cSt, ya que no sólo es difícil su extracción de los pozos de producción sino además su transporte desde los pozos de producción hasta las terminales de distribución de donde se envían posteriormente a las refinerías y a su exportación.

Debido a su viscosidad alta, un crudo pesado de 13°API no fluye fácilmente a temperaturas cercanas a la ambiente y para poderlo bombear es necesario vencer la fricción elevada que se puede generar y por tanto las caídas de presión altas a lo largo de la tubería. Estas pérdidas de presión repercuten en:

- ✚ La productividad del pozo.
- ✚ El diámetro y espesor de las tuberías

- ✚ La capacidad y potencia de las bombas
- ✚ Elevados consumos de energía
- ✚ Los altos costos de instalación, operación y mantenimiento

Para facilitar el transporte de los crudos pesados y extrapesados, en México y en otros países se han desarrollado varias tecnologías como la visco reducción, la preparación de emulsiones inversas O/W, el calentamiento de las tuberías y la dilución, las cuales a excepción de la dilución no se han podido incorporar a las instalaciones de explotación del crudo, ni han podido ser escaladas a nivel industrial debido a sus múltiples dificultades técnicas y económicas como se estudiará más adelante.

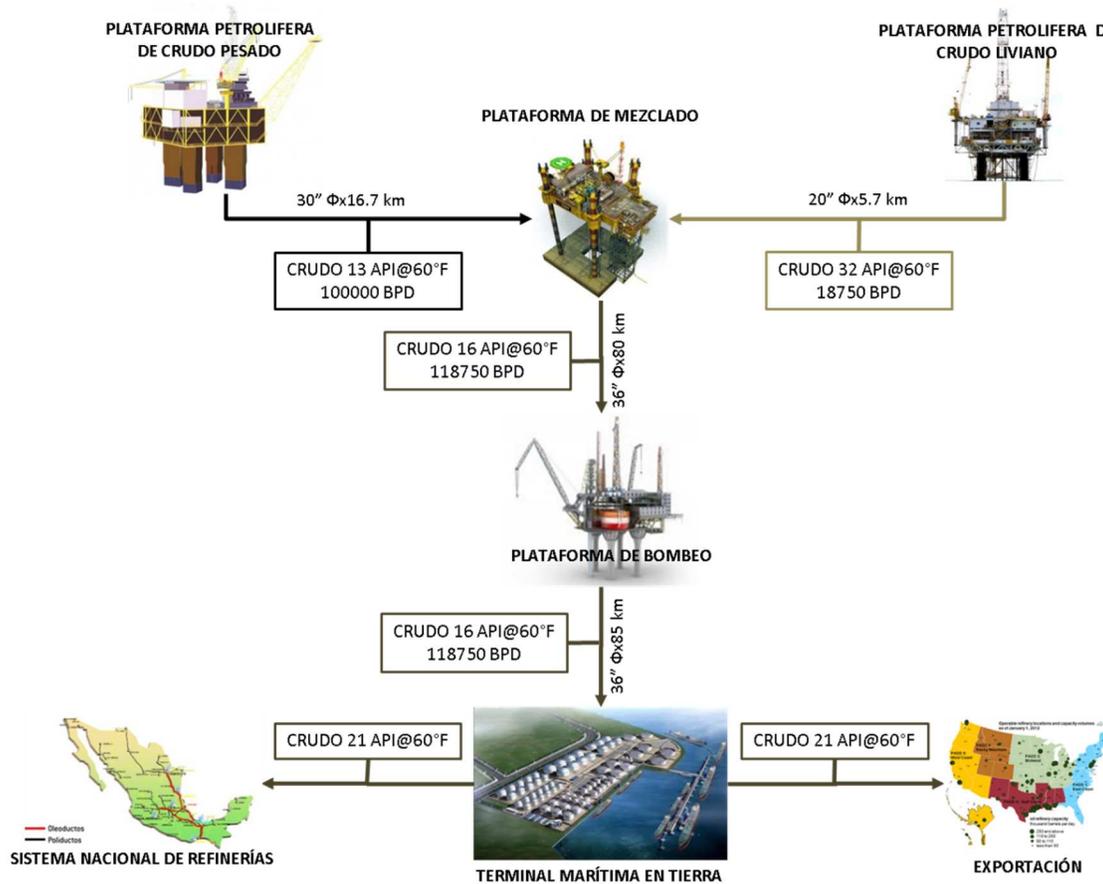


FIGURA 1. RED DE TRANSPORTE DE CRUDO PESADO EN LA SONDA CAMPECHE.

En la actualidad, México emplea los procesos de dilución de crudos pesados para facilitar su transporte. Por ejemplo, en la Sonda Campeche, el crudo pesado de 13°API es mezclado costa afuera con crudo ligero de 32°API en una plataforma de mezclado obteniendo un crudo pesado de 16° API, el cual se envía a las plataformas de rebombeo conformando lo que se conoce como red de transporte de crudo pesado (Figura 1), para impulsar el crudo pesado hasta la terminal de almacenamiento ubicada a 85 kilómetros de la costa. Con la

dilución, el crudo pesado adquiere las especificaciones de transporte requeridas para su fácil bombeo como son gravedad API de 16° y una viscosidad de 250cSt a 100°F.

Sin embargo, si bien la dilución es un proceso relativamente fácil de efectuar en las plataformas petroleras, presenta varias desventajas:

- ✓ El costo del crudo liviano, diluyente o solvente empleado es alto. Si se emplean diluyentes o solventes éstos deben recuperarse por destilación. El crudo liviano pierde su valor comercial al mezclarse con un crudo pesado.
- ✓ El tipo de diluyente y los patrones de flujo dentro de la tubería pueden favorecer la sedimentación de los asfaltenos del crudo pesado elevando los consumos de energía o aún peor produciendo taponamientos en la tubería.
- ✓ No siempre es fácil ni barato encontrar un crudo liviano, diluyente o solvente adecuado cerca a las instalaciones de explotación del crudo pesado o extrapesado.
- ✓ Requiere instalaciones e infraestructura para la recuperación y reúso de solvente así como para el manejo de productos con diferentes especificaciones dentro de las terminales de almacenamiento o distribución.

Por estas razones, esta investigación está orientada al estudio de un proceso para el mejoramiento de crudos pesados mediante el proceso de hidrodeseintegración usando catalizadores en fase dispersa para dar una solución viable al transporte de este tipo de hidrocarburos. Con tal fin se evaluó de manera discontinua y a escala laboratorio dicho proceso para determinar sus condiciones de operación más adecuadas (presión, temperatura, relación hidrógeno/hidrocarburo, tiempo de residencia, tipo y cantidad de catalizador) con el fin de obtener un crudo con las especificaciones necesarias para su fácil transporte por tubería (gravedad API > 16° y viscosidad a 100°F < 250 cSt) ya que actualmente, la información y los estudios de mejoramiento a través de esta tecnología son muy escasos y limitados a la refinación de crudos pesados o extrapesados.

CAPITULO II

PROCESOS DESARROLLADOS PARA EL TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS

RESUMEN

Los procesos para el transporte de crudos pesados o extrapesados se han estado desarrollando desde mediados del siglo XX hasta nuestros días.

Hasta ahora, los procesos de calentamiento, dilución y preparación de emulsiones inversas (O/W) son los únicos que se han aplicado en los campos de explotación como parte integral de las instalaciones de producción de crudos pesados y extrapesados, pero presentan serias limitaciones técnicas, económicas y ambientales para considerarlos como una solución definitiva al problema.

Los demás procesos para el transporte de crudos pesados o extrapesados conocidos como no convencionales y los de mejoramiento (flujo anular, reducción de la viscosidad, viscoreducción, coquización retardada y Aquaconversión®) están en fase de desarrollo a escala laboratorio o planta piloto y aún tienen algunas desventajas que imposibilitan su uso a mayor escala.

Finalmente se describirán las tecnologías de hidrodeseintegración en fase dispersa existentes analizando sus condiciones de operación y en especial el tipo y concentración de los catalizadores dispersos empleados.

Las tecnologías para el mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados pueden clasificarse en dos grandes grupos, las tecnologías tradicionales o convencionales y las tecnologías no convencionales o emergentes como se ilustra en la Figura 2 [1] [2] [3]:

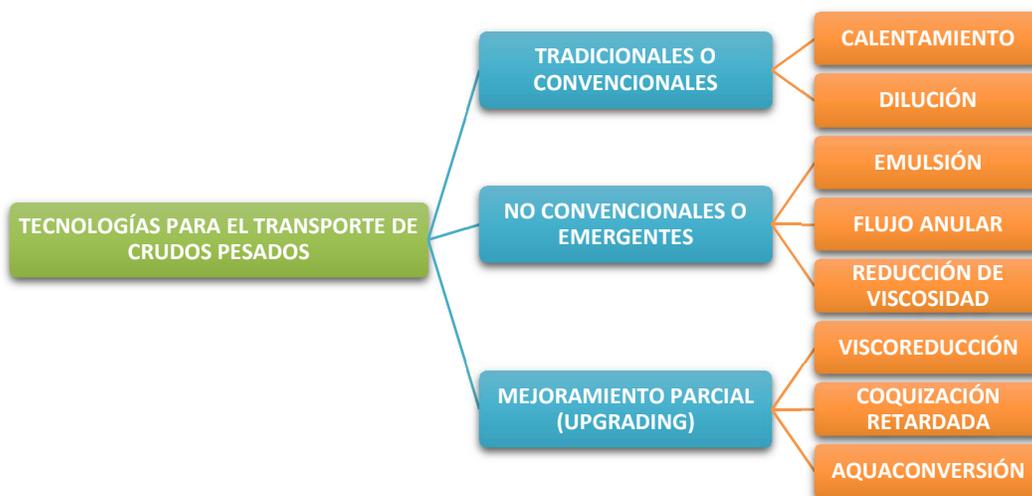


FIGURA 2. CLASIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS PARA EL TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS.

1. TECNOLOGÍAS TRADICIONES O CONVENCIONALES

1.1. Calentamiento

Los procesos de calentamiento de crudos pesados y extrapesados consisten en mantener una temperatura elevada ($<90^{\circ}\text{C}$) mediante la adición externa de calor a su tubería de transporte desde los pozos de producción hasta las terminales de distribución a fin de contrarrestar las pérdidas de calor producidas a lo largo de la línea. Para ello, el crudo pesado o extrapesado se calienta a través de una o más estaciones de bombeo convenientemente instaladas a determinadas distancias sobre la línea de tubería [4] [5].

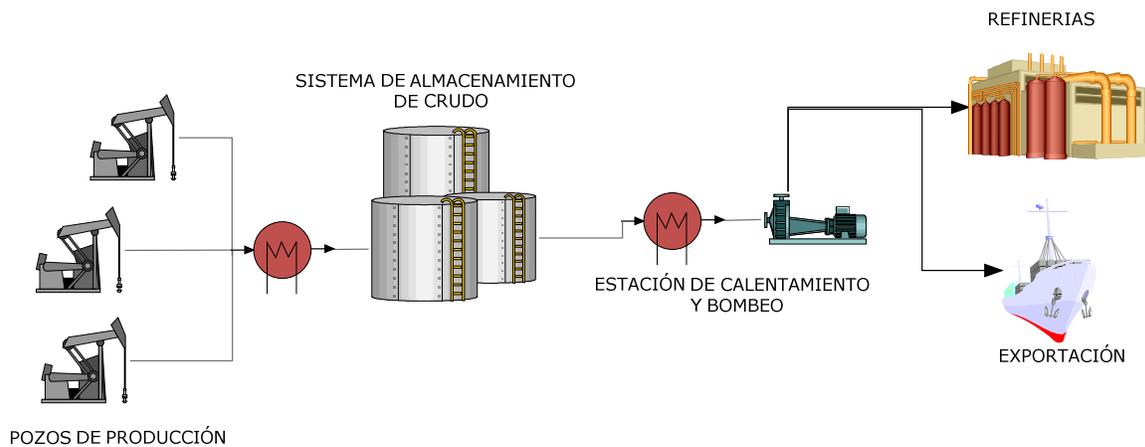


FIGURA 3. ESQUEMA DEL PROCESO DE CALENTAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y/O EXTRAPESADOS PARA SU TRANSPORTE POR TUBERÍA

Después de la dilución, el calentamiento es el método más empleado para el transporte de crudos pesados y extrapesados por tubería y oleoductos. Es una tecnología de fácil acceso a nivel comercial principalmente para ductos en superficie en distancias cortas aunque existen varias experiencias a nivel mundial como los oleoductos de MacKay River en el Norte de Alberta (Canadá) de cerca de 35 kilómetros de distancia y el Mángala (Figura 4 y Figura 5).

La calefacción de la tubería se genera mediante calentamiento eléctrico, electromagnético, solar, inyección de vapor o sónico. Debido a esto, su diseño no es tan sencillo puesto que involucra varias consideraciones técnicas:

- ♦ La expansión de la tubería
- ♦ El número de estaciones de bombeo y calentamiento
- ♦ Los requerimientos de servicios industriales y de control e instrumentación
- ♦ Las pérdidas de calor y sistemas de aislamiento

Además, las tuberías deben operar con la restricción de presión de vapor baja para evitar la

cavitación en las bombas centrífugas y la temperatura exterior del aislante o de la tubería debe ser lo más cercana a la temperatura ambiente con el fin de reducir las pérdidas de calor y la contaminación térmica. Para el aislamiento de las tuberías se han ideado varias técnicas pero la más común es la de enterrar la tubería. [5].



FIGURA 4. SISTEMA DE CALENTAMIENTO CON RESISTENCIAS ELÉCTRICAS DEL OLEODUCTO MÁNGALA (DIÁMETRO: 24" & 670 KM) UBICADA EN EL DISTRITO DE JAMNAGAR, GUJARAT, INDIA [6].



FIGURA 5. SISTEMA DE AISLAMIENTO TÍPICO DE LAS TUBERÍAS CON CALENTAMIENTO DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS (OLEODUCTO MÁNGALA, GUJARAT, INDIA) [7].

La viabilidad de la aplicación de este método está limitada enormemente por los costos operativos y la disponibilidad de energía térmica. A medida que se necesiten más etapas de calentamiento a fin de reducir el costo de bombeo, el costo por calentamiento se verá incrementado y viceversa. Igual sucede con la mitigación de pérdidas de energía térmica, la cual se realiza por prueba y error usando diferentes tipos de aislantes hasta alcanzar el punto de quiebre entre lo técnico y lo económico. Por tanto, la aplicación de estas tecnologías la define únicamente un buen análisis económico [8].

1.2. Dilución [9] [10] [11]

La dilución es un proceso de mezclado entre un crudo pesado o extrapesado con un hidrocarburo más liviano (diluyente) a fin de conseguir una disminución de la densidad y la viscosidad del crudo original (Figura 6). Los diluyentes más empleados son crudos livianos,

condensados, naftas (querosinas), alcoholes orgánicos como el Ter Amyl Metil-Éter (TAME) y el Metil Tert-Butil Éter (MTBE). Sin embargo, estos últimos solventes así como otros líquidos iónicos, sólo se han estudiado a escala laboratorio, como una alternativa técnica sin estudios económicos que confirmen su viabilidad financiera.

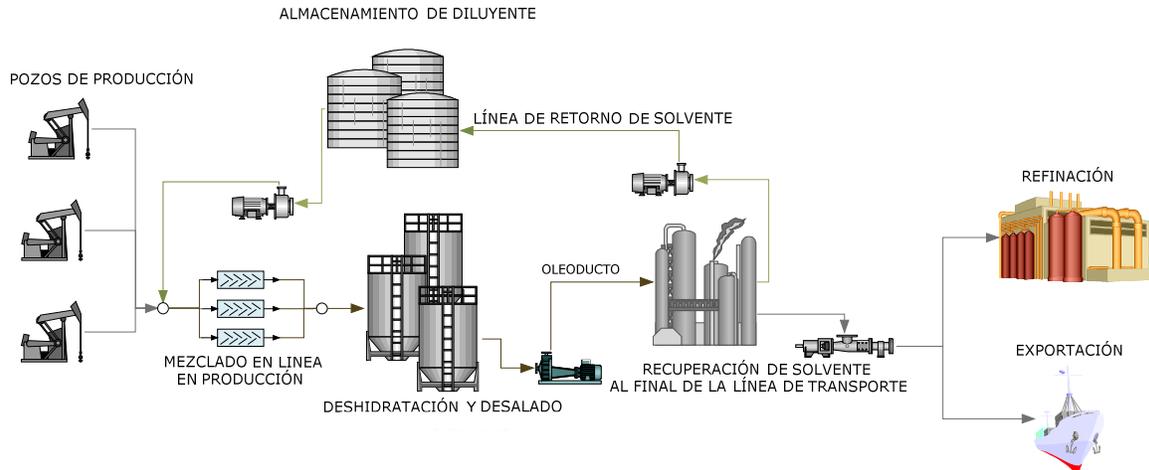


FIGURA 6. ESQUEMA DEL PROCESO DE DILUCIÓN EN INSTALACIONES DE EXPLOTACIÓN DEL CRUDO CON REUSO DE SOLVENTE.

La relación crudo/diluyente usada va desde 85/15 a 70/30 y generalmente las mezclas tienen la cantidad suficiente para alcanzar las especificaciones de transporte por tubería con el propósito de poder bombearlas usando bombas centrífugas y al mismo tiempo evitar el uso de calentamiento para su bombeo (Figura 7). Igualmente se aprovecha la dilución en las facilidades de superficie para facilitar las operaciones de deshidratación y desalado.

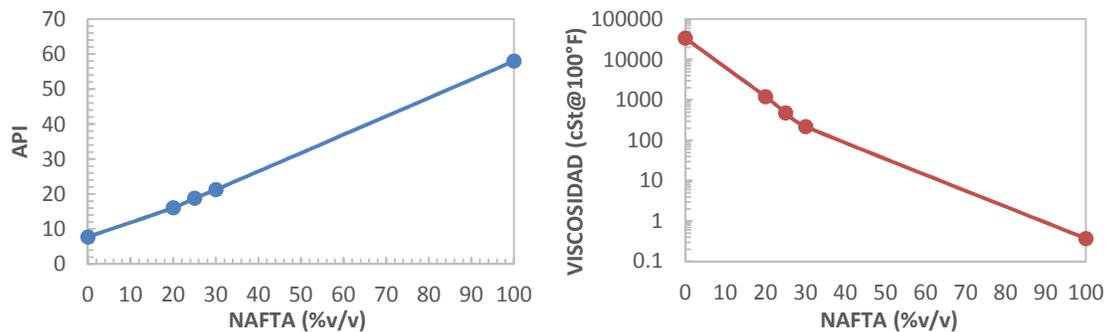


FIGURA 7. PROPIEDADES DE LAS DILUCIONES DE CRUDO EXTRAPESADO SAN FERNANDO CON NAFTA VIRGEN [12].

Debido al manejo y mezcla de crudo pesado o extrapesado y diluyente se pueden generar productos con diferentes calidades obligando en algunos casos a inversiones significativas en sistemas de bombeo y almacenamiento. Estos requerimientos también se incrementan cuando el diluyente empleado es diferente a crudos livianos porque se hace necesario recuperar el solvente y además instalar equipos de destilación al final de la línea de transporte.

El diseño de un proceso eficaz de dilución debe tener en cuenta durante la vida útil del pozo de producción los siguientes aspectos [13]:

- ✓ Los cambios de composición y de las propiedades del crudo
- ✓ La minimización de la proporción del diluyente empleado
- ✓ La verificación constante de las propiedades y la estabilidad de las mezclas crudo/diluyente.

Es de vital importancia el concepto de estabilidad de las mezclas de crudo/diluyente pues si bien la nafta y los crudos livianos son alternativas interesantes para la utilización de los condensados de gas natural así como de pozos de producción de crudos livianos cercanos respectivamente, debido a su gravedad API alta y su eficiencia en la dilución de los crudos pesados o extrapesados, la mezcla resultante puede alterar la estabilidad de los asfaltenos y parafinas provocando su floculación y precipitación y por tanto causar serias obstrucciones a la tubería o posibles daños al sistema de bombeo. Por tanto, se requieren un sin número de estudios a fin de comprender la floculación de los asfaltenos, así como la cristalización y deposición de las parafinas.

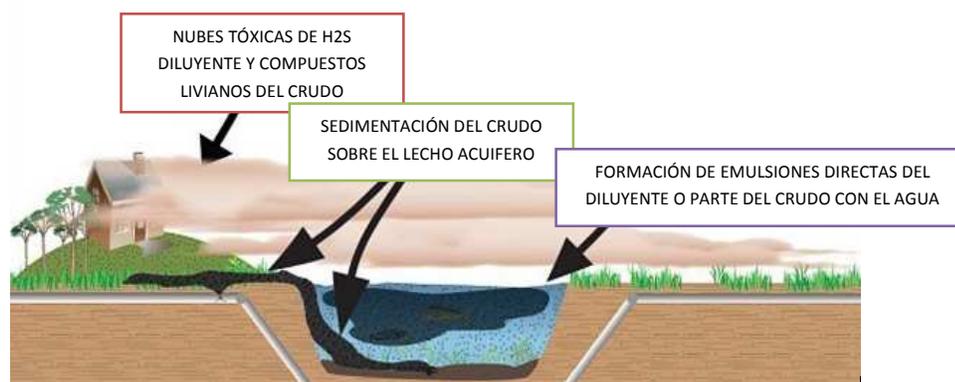


FIGURA 8. EFECTO DE UN DERRAME EN UN ACUÍFERO DE UNA DILUCIÓN DE CRUDO. [14]

Otras desventajas del proceso de dilución son:

- ✚ Generalmente las mezclas de crudo/diluyente tienen un precio de venta inferior al valor del solvente empleado por tanto es necesaria una muy buena evaluación económica para estudiar la viabilidad de la venta del crudo diluido o de la recuperación del solvente.
- ✚ Los costos de transporte y almacenamiento del diluyente son altos.
- ✚ No siempre es fácil contar con fuentes de abastecimiento de diluyente cercanas a las instalaciones de explotación del crudo, baratas y en las cantidades requeridas.
- ✚ El gran impacto ambiental producido por un posible derrame de un crudo diluido poniendo en alto riesgo la integridad de los seres humanos, animales y plantas

ubicados cerca de la tubería de transporte o las instalaciones de explotación del crudo pesado o extrapesado, en especial cuando la mezcla entra en contacto con el agua (ver Figura 8) [14].

2. TECNOLOGÍAS NO CONVENCIONALES O EMERGENTES

2.1. Emulsiones inversas (O/W)

Una emulsión es una mezcla de dos o más fases líquidas inmiscibles, una o dos de la cuales está dispersada en la otra y cuya estructura está estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. Estos fluidos no se encuentran generalmente en la misma proporción, normalmente uno de ellos se encuentra en mayor proporción y el otro se encuentra disperso en él en forma de gotas [15].

En una emulsión existen dos fases:

- ✚ Continua: Hace referencia al fluido en mayor proporción que puede ser agua o crudo.
- ✚ Dispersa: Se refiere al fluido distribuido en forma de gotas en la fase continua.

En la mayoría de los casos, se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Estas fases se abrevian por las letras W (water) y O (Oil) para dichas fases.

Cuando la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W), se le llama emulsión (O/W) y son las que tienen la mayor aplicación industrial y las usadas en el transporte de crudos pesados o extrapesados, en este último caso se le denominan emulsiones inversas. Si la fase dispersa es el agua, se llama una emulsión directa (W/O) son altamente viscosas y no son adecuadas para su uso en el transporte de hidrocarburos (Figura 9).

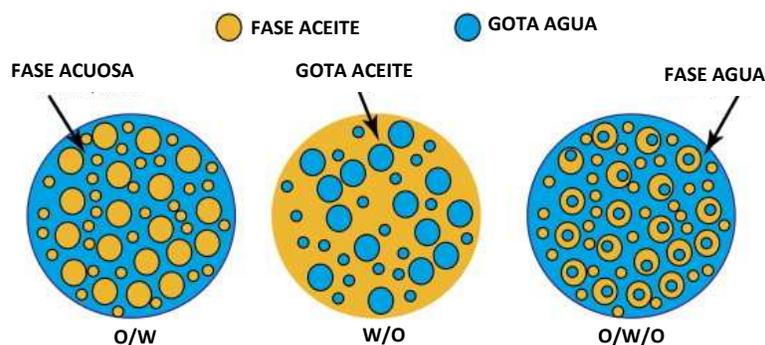


FIGURA 9. TIPO DE EMULSIONES

Si las gotas de aceite de una emulsión inversa (O/W) contienen en su interior gotas de agua ésta se conoce como una emulsión triple o múltiple (W/O/W). Este tipo de emulsiones se

forman de manera espontánea y no tienen mayor aplicación en el campo del transporte de hidrocarburos porque son generalmente muy inestables.

Las emulsiones inversas (O/W) empleadas en el transporte de crudos pesados y extrapesados normalmente tienen un contenido del 60-75%p/p de hidrocarburo en la fase dispersa, una concentración de emulsionante en el intervalo de 0.2-0.3% y el resto es agua potable o industrial. Por motivos de eficiencia y de costo, los emulsionantes son mezclas de varios surfactantes [16].

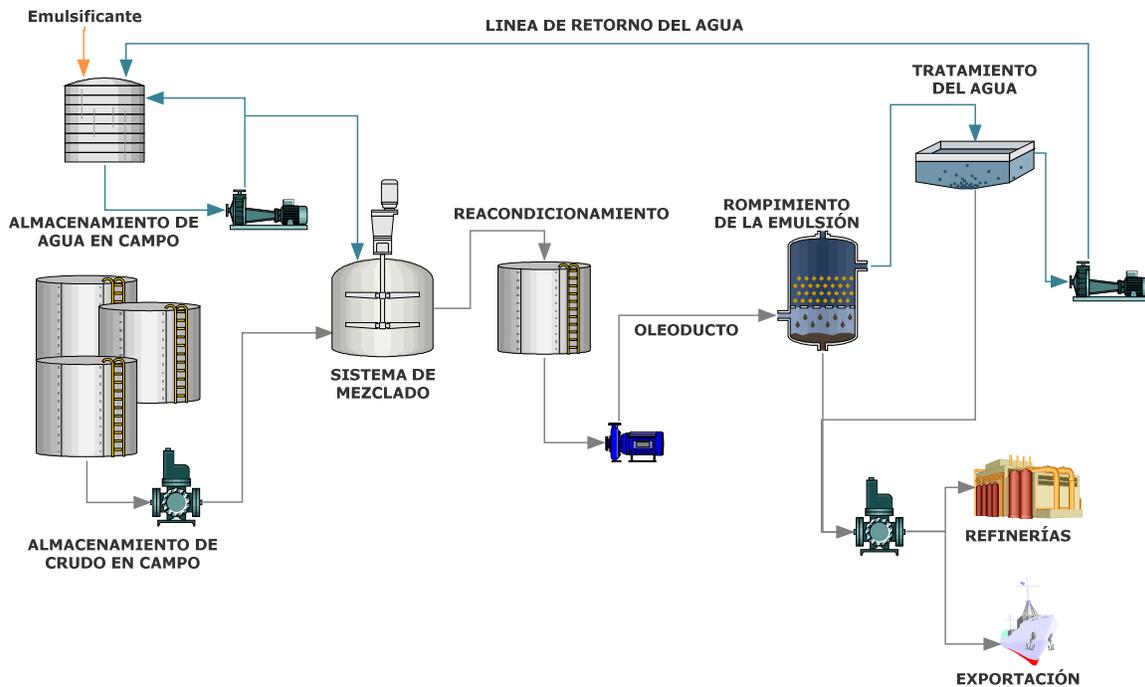


FIGURA 10. PROCESO DE PREPARACIÓN DE EMULSIONES INVERSAS (O/W) [17] [18].

En la Figura 10 se muestra un proceso típico de transporte mediante emulsiones inversas (O/W) se compone de los siguientes sistemas [13] [18]:

- Tratamiento: Acondiciona el crudo y el agua para que se encuentren en las condiciones más favorables para formar la emulsión.
- Bombeo: Tanto del hidrocarburo como del agua para llevarlos hasta el sistema de mezcla.
- Mezcla: Es donde se prepara la emulsión y se someten los fluidos a un movimiento turbulento para que exista el mayor contacto entre ellos y se evite la formación de gotas pequeñas en la fase dispersa, lo cual dificulta el rompimiento de la emulsión.
- Reacondicionamiento: Aquí se asegura la calidad de la emulsión antes de bombearlo al oleoducto.
- Rompimiento de la Emulsión: Ubicada al final de la línea de transporte con el fin de

separar al hidrocarburo del agua mediante la adición de un rompedor de emulsiones.

f) Tratamiento del Agua de la Emulsión.

Una emulsión adecuada para el transporte de crudo pesado tiene las siguientes características [15] [19]:

- Viscosidad en el intervalo de operatividad económica de los oleoductos (<250 cSt).
- Estabilidad adecuada, es decir, el hidrocarburo y el agua deben permanecer como una sola fase durante todo el tiempo requerido para su bombeo superando las condiciones de transporte (presión, temperatura, cambios de velocidad y dirección en la tubería). De llegarse a romper la emulsión en el oleoducto habrían taponamientos y probables daños en las bombas centrífugas.
- Estar compuestas con la mayor cantidad de crudo pesado o extrapesado posible.
- Fácil rompimiento de la emulsión después del transporte.
- Uso de la menor cantidad posible de surfactante y rompedor de emulsión.

Dentro de las mayores desventajas para el uso de emulsiones inversas (O/W) para el transporte de crudos pesados y extrapesados se encuentran:

- La necesidad de grandes volúmenes de agua, los cuales no siempre son fáciles de encontrar cerca a los pozos de producción.
- Las dificultades para romper las emulsiones y recuperar el crudo con un bajo contenido de agua.
- El uso de emulsiones inversas (O/W) incrementa la corrosión por picadura y microbiológica en las tuberías.
- En la práctica, un 25 a 40% de los costos de transporte por oleoducto se deben al bombeo de agua presente en la emulsión.
- Posibles fugas o derrames de la tubería son más difíciles de controlar sobre todo cuando la emulsión entra en contacto con fuentes acuíferas, haciendo difícil las tareas de descontaminación y poniendo en alto riesgo la integridad humana y del medio ambiente.

2.2. Flujo anular [3] [20] [21] [22]

El flujo anular central (CAF) es otra tecnología empleada para el transporte de crudos pesados y extrapesados cuyo objetivo es reducir la caída de presión en la tubería a causa de la fricción mediante una película delgada de agua o solución acuosa ubicada adyacente a la pared interior de la tubería (Figura 11), mientras el fluido núcleo interno es el hidrocarburo lográndose así un gradiente de presión longitudinal reducido y una caída de presión similar

a la del agua o la solución en movimiento siempre y cuando el flujo anular se acerque a la idealidad (flujo anular concéntrico, Figura 12).

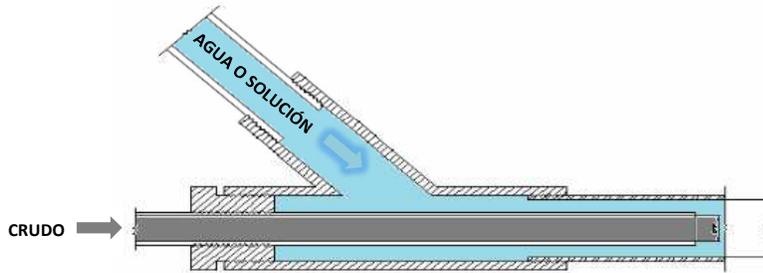


FIGURA 11. ESQUEMA DE LA FORMACIÓN DEL FLUJO ANULAR EN UNA TUBERÍA PARA EL TRANSPORTE DE UN CRUDO PESADO.

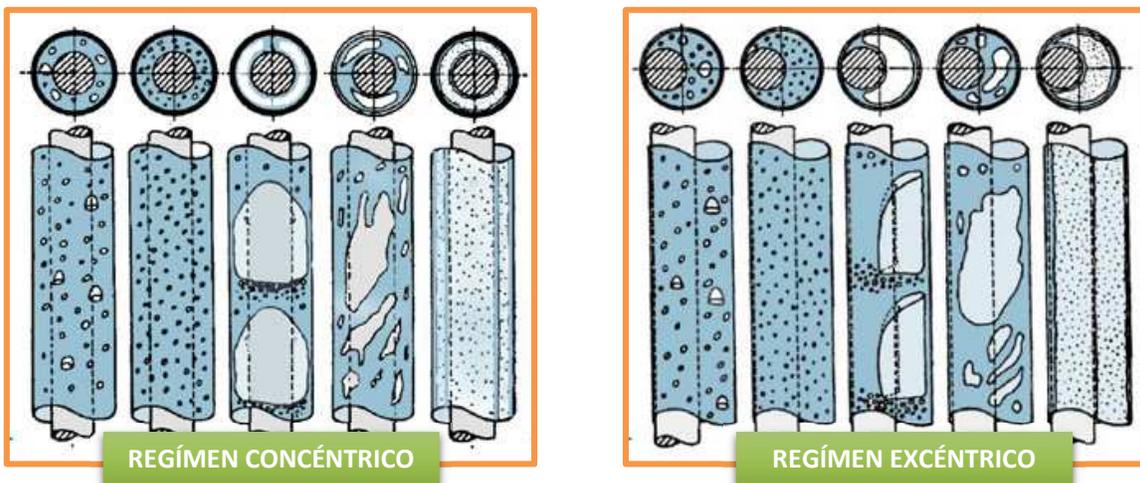


FIGURA 12. REGÍMENES DE FLUJO ANULAR: CONCÉNTRICO Y EXCÉNTRICO.

El flujo anular es un tipo de régimen presentado por el flujo de dos fases en una tubería, sin embargo, un CAF completo y estable es muy raro y lo más probable es que el líquido del núcleo presente un flujo ondulado. Esta técnica se ha estudiado por más de un siglo como una posibilidad para el transporte de fluidos viscosos por tubería a través de lubricación por agua, sin embargo, una tubería comercial dedicada al transporte de crudo pesado usando esta tecnología no estuvo disponible sino hasta la década del 1970.

El establecimiento del flujo anular para el transporte de crudos pesados o extrapesados posee una serie de problemas para su aplicación industrial aún sin poder superarse totalmente:

- ✓ El oleoducto debe dedicarse exclusivamente al bombeo del crudo pesado o extrapesado en flujo anular para el cual fue diseñado.
- ✓ La dificultad para mantener la estabilidad del flujo anular concéntrico a largas distancias debido a los cambios de dirección y velocidad a lo largo de la tubería.
- ✓ Las incrustaciones, corrosión en las paredes de la tubería.

- ✓ El problema de reiniciar el flujo en caso de paro o inactividad no programada.
- ✓ La separación del fluido lubricante y el hidrocarburo es difícil debido a la formación de emulsiones directas (W/O) de alta estabilidad.

Si sucede una inactividad o interrupciones en el funcionamiento ocurre una estratificación de las dos fases dentro de la tubería; el intento posterior de restablecer el flujo anular mediante bombeo simultáneo de un sistema multifásico con diferentes viscosidades produce grandes picos de presión en la descarga de las bombas y a lo largo de toda la tubería (régimen de flujo excéntrico) pudiendo causar fallas importantes al sistema de bombeo al sobrepasar la presión máxima permitida de diseño.

2.3.Reducción de viscosidad o dispersión de asfaltenos [23] [24] [25] [26]

Este proceso consiste en la adición de un compuesto polimérico (amina, surfactante, resinas, etc.) al crudo pesado o extrapesado que tiene la capacidad de reducir la presión del fluido y la superficie del conducto que lo transporta (Figura 13). Estos compuestos poliméricos son fórmulas patentadas de propiedad exclusiva de las empresas fabricantes y se comercializan con algunos de los siguientes nombres:

- ✚ Lipesa L7220, L7221-S, L7224 y L7225
- ✚ PLO®Pipeline Booster
- ✚ Flowplus™
- ✚ Petrocure RV 88
- ✚ Petroluxus™



FIGURA 13. EFECTO DEL REDUCTOR DE VISCOSIDAD SOBRE LOS ASFALTENOS.

Según estas empresas estos aditivos interactúan con las moléculas del hidrocarburo en especial con los asfaltenos reduciendo sus fuerzas interfaciales e incrementando su separación intermolecular [27].

Sin embargo con estas tecnologías:

- ✚ No se han realizado estudios confiables que validen los resultados proporcionados por estas compañías.
- ✚ Estos aditivos sólo funcionan en flujos turbulentos a fin de mantener una distribución uniforme de los mismos dentro del hidrocarburo.
- ✚ Los aditivos no son estables y se descomponen durante el bombeo perdiendo su actividad por lo cual deben reponerse a lo largo de la tubería.
- ✚ Son incompatibles con los inhibidores de corrosión necesarios para su bombeo.

3. TECNOLOGÍAS DE MEJORAMIENTO PARCIAL (UPGRADING)

3.1. Viscoreducción [1] [28] [29] [30]

La viscoreducción de crudos pesados o extrapesados con fines de transporte por tubería o viscoreducción in situ es un proceso de desintegración térmica realizado normalmente a temperaturas entre 440 y 490°C y a presiones de 10 a 20 kg/cm². La viscoreducción de crudos pesados o extrapesados con fines de refinación (Figura 14) se efectúa a presiones de 30-50 kg/cm² mucho mayores a las empleadas en la viscoreducción con fines de transporte.

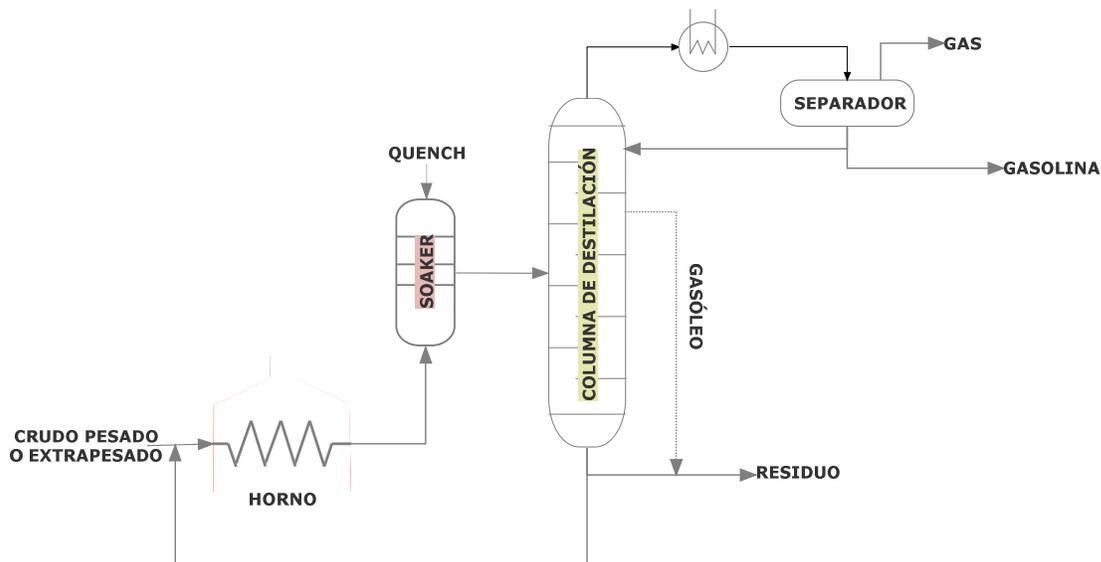


FIGURA 14. PROCESO DE VISCOREDUCCIÓN CON FINES DE REFINACIÓN.

Los procesos de viscoreducción de crudos pesados o extrapesados con fines de transporte se diferencian de los procesos de viscoreducción con fines de refinación en:

- ✚ No tienen sistemas de destilación para la separación de las fracciones livianas y pesadas pero sí tienen separadores de gas y líquido para dividir las corrientes de crudo mejorado y gas formado.

- ⚙️ Requieren el uso de aditivos inhibidores de la corrosión y formación de coque puesto que trabajan con hidrocarburos con mayor carga de contaminantes.
- ⚙️ Una vez que el crudo mejorado se calienta, se enfría y bombea por la tubería de transporte. El líquido de enfriamiento es el hidrocarburo cargado al proceso.
- ⚙️ El gas generado durante el proceso se usa como combustible en el horno de calentamiento.

La conversión de los crudos pesados o extrapesados a crudos mejorados de viscosidad baja y gravedad API alta en los procesos de viscoreducción in situ se logra variando los ciclos de calentamiento usando cualquiera de los siguientes métodos:

3.1.1. Metodo "All Coil"

En este proceso se alcanza inmediatamente la temperatura de reacción (aproximadamente 490°C) y se realiza la conversión del crudo pesado durante un tiempo entre 30-50 segundos (Figura 15). Este ciclo de calentamiento se emplea principalmente en crudos con gravedades API mayores a 16°.

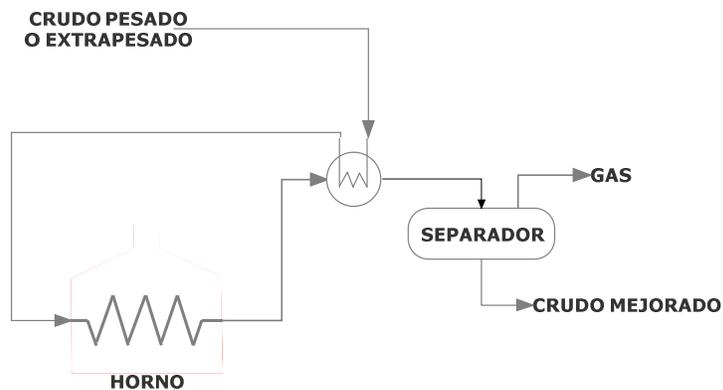


FIGURA 15. MÉTODO ALL COIL PARA LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS.

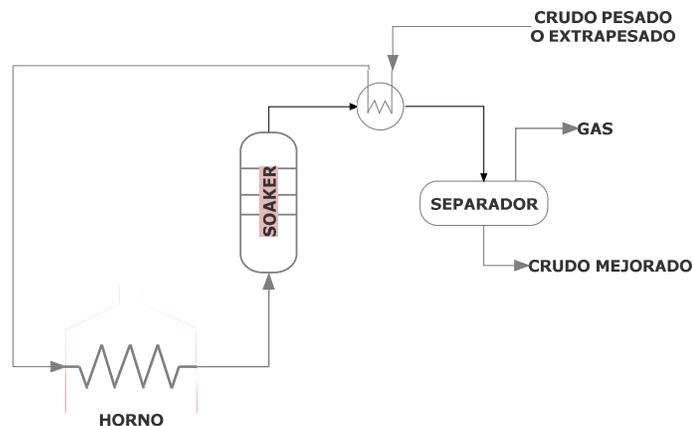


FIGURA 16. MÉTODO SOAKER PARA LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS.

3.1.2. Método “Socket”

El calentamiento se realiza por partes usando dos o más rampas empezando por temperaturas más bajas que la de reacción con tiempos de residencia de 1 y 2 minutos para posteriormente llevar el crudo a la mayor temperatura de reacción durante 30-50 segundos (Figura 16). Normalmente las rampas usadas son 350°C, 400°C y la temperatura final de calentamiento es 480°C. Se emplea principalmente para el mejoramiento de crudos con gravedades API menores a 16.

En estudios realizados por el Instituto Colombiano de Petróleo empleando como carga crudos pesados y extrapesados no se encontró un mejoramiento suficiente para el transporte de estos hidrocarburos. Como se muestra en la Figura 17 estos crudos mejorados para su transporte requerirían ser diluidos.

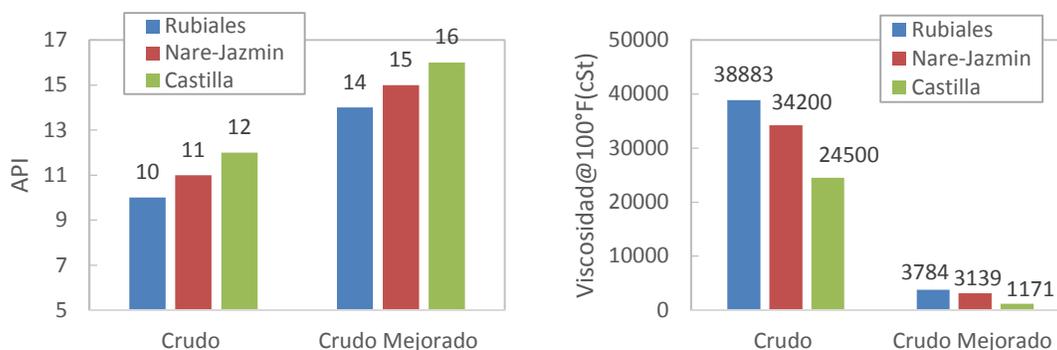


FIGURA 17. PROPIEDADES DE CRUDOS MEJORADOS USANDO LA VISCOREDUCCIÓN IN SITU A 10 KG/CM² Y 380°C USANDO NAFTA COMO INHIBIDOR [31].

Igualmente los estudios del Instituto Colombiano del Petróleo mostraron que aún con la presencia de un aditivo, la formación de coque se puede elevar tal como se muestra en la Figura 18. De hecho, no existen buenos inhibidores para la formación de coque a las temperaturas a las cuales se lleva el proceso [31].

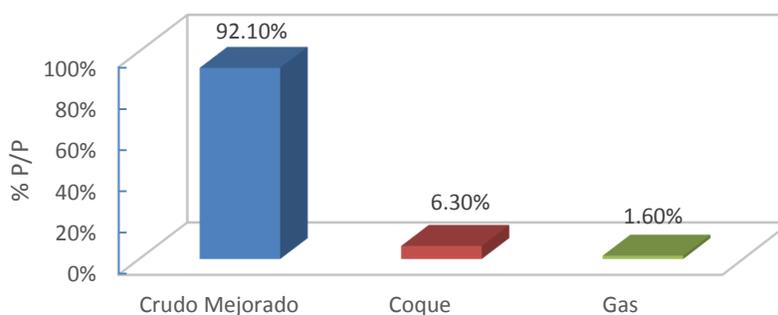


FIGURA 18. COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS DE VISCOREDUCCIÓN EN SITU DEL CRUDO CASTILLA [31].

Por este y otros estudios realizados se puede concluir que la viscoreducción in situ está muy limitada al contenido de asfaltenos, de sodio y de carbón Conradson. Esto significa que un contenido alto de asfaltenos, producirá porcentajes de conversión bajos. De igual forma, contenidos elevados de sodio y carbón Conradson incrementarán la velocidad de coquización dentro del horno. El proceso es altamente sensible a las variaciones de la calidad de alimentación, lo cual se ve reflejado en los niveles de conversión obtenidos bajo especificación.

Por estas razones, la viscoreducción in situ no es recomendable en los siguientes casos:

- Cuando la composición de los crudos pesados o extrapesados tiene un contenido de asfaltenos, carbón Conradson e insolubles en pentano mayor a 15, 10 y 20% respectivamente. Pues la combinación de estas características en el crudo de carga puede limitar la conversión en más de un 25%.
- Si el contenido de azufre de los crudos pesados o extrapesados es mayor al 4%p/p, la gran cantidad de ácido sulfhídrico formado durante el proceso puede hacer inviable económicamente ya sea la recuperación del azufre o la inyección del gas producido en los pozos de producción.

3.2. Coquización retardada [1] [8] [32]

La coquización involucra la conversión total del crudo pesado o extrapesado en un crudo mejorado, coque y gas. El coque y el gas obtenido pueden usarse como combustibles. En la coquización retardada, la carga (crudo pesado o extrapesado) se transfiere a reactores o recipientes que proporcionan el tiempo necesario para permitir que las reacciones de desintegración se alcancen.

En un principio del proceso, el hidrocarburo se alimenta a un horno en donde se calienta a temperaturas entre 482-510°C a presiones bajas de 1.7 a 5.3 kg/cm² y este equipo se diseña, opera y controla para prevenir la coquización prematura en los tubos del calentador.

La mezcla se pasa del horno a uno o más tambores de coquización, donde la materia caliente se retiene entre 3-8 h⁻¹ a presiones entre 1.7-5.3 kg/cm², hasta lograr la desintegración en productos más livianos. Los vapores de los tambores se envían a un fraccionador donde se separan el gas y el crudo mejorado (Figura 19).

En el separador una parte del crudo mejorado se puede recircular hacia el horno. Cuando el nivel de coque alcanza una altura determinada en el tambor de coquización, el flujo se desvía a otro tambor manteniéndose así una operación continua. El tiempo de residencia en este equipo depende de las características de la alimentación pero es tal que permite alcanzar las propiedades de transporte necesarias para el bombeo del crudo mejorado.

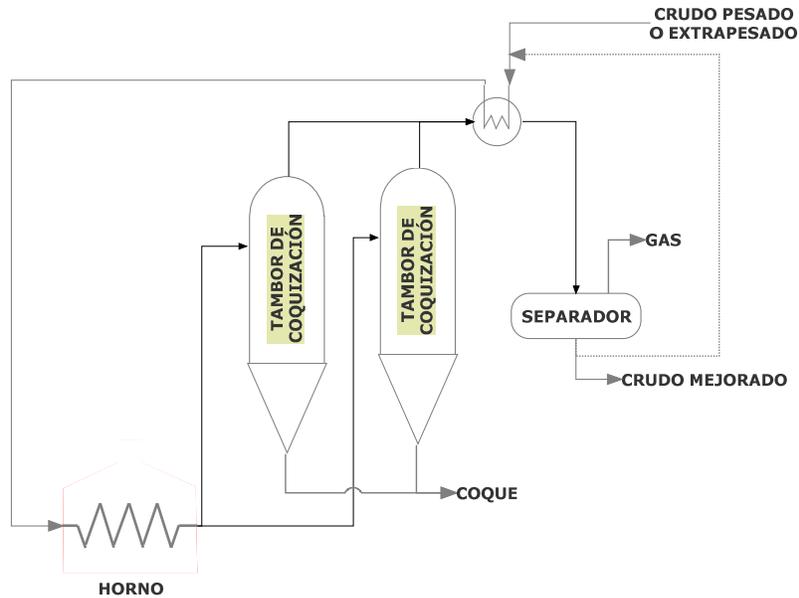


FIGURA 19. PROCESO DE COQUIZACIÓN RETARDADA PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS.

Para llevar a cabo el proceso de conversión a través de coquización retardada se deben tener presentes las consideraciones siguientes todas totalmente dependientes de las características de la alimentación como son:

- ❖ Residuos de carbono: El principal objetivo del proceso es maximizar la producción de crudo mejorado y minimizar la producción de coque. La producción de coque está vinculada con el contenido de carbón Conradson residual (CCR), por tanto a mayor CCR en la alimentación habrá mayor formación de coque.
- ❖ Concentración de azufre: El crudo pesado mejorado y el coque tienden a concentrar la mayor cantidad de azufre a medida que el hidrocarburo de carga tenga mayor contenido de azufre.
- ❖ Concentración de metales: El coque concentrará gran parte de los metales como el níquel y vanadio.

Como podrá verse, la coquización retardada no resulta un proceso totalmente adecuado para el mejoramiento de las propiedades de transporte de los crudos pesados o extrapesados porque:

- ✘ Siempre habrá una enorme cantidad de coque formado, superior a la requerida para la generación de energía de las instalaciones de explotación del crudo. El coque será difícil de comercializar no sólo por los contaminantes presentes en él, sino además porque generalmente las instalaciones de explotación del crudo están lejanas dificultando su mercadeo.

- ✘ El gran volumen de los tambores de coquización dificulta su instalación en las instalaciones de explotación del crudo pesado o extrapesado.
- ✘ Las dificultades para manejar el volumen de gases producidos en el proceso.
- ✘ El enriquecimiento en azufre del crudo mejorado obtenido.

3.3. Desasfaltado [1] [13] [33] [34]

El proceso de desasfaltado se basa en la separación de los asfaltenos mediante el lavado de un hidrocarburo con un disolvente. De esta manera se retira la parte más pesada del hidrocarburo y se obtiene por tanto un hidrocarburo desasfaltado.

Estos procesos pueden hacerse de dos formas diferentes:

- ✚ **Desasfaltado directo:** En este caso el hidrocarburo alimentado al proceso de desasfaltado es el crudo pesado o extrapesado que sale de los pozos de producción (Figura 20). Debido a esto, este proceso tiene un mayor consumo de solvente.

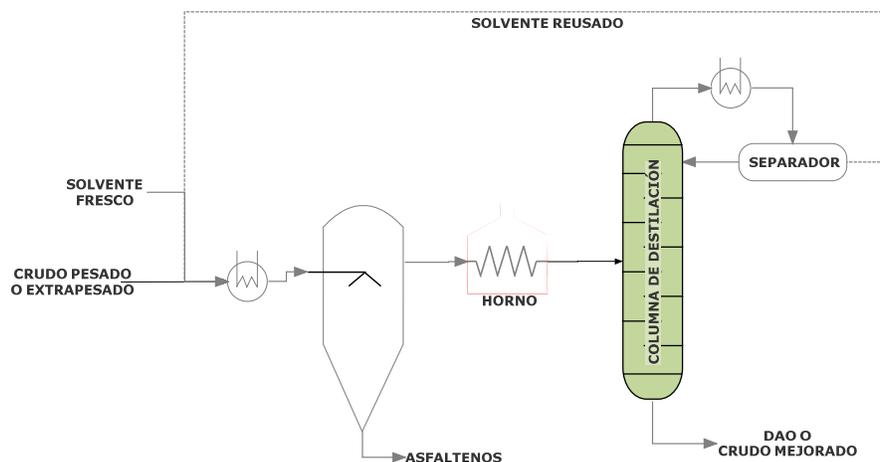


FIGURA 20. PROCESO DE DESASFALTADO DIRECTO DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS IN SITU.

- ✚ **Destilación previa:** El proceso de desasfaltado se instala aguas abajo de un proceso de destilación atmosférica o de vacío con el fin de mejorar el residuo (Figura 21).

Los dos tipos de procesos generan tres tipos de productos principales: crudo desasfaltado (DAO) o mejorado, asfaltenos y agua agria (sulfurada).

En ambos tipos de procesos, los solventes más utilizados son ricos en butano, propano hexano y heptano o mezclas de estos. El solvente puede obtenerse de condensados del gas natural producido en los campos de producción o en yacimientos de este gas cercanos. El solvente siempre se reutiliza y solo hay una compensación por pérdidas de evaporación o por pequeñas cantidades no retiradas al crudo desasfaltado durante su recuperación.

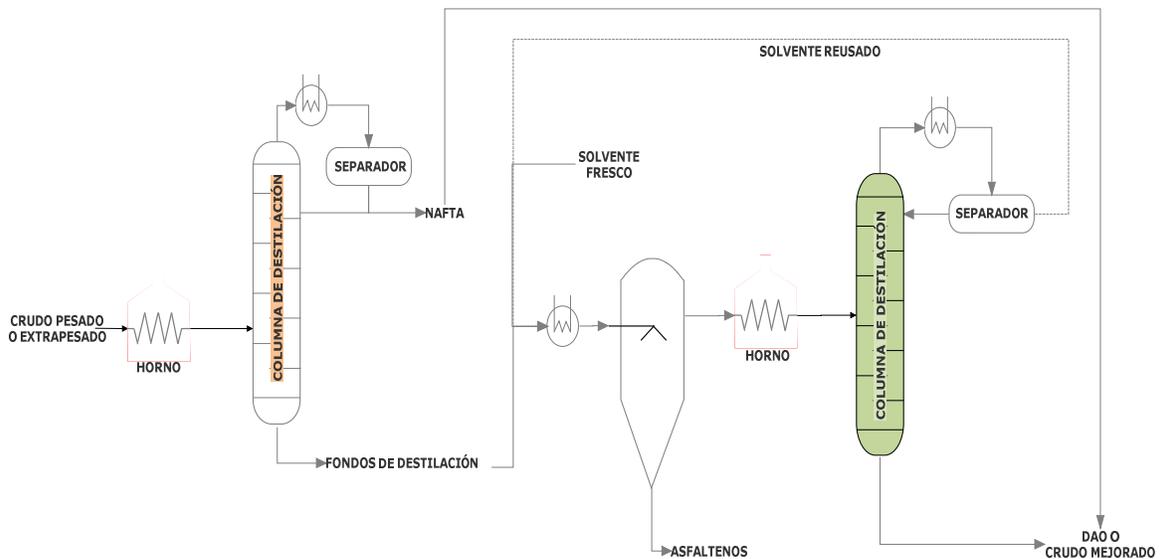


FIGURA 21. PROCESO DE DESASFALTADO IN SITU CON DESTILACIÓN PREVIA DEL CRUDO PESADO O EXTRAPESADO.

Las condiciones de operación para el proceso de desasfaltado para el transporte de crudos pesados y extrapesados se encuentran entre $1-100 \text{ kg/cm}^2$, $30-200^\circ\text{C}$ y 0.1 y 1 h^{-1} de presión, temperatura y tiempo de residencia respectivamente. La relación volumétrica de hidrocarburo alimentado por solvente en el proceso varía entre $1/6$ a $1/3$, aunque la más usada es $1/4$ siempre y cuando el solvente tenga un contenido de butano, pentano o heptano o mezclas de estos mayor al $60\%v/v$ y un contenido de aromáticos o naftenos menor al 10% .

En la Figura 22 se muestran los resultados del desasfaltado del Crudo Castilla con fines de transporte realizadas por Ecopetrol S.A. empleando como solvente Apiasol (nafta con contenido de hidrocarburos C_5-C_7 mayor al 60%) a una temperatura de 60°C y una presión de 3 kg/cm^2 con un tiempo de residencia de 0.5 h^{-1} . La relación de hidrocarburo/solvente empleado fue $1/5$.

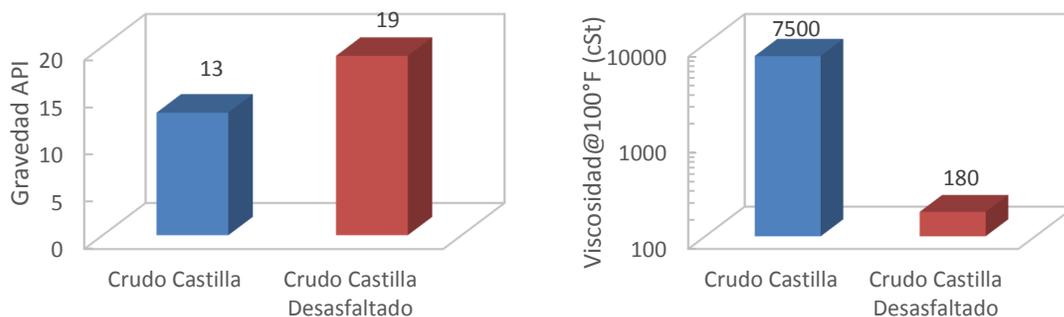


FIGURA 22. PROPIEDADES DEL CRUDO MEJORADO O DESASFALTADO OBTENIDO A PARTIR DEL CRUDO CASTILLA [34].

El residuo o asfaltenos contienen la mayor cantidad de contaminantes (metales y azufre) presentes en el crudo pesado o extrapesado usado como alimentación. Es un producto muy

viscoso y de muy escaso valor comercial. Dependiendo de la cantidad de asfaltos producidos es posible disponer de estos de la siguiente manera con el fin de incrementar los rendimientos de barril en el proceso de mejoramiento:

- a) Coquización retardada
- b) Dilución con condensados de gas natural, crudo liviano o algún otro diluyente de naturaleza aromática
- c) Producción de asfaltos

Otra de las serias desventajas es el manejo del agua pero dependiendo de la concentración de contaminantes, grado de acidez y volúmenes de la planta de mejoramiento se puede realizar un tratamiento para su disposición final o en su defecto se podrá diluir con la corriente principal de agua hacia su inyección.

3.4. AQUACONVERSIÓN® [35] [36] [37]

La Aquaconversión® es un proceso catalítico continuo que emplea vapor de agua y catalizadores dispersos a temperaturas de 420-450°C y presiones de 20-40 kg/cm². El tiempo de residencia de estas reacciones esta entre 2 y 6 h⁻¹.

A las condiciones de operación a las que ocurre la Aquaconversión® se desarrollan las reacciones de desintegración térmica de los hidrocarburos, por tanto este proceso aprovecha la formación térmica de radicales para obtener una mayor cantidad de compuestos de menor peso molecular e inhibir las reacciones de condensación y polimerización que conducen a la generación de coque, mediante la producción de radicales libres provenientes de las disociación del agua.

El catalizador empleado está disperso normalmente en agua y es una mezcla de acetato de níquel, molibdeno o cobalto con algún hidróxido de sodio, potasio y calcio en una relación de 1:1 a 1:2. También se puede mejorar la eficiencia del catalizador usando mezclas triples de los acetatos metálicos como Ca-Na-Ni en relaciones 1:1:1 a 2:2:1. En este caso el objetivo de los hidróxidos es hidrolizar el vapor de agua para facilitar la hidrogenación catalizada por el acetato metálico. La cantidad de catalizador empleado varía entre 1000-3000 ppm.

Existen dos tipos de procesos de Aquaconversión®, los cuales se muestran en las Figura 23 y Figura 24, ambos consisten en el tratamiento catalítico con vapor de los residuos pesados del hidrocarburo, obtenidos ya sea por destilación o por desasfaltado. Al final la fracción liviana obtenida (DAO o nafta) se mezcla con la fracción pesada tratada formando un crudo mejorado o sintético. Las condiciones de operación son las mismas en ambos procesos y fueron las descritas anteriormente. Nótese la complejidad de dichos procesos lo cual hace difícil su implementación a nivel industrial.

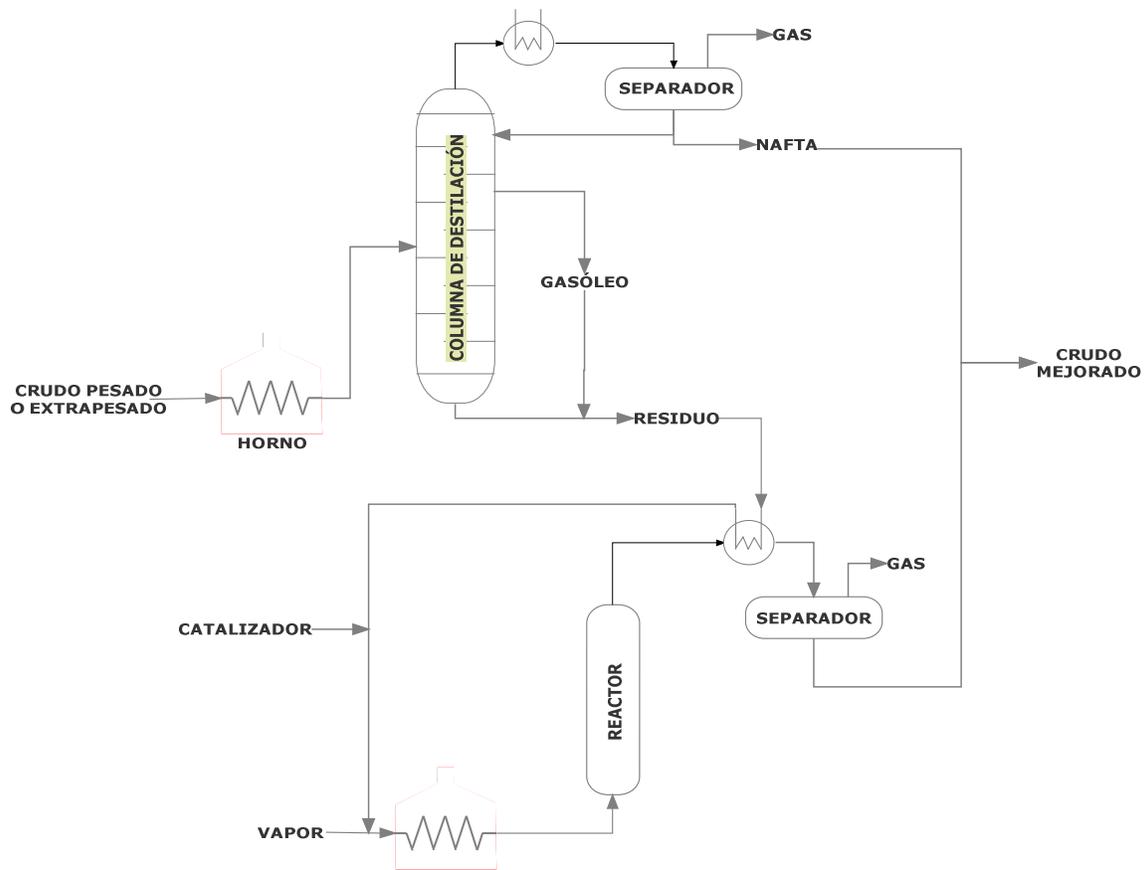


FIGURA 23. PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® DE CRUDOS PESADOS O EXTRAPESADOS MEDIANTE DESTILACIÓN [35].

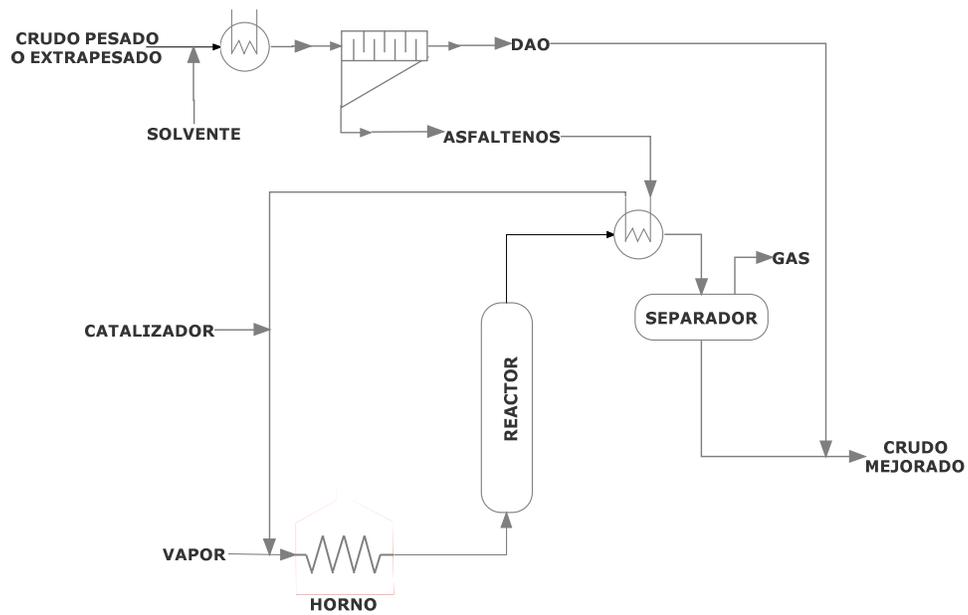


FIGURA 24. PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® DE CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS MEDIANTE DESASFALTADO. [36]

Las propiedades de los crudos mejorados obtenidos a partir del proceso de Aquaconversión®

se muestran en la (Figura 25).

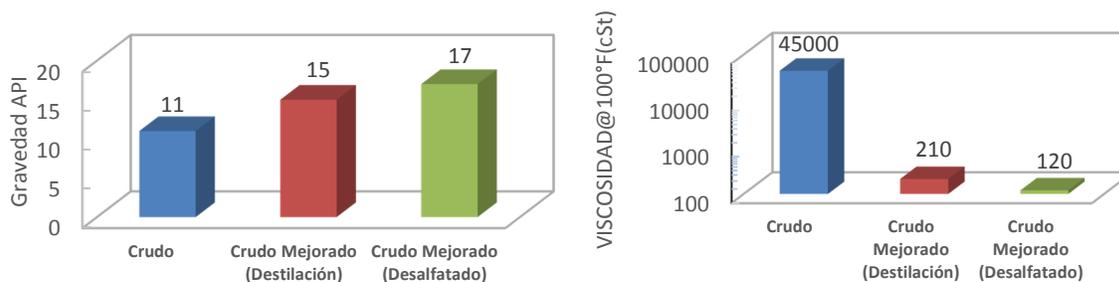


FIGURA 25. PROPIEDADES DE LOS CRUDOS MEJORADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL PROCESO DE AQUACONVERSIÓN® CON DESTILACIÓN O DESASFALTO PREVIAMENTE [35] [36]

4. PROCESOS DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA

4.1. Generalidades

Son procesos de hidrodésintegración en presencia de catalizadores y de hidrógeno a alta presión y temperatura. Las reacciones involucran principalmente la desintegración térmica y el objetivo principal es convertir las fracciones pesadas en destilados ligeros de alto valor. La presencia de catalizador e hidrógeno restringe o evita la formación de coque y conduce a productos más estables [38]. Los procesos en fase dispersa muestran su superioridad especial en el tratamiento de hidrocarburos que contienen una gran cantidad de metales, residuo de carbón y asfaltenos. Otra característica de estos procesos es su flexibilidad con respecto a la selectividad del producto y el rendimiento. En general, los procesos de hidrodésintegración en fase dispersa como tecnologías de procesamiento de residuo tienen varias ventajas tales como:

- ✚ Un esquema de proceso más sencillo.
- ✚ Operación flexible y fiabilidad del proceso.
- ✚ Velocidad espacial y tasas de conversión altas.
- ✚ Sin problemas de taponamiento en el reactor.
- ✚ Amplia adaptabilidad a diferentes materias primas.

La principal desventaja de estos procesos de fase dispersa es que la operatividad es ligeramente más difícil que para los de lecho con catalizador empacado, aunque se compensa porque no hay paros por mantenimiento.

En estos procesos, el residuo, el catalizador o aditivo finamente disperso y el hidrógeno se mezclan antes de ser enviados al reactor. Los reactivos se mezclan bien y se mantienen en suspensión y en flujo ascendente en el reactor. El producto y el catalizador se separan en la

parte superior del reactor (separador de alta temperatura y presión). Si hay formación de coque durante la reacción, éste se deposita sobre la superficie del catalizador y se puede descargar del reactor, por lo tanto no hay problemas de obstrucción del equipo. Las partículas sólidas se recuperan con la fracción orgánica no convertida en la parte inferior de la sección de separación, ya sea por destilación o por desasfaltado con disolvente. Para obtener mejores resultados, los reactores tienen diseños especiales, tales como un distribuidor de hidrógeno y también suelen usarse reactores de bucle interno. La operación de estos procesos puede ser continua o discontinua (Figura 26).

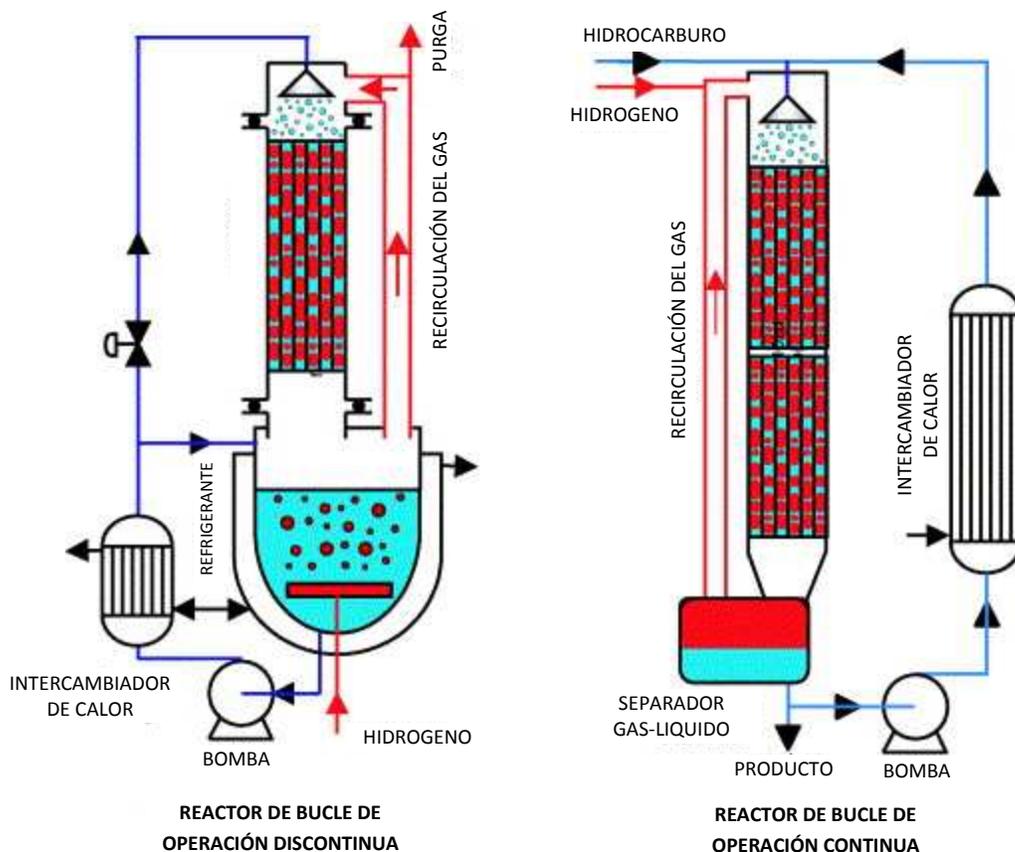


FIGURA 26. ESQUEMAS DE OPERACIÓN PARA LOS REACTORES DE BUCLE INTERNO USADOS EN LOS PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA.

Los procesos de fase dispersa tienen la flexibilidad para realizar el hidrot ratamiento severo y/o hidrod esintegración, eliminando los heteroátomos y la estructura olefínica y aromáticos, permitiendo la producción de gasolina, combustible de aviación, combustible diesel o gasóleo de vacío y son capaces de adecuarse a los cambios en la demanda del producto. Los rendimientos del producto dependen del grado de conversión y para conseguir productos de alta calidad es necesario efectuar un procesamiento adicional. Las condiciones típicas de operación en el reactor son temperaturas de 420-460 ° C, una presión de 10-20 MPa, LHSV 0,5-2,0 h⁻¹ y de un solo paso de conversión de 70-85%.

Los procesos de hidrodesintegración en fase dispersa se utilizaron por primera vez en Alemania en 1929 para la hidrogenación del carbón (licuefacción) con el objetivo de producir hidrocarburos. Después, este proceso se utilizó para manejar el petróleo cuando los suministros de crudo eran limitados. Recientemente, este proceso fue adaptado para convertir corrientes de residuo de vacío. Hay varios procesos de hidrodesintegración en fase dispersa desarrollados como VCC, SRC Uniflex™, SOC, (HCAT / HC) 3, HDH / HDHPLUS, EST, entre otros. A manera de ejemplo se explica a continuación la tecnología EST.

La tecnología EST (Eni Slurry Technology) fue desarrollada por EniTecnologie para procesar crudos pesados, residuos de vacío, bitúmenes y arenas bituminosas con altos contenido de metales y residuos de carbón [39] [40] [41].

Durante el hidroprocesamiento, los asfaltenos en la alimentación son cada vez menos solubles y serán incompatibles con aceite, precipitando y causando la deposición de coque cuando la conversión alcanza un cierto nivel. La tecnología EST proporciona una forma eficaz para superar este problema. En el proceso, antes de que las mezclas se vuelvan inestables, los asfaltenos se separan y posteriormente se mezclan con materia prima fresca. De esta manera, los asfaltenos parcialmente convertidos, disueltos en una corriente más aromática, pueden recuperar la estabilidad. Por otra parte, esta solución permite que el catalizador dispersado se pueda recuperar y reciclar.

El catalizador se añade como compuestos de molibdeno solubles en aceite (en forma de molibdenita microcristalina) que reaccionan con el azufre para formar finamente en línea sulfuro de molibdeno (MoS_2) disperso. Este tipo de catalizador por sus propiedades químicas se mezcla muy bien con el material de alimentación confiriéndole una actividad de hidrogenación alta. La concentración de catalizador en el reactor es de solo unos cuantos miles de ppm, esto está relacionado con el diseño del proceso tecnológico. En el proceso, el catalizador y la alimentación se ponen en contacto con H_2 a aproximadamente 16 MPa y 400-425°C. El efluente del reactor se fracciona y el residuo de vacío se envía a desasfaltado con disolvente. Los fondos que contienen el catalizador se reciclan (Figura 27).

En la Tabla 1 se muestran los resultados del procesamiento de varios residuos diferentes. Como puede verse, en todos los casos el proceso asegura una conversión alta (> 99%) y una eliminación completa de metales (> 99% HDM), una excelente reducción de CCR (> 95% HDCCR), una bastante buena desulfuración y una denitrogenación razonable.

Una planta de EST a escala industrial se está instalando por parte de EniTecnologie en la refinería de Sannazzaro y estará en funcionamiento en el segundo semestre de 2013, con una capacidad aproximada de 23000 bpd.

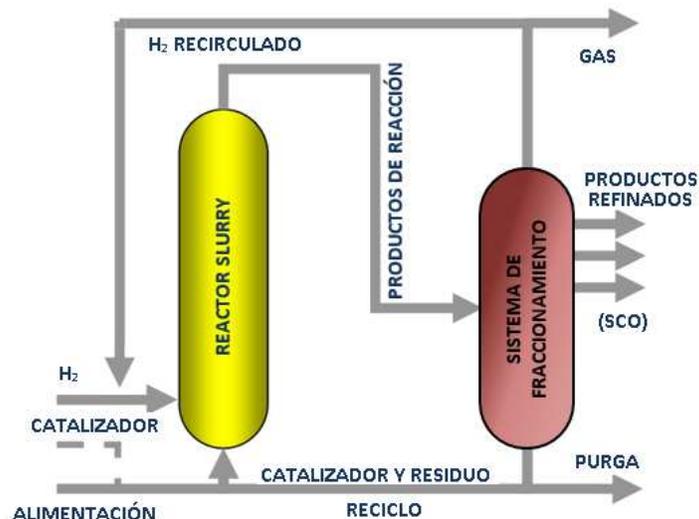


FIGURA 27. ESQUEMA DEL PROCESO EST DE ENITechnologie.

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LOS RENDIMIENTOS OBTENIDOS CON EL PROCESO EST DE ENITechnologie PARA DIFERENTES CRUDOS PESADOS CARGADOS.

| PROPIEDADES DE LA ALIMENTACIÓN | URAL | ARABIAN HEAVY | ZUATA | MAYA | ATHABASCA |
|---|--------|---------------|---------|---------|-----------|
| Gravedad Específica@60°F (g/cm ³) | 1.0043 | 1.0312 | 1.0559 | 1.0643 | 1.0147 |
| Gravedad API | 9.4 | 5.7 | 2.5 | 1.5 | 7.95 |
| Contenido de Residuo 500°C+ (%p/p) | 91 | 96 | 95 | 99 | 60 |
| %H/C | 1.494 | 1.366 | 1.349 | 1.333 | 1.420 |
| Azufre (%p/p) | 2.60 | 5.28 | 4.24 | 5.24 | 4.58 |
| Nitrógeno (%p/p) | 0.69 | 0.45 | 0.97 | 0.81 | 0.48 |
| Ni and V(ppm) | 74/242 | 52/170 | 154/697 | 132/866 | 70/186 |
| Asfaltenos Insolubles en n-C7 (%p/p) | 10.5 | 19.5 | 19.7 | 30.3 | 12.4 |
| CCR (%p/p) | 18.9 | 22.9 | 22.1 | 29.3 | 13.6 |
| RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS (%p/p) | | | | | |
| Gas (HC+H ₂ S) | 11.5 | 10.9 | 15.0 | 9.9 | 12.9 |
| Nafta (C ₅ -170°C) | 5.8 | 4.9 | 5.9 | 3.9 | 4.1 |
| Gasóleo Atmosférico (170-350°C) | 32.5 | 30.6 | 35.6 | 26.9 | 39.1 |
| Gasoil de Vacío (350-500°C) | 29.8 | 29.2 | 29.8 | 34.9 | 32.1 |
| DAO (500°C+) | 20.4 | 24.4 | 13.7 | 24.4 | 11.8 |
| RENDIMIENTO DEL MEJORAMIENTO (%) | | | | | |
| % HDS | 86 | 82 | 82 | 84 | 83 |
| % HDM | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| % HDN | 54 | 41 | 51 | 52 | 47 |
| Reducción de CCR (%) | 97 | 97 | 98 | 96 | 95 |
| % Conversión | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |

4.2. Catalizadores empleados en los Procesos Fase Dispersa

En los procesos mencionados anteriormente, el componente activo del catalizador es principalmente Fe y Mo, en la forma de mineral natural de bajo costo o de sal de metal. En los procesos que usan un mineral natural como catalizador, el porcentaje de los catalizadores de mineral natural añadido es mayor que la de los catalizadores de sal de metal con Mo con el fin de obtener una actividad catalítica similar y de esta forma inhibir la coquización, como sucede en los procesos de VCC y HDH CANMET, en donde la cantidad de catalizadores es de 2 a 5% en peso.

Esto trae consigo un problema: ¿cómo tratar los fondos de destilación sin convertir y el catalizador de reciclaje en estos procesos? Hasta el momento, no existe una solución eficaz a este problema. El catalizador que sale del reactor se puede recuperar mediante su separación con los métodos convencionales tales como decantación, centrifugación o filtración. No obstante, el catalizador recuperado tiene una actividad baja con respecto al catalizador fresco y es necesaria una etapa de regeneración para reutilizarlo. En los procesos que utilizan mineral de bajo costo como catalizadores, una forma de reducir el porcentaje de catalizador es incrementando la presión de operación, inhibiéndose así la formación de coque. Por esta razón, la presión de reacción en estos procesos es relativamente alta y es del orden de 15 a 25 MPa.

En cuanto al nivel de conversión, los procesos de SRC-Uniflex™, VCC, SOC, son altos, de alrededor del 85-90% y está muy estrechamente relacionado con la temperatura en la reacción. En general, la conversión es más alta cuanto mayor sea la temperatura de reacción. Si bien la temperatura de la tecnología de EST es baja comparada con los demás procesos, el proceso emplea un sistema de reciclado para el catalizador y una elevada concentración de MoS₂ obteniéndose así una conversión alta e inhibiendo también la formación de coque.

De acuerdo con sus propiedades físicas, los catalizadores utilizados en los procesos de hidrogenación en fase dispersa se pueden dividir en tres categorías:

- ✓ Catalizadores sólidos pulverizados.
- ✓ Catalizadores dispersos liposolubles o solubles en aceite
- ✓ Catalizadores dispersos hidrosolubles o solubles en agua.

La forma en que se utilizan estos catalizadores (composición, tamaño de partícula, concentración, entre otros) es extremadamente importante tanto desde el punto de vista técnico-económico y medioambiental.

4.2.1. Catalizadores Sólidos Pulverizados

En general, los metales activos en los catalizadores sólidos son principalmente Fe, Ni y V, y son catalizadores de partículas finas dispersadas generalmente en la alimentación pesada antes de iniciar el proceso de hidrogenación. Los procesos que utilizan catalizador sólidos tales como VCC, Canmet y HDH emplean un único catalizador pulverizado, pero en este caso, la mejora de los productos es generalmente menor a cuando se emplean mezcla de metales activos.

Los catalizadores en polvo sólidos fueron los primeros utilizados desde la aparición de las tecnologías de fase dispersa, en procesos como VCC, Canmet y procesos HDH. Los principales componentes de estos catalizadores son minerales naturales, carbón mineral, óxidos y sulfatos de hierro o mezclas de éstos. Estos aditivos si bien son de bajo costo tienen una actividad catalítica baja y se necesitan unos pocos por ciento en peso en relación con la alimentación pesada para alcanzar un cierto nivel de conversión. Por lo tanto, el principal problema con estos procesos es cómo eliminar el residuo no convertido que contiene una gran cantidad de aditivo gastado.

Dentro de los catalizadores empleados reportados en la literatura se encuentran:

- ✚ Carbones ligníticos, subbituminosos o bituminosos mezclados con sales de metales, entre ellos hierro, cobalto o molibdeno como aditivos en un máximo de 10%p/p. Las partículas de carbón deben tener un tamaño muy pequeño menor a 60 mallas en la serie Tyler. [42]
- ✚ Cenizas volantes de carbón, empleado principalmente en la hidrogenación de residuos pesados, los cuales mostraron una gran capacidad catalítica sin la formación de coque. [43]
- ✚ Mezclas de ftalocianina sustituida con un metal, óxidos y sulfuros de hierro. Se utiliza este catalizador en cantidades de hasta 7%p/p, obteniéndose una formación de coque menor de 0.4% [44].
- ✚ Coque de petróleo-hierro, el cual se prepara moliendo las partículas de coque de petróleo (8-16 de malla) y mezclándolo con partículas de un compuesto de hierro en el aceite para formar suspensión de aditivos. El catalizador coque de petróleo- hierro está presente en la suspensión de alimentación en una cantidad de hasta 5% en peso, basado en el aceite [45].
- ✚ Mezcla de Si, Al o Ti con óxidos de Al y 70%. El tamaño de partículas para este catalizador es 4 a 20 μm . Estos aditivos utilizados mezclados con Mo convencional, Ni promueven la producción de destilados medios [46].

TABLA 4. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL CRUDO PESADO DE 13°API.

| PROPIEDADES | MÉTODO | CRUDO PESADO |
|---------------------------------------|-------------------|--------------|
| Gravedad específica @ 60/60°F | ASTM D-1298 | 0.9812 |
| Gravedad API | ASTM D-287 | 12.71° |
| Viscosidad en cSt @: | | |
| 25.0°C | ASTM D-445 | 22791 |
| 37.8°C | | 6110 |
| 54.4 °C | | 1518 |
| Carbón Ramsbottom, % peso | ASTM D-524 | 16.07 |
| Carbón Conradson, % Peso | ASTM D-189 | 16.40 |
| Agua por destilación, % Vol. | ASTM D-4006 | <0.05 |
| Agua y sedimento, % Vol. | ASTM D-4007 | 0.10 |
| Sedimentos por extracción, % peso | ASTM D-473 | 0.02 |
| Azufre total, % Peso | ASTM D-4294 | 5.216 |
| Factor de caracterización, (K UOP) | UOP-375 | 11.50 |
| Temperatura de escurrimiento, °C | ASTM D-97 | 0 |
| Contenido de sal, lb/1000 bbl | ASTM D-3230 | 3.01 |
| No. de neutralización, mg KOH/g | ASTM D-664 | 0.32 |
| Nitrógeno total, ppm | UOP-340 | 4870 |
| Nitrógeno básico, ppm | UOP-313 | 1740 |
| Asfáltenos en nC ₅ , %peso | ASTM D-2007 | 24.7 |
| Asfáltenos en nC ₇ , %peso | ASTM D-3279 | 18.78 |
| Cenizas, %peso | ASTM D-482 | 0.086 |
| Poder calorífico bruto, BTU/lb | ASTM D-240 | 17627 |
| Poder calorífico neto, BTU/lb | ASTM D-240 | 16839 |
| Metales, ppm: | | |
| Níquel | Absorción atómica | 94 |
| Vanadio | | 443 |
| Total | | 537 |

1.2. Catalizadores Dispersos

En las pruebas se emplearon cuatro tipos de catalizadores dispersos: trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido férrico (Fe_2O_3) en grado técnico.



FIGURA 28. APARIENCIA DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS.

4.2.2. Catalizadores Dispersos Liposolubles

Los catalizadores también se pueden introducir como un precursor soluble en aceite que se refieren a los compuestos organometálicos que pueden dispersar homogéneamente en el residuo y por lo tanto facilitar el contacto suficiente entre el resto y H₂ para promover la reacción. En general, los componentes de catalizadores solubles en aceite son principalmente molibdeno, cobalto, hierro y níquel como naftenatos o compuestos policarbonilos. En este caso, la forma activa del catalizador (generalmente el sulfuro de metal) se forma in situ por descomposición térmica del compuesto utilizado, durante la reacción o después de un pretratamiento adecuado. Los catalizadores liposolubles más empleados se muestran en la Tabla 2 [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] [56].

TABLA 2. CATALIZADORES LIPOSOLUBLES EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE FASE DISPERSA.

| Compañía | Componentes del Catalizador | Alimentación | Concentración de Catalizador | Resultado |
|---|--|--------------------------------|------------------------------|---|
| Exxon Research and Engineering Co. | Alicíclico o Naftenato de Molibdeno | Crudo Pesado con CCR>5% | 50-200 ppm | Reducción de CCR de cerca del 50% [57] |
| | Naftenato de Hierro o Molibdeno | Crudo Pesado de Cold Lake | 50-200 ppm | ✓ Reducción de CCR de cerca del 50% ✓ Formación de 1% de coque |
| | Molibdato de Hierro | | 0.5-2% | Conversión del 50% |
| | Alcohol terbutil CrO ₃ | Crudo Pesado con CCR de 5-50% | 0.1-2% | Conversión del 80-85% |
| Alberta Oil Sands Technology & Research Authority | Pentacarbonilo de Hierro o 2- etil-Hexanoato de Molibdeno | Bitumen Atabasca+50% Diluyente | 0.1-0.5% | ✓ Conversión del 50% ✓ Formación de 0.3% de coque |
| | 2 etil-Hexanoato o Acetilacetatos de Níquel o Molibdeno | Bitumen Atabasca | 50-300 ppm | La formación de Coque es muy baja |
| Chevron Inc. | Sales de Ácidos Grasos (C ₇ -C ₁₂) de Molibdeno o Tungsteno | Crudo Árabe | 50-300 ppm | Conversión del 80% |
| Universal Oil Products Co. | Sulfuro de Vanadio | Crudo Amargo Wyoming | 100-1000 ppm | Alta Remoción de Ni+V |
| Institut Francais du Petrole | Naftenato de Níquel o Molibdeno | Aramco VR Kuwait AR | 20-100 ppm | Conversión de Asfaltenos 70-90% |

4.2.3. Catalizadores hidrosolubles

Los catalizadores solubles en aceite tienen una buena dispersión y actividad catalítica alta, pero en comparación con los catalizadores solubles en agua, su costo es más alto. Para reducir ese costo, muchos institutos de investigación han desarrollado los catalizadores solubles en agua. En el caso de los catalizadores solubles en agua, los tratamientos previos tales como la dispersión y la preparación de emulsiones son necesarios para mezclar el hidrocarburo y el catalizador, igualmente se requiere en algunos casos la deshidratación posterior al proceso de hidrodesintegración. Adicionalmente, si el catalizador se usa con una concentración muy alta (miles de ppm), es necesario reciclarlo.

El ácido fosfo-molibdico y molibdato de amonio son dos de los catalizadores hidrosolubles más empleados. Estos catalizadores junto con un tensoactivo se disuelven primero en agua para después mezclarse con partes de la alimentación formado una emulsión [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64] [65] [66] [67]. Los catalizadores hidrosolubles más utilizados se detallan en la **Tabla 3**.

TABLA 3. CATALIZADORES HIDROSOLUBLES EMPLEADOS EN LOS PROCESOS DE FASE DISPERSA.

| Compañía | Componentes del Catalizador | Alimentación | Concentración de Catalizador | Resultado |
|------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Exxon Research and Engineering Co. | Catalizador Multimético Ni y Mo | Crudo Árábigo Liger VR | Relación de Ni y Mo entre 0.1 y 10% | Alta Actividad HDM |
| | Ácido Fosfomolibdico, Heptamolibdato de Amonio u Oxalato de Molibdeno | | 0.2-5% | Formación de Coque Baja |
| | Carbonato de Ni, Dimolibdato y Metatungstenato de Amonio | Diésel de Bajo Contenido de Azufre | 0.1-10% | Alta Actividad HDS y HDN |
| Universal Oil Products Co. | Ácido orgánico con sal u óxido de hierro, vanadio o molibdeno | Lloydminster VR | 0.1-10% | ✓ Conversión: 60-65% ✓ Formación de 1% de coque |
| PetroChina Company Limited | Catalizador Líquido de Cobalto, Hierro, Molibdeno y Níquel | Karamay AR | 0.1-5% | ✓ Conversión: 80-90% Formación de 1% de coque |
| Chevron Inc. | Óxido de Ni y Mo con Amoníaco en Solución Acuosa | Athabasca VR 60% VGO 40% | 4-10% | Remoción de Azufre, Nitrógeno y Metales del 98% |

CAPITULO III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

RESUMEN

En ese capítulo se describen los materiales, aparatos de laboratorio y la metodología usada para la evaluación de los catalizadores dispersos así como de las demás condiciones de operación del proceso de hidrodeseintegración para el mejoramiento de las propiedades de transporte de un crudo mexicano de 13° API.

En un primer apartado se describen las principales propiedades físicas y químicas de las materias primas empleadas en el proceso como son el crudo pesado de 13°API, los catalizadores dispersos (trióxido de molibdeno en grado analítico, magnetita, óxido férrico en grado analítico comercial) y el hidrógeno.

Seguidamente se describe el sistema de reacción montado en el Laboratorio de Síntesis e Hidrotratamiento del Instituto Mexicano del Petróleo en donde se hicieron todas las pruebas de hidrodeseintegración en fase dispersa, conformado por un reactor Parr Modelo 4571 y su sistema de calentamiento por resistencias eléctricas con su respectivo sistema de control e instrumentación Parr modelo 4843.

Después se detalla la metodología empleada diseñada con el fin de estudiar y encontrar las condiciones de operación más favorables a escala laboratorio, en operación discontinua y sin transferencia de masa de gas al seno del líquido para el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa empleando un crudo de 13°API.

1. MATERIAS PRIMAS

Las materias primas empleadas en el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa fueron un crudo pesado mexicano de 13 API extraído de la Sonda de Campeche, hidrógeno en grado analítico y los catalizadores pulverizados con contenidos mayores al 99.5%p/p en molibdeno o hierro cuyas características se discutirán a continuación.

1.1. Crudo Pesado Mexicano de 13 API

Las características físicas y químicas del crudo empleado en todas las pruebas así como los métodos usados para su determinación se presentan en la Tabla 4:

Las propiedades físicas de estos catalizadores se resumen en la Tabla 5.

TABLA 5. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES DISPERSOS EMPLEADOS.

| CARACTERÍSTICAS | TRÍOXIDO DE MOLIBDENO (MOO_3) ACS REAGENT, $\geq 99.5\%$ | ÓXIDO FÉRICO (Fe_2O_3) ACS REAGENT $\geq 99.5\%$ |
|---------------------|--|---|
| Marca | Sigma-Aldrich | Sigma-Aldrich |
| Número de Producto | 267856 | 310050 |
| Número CAS | 1313-27-5 | 1309-37-1 |
| Tamaño de Partícula | <5 μm | <5 μm |
| Apariencia (color) | Blanco | Rojo oscuro |
| Apariencia (forma) | Polvo | Polvo |

La composición química del trióxido de molibdeno de grado analítico suministrada por Sigma-Aldrich es la mostrada en la Tabla 6.

TABLA 6. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DEL TRIÓXIDO DE MOLIBDENO.

| COMPONENTE | CONCENTRACIÓN (%p/p) |
|----------------------|----------------------|
| MoO3 | 99.5 |
| (AsO4) ³⁻ | 0.001 |
| (SiO4) ⁴⁻ | 0.001 |
| Cl- | 0.002 |
| Pb | 0.005 |
| NH4+ | 0.002 |
| NO3- | 0.003 |
| (PO4) ³⁻ | 0.000005 |
| (SO4) ²⁻ | 0.02 |

Por otro lado, la composición elemental del óxido férrico medida por fluorescencia de rayos X se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7. COMPOSICIÓN QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DEL ÓXIDO FÉRICO.

| ELEMENTOS | CONCENTRACIÓN (%p/p) |
|---|----------------------|
| Fe | 71.3 |
| O | 28.6 |
| Ca, C, P, Si, Mg, N, Al, Ti, Na, V, S, K, Cl, Mn, Ce, Ba, Co, Zn, Cu, Sr, Y, Ni, Rb, B, Cd, Dy, Sn, Tm | <0.002 |
| TOTAL | 100.0 |

1.3. Hidrógeno

El hidrógeno en todas las pruebas es de gran pureza (mayor al 99.999%) y en estado físico gaseoso y suministrado a temperatura ambiente y una presión cercana a 120 kg/cm².

2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El estudio del proceso de hidrodesintegración del crudo pesado empleando catalizadores en fase dispersa se realizó en un equipo de reacción de operación discontinua instalado en el Laboratorio de Síntesis e Hidrotratamiento del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), conformado por las siguientes partes principales:



FIGURA 29. EQUIPO PARR DE REACCIÓN DE OPERACIÓN DISCONTINUA.

A continuación se describirán las partes más importantes del equipo de reacción como son el Reactor Parr y el controlador.

2.1. Reactor Parr Modelo 4571

Es un recipiente de acero inoxidable T316 de cabeza móvil con una capacidad de un litro (Figura 30) y cuenta con sus respectivas válvulas y accesorios instalados sobre la tapa del reactor. Las válvulas instaladas permiten la entrada y salida independiente de los gases al reactor (Figura 31).

Dentro de los accesorios del reactor se encuentran el agitador magnético, el eje del agitador con doble hélice tipo turbina, el termopozo, el manómetro y un disco de ruptura.

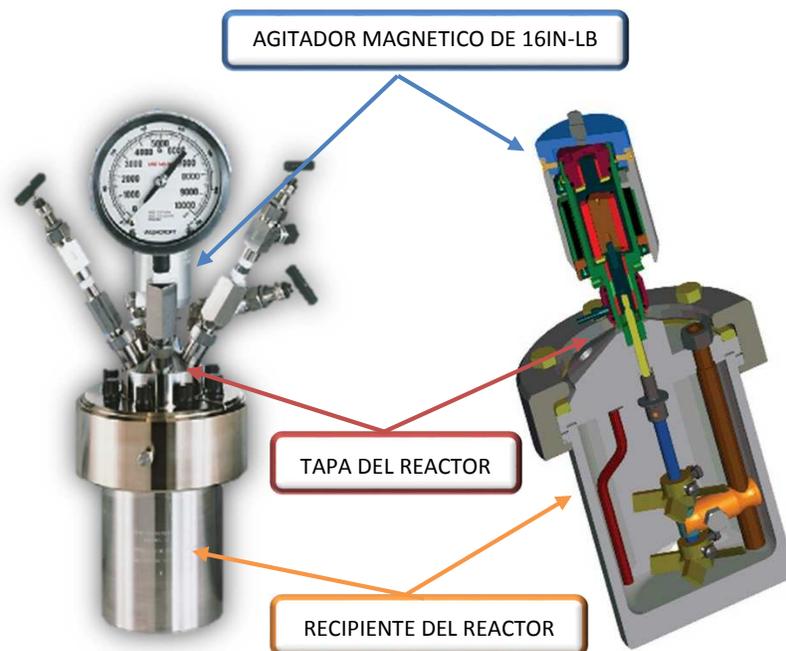


FIGURA 30. VISTA EXTERNA E INTERNA DEL REACTOR PARR 4571.

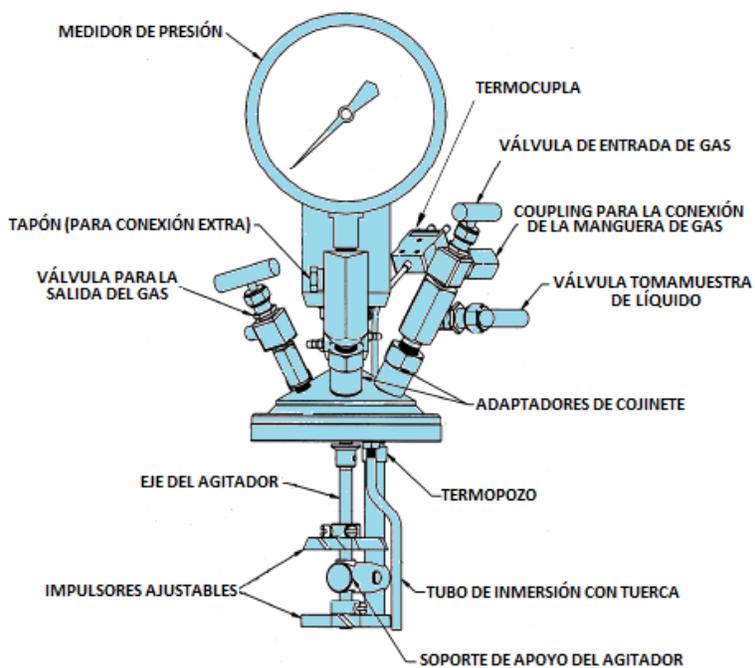


FIGURA 31. ACCESORIOS INSTALADOS EN LA TAPA DEL REACTOR PARR 4571.

2.2. Controlador Parr 4843

El sistema de control del reactor está formado por varios elementos de control (Figura 32).



FIGURA 32. ELEMENTOS DEL CONTROLADOR 4843 DEL REACTOR PARR.

El controlador Parr permite:

- Regular automáticamente la temperatura del reactor entre la temperatura ambiente y los 500°C, permitiendo el calentamiento progresivo por rampas.
- Ajustar la velocidad de calentamiento hasta la temperatura final de operación a 2.5 ó 5°C/min de forma automática. Otra velocidad requiere el ajuste del control digital de temperatura.
- Variar la velocidad de agitación entre 0-900 rpm.
- Evitar el daño de las resistencias por sobrecalentamiento a temperaturas mayores a 600°C gracias a una alarma de temperatura que apaga de forma automática e inmediata el sistema de calentamiento.

3. METODOLOGÍA USADA PARA LA EVALUACIÓN DE CATALIZADORES

El mejoramiento parcial mediante hidrodésintegración del crudo pesado se realizó empleando los catalizadores de óxido de hierro y trióxido de molibdeno en fase dispersa en el hidrocarburo en operación discontinua y variando las condiciones de operación tales como presión, temperatura, tiempo de residencia, relación hidrógeno/hidrocarburo, tipo y cantidad de catalizador con el fin de observar las propiedades del crudo mejorado obtenido en el proceso y las cantidades de los productos.

La metodología empleada para los catalizadores dispersos de óxido de molibdeno y óxido de hierro en grado analítico se esquematiza en la Figura 33.

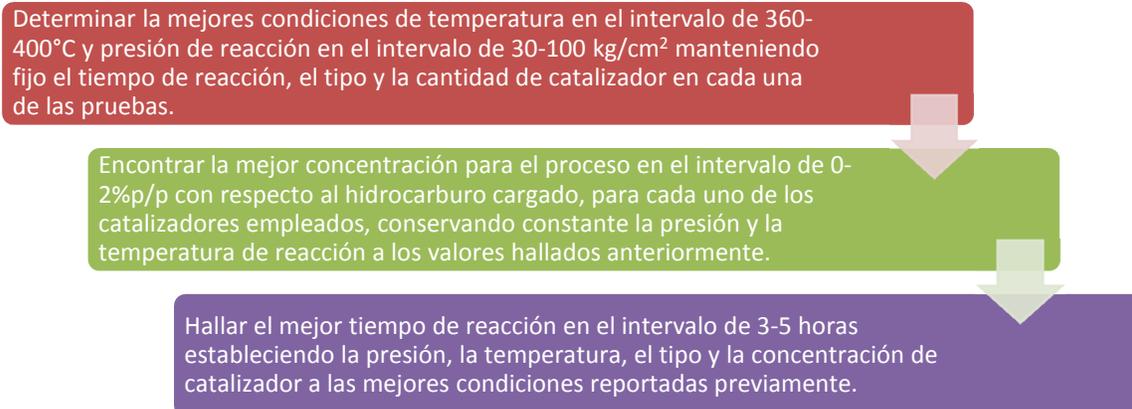


FIGURA 33. METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA USANDO CATALIZADORES DE ÓXIDO FÉRRICO Y TRIÓXIDO DE MOLIBDENO EN GRADO ANALÍTICO.

Como puede verse en la figura anterior, se usó un diseño de experimentos en bloques con el fin de evaluar el comportamiento y encontrar las mejores condiciones de operación del proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa con los catalizadores de óxido férrico y trióxido de molibdeno de grado analítico. Para la selección de las mejores condiciones de operación se toman como necesarios los siguientes criterios:

- ✚ El crudo mejorado obtenido debe tener una gravedad API mayor a 16° y una viscosidad a 100°F menor a 250 cSt.
- ✚ No observar la formación de coque o sedimentos en la prueba realizada, pues su aparición es una indicación del favorecimiento de las reacciones de desintegración térmica y no de las de hidrodeseintegración.

El diseño de experimentos en bloque como se ilustra en la Figura 33 tiene como objetivo poder establecer el comportamiento de las propiedades del crudo mejorado obtenido y del balance de masa para el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa en función de la presión, temperatura y tiempo de reacción así como del tipo y concentración de catalizador empleado.

Igualmente merece destacarse que la relación de hidrógeno/crudo pesado cargado al reactor queda fija al establecer la presión y temperatura de reacción, porque las reacciones se llevan siempre de forma discontinua y alimentando un volumen constante de hidrocarburo.

Los fenómenos de transferencia de masa de gas al seno del hidrocarburo dentro del reactor no fueron estudiados en las pruebas, es decir, las reacciones solo ocurren sobre la superficie del líquido pues no se burbujea el gas del reactor en el crudo pesado.

Todas las pruebas se realizaron un mínimo de tres veces con el propósito de verificar y promediar de forma aritmética los resultados obtenidos. También se hicieron pruebas de hidrodesintegración sin catalizador en los mismos intervalos de presión, temperatura y tiempo de reacción.

4. OPERACIÓN DEL REACTOR

En esta sección se describirá brevemente el procedimiento de hidrodesintegración en fase dispersa del crudo de 13°API seguido para la evaluación de los catalizadores en el reactor Parr descrito anteriormente.

El procedimiento general se indica en la Figura 34 y se explica con mayor detalle a continuación.

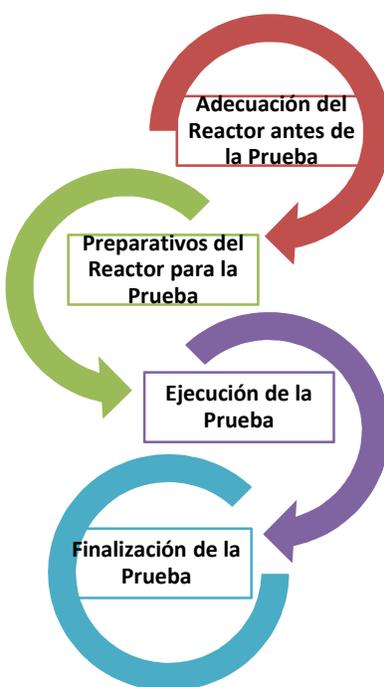


FIGURA 34. PROCEDIMIENTO GENERAL DE LA OPERACIÓN DEL REACTOR PARR.

4.1. Adecuación del Reactor antes de la Prueba

Antes de iniciar cualquier movimiento del reactor se debe:

- ☛ Verificar que el sistema de calentamiento esté apagado y el reactor este frío antes de intentar abrir la tapa del reactor.
- ☛ Determinar si el reactor está cargado con hidrocarburo y presurizado. De ser así, es necesario seguir el procedimiento para la descarga del reactor.

- ☛ Confirmar que las válvulas de entrada de nitrógeno e hidrógeno estén cerradas y desconectar el reactor de estas líneas de gas.
- ☛ Corroborar el tipo y condiciones de operación a efectuar.

Si el reactor está cargado y presurizado se debe seguir el procedimiento de finalización y evaluación de la prueba, descrito más adelante.

4.2. Preparativos del reactor para la evaluación

Los pasos generales para preparar al reactor Parr para la prueba a realizar se indican en la Figura 35.

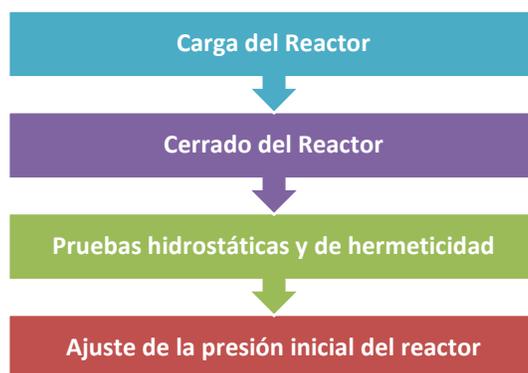


FIGURA 35. PASOS GENERALES PARA LA PREPARACIÓN DEL REACTOR PARA LA EVALUACIÓN.

4.2.1. Carga del Reactor

El reactor se carga con hidrocarburo y catalizador de forma manual. De acuerdo a las sugerencias del fabricante del equipo, la carga de líquido dentro del vaso del reactor, cuya capacidad es un litro, no debe superar los dos tercios del recipiente, ya que un exceso de hidrocarburo puede elevar la presión demasiado en el reactor pues no habría suficiente espacio para compensar la expansión volumétrica del líquido debida al aumento de la temperatura durante el calentamiento. Por esta razón, el reactor se carga en todas las pruebas realizadas con aproximadamente 200 gramos de crudo pesado 13°API.

En cuanto al tipo y cantidad de catalizador agregado al reactor depende del experimento y la concentración empleada se varió entre 0-2%p/p con respecto a la cantidad de hidrocarburo alimentado al reactor.

El procedimiento de carga es el siguiente:

- ☛ Se pesa un recipiente lleno con crudo pesado y por diferencia de pesos se transfiere el hidrocarburo al reactor, registrando la masa adicionada.

- ✚ Se mide, anota y añade al reactor la masa de catalizador, de emplearse para la prueba.

4.2.2. Cerrado del Reactor

Antes de cerrar el reactor es importante seguir las siguientes recomendaciones:

- ✚ Revisar el estado del empaque de grafito, el cual se encuentra en la tapa del reactor y cuyo objetivo es hacer sello entre el recipiente y la tapa del reactor. El empaque no debe tener cortes y no debe estar duro, decolorado o deformado, de lo contrario debe cambiarse.
- ✚ Examinar el estado de la brida del reactor, tanto del lado de la tapa como del recipiente, asegurándose que estén limpias antes de colocar la tapa.
- ✚ Inspeccionar y ajustar el eje y hélices del agitador así como del termopozo y el tubo buzo, instalados en la tapa del reactor, porque si se sueltan durante la operación del reactor ponen en riesgo su integridad del reactor.

Después de lo anterior se procede a:

- ❖ Colocar y alinear cuidadosamente la tapa sobre el recipiente del reactor, evitando golpear los accesorios colocadas sobre esta. También la tapa debe acomodarse de tal forma que el medidor de presión sea fácilmente visible.
- ❖ Acomodar los anillos partidos que sujetan la tapa del reactor, colocando y ajustando los tornillos de manera manual y uniforme. Los anillos deben permanecer alineados con respecto a la tapa y la brida del reactor.
- ❖ Ajustar los tornillos de la brida con ayuda de un torquímetro con un torque no menor a 40 lb-pie ni mayor a 50 lb-pie.
- ❖ Conectar el acoplamiento del agitador magnético al sobre-brazo mecánico del sistema de agitación.
- ❖ Cerciorarse que todas las válvulas del reactor estén cerradas y posteriormente conectar la válvula de entrada de hidrógeno a la línea de gas correspondiente.

4.2.3. Pruebas hidrostáticas y de hermeticidad

Previamente se requiere verificar que:

- La presión del cilindro de suministro de hidrógeno, la cual debe ser mayor a la presión empleada para la prueba, en general, debe estar por encima de los 1000 psig.
- Todos los tornillos de la brida estén bien ajustadas, así como las válvulas y demás accesorios ubicadas sobre la tapa del reactor.

Después:

- Pesar cuidadosamente el reactor, procurando no golpear las válvulas ni los accesorios instalados en la tapa del reactor pues podría perderse la hermeticidad en el equipo.
- Introducir el gas del reactor abriendo la válvula de entrada de hidrógeno lentamente observando que no haya fugas, de haber deben repararse y no hay necesidad de abrir nuevamente el reactor a menos que la tapa no se hubiera alineado perfectamente.
- Si no se ven fugas de gas, subir lentamente la presión hasta un 25% por encima de la presión de reacción a la cual se desea hacer la prueba.
- Se deja el reactor presurizado durante un mínimo de 12 horas.

Si no se observa una caída de presión mayor a 1 kg/cm^2 se puede continuar con el ajuste de la presión inicial. De lo contrario, se deben revisar si existen fugas en los accesorios instalados en el reactor, si la hay, se deben reparar y repetir la prueba hidrostática. Si se detecta el escape de gas, es debido posiblemente al desgaste del empaque de grafito, cámbiese cuidadosamente para evitar la pérdida de hidrocarburo y/o catalizador y repita nuevamente la prueba hidrostática.

4.2.4. Ajuste de la presión inicial de reactor

Primero calcúlese la presión inicial del reactor como:

$$P_H = P_P \left(\frac{Z_A}{Z_P} \right) \left(\frac{T_A}{T_P} \right) \quad (1)$$

Dónde, P_H es la presión del hidrógeno dentro del reactor a la temperatura a la que se carga el hidrógeno al equipo, en todas las pruebas, la temperatura ambiente (T_A) requerida para alcanzar la presión de reacción (P_P) cuando se alcance con el calentamiento la temperatura para la reacción deseada (T_P). Z_A y Z_P son los factores de compresibilidad a las respectivas condiciones de carga y operación del reactor.

Posteriormente:

- Conectar la válvula de descarga a la línea del extractor de gases del laboratorio.
- Abrir lentamente la válvula de descarga de gas del reactor, para liberar el gas de hidrógeno hasta alcanzar la presión inicial calculada anteriormente. Como la presión se mide con un manómetro tipo Bourdon, si éste está bien calibrado, la presión inicial se puede medir al valor lo más cercano posible y no se observará una variación mayor a 1 kg/cm^2 en la presión una vez se alcance la temperatura de reacción.
- Suspender el suministro de hidrógeno una vez alcanzada la presión inicial calculada anteriormente, asegurándose que la válvula de descarga de gas este completamente

cerrada y no presente fugas.

- ✚ Pesar el reactor presurizado y por diferencia con el peso del reactor cargado con el hidrocarburo y el catalizador hallado anteriormente, calcular el peso de hidrógeno agregado al equipo. Este pesado debe hacerse con suma precaución, evitando golpear el reactor pues podría perder hermeticidad y aparte porque se está manipulando un gas de alta inflamabilidad.

4.3. Ejecución de la prueba

El arranque de la prueba es el siguiente:

- Colocar la termocupla del sistema de control en el termopozo del reactor.
- Conectar la chaqueta del agitador al sistema de agua de enfriamiento del laboratorio. La temperatura del agua de enfriamiento a la entrada de la chaqueta de enfriamiento deberá ser menor a 10°C para garantizar que el agitador magnético este a menos de 60°C mientras se opera a la temperatura de reacción.
- Encender el sistema de control de temperatura y la alarma de alta temperatura ubicados en el panel frontal y posterior del tablero de control respectivamente.
- Con el interruptor ubicado en la parte frontal del panel de control fijar la velocidad de calentamiento en alto (high). Esto permitirá que se caliente el reactor desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Ajustar la temperatura de reacción deseada en el panel de control central y permitir el calentamiento hasta este valor.
- Alcanzada la temperatura de reacción se enciende la agitación del reactor en el panel de control, ajustándose a 750 rpm y se inicia el conteo del tiempo de reacción. Si se calculó bien la presión inicial en el reactor, inmediatamente se alcanzan las 750 rpm de agitación, la presión alcanzada en el reactor será muy cercana a la presión deseada de reacción con una desviación máxima de 1-2 kg/cm².
- Se mantiene la temperatura y la agitación durante el tiempo planeado para la prueba, anotando de ser posible la caída de presión observada en el manómetro en función del tiempo, normalmente no se observan cambios significativos en la presión, debido a que la formación de gases durante el proceso compensa las pérdidas de presión causadas por el consumo de hidrógeno. Si hay elevación de la presión, es un indicio del favorecimiento de las reacciones indeseables de desintegración térmica.
- Una vez cumplido el tiempo de reacción se apaga el sistema de control usando el interruptor principal y se suspende la agitación. Se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, esto dura aproximadamente unas 6 horas.

4.4. Finalización y análisis de la prueba

Una vez que el reactor este a temperatura ambiente:

- ☒ Confirmar que las resistencias eléctricas y el sistema de agitación estén apagados, de lo contrario interrumpirlos.
- ☒ Verificar que el reactor este efectivamente frío y presurizado con ayuda de los indicadores de presión y temperatura. Tener cuidado de no encender el sistema de calentamiento durante esta verificación evitando presionar el interruptor de la alarma de temperatura ubicado en la parte de atrás del panel de control.
- ☒ Anotar la presión final alcanza en el reactor y la temperatura dentro del reactor.

4.4.1. Descarga del gas de hidroprocesamiento

A continuación iniciar con la descarga del gas del reactor:

- ✓ Desconectar tanto el acoplamiento del agitador magnético del sobre-brazo mecánico del sistema de agitación y la termocupla.
- ✓ Sacar el reactor de las resistencias y pesarlo con mucho cuidado, evitando abrir las válvulas o golpearlo por descuido, los gases generados en el proceso son altamente inflamables y las pérdidas de masa obligarían a repetir la prueba.
- ✓ Tomar una bala metálica de cromatografía de 250 mL y conectarla a la línea de vacío del laboratorio a fin de extraer los gases contenidos en ella.
- ✓ Colocar el reactor nuevamente sobre las resistencias y conectarlo con sumo cuidado por la válvula de descarga de gases a la bala metálica de cromatografía.
- ✓ Purgar la bala de cromatografía abriendo su válvula de conexión al reactor y la válvula de descarga del reactor y con sumo cuidado inmediatamente después, abrir la otra válvula de la bala de cromatografía permitiendo el escape de algo del gas del reactor. Es importante evitar la inhalación y contacto con la piel de los gases de hidrodeseintegración mediante el uso adecuado de los elementos de protección personal.
- ✓ Tomar una muestra de gas, cerrando la válvula de desfogue de gas de la bala de cromatografía y posteriormente desconectar la bala del reactor.
- ✓ Desfogar el gas de hidrodeseintegración del reactor. Previamente, se debió conectar la válvula de descarga de gas a la línea de extracción de gases del laboratorio.
- ✓ Pesar nuevamente el reactor. La diferencia de pesos entre el peso del reactor antes y después de realizar la descarga del gas encontrados anteriormente da la masa del gas de hidrodeseintegración.

4.4.2. Descarga del crudo mejorado

Para la descarga del crudo mejorado se procede de la siguiente forma:

- Verificar que realmente el reactor este completamente despresurizado y el sistema de calentamiento este apagado.
- Soltar los tornillos de los anillos partidos que sujetan la tapa y el recipiente del reactor y posteriormente levantar la tapa con mucho cuidado para derramar el hidrocarburo presente en los accesorios internos del equipo (eje del agitador, turbinas del agitador, termopozo y tubo buzo).
- Vaciar el contenido de hidrocarburo del recipiente del reactor en un porta-muestras debidamente limpio y rotulado con el número de prueba y las condiciones de operación empleadas como datos mínimos.
- Calcúlese la masa del crudo mejorado obtenido como la diferencia de pesos entre el reactor después de descargado el gas y el reactor totalmente vacío.

4.4.3. Análisis físicos y químicos del crudo empleado y los productos obtenidos.

En la Tabla 8 se presentan los métodos de análisis usados para la caracterización del crudo 13°API empleado en las pruebas así como del crudo mejorado obtenido.

| PROPIEDAD ANALIZADA | MÉTODO |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Gravedad API | ASTM D-287 |
| Azufre total | ASTM D-4294 |
| Viscosidad cinemática | |
| >2000 cSt | ASTM D-445 |
| <2000 cSt | ASTM D-7042 |
| Análisis de metales | Absorción Atómica |
| Contenido de asfaltenos | Sedimentación a Presión (Anexo A) [1] |

TABLA 8. MÉTODOS USADOS PARA EL ANÁLISIS DEL CRUDO PESADO Y LOS CRUDOS MEJORADOS OBTENIDOS.

El análisis de los gases de hidrotratamiento descargados del reactor se hizo por cromatografía de gases según las Normas ASTM D-1945 y ASTM D-4810.

4.4.4. Balance de Materia

En la Figura 36, se muestran de forma esquemática las corrientes de entrada y salida al reactor. A continuación se describirán las ecuaciones empleadas en los balances de masa que se discutirán más adelante como parte de los resultados de la investigación.

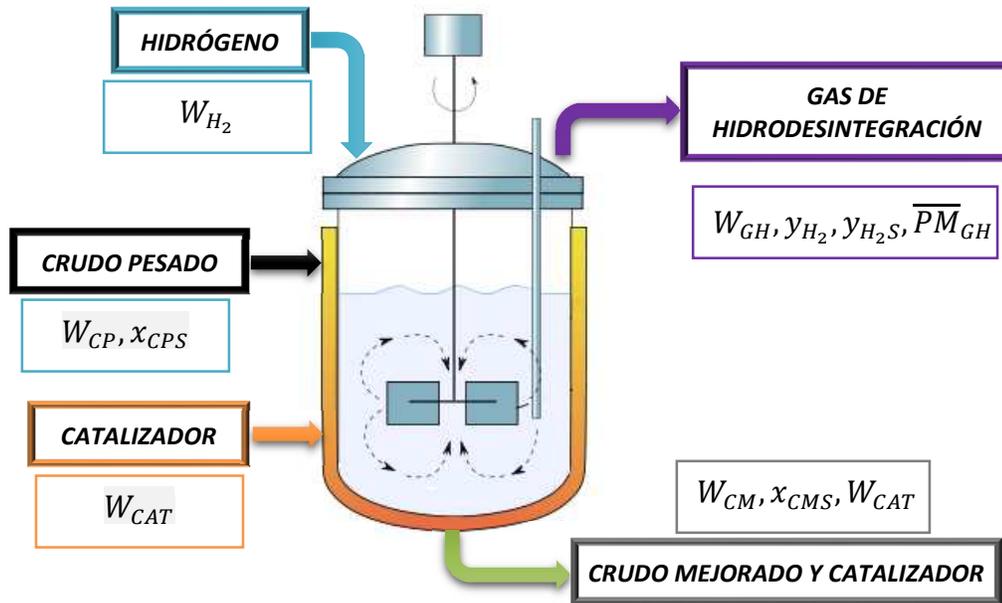


FIGURA 36. DIAGRAMA DE CORRIENTES DE PROCESO DE ENTRADA Y SALIDA AL REACTOR PARR EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN EN FASE DISPERSA.

4.4.4.1. Balance de masa general

La masa total que ingresa al reactor es igual a la masa total que sale del reactor.

$$\text{Masa total que entra al reactor} = \text{Masa total que sale del reactor} \quad (2)$$

$$W_{CP} + W_{H_2} + W_{CAT_0} = W_{CM} + W_{GH} + W_{CAT} \quad (3)$$

Donde W_{CP} , W_{H_2} y W_{CAT} son las masas de Crudo Pesado, Hidrógeno y Catalizador cargadas al reactor y W_{CM} , W_{GH} y W_{CAT_0} son las masas de Crudo Mejorado, Gas de Hidrodesintegración y Catalizador descargado del reactor. Todas las masas en el reactor se midieron en gramos.

Debido a la cantidad pequeña de catalizador empleada (menor al 2% p/p) y a que está altamente disperso en todo el volumen de crudo durante la prueba, es despreciable su reacción de sulfuración tal como se demostrará en el análisis de resultados cuando se estudie el balance de masa para el azufre, por tanto el balance de masa general en el reactor Parr puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$W_{CP} + W_{H_2} = W_{CM} + W_{GH} \quad (4)$$

4.4.4.2. Balance de masa parcial para el Hidrógeno

Teniendo en cuenta que el catalizador cargado y el descargado con el crudo mejorado es un

óxido metálico carente de hidrógeno en su estructura y que el gas está compuesto por hidrógeno e hidrocarburos gaseosos, el balance de hidrógeno en el reactor Parr se puede escribir de la siguiente manera.

Hidrógeno que al reactor = Hidrógeno consumido en la reacción + Hidrógeno en el gas

$$W_{H_2} = HC_{H_2} + H_{GH} \quad (6)$$

En donde W_{H_2} es la masa del hidrógeno cargado al reactor, HC_{H_2} y H_{GH} son las masas del hidrógeno consumido en la reacción y el hidrógeno presente en el gas de hidrodesintegración descargado del reactor respectivamente. Todas estas masas están expresadas en gramos. Con esta expresión, se obtiene la ecuación para el cálculo del consumo de hidrógeno en masa:

$$HC_{H_2} = W_{H_2} - H_{GH} \quad (7)$$

Como el contenido de hidrógeno de gas se expresa en % mol/mol entonces:

$$H_{GH} = \frac{2.02 * y_{H_2} * W_{GH}}{\overline{PM}_{GH}} \quad (8)$$

$$HC_{H_2} = W_{H_2} - H_{GH} = W_{H_2} + \frac{2.02 * y_{H_2} * W_{GH}}{\overline{PM}_{GH}} \quad (9)$$

Donde 2.02, y_{H_2} , W_{GH} y \overline{PM}_{GH} son el peso molecular del hidrógeno en g/mol, la fracción mol de hidrógeno en el gas de hidrodesintegración, la masa en gramos y la masa molar promedio en gramo/mol del gas de hidrodesintegración respectivamente.

Los barriles de crudo pesado cargado al reactor (V_{BC}) y el volumen en pies cúbicos estándar del hidrógeno consumido a 1 atm y 20°C (V_{CH_2}), se pueden evaluar como:

$$V_{BC} = 6.2898 \times 10^{-3} * \frac{W_{CP}}{\rho_{CP}} \quad (bbl) \quad (10)$$

$$V_{CH_2} = \frac{HC_{H_2}}{2.02 \text{ g/mol}} * \left(\frac{293.15 \text{ K} * 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{101.325 \text{ kPa}} \right) * \frac{3.28084 \text{ ft}^3}{1 \text{ m}^3} = 39.070 * HC_{H_2} \text{ (sft}^3) \quad (11)$$

En las anteriores ecuaciones, las masas de crudo e hidrógeno consumido están en gramos y la densidad del crudo pesado (ρ_{CP}) a 20°C en gramos por centímetro cúbico.

Normalmente el consumo de hidrógeno en los procesos de hidrodesintegración de hidrocarburos se expresa en pies cúbicos estándar por barril (\overline{HC}_{H_2}). Por tanto, el consumo de hidrógeno también puede escribirse como:

$$\overline{HC}_{H_2} = \frac{V_{C_{H_2}} \left(\frac{\text{sft}^3}{\text{bbl}} \right)}{V_{BC}}$$

4.4.5. Balance Parcial de Azufre

El catalizador alimentado o el descargado con el crudo mejorado contienen azufre y el gas de hidroprocesamiento posee en su composición únicamente azufre en forma de ácido sulfhídrico, por lo que se puede escribir el balance parcial del azufre de la siguiente forma:

$$\text{Azufre en el crudo pesado} = \text{Azufre en el crudo mejorado} + \text{Azufre en el gas producido} \quad (13)$$

$$x_{CPS} * W_{CP} = x_{CMS} * W_{CM} + S_{GH} \quad (14)$$

Donde x_{CPS} y x_{CMS} , son el contenido de azufre en porcentaje en peso (%p/p) del Crudo Pesado y el Crudo Mejorado respectivamente. W_{CP} , W_{CM} y S_{GH} son las masas del crudo pesado cargado al reactor, la masa del crudo mejorado y el azufre contenido dentro del gas de hidrodesintegración que salen del reactor. Todas las masas expresadas en gramos.

El contenido de azufre en el gas de hidrotratamiento puede calcularse como:

$$S_{GH} = \frac{32.07}{34.10} * y_{H_2S} * \left(\frac{W_{GH}}{\overline{PM}_{GH}} \right) = 0.9405 * y_{H_2S} * \left(\frac{W_{GH}}{\overline{PM}_{GH}} \right) \quad (15)$$

Los valores de 32.07 y 34.10 son las masas molares en gramo/mol del azufre y el ácido sulfhídrico respectivamente. Las abreviaturas y_{H_2S} , W_{GH} y \overline{PM}_{GH} corresponden a la fracción mol de ácido sulfhídrico en el gas, la masa y la masa molar del gas de hidrodesintegración obtenido en el proceso.

Debido a que se midió el contenido de azufre en el crudo pesado y el crudo mejorado así como la fracción de ácido sulfhídrico en el gas de hidrodesintegración, es posible obtener cierto porcentaje de error en el balance de azufre ($\%Err_S$), el cual se determina mediante la siguiente expresión:

$$\%Err_S = \frac{x_{CMS} * W_{CM} + S_{GH}}{x_{CPS} * W_{CP}} * 100\% \quad (16)$$

El porcentaje de hidrodesulfuración (%HDS) alcanzado en el crudo mejorado a causa del proceso se definirá como:

$$\%HDS = \frac{x_{CMS} * W_{CP} - x_{CMS} * W_{CM}}{x_{CPS} * W_{CP}} * 100\% \quad (17)$$

CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

RESUMEN

Los resultados experimentales mostrados en este capítulo se dividen en dos secciones. La primera muestra los resultados del proceso de hidrodesintegración sin la presencia de catalizador en función de la presión y de la temperatura manteniendo el tiempo de operación o de reacción constante.

En la segunda sección se incluyen los resultados del proceso de hidrodesintegración en fase dispersa usando como catalizadores de trióxido de molibdeno y óxido de hierro de alta pureza, estudiando para ello, el efecto de la presión, temperatura, relación de hidrógeno/hidrocarburo, cantidad de catalizador y tiempo de reacción sobre el balance de masa y las propiedades de los productos obtenidos en este caso, crudo mejorado y gas de hidrodesintegración.

1. HIDRODESINTEGRACIÓN NO CATALIZADA

Inicialmente se estudió la hidrodesintegración en operación discontinua sin el uso de catalizadores variando la presión de operación en el intervalo de 40-100 kg/cm² y a las temperaturas de reacción de 360 y 380°C. El tiempo de reacción en todas las pruebas fue de 4 horas.

1.1. Propiedades del Crudo Mejorado Obtenido

La gravedad API del crudo mejorado obtenido en el proceso de hidrodesintegración sin emplear catalizadores se muestra en la Figura 37. Se observa que la gravedad API se incrementa notablemente con el aumento de la temperatura pero es prácticamente independiente de la presión. A 380°C, la gravedad API oscila entre 27-28° mientras que a 360°C entre 19-21° en el intervalo de presiones de reacción de 40-100 kg/cm².

Igual como sucede con la gravedad API, no se nota un cambio significativo en la viscosidad del crudo mejorado obtenido con el cambio en la presión de operación, pero sí con la temperatura de operación. A 360°C, la viscosidad es aproximadamente 210 cSt, mientras que a 380°C es cercana a los 30 cSt en todo el intervalo de presiones investigado (Figura 38).

Si bien las propiedades del crudo mejorado obtenido sin catalizador como son la gravedad API y la viscosidad a las temperaturas y presiones estudiadas cumplen con las especificaciones de transporte, la coquización producida es excesiva, lo cual haría inviable un proceso de hidrodesintegración sin catalizadores con fines de transporte.

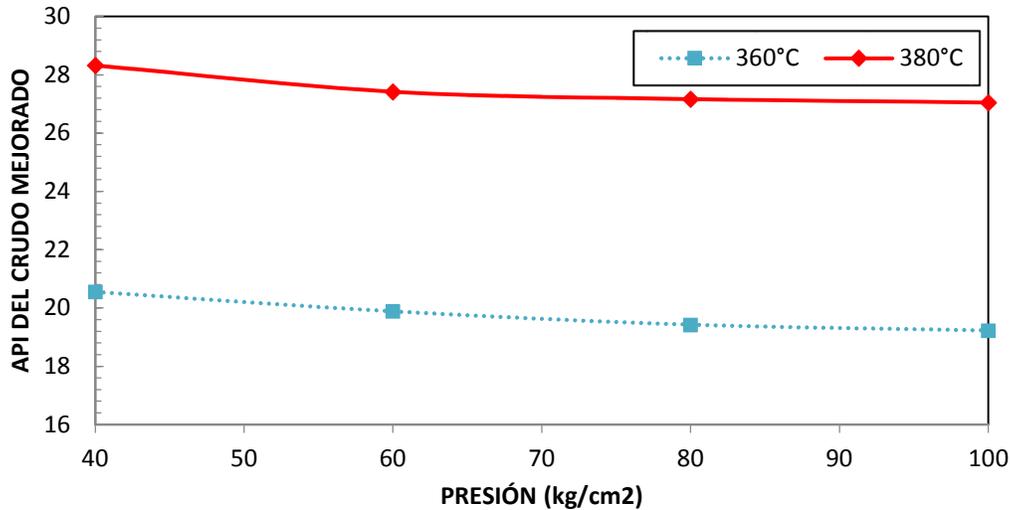


FIGURA 37. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

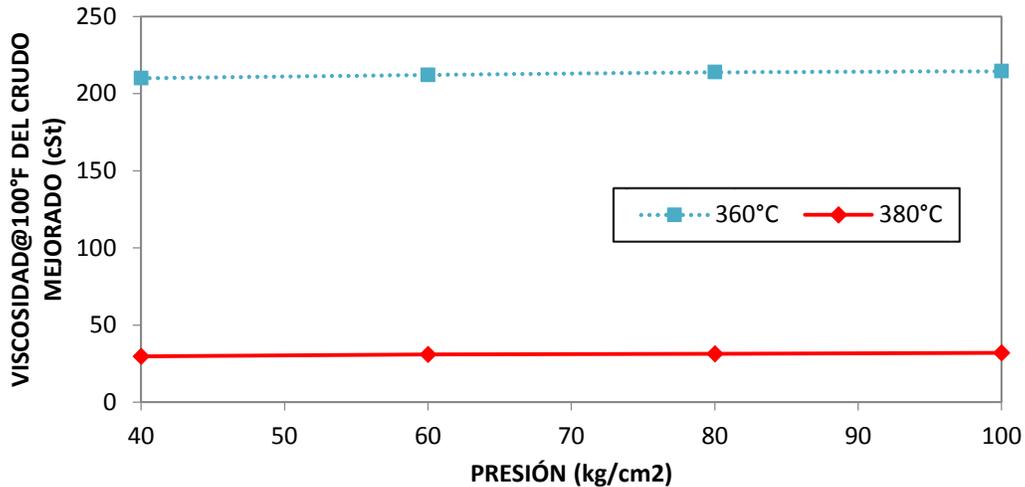


FIGURA 38. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

Igualmente el contenido de azufre en el crudo mejorado es menor al contenido de azufre del crudo pesado como puede verse en la Figura 39. El contenido de azufre en el crudo mejorado obtenido sin catalizador, se incrementa con el aumento de la presión y la disminución de la temperatura de reacción, debido a que sufre el hidrocarburo un menor grado de desintegración térmica. A 360°C, el contenido de azufre en el crudo mejorado obtenido varía entre 4.5-4.8%p/p, en cambio a la temperatura de reacción de 380°C oscila entre 3.8-4.3%p/p en el intervalo de presiones de 40-100 kg/cm².

Asimismo, como ocurre con el contenido de azufre en el crudo mejorado obtenido, el porcentaje de hidrodesulfuración (%HDS) aumenta principalmente con el incremento de la

temperatura de reacción y se reduce con el incremento de la presión en el intervalo de 40-100 kg/cm². A 360°C el porcentaje de hidrodesulfuración fluctúa entre 14-8%p/p y a 380°C varía entre 28-19%p/p en el intervalo de presiones estudiado (Figura 40).

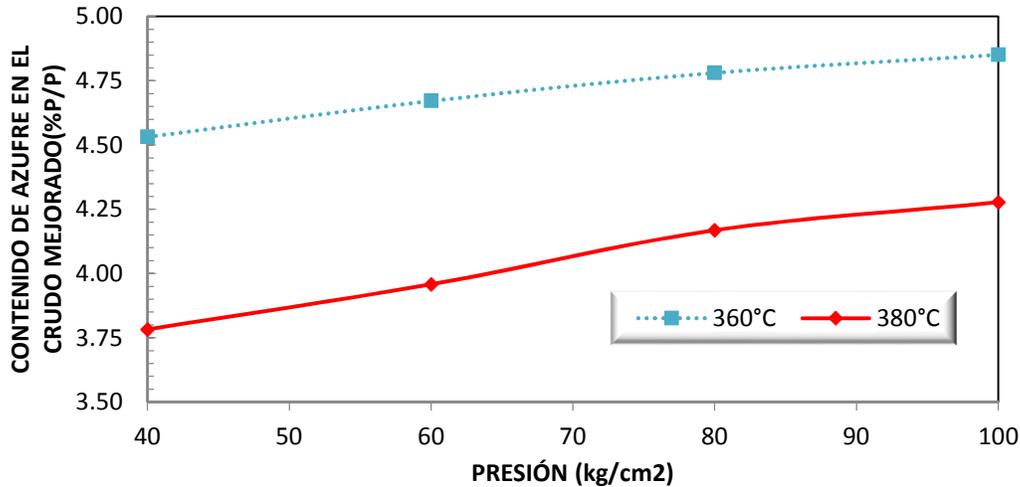


FIGURA 39. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

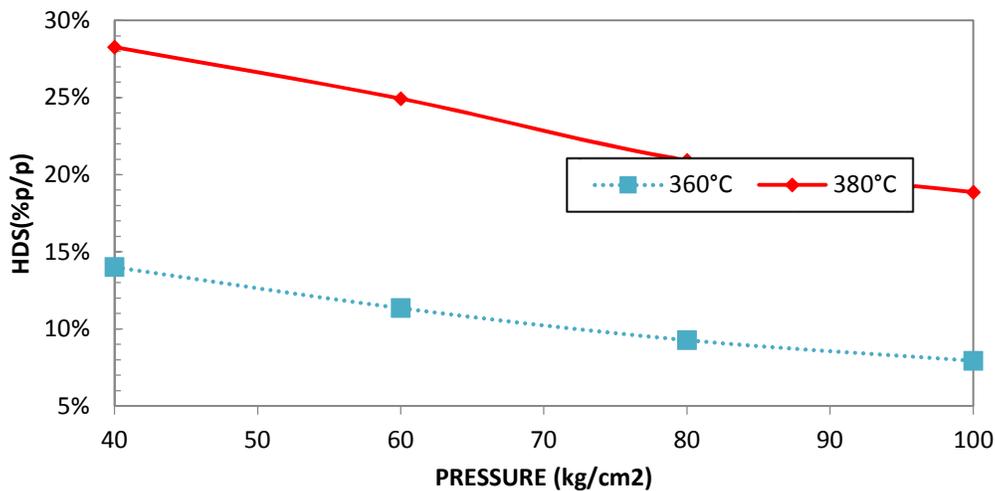


FIGURA 40. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

La expansión volumétrica del crudo mejorado se indica en la Figura 41. Al igual como ocurre con la gravedad API, conforme se aumenta la temperatura de operación se incrementa la expansión volumétrica del crudo mejorado, pero con la presión permanece casi invariante. La expansión volumétrica oscila entre 9.4-8.7%v/v a 380°C y 3.8-4.9%v/v a 360°C en el intervalo de presiones de 40-100 kg/cm².

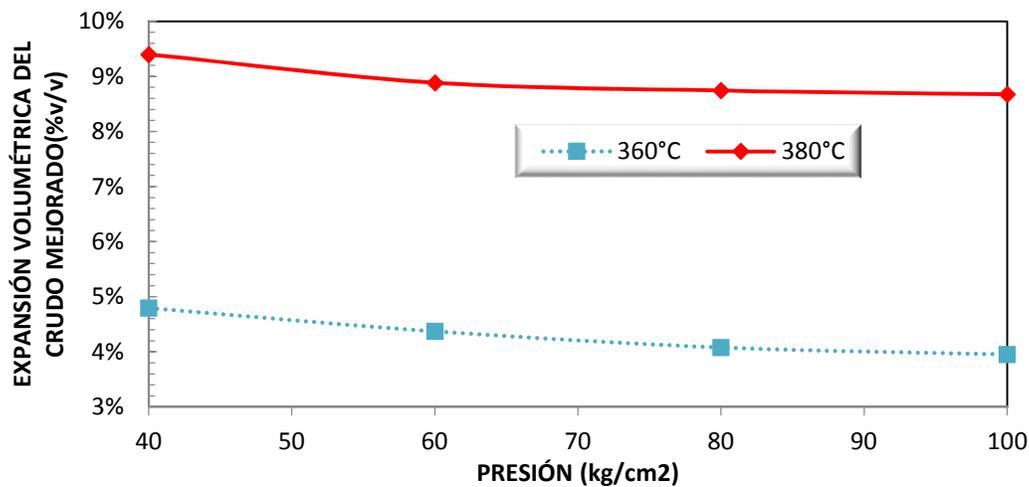


FIGURA 41. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

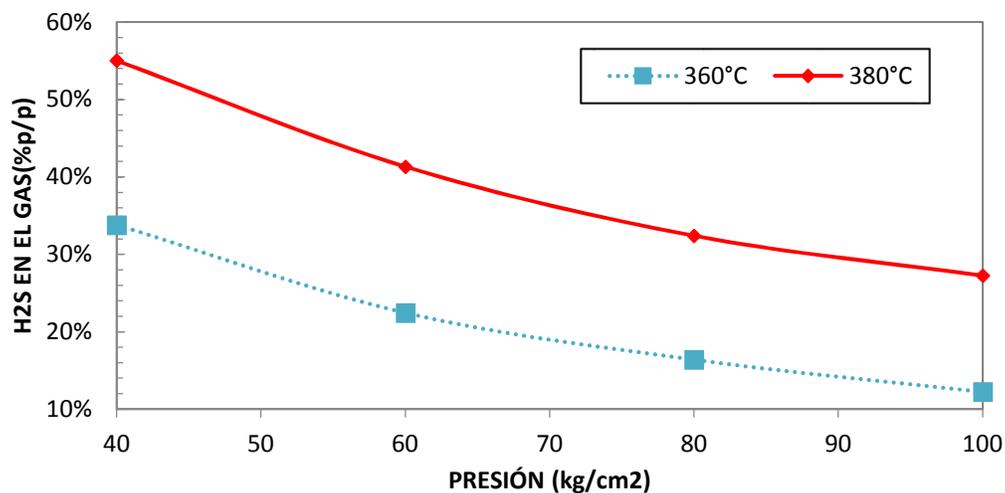


FIGURA 42. CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO EN EL GAS OBTENIDO EN EL PROCESO DE DESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO PESADO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

1.2. Propiedades del Gas Obtenido

La concentración de ácido sulfhídrico en el gas obtenido se calculó empleando el balance parcial de azufre. Debido al alto porcentaje de hidrodesulfuración en el crudo, los valores de ácido sulfhídrico son más elevados a 380°C que a 360°C para cualquiera de las presiones estudiadas (Figura 42). La concentración del ácido sulfhídrico es inversamente proporcional a la presión de operación y directamente proporcional a la temperatura de operación. Cuando la temperatura de reacción es 380°C, la concentración de ácido sulfhídrico en el gas oscila entre cerca de 55-27%p/p mientras que a 360°C, la concentración esta entre 33-12% en el intervalo de presiones entre 40-100 kg/cm². Estos valores tan altos se deben al alto

grado de desintegración térmica causada por la ausencia de catalizadores que favorezcan la hidrogenación del hidrocarburo.

1.3. Balance de Masa

En la Figura 43 se observan la cantidad de hidrógeno con respecto a la cantidad de crudo pesado cargado al reactor en función de la temperatura y presión de operación en el reactor. Esta aumenta con la presión y la temperatura de reacción debido a que es una operación discontinua, el volumen del reactor es constante y el único gas cargado al reactor es el hidrógeno.

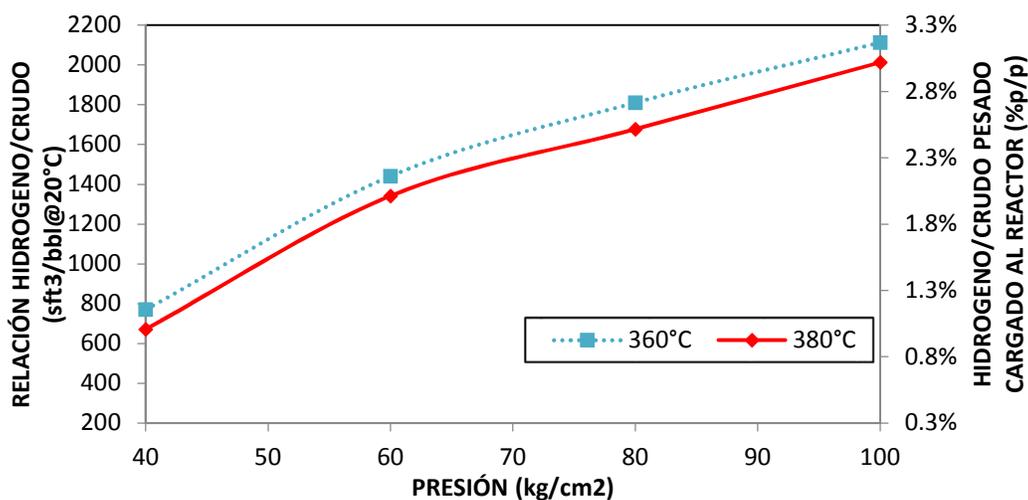


FIGURA 43. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DEL CRUDO PESADO DE 13° API SIN CATALIZADOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

La ausencia de catalizador provoca la formación de coque elevada a cualquier temperatura y presión de operación estudiada. La presencia de coque es un indicativo de que se favoreció mucho más la hidrodésintegración térmica del crudo pesado y muy poco la hidrogenación. Como se observa en la Figura 44, a mayor temperatura y a menor presión de operación se incrementa la formación de coque en la reacción de hidrodésintegración sin catalizador. Sin embargo, la temperatura de operación tiene un efecto más significativo comparado con la presión de operación. A 380°C, la producción coque es cerca de 13-17%p/p mientras que a 360°C es del orden de 9-12%p/p en el mismo intervalo de presión estudiado.

A causa de formación de coque alta, se reduce la producción de crudo mejorado obtenido conforme se aumenta la temperatura y se reduce la presión de operación (Figura 45). El rendimiento de crudo mejorado producido por crudo pesado cargado al reactor a 360°C oscila aproximadamente entre el 86-90% p/p, mientras que para la temperatura de operación de 380°C, los rendimientos de crudo mejorado están entre 81-86% p/p.

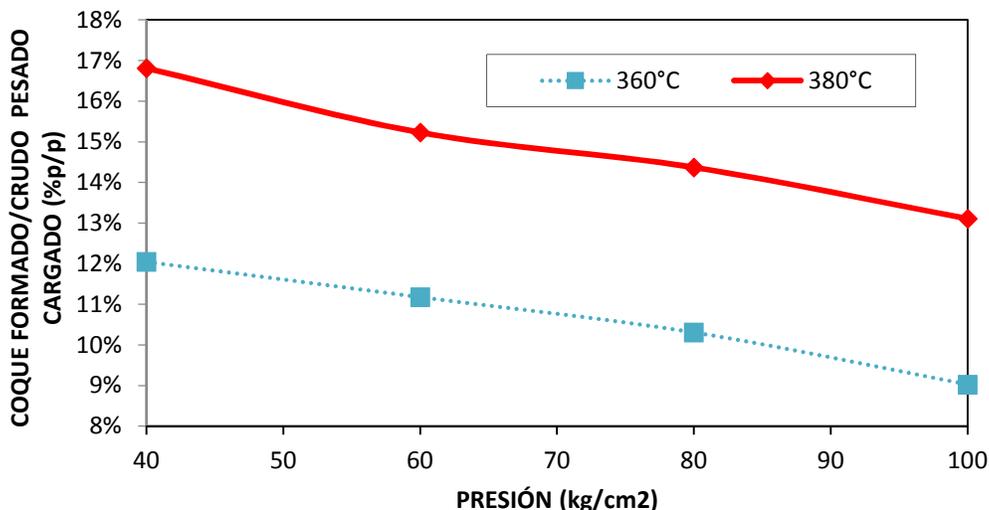


FIGURA 44. COQUE FORMADO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

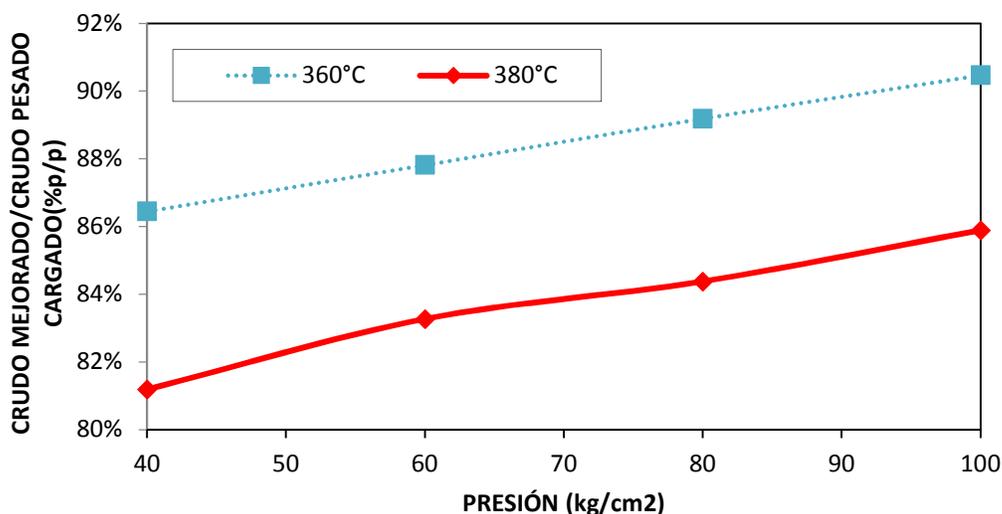


FIGURA 45. FORMACIÓN DE COQUE EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

Igualmente debido a la hidrodésintegración térmica, hay una gran producción de gas, cuya cantidad se incrementa conforme aumenta la temperatura de operación y se disminuye la presión de operación (Figura 46). Cuando la temperatura es 360°C, la cantidad de gas formado por crudo pesado cargado varía entre 2.5-3.75%p/p en el intervalo de presión de 40-100 kg/cm² en comparación con el 3-4%p/p obtenido en el mismo intervalo de presiones a la temperatura de operación de 380°C.

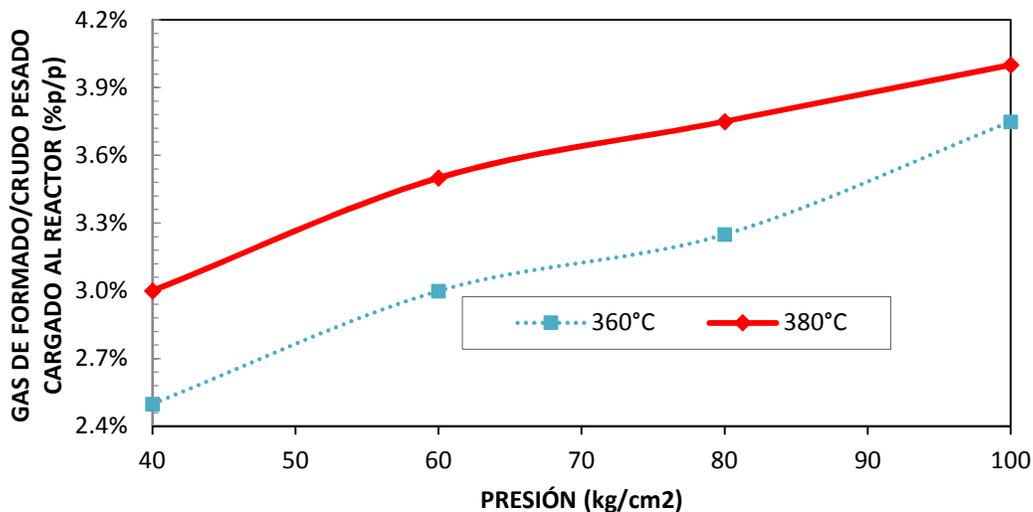


FIGURA 46. GAS FORMADO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN SIN CATALIZADOR DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN DE REACCIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

2. HIDRODESINTEGRACIÓN CATALITICA

En esta sección se estudiarán el efecto de la presión y la temperatura de reacción, la concentración de catalizador y el tiempo de reacción de las pruebas en operación discontinua de la hidrodésintegración del crudo pesado de 13°API empleando los catalizadores de trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido férrico (Fe_2O_3).

2.1. Efecto de la presión y la temperatura

Para estudiar el efecto de la presión y la temperatura, se fijó la composición de ambos catalizadores en 1% y el tiempo de reacción en cuatro horas. La presión de reacción se varió entre 30-100 kg/cm^2 manteniendo la temperatura constante en 360°C y posteriormente se hizo lo mismo a la temperatura de reacción de 380°C. En pruebas realizadas a 100 kg/cm^2 y 400°C se observó una producción de coque mayor al 15%p/p del crudo pesado cargado y se decidió no continuar haciendo ensayos a esta temperatura de operación.

2.1.1. Propiedades del Crudo Mejorado Obtenido

La gravedad API del crudo mejorado obtenido a partir del crudo de 13° API es directamente proporcional a la temperatura de operación y muy poco dependiente de la presión de operación por encima de los 50 kg/cm^2 a la temperatura de operación de 380°C y en todo el intervalo estudiado de presiones a la temperatura de 360°C para cualquiera de los catalizadores empleados (Figura 47). Como podrá notarse, sólo a la temperatura de operación de 380°C y a cualquier presión de operación se alcanza un valor de gravedad API mayor de 16° en el crudo mejorado necesario para su transporte viable por tubería, lo cual

demuestra las ventajas del trióxido de molibdeno y el óxido férrico como catalizadores en las pruebas de hidrodesintegración realizadas. Además se observa que independientemente del tipo de catalizador, la gravedad API del crudo mejorado obtenido tiende a 18° conforme se aumenta la presión de operación.

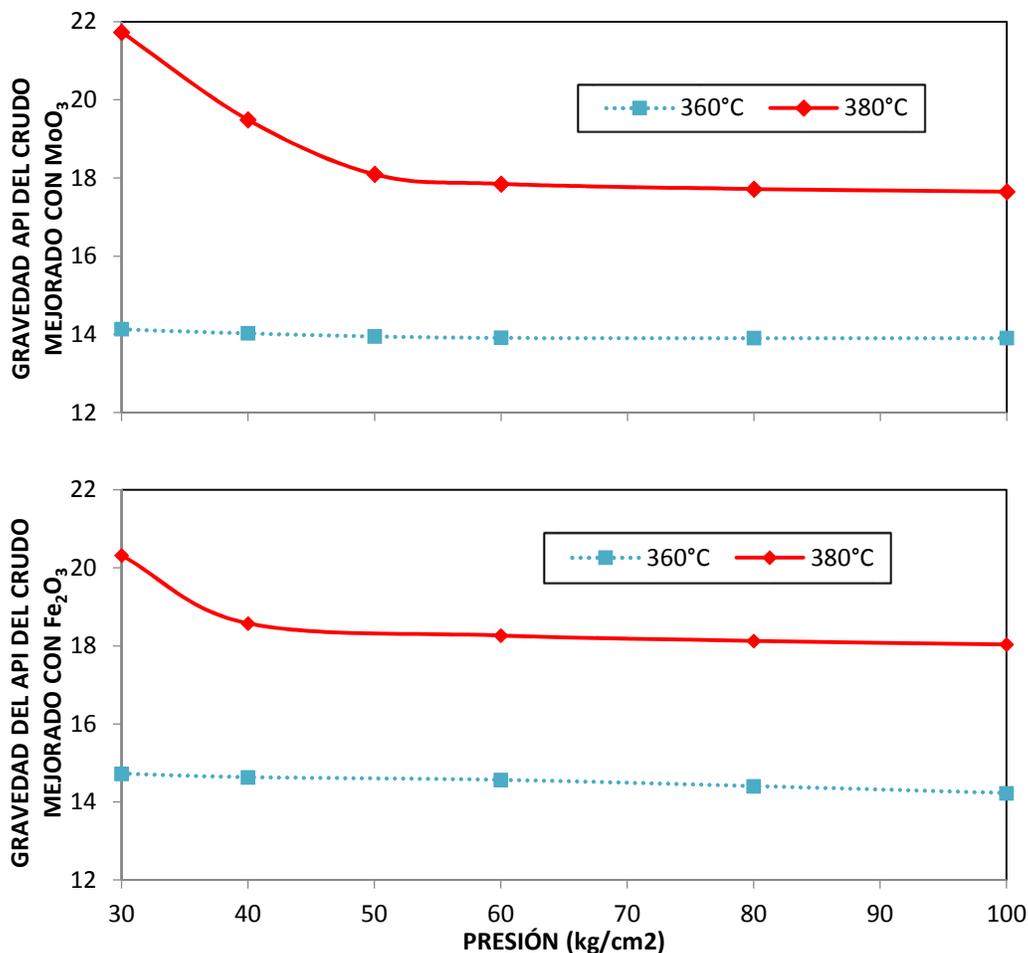


FIGURA 47. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MoO_3 Y Fe_2O_3 DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE REACCIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

La viscosidad a 100°F del crudo mejorado obtenido con MoO_3 y Fe_2O_3 se muestra en la Figura 48, como puede observarse, ésta se reduce con el aumento de la presión y la temperatura de reacción. A 360°C, la viscosidad a 100°F del crudo mejorado con ambos catalizadores es mayor a 650 cSt en el intervalo de 30-100 kg/cm². En este mismo intervalo de presiones a 380°C, la viscosidad a 100°F del crudo mejorado siempre es menor a 170 y 190 cSt cuando se emplean trióxido de molibdeno y óxido férrico respectivamente, cumpliendo de esta forma con los requerimientos para su transporte de tubería (viscosidad a 100°F menor a 250 cSt) y confirmando el efecto de estos catalizadores sobre el proceso de hidrodesintegración.

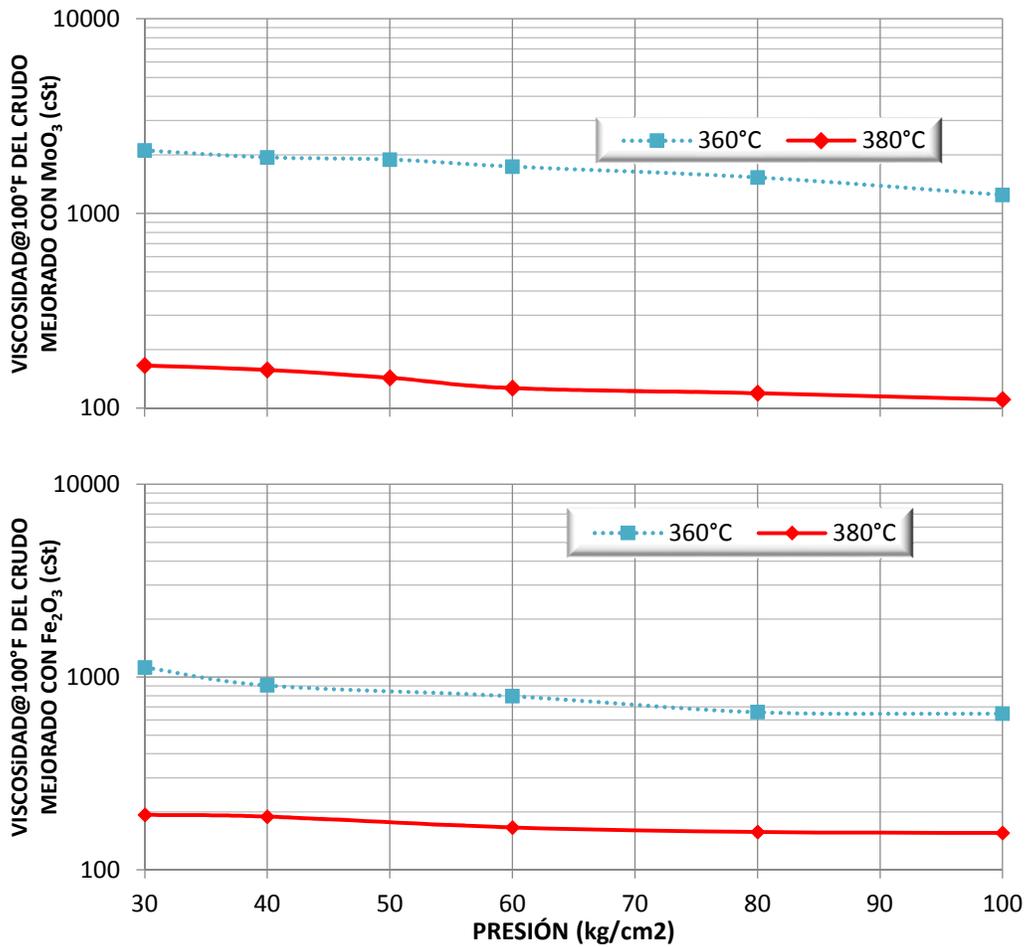


FIGURA 48. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%p/p DE CATALIZADOR DE MoO₃ Y Fe₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE REACCIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El contenido de azufre en el crudo mejorado obtenido con ambos catalizadores es significativamente menor al valor de azufre contenido en el crudo pesado alimentado al reactor a cualquier valor de presión y temperatura de operación tal como se representa en la Figura 49. Sin embargo, la presión de operación ya sea a temperatura de operación de 360°C o de 380°C no tiene un efecto significativo en el contenido de azufre del crudo mejorado obtenido con uno u otro catalizador. A la temperatura de 360°C, el contenido de azufre del crudo mejorado oscila entre 4.85-4.90%p/p, pero a 380°C varía de 4.55-4.60% p/p en el intervalo de presiones estudiadas tanto para el trióxido de molibdeno como para el óxido férrico.

En cuanto al porcentaje de hidrodesulfuración (%HDS) alcanzado por el crudo mejorado usando 1%p/p de trióxido de molibdeno (Figura 50), tiene un comportamiento similar al del contenido de azufre en el crudo mejorado porque no depende tanto de la presión sino más

pronunciadamente de la temperatura de reacción para ambos catalizadores. El porcentaje de hidrodesulfuración logrado con trióxido de molibdeno a temperatura de operación de 360°C fluctúa ligeramente entre 8.3-8.1%p/p comparada con la variación de 13.6-13.3%p/p conseguido a 380°C en el intervalo de presiones entre 30-100 kg/cm², lo cual demuestra una mayor capacidad para desulfurar al crudo pesado de 13° API. Con óxido férrico a 360°C, el %HDS oscila entre 7.1-7.9%p/p, mientras que a 380°C varía entre 12.7-13.6%p/p. Por tal razón, el trióxido de molibdeno favorece un poco más las reacciones de desulfuración que el óxido férrico en las condiciones de operación estudiadas.

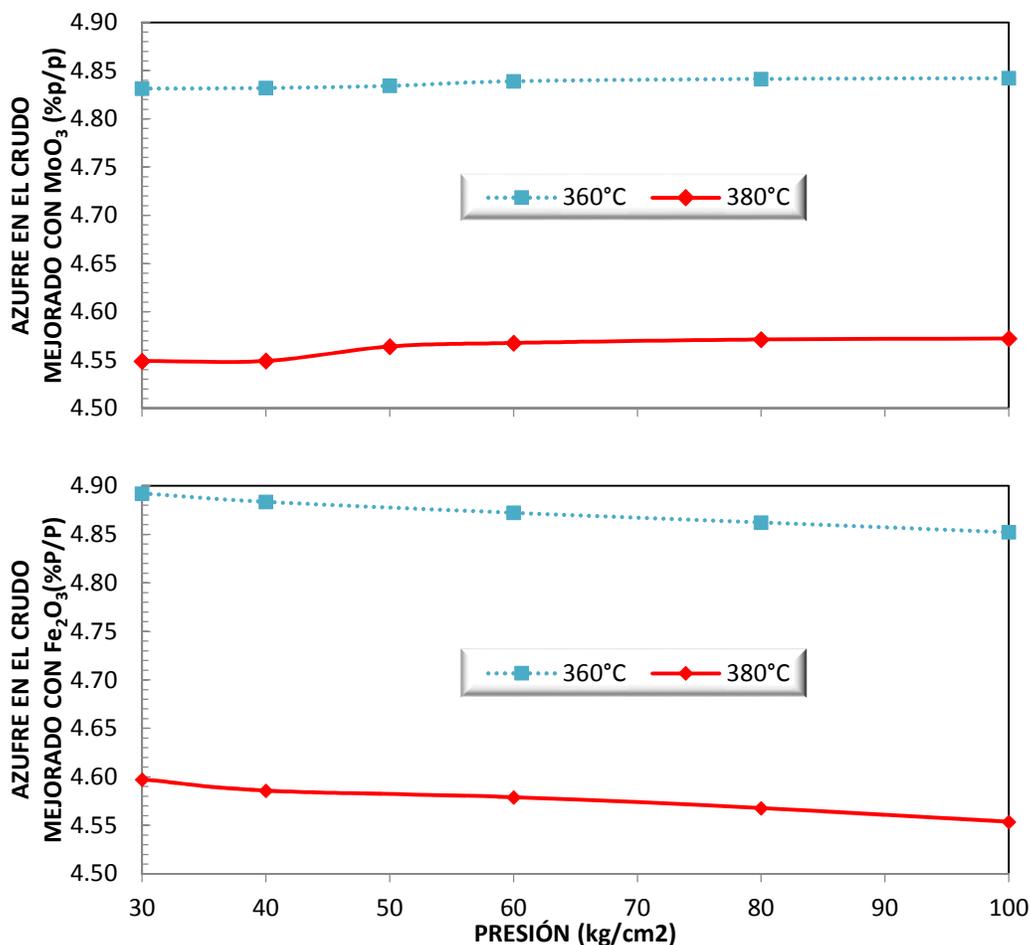


FIGURA 49. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%p/p DE CATALIZADOR DE MoO₃ Y Fe₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

La expansión volumétrica alcanzada por el crudo mejorado obtenido con uno y otro catalizador tiene un comportamiento similar al descrito antes para la gravedad API. A la temperatura de reacción de 360°C, la expansión volumétrica cambia muy poco para ambos catalizadores porque empleando óxido férrico oscila entre 1.3-0.9%v/v y con trióxido de molibdeno cambia de 0.5-0.4%v/v en el intervalo de presiones estudiado (Figura 51). A

380°C, a las presiones de reacción de 30 a 100 kg/cm², la expansión volumétrica del crudo mejorado usando Fe₂O₃ y MoO₃ fluctúa entre 5.2-3.6%v/v y 5.5-2.9%v/v respectivamente. Para ambos catalizadores, en el intervalo 50-100 kg/cm², la expansión volumétrica del crudo mejorado obtenido con óxido férrico y trióxido de molibdeno tiende a los valores prácticamente constantes de 3.6 y 2.9%v/v correspondientemente.

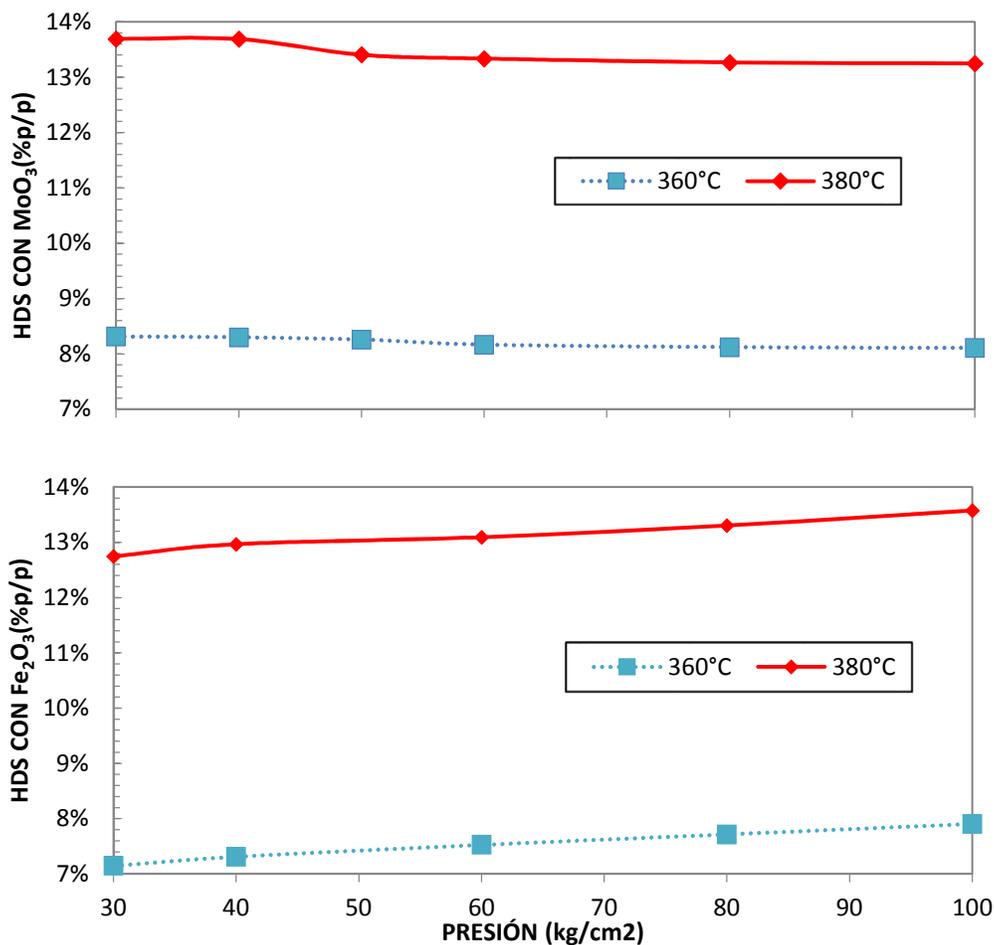


FIGURA 50. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO3 Y FE2O3 EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El contenido de níquel y vanadio en el crudo mejorado obtenido con ambos catalizadores indica que no existe una reducción en la concentración de estos metales, pues tanto el catalizador de trióxido de molibdeno como de óxido férrico no adsorben los metales presentes en el hidrocarburo alimentado al reactor durante la reacción y la reducción en la concentración se debe principalmente a la expansión volumétrica del volumen de hidrocarburo (Figura 52).

Por tanto se concluye basándose en las propiedades del crudo mejorado obtenido, que la mejor temperatura de operación para el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa

usando tanto óxido férrico como trióxido de molibdeno en grado analítico es 380°C.

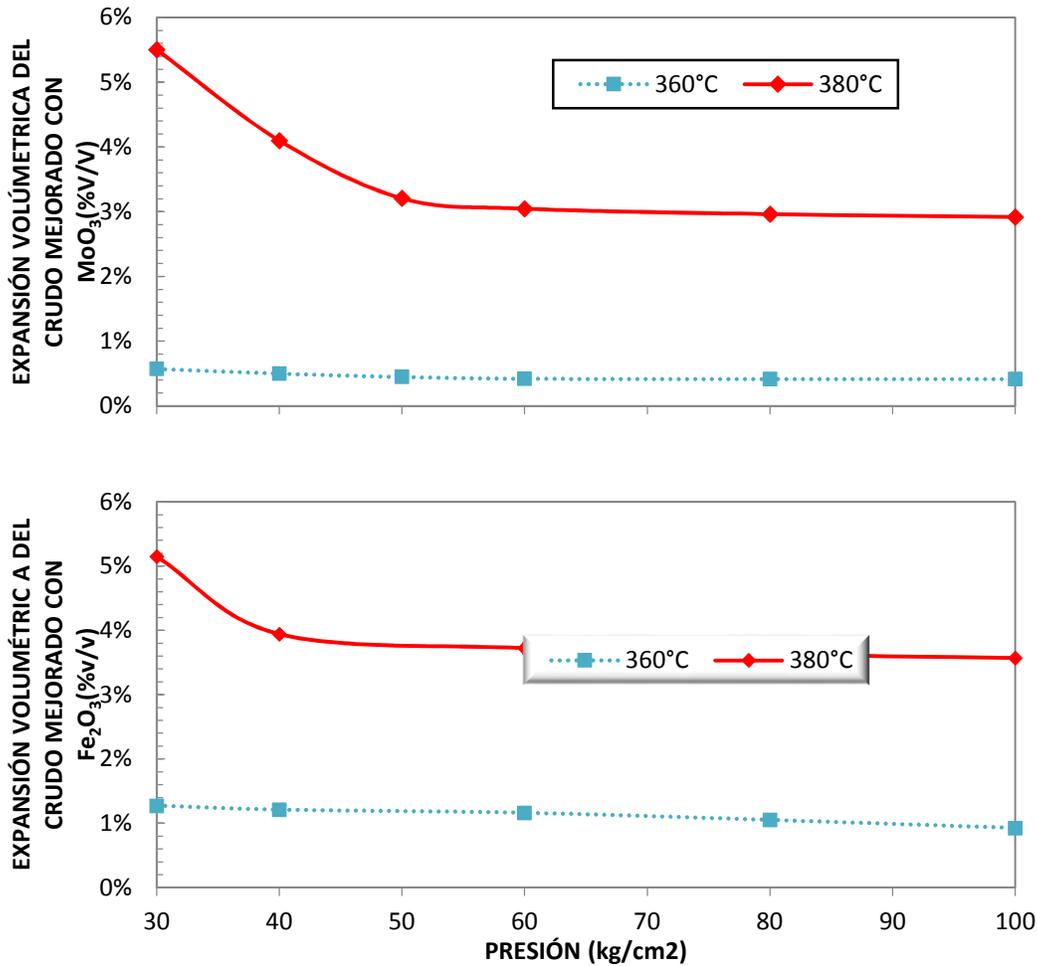


FIGURA 51. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA ALCANZADA POR EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO₃ Y FE₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

2.1.2. Propiedades del Gas de Hidrodesintegración Obtenido

En la Figura 53, se muestra como a medida que se reduce la presión de operación y se incrementa la temperatura de operación la concentración de ácido sulfhídrico en el gas aumenta debido al mayor grado de hidrodesulfuración alcanzado en las pruebas de hidrodesintegración realizadas con ambos catalizadores. Empleando trióxido de molibdeno como catalizador se obtiene un gas de hidrodesintegración con una concentración de ácido sulfhídrico que varía entre 52-22%p/p a la temperatura de operación de 380°C, en tanto que a 360°C oscila entre 48-13% p/p en el intervalo de presiones estudiado. Con óxido férrico, el gas de hidrodesintegración obtenido a 360°C tiene un contenido de ácido sulfhídrico que oscila entre 22-14%v/v, menor si se compara con la concentración de H₂S en el gas

producido a 380°C, cuyo valor cambia 30-22%v/v en el mismo intervalo de presiones de 30-100 kg/cm².

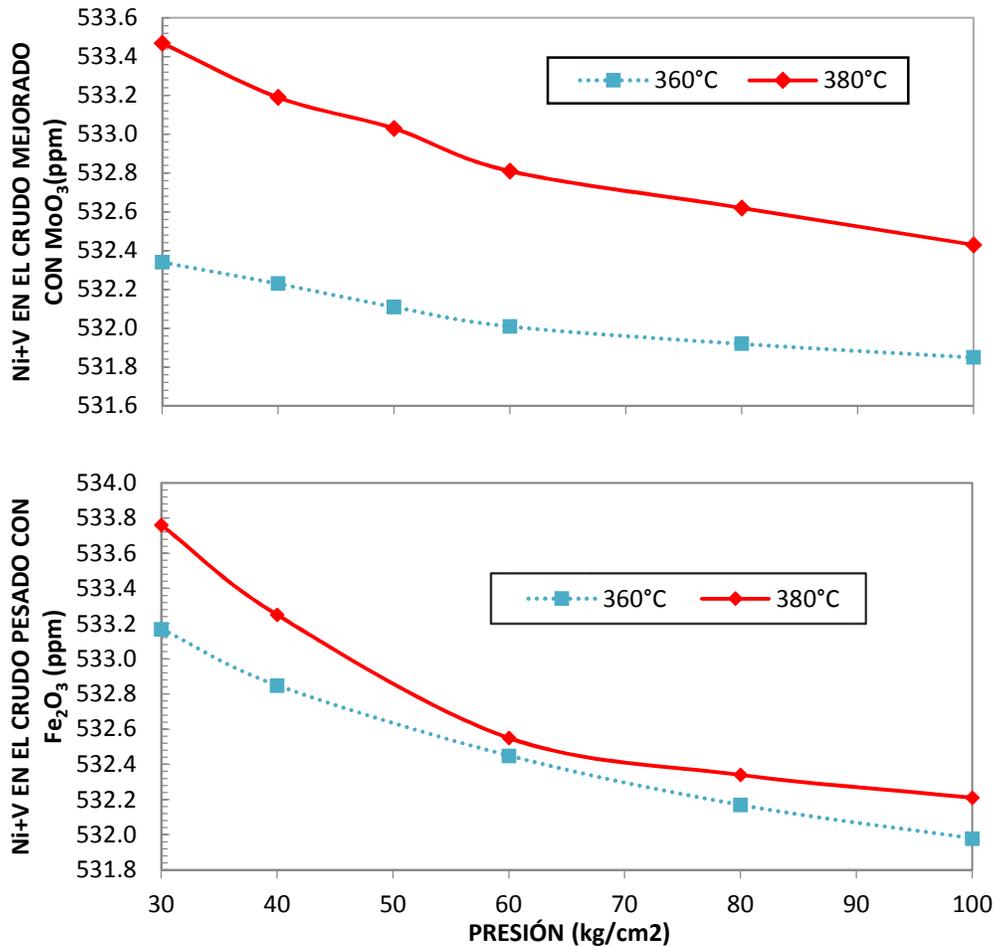


FIGURA 52. CONTENIDO DE METALES EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO 1%P/P DE CATALIZADOR DE MOO₃ Y FE₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

Como el gas de hidrodeseintegración es rico también en hidrógeno, se puede pensar en reutilizarlo en el proceso de desintegración en fase dispersa y por otro lado, un proceso de mejoramiento in situ en las instalaciones de explotación del crudo pesado exige un bajo consumo de hidrógeno así como el menor tamaño y número de equipos, esto último implica que el gas producido tenga una baja composición en ácido sulfhídrico. Por estas razones, observando que con uno u otro catalizador que tanto la concentración de ácido sulfhídrico en el gas se reduce con el aumento de la presión de reacción pero las propiedades del crudo mejorado se incrementan con la reducción de la presión, se selecciona la presión de 40 kg/cm² como la más indicada para el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa usando cualquiera de los catalizadores estudiados.

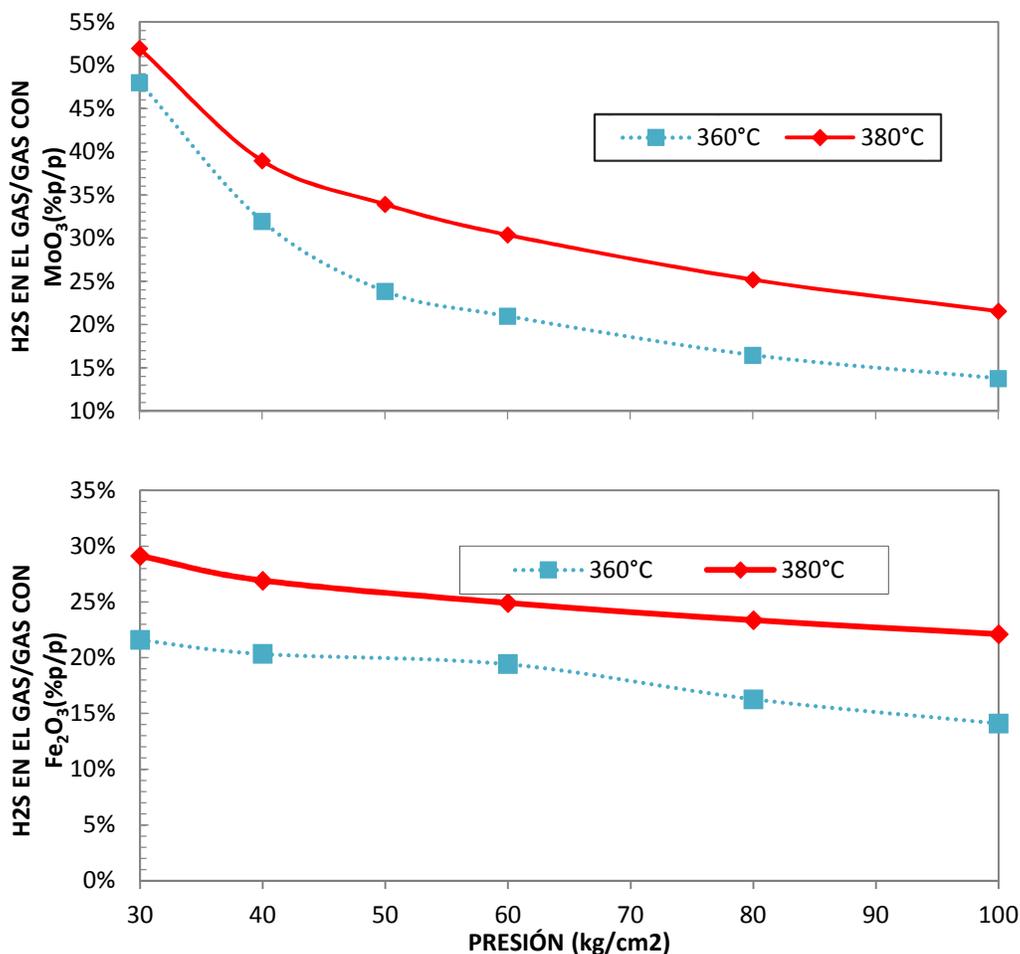


FIGURA 53. CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO (%p/p) EN EL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN OBTENIDO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO DE MoO₃ Y Fe₂O₃ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

2.1.3. Balances de Masa

En la Figura 54 se muestra el efecto de la presión y la temperatura de reacción en la cantidad de hidrógeno cargado al reactor expresado en porcentaje en peso como en pies cúbicos por barril de crudo pesado alimentado al reactor para las pruebas realizadas con los catalizadores de trióxido de molibdeno y óxido férrico. Para ambos catalizadores, a mayor presión de reacción, mayor será por tanto la cantidad de hidrógeno a cargar en el reactor pues la operación en el reactor es discontinua, el volumen de hidrocarburo usado es constante y el único gas alimentado es el hidrógeno. Igualmente para los dos catalizadores, a menor temperatura de reacción mayor será la cantidad de hidrógeno alimentado a fin de alcanzar cualquier presión de reacción deseada. Las cantidades de hidrógeno con ambos catalizadores prácticamente son las mismas a idénticas condiciones de operación porque el tipo y concentración de catalizador empleado no afecta de forma significativa el volumen de

líquido y por tanto de gas dentro el reactor.

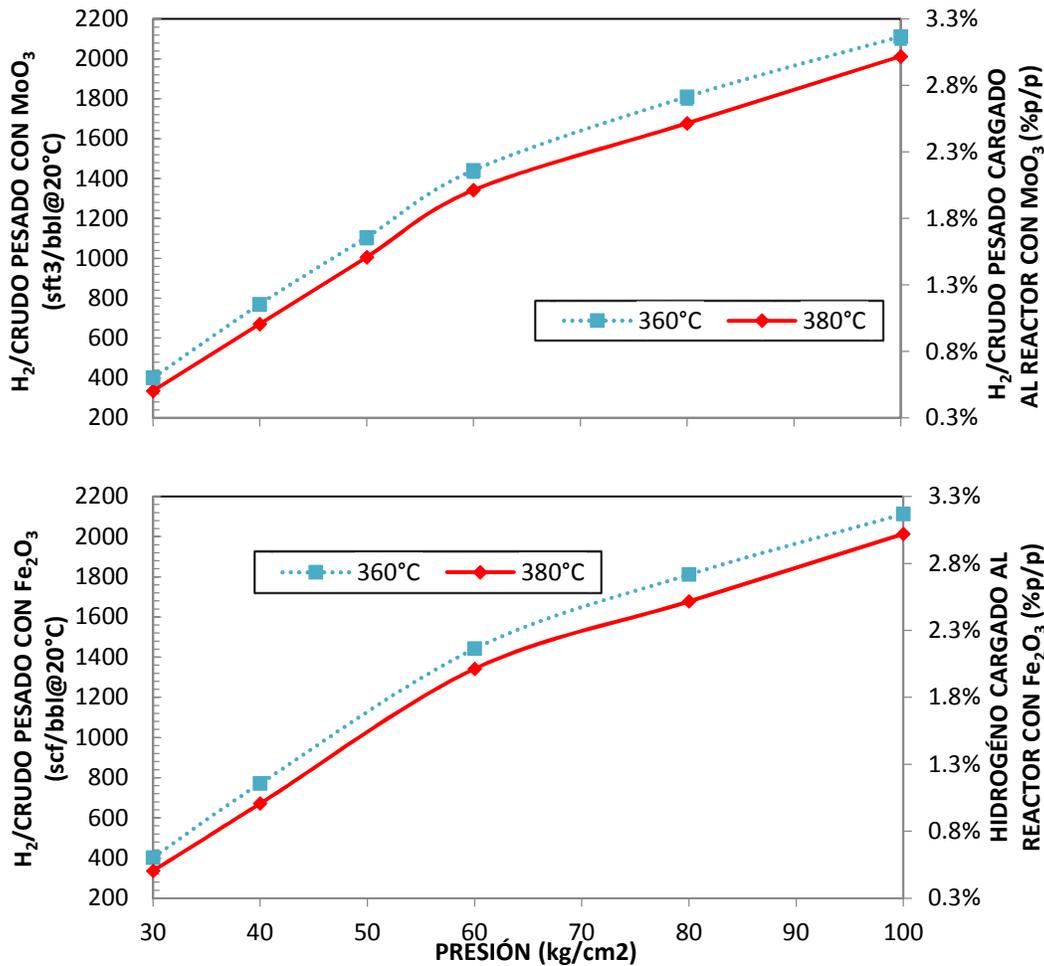


FIGURA 54. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API USANDO 1%P/P DE MoO₃ Y Fe₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

En los intervalos de presión y a las temperaturas de 360 y 380°C no hay producción de coque excepto a temperaturas iguales o superiores a 400°C cuando se emplean en las pruebas de hidrodésintegración ambos tipos de catalizador. Los ensayos realizados a 400°C y a un presión de reacción de 100 kg/cm² con trióxido de molibdeno y óxido férrico en grado analítico mostraron una producción de coque cercana al 10%p/p con respecto al hidrocarburo alimentado al reactor.

En cuanto a la cantidad de crudo mejorado descargado del reactor, esta fluctúa entre 99-99.5% con respecto al crudo pesado a las temperaturas de operación de 360 y 380°C en el intervalo de presión de 30-100 kg/cm² para ambos catalizadores.

Como no hubo producción de coque en los intervalos de operación antes mencionados y se

obtuvieron altos rendimientos en el crudo pesado, al usar cualquiera de los catalizadores analíticos, si se comparan los resultados con los obtenidos con las pruebas sin la presencia de catalizador se puede concluir que el MoO_3 y el Fe_2O_3 favorecen las reacciones de hidrogenación a las temperaturas de operación de 360°C y 380°C para cualquier valor de presión de operación.

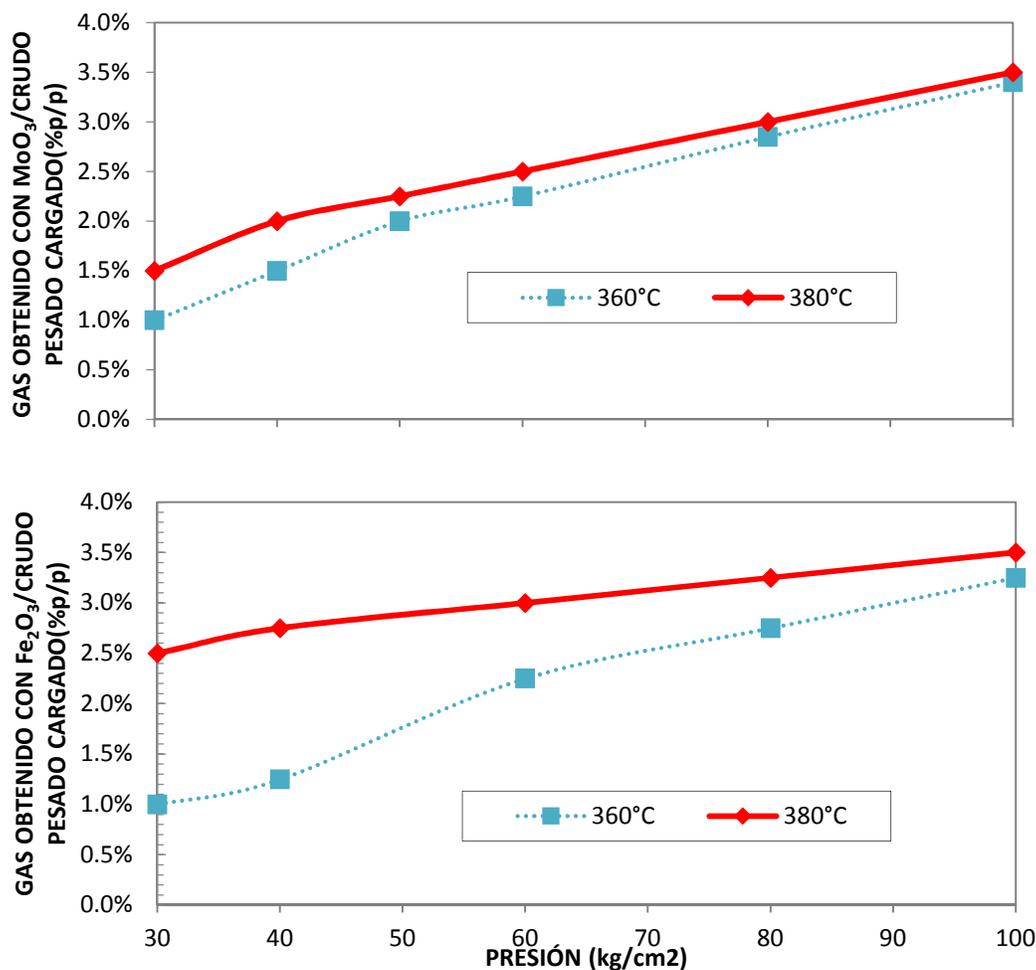


FIGURA 55. GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN FORMADO EN EL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO PESADO DE 13° API USANDO DE MOO_3 Y FE_2O_3 DE GRADO ANALÍTICO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN (TIEMPO DE REACCIÓN: 4 HORAS).

La cantidad de gases de hidrogenación descargados del reactor depende directamente de la presión y la temperatura de operación como puede verse en la Figura 55, aunque de una manera más pronunciada con la presión de operación. En el intervalo de presiones entre 30 kg/cm^2 y 100 kg/cm^2 , usando como catalizador trióxido de molibdeno, la cantidad de gases de hidrogenación varía aproximadamente entre 1.5-3.5%p/p con respecto al crudo pesado cargado al reactor a la temperatura de 380°C y cerca de 1.0 y

3.5%p/p con respecto al crudo pesado cargado del reactor a la temperatura de 360°C en el mismo intervalo de presión. En ese mismo intervalo de presiones pero usando como catalizador óxido férrico, a 380°C, la cantidad de gases de hidrogenación oscila entre 2.5-3.5% y a 360°C varía entre 1-3.3%. Es de resaltar que independientemente del catalizador empleado, a 360°C y a cualquier valor de presión la cantidad de gases de hidrogenación es prácticamente la misma que de hidrógeno cargado porque a esta temperatura no hay una buena hidrogenación del hidrocarburo y por tanto no ocurre un mejoramiento significativo de la densidad y la viscosidad tal como se mencionó anteriormente.

2.2. Efecto de la Concentración de Catalizador

Para estudiar el efecto de la cantidad de catalizador en la Hidrogenación en fase dispersa del crudo pesado de 13°API, se fijó la temperatura de reacción en 380°C, la presión de operación en 40 kg/cm² y el tiempo de reacción de 4 horas, con el fin de variar únicamente la concentración de trióxido de molibdeno y óxido férrico entre 0-2% p/p con respecto al hidrocarburo cargado al reactor. La selección de esta temperatura y presión se hace no sólo porque son las condiciones casi más bajas de operación en donde el crudo mejorado obtenido tiene las propiedades físicas adecuadas para su transporte por tubería sino además porque la producción de ácido sulfhídrico es más baja que a 30 kg/cm² y 380°C lo cual facilitará el reuso del gas de hidrogenación aprovechando su alto contenido de hidrógeno como se analizará más adelante. Además, el comportamiento de la gravedad API pero en especial de la viscosidad a 100°F de los crudos mejorados obtenidos a la temperatura de operación de 380°C no tiene mayores diferencias a la presión de 30 y 40 kg/cm².

2.2.1. Propiedades del Crudo Mejorado

Como puede verse en la Figura 56, se pueden identificar dos zonas bien definidas cuando se gráfica la gravedad API del crudo mejorado obtenido en función de la concentración de trióxido de molibdeno y óxido férrico empleado. Como se observa, para cualquier tipo y concentración de catalizador empleada se consigue una gravedad API del crudo mejorado mayor a 16°API. Con ambos catalizadores se observan dos zonas bien definidas. En una primera zona, la gravedad API del crudo mejorado obtenido se reduce aproximadamente de 28° a 18° conforme se incrementa la concentración de los catalizadores en el intervalo de 0 a 0.75%p/p. A concentraciones iguales o superiores 0.75%p/p, la gravedad API del crudo mejorado producido no depende de la concentración de catalizador empleado, con trióxido de molibdeno y óxido férrico son tienden a 19° y 18° API respectivamente.

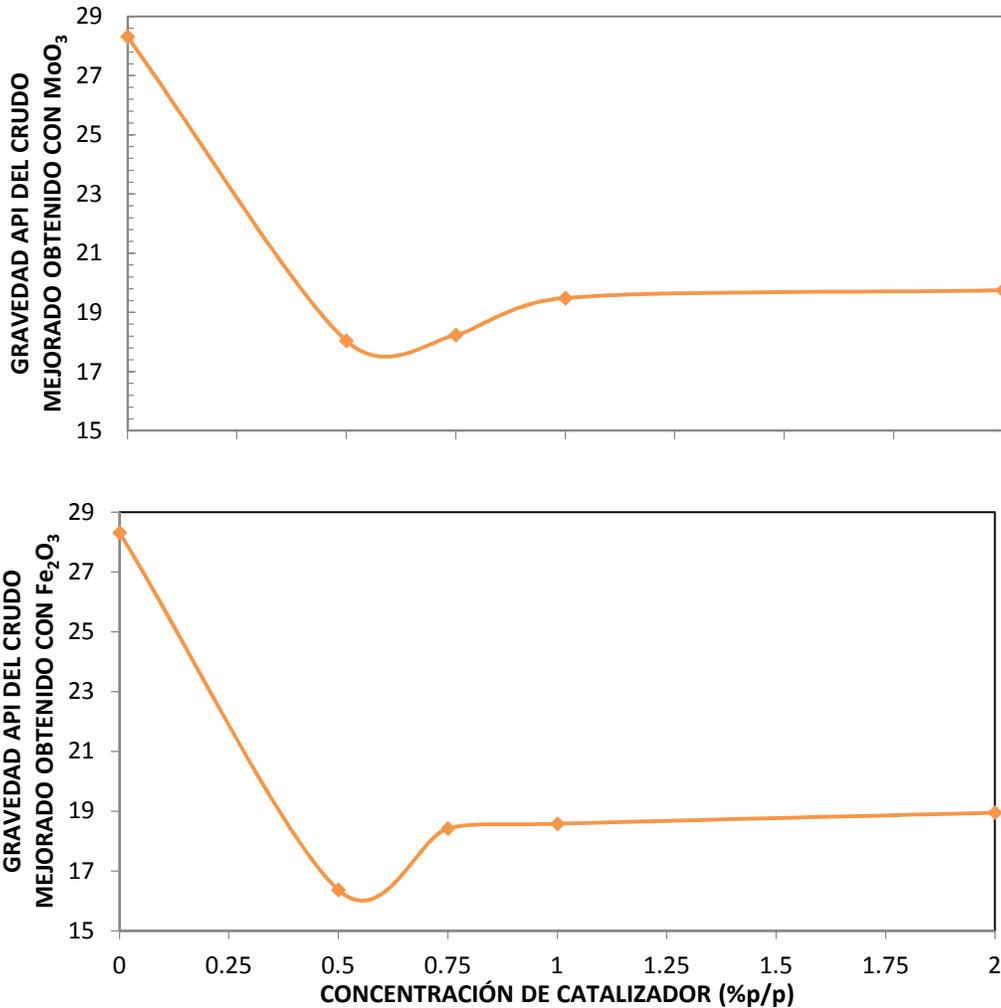


FIGURA 56. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MoO_3 Y Fe_2O_3 DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM^2 Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

Similarmente, la viscosidad a 100°F del crudo mejorado producido independientemente del tipo y concentración de catalizador es menor a los 250 cSt necesarios para su transporte eficiente por tubería (Figura 57). La viscosidad a 100°F del crudo mejorado obtenido a concentraciones de trióxido de molibdeno menores a 0.75%p/p se encuentran entre 30-180cSt, mientras que por encima de 0.75%p/p de catalizador es casi constante y cercana a 180cSt. A concentraciones de óxido férrico menores a 0.75%p/p, la viscosidad del crudo mejorado oscila entre 30-190 cSt y por arriba de 0.75%p/p es prácticamente igual a 190 cSt.

Como se estudiará más adelante, nos solo la gravedad API y la viscosidad sino todas las propiedades del crudo mejorado y del gas de hidrodeseintegración se mantienen prácticamente invariante por encima de una concentración de 0.75%p/p para ambos

catalizadores debido a que con este valor se alcanza el área superficial requerida para favorecer las reacciones de hidrogenación.

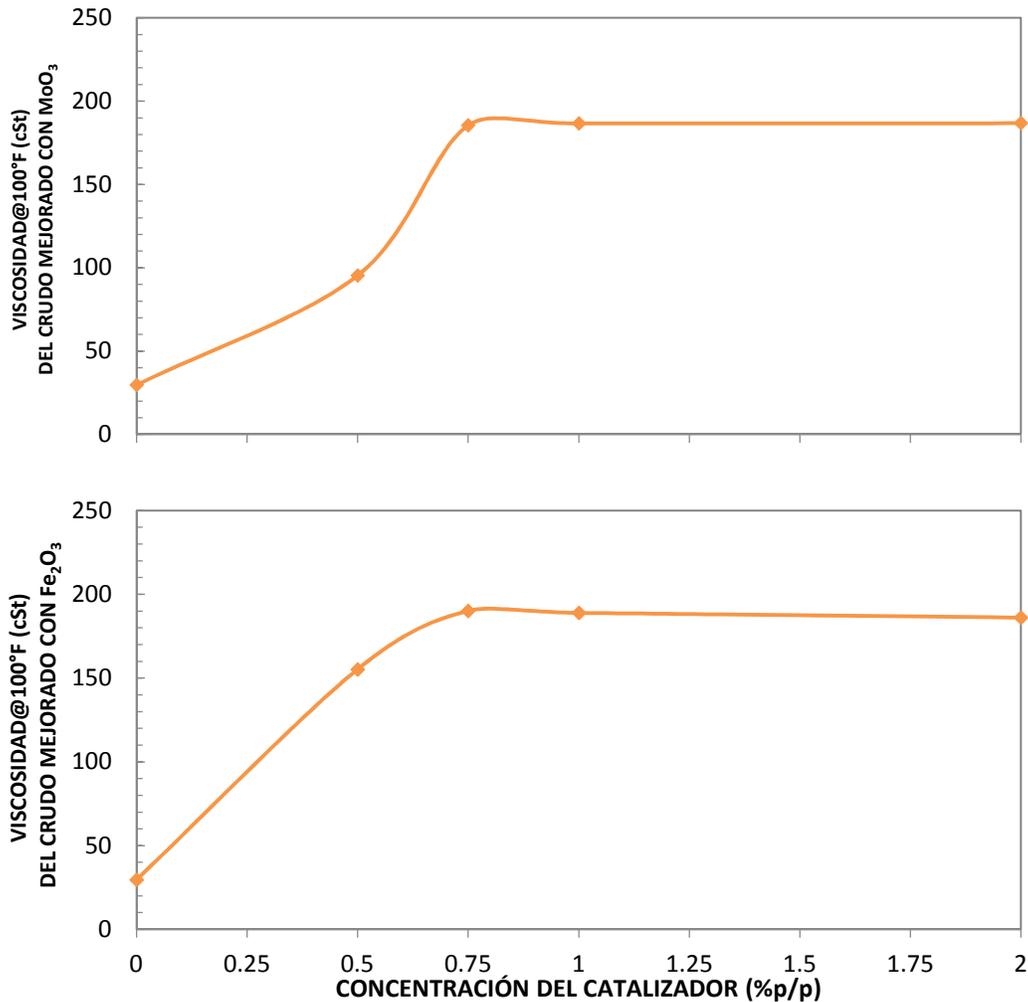


FIGURA 57. VISCOSIDAD DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El contenido de azufre del crudo mejorado obtenido es prácticamente independiente del tipo y concentración de catalizador empleado. Empleando concentraciones mayores a 0.75%p/p con ambos catalizadores tiende a cerca de 4.5%p/p (Figura 58). A menores concentraciones de cualquiera de los catalizador empleados, el contenido de azufre en el crudo mejorado obtenido oscila entre 3.9 y 4.5%p/p.

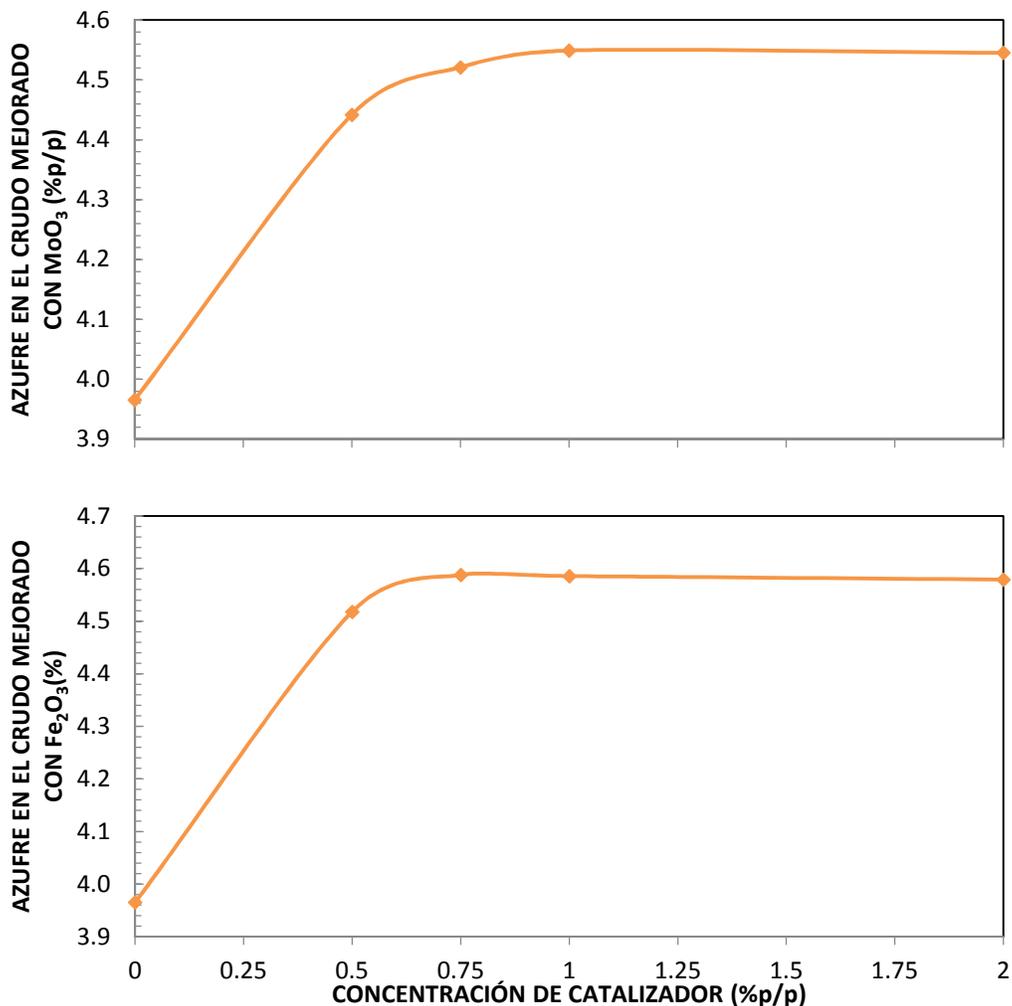


FIGURA 58. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MoO₃ Y Fe₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El porcentaje de hidrodesulfuración (%HDS) alcanzado en la hidrodesintegración del crudo pesado en función del tipo y la concentración de catalizador se muestra en la Figura 59. En ella puede observarse, que la hidrodesulfuración alcanzada con trióxido de molibdeno se encuentra entre 24-14% si la concentración de este catalizador está en intervalo de 0-0.75%p/p, sin embargo, es casi invariante por encima de 0.75%p/p, en alrededor de 14%p/p. El porcentaje de hidrodesulfuración cuando se emplea óxido férrico oscila entre 24-13%p/p a concentraciones menores de este catalizador de 0.75% y por arriba de este valor tiende a 13%p/p. En conclusión, los %HDS conseguidos con ambos catalizadores son prácticamente los mismos.

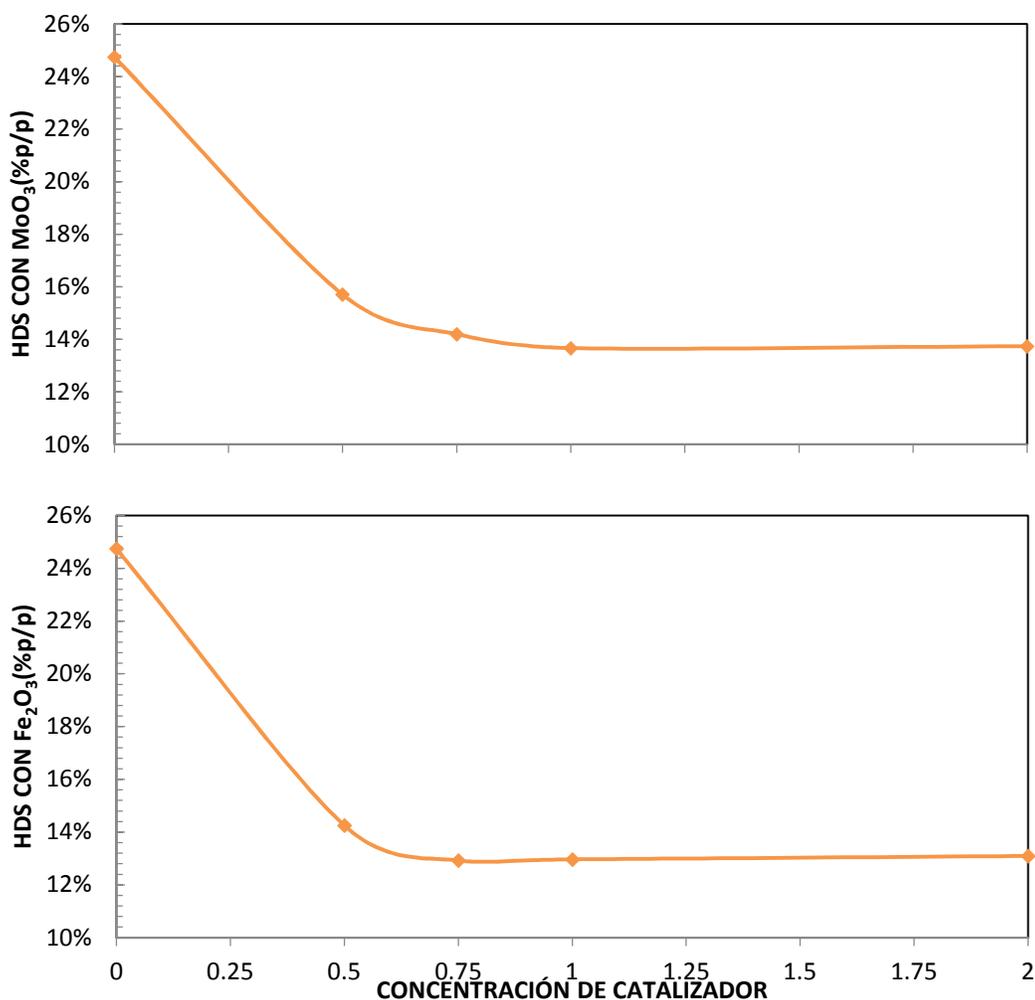


FIGURA 59. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

La expansión volumétrica es mayor cuando se emplea trióxido de molibdeno que óxido férrico en el intervalo de concentraciones de catalizador empleadas debido a que el crudo mejorado obtenido con el primer catalizador tiene una gravedad API más alta. Con MoO₃ cambia a cerca de 11 a 4%v/v cuando la concentración de catalizador es inferior a 0.7%p/p, mientras que por encima de 0.75% alcanza una expansión de aproximadamente 4.6%v/v, como se indica en la Figura 60. En cambio con Fe₂O₃, la expansión volumétrica fluctúa de 11 a 2.4%v/v a concentraciones menores de 0.5% y por encima de este valor, tiende a cerca de 4%v/v.

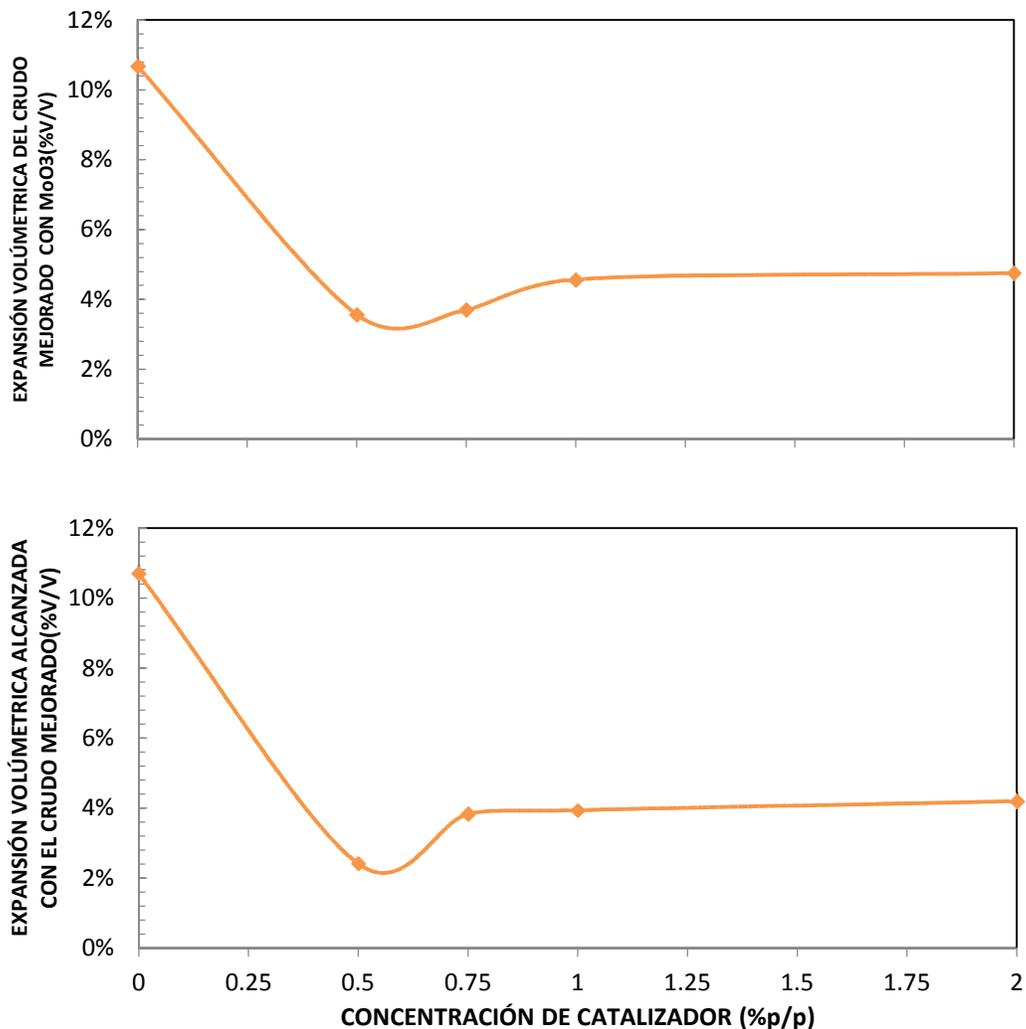


FIGURA 60. EXPANSIÓN VOLÚMETRICA ALCANZADA POR EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MoO_3 Y Fe_2O_3 DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM^2 Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El contenido de metales en el crudo mejorado es muy similar empleando ambos tipos de catalizadores. A concentraciones de estos catalizadores menores a 0.75% p/p hay reducción en el contenido de metales a valores que oscilan entre 350-530 ppm debido a la producción de coque en este intervalo de concentraciones como se mencionará más adelante en el balance de masa (Figura 61). A concentraciones de trióxido de molibdeno y óxido férrico mayores a 0.75%p/p, la concentración de níquel y vanadio prácticamente es cerca de 530 ppm y por tanto idéntica a la del crudo pesado cargado al reactor, esto se debe a que el uso de estos catalizadores dispersos no favorecen la reducción de metales.

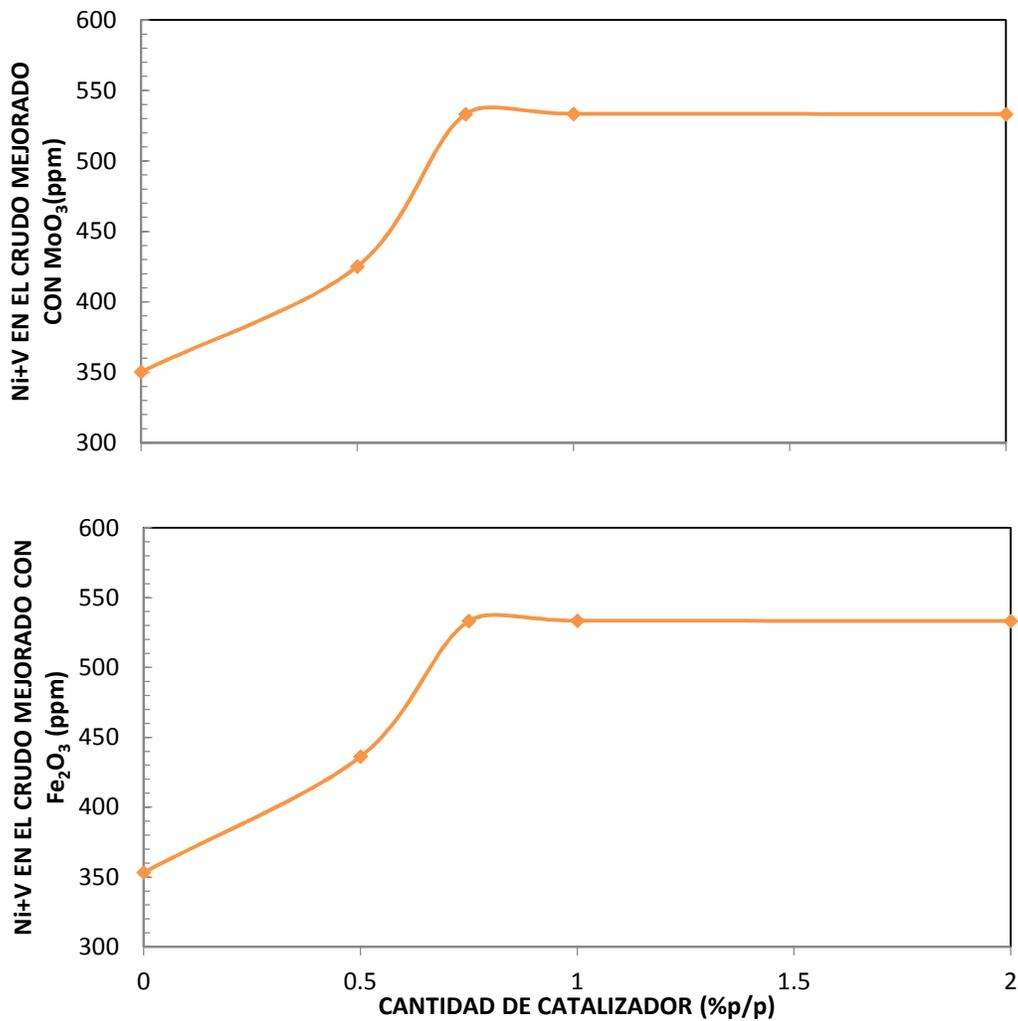


FIGURA 61. CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL Y VANADIO EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MoO₃ Y Fe₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

2.2.2. Propiedades del Gas de Hidrodesintegración.

La concentración de hidrógeno en porcentaje volumétrico como se observa en la Tabla 9 y Tabla 10, se incrementa independientemente del tipo de catalizador conforme aumenta su concentración hasta 0.75%p/p debido a un menor grado de desintegración térmica y por tanto una menor producción de hidrocarburos gaseosos pesados (+C₃) típicos en este tipo de reacciones. En cuanto a la producción de ácido sulfhídrico, esta se aumenta conforme lo hace la concentración de cualquiera de los catalizadores estudiados. Sin embargo, a concentraciones menores a 0.75%p/p tanto para el óxido de molibdeno como para el óxido férrico, la composición del gas casi permanece constante. La concentración de C₃-C₄ es mayor en gas de hidrodesintegración obtenido con óxido férrico mientras que la concentración de +C₅ en el gas producido mayor cuando se usa trióxido de molibdeno. La

alta concentración de hidrógeno en el gas de hidrodesintegración podría permitir su reutilización en el proceso.

TABLA 9. COMPOSICIÓN DEL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN (%v/v) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

| COMPONENTE | CONCENTRACIÓN DE TRIÓXIDO DE MOLIBDENO (%v/v) | | | | |
|------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0.5 | 0.75 | 1 | 2 |
| H2 | 43.21 | 74.54 | 77.26 | 77.60 | 77.52 |
| C1-C2 | 19.58 | 14.40 | 12.07 | 11.37 | 11.46 |
| C3-C4 | 8.85 | 2.26 | 1.97 | 2.01 | 2.02 |
| C5+ | 2.07 | 1.18 | 0.79 | 0.71 | 0.60 |
| H2S | 26.29 | 7.62 | 7.91 | 8.31 | 8.41 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

TABLA 10. COMPOSICIÓN DEL GAS OBTENIDO (%v/v) EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO FÉRRICO (Fe₂O₃) DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN, TIEMPO Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM², 4 HORAS Y 380°C RESPECTIVAMENTE.

| COMPONENTE | CONCENTRACIÓN DE TRIÓXIDO DE MOLIBDENO (%v/v) | | | | |
|------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0.5 | 0.75 | 1 | 2 |
| H2 | 43.21 | 59.23 | 75.73 | 75.68 | 76.29 |
| C1-C2 | 19.58 | 17.07 | 11.44 | 11.59 | 11.64 |
| C3-C4 | 8.85 | 10.75 | 3.53 | 3.60 | 3.09 |
| C5+ | 2.07 | 0.48 | 0.41 | 0.51 | 0.31 |
| H2S | 26.29 | 12.47 | 8.89 | 8.62 | 8.67 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Con base en la composición del gas de hidrodesintegración, se puede calcular su peso molecular promedio, los cuales se grafican en la Figura 62. Debido a su baja composición en hidrógeno y alta composición en hidrocarburos y ácido sulfhídrico, a concentraciones menores de 0.75%p/p, el gas obtenido con trióxido de molibdeno tiene un peso molecular entre 20-8 g/mol. Pero si se aumenta la concentración de trióxido de molibdeno por arriba de 0.75%p/p, el peso molecular del gas es casi invariante con un valor promedio de 9 g/mol porque en el mismo intervalo de concentraciones de catalizador no hay un cambio significativo en la composición del gas. En comparación, el óxido férrico a causa de su mayor contenido de hidrocarburos C₃-C₄, en el intervalo de concentraciones estudiado, el peso molecular del gas de hidrodesintegración tiene un peso molecular promedio de 20-9 g/mol, pero a valores mayores de 0.75%p/p de concentración de este catalizador tiende al valor de 9 g/mol.

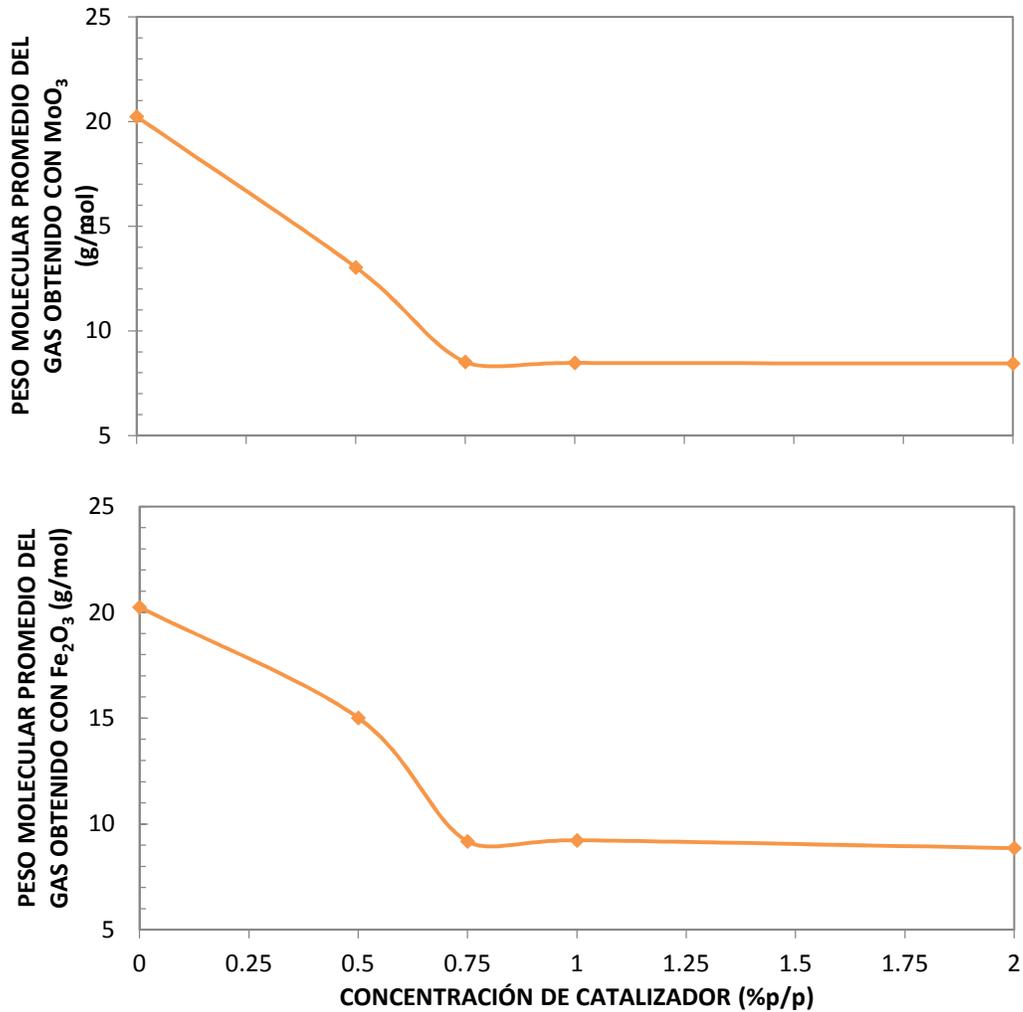


FIGURA 62. PESO MOLECULAR PROMEDIO DEL GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN (%v/v) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

2.2.3. Balances de Masa

En este caso, la relación de hidrógeno/crudo pesado cargado al reactor es prácticamente independiente del tipo y concentración de catalizador pues la cantidad de catalizador agregada es muy pequeña como para que cambie apreciablemente el volumen de líquido y gas en el reactor y por tanto depende de la presión y temperatura de operación, las cuales permanecen constantes en todas las pruebas (Figura 63). Por estas razones, se puede afirmar que la relación hidrógeno/crudo pesado es aproximadamente igual a 670 sft³/bbl o 1%p/p con respecto al crudo pesado cargado al reactor para ambos tipos de catalizador a la presión y temperatura de operación 40 kg/cm² y 380°C en el intervalo de concentraciones estudiadas.

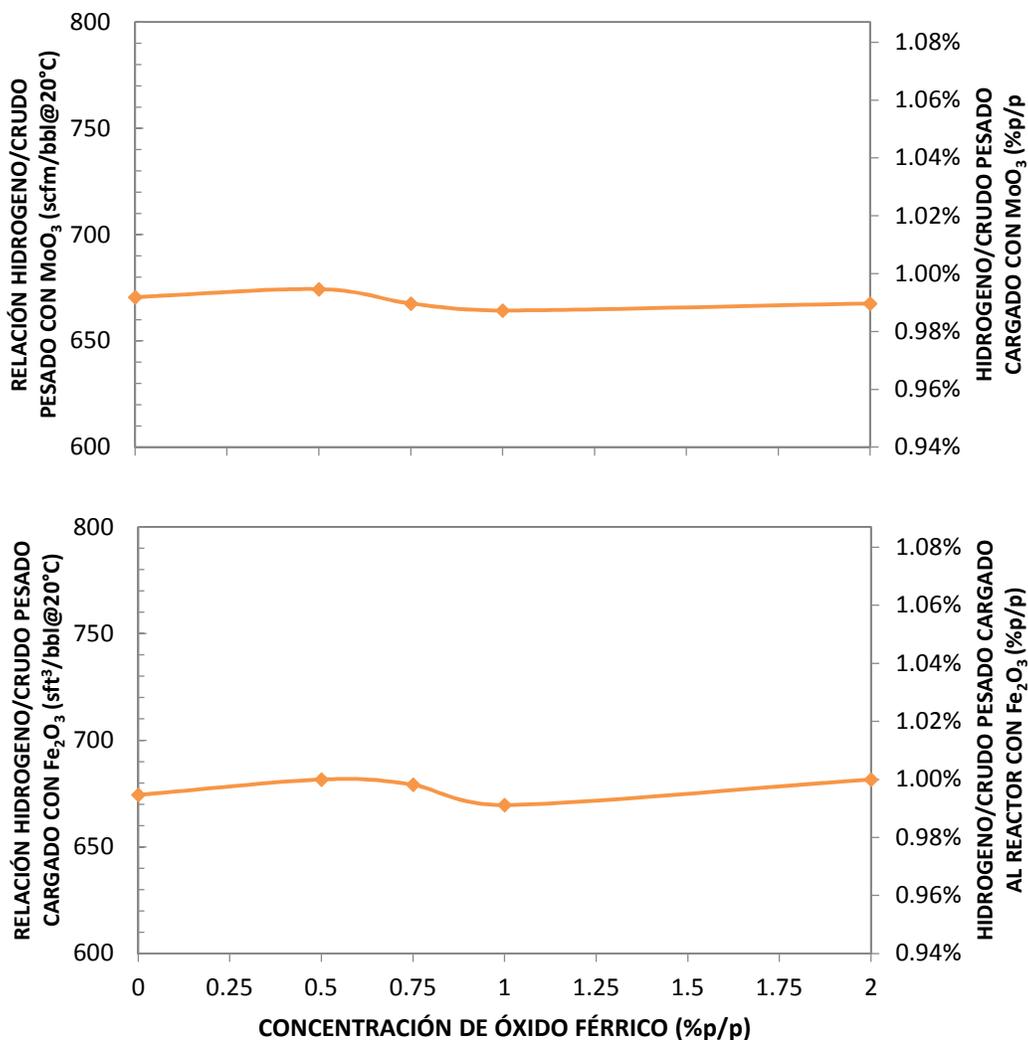


FIGURA 63. RELACIÓN DE HIDRÓGENO/CRUDO PESADO CARGADO AL REACTOR EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MoO₃ Y Fe₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

La cantidad de coque formado en el proceso de hidrodeseintegración en fase dispersa depende enormemente de la concentración de trióxido de molibdeno y óxido férrico empleado; en la Figura 64, se puede observar que a concentraciones mayores a 0.75% p/p de ambos catalizadores no hay formación de coque ni de sedimentos. Esto demuestra una vez más que uno y otro catalizador favorecen las reacciones de hidrogenación como se había discutido anteriormente y la concentración de estos catalizadores es menor al 0.75%p/p, se benefician las reacciones de hidrodeseintegración térmica. La ausencia de catalizador produce un 17%p/p de coque. Las propiedades del crudo mejorado obtenidas antes mencionadas obtenidas a concentraciones menores a 0.75%p/p de ambos catalizadores son debidas a la producción de coque en las reacciones de hidrodeseintegración.

En cuanto a la cantidad de gas de hidrodesintegración producido, en la Figura 64 se ve cómo cambia con la concentración aproximadamente de 3-2.5%p/p de gas usando concentraciones menores a 0.75%p/p para ambos catalizadores y tiende a 2%p/p de gas cuando se emplean concentraciones de uno y otro catalizador iguales o mayores a 0.75%. Esto indica que si bien la cantidad de gases formados se debe a la hidrodesintegración térmica del crudo pesado, la presencia de este catalizador reduce la formación de gases casi un 33%p/p. Como se vio anteriormente, la presencia de catalizador altera la composición del gas producido en el proceso.

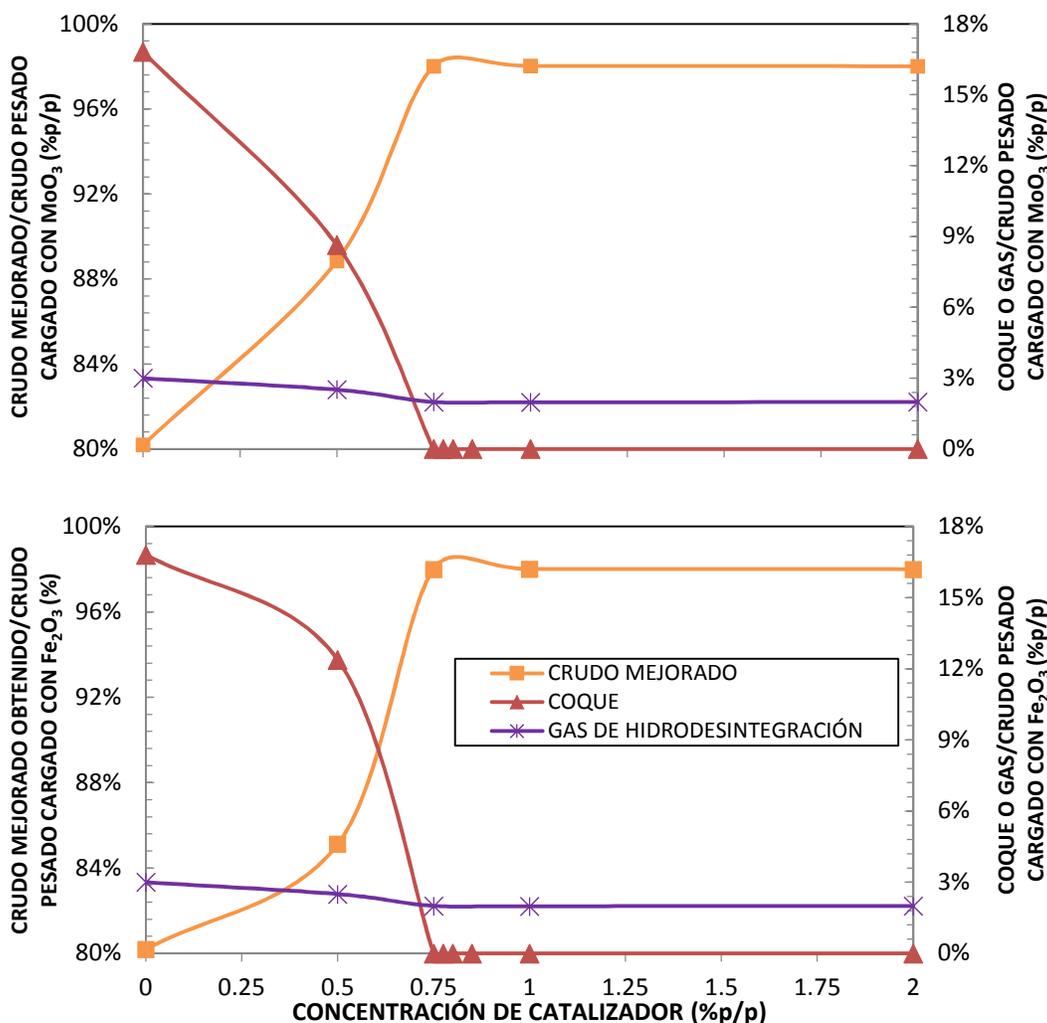


FIGURA 64. CANTIDADES DE CRUDO MEJORADO, COQUE Y GAS DE HIDRODESINTEGRACIÓN OBTENIDOS EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO3 Y FE2O3 DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM2 Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

Debido a la cantidad de coque, los rendimientos de crudo mejorado se incrementan cerca del 80 al 98%p/p en relación con el crudo pesado cargado al reactor en el intervalo de 0-0.75%p/p de catalizador para el óxido férrico y el trióxido de molibdeno. Sin embargo, a

concentraciones de catalizador mayores a 0.75%, la cantidad de crudo mejorado obtenido en la hidrodesintegración en fase dispersa con ambos catalizadores es casi constante y converge a alrededor de 98%p/p (Figura 64).

El consumo de hidrógeno puede calcularse con base al balance de masa, empleando los datos mostrados en la Tabla 9 y Tabla 9 relacionados con la composición del gas, permiten generar la Figura 65. Si la concentración de trióxido de molibdeno es mayor a 0.75%, el consumo de hidrógeno es casi constante y tiende a 37%v/v, en cambio, con óxido férrico en el mismo intervalo converge a 33%v/v, esto confirma que ambos catalizadores benefician las reacciones de hidrogenación. El mayor consumo de hidrógeno, a concentraciones menores a 0.75%p/p para cualquiera de los explica la producción de coque y las propiedades del crudo mejorado obtenido en ese intervalo.

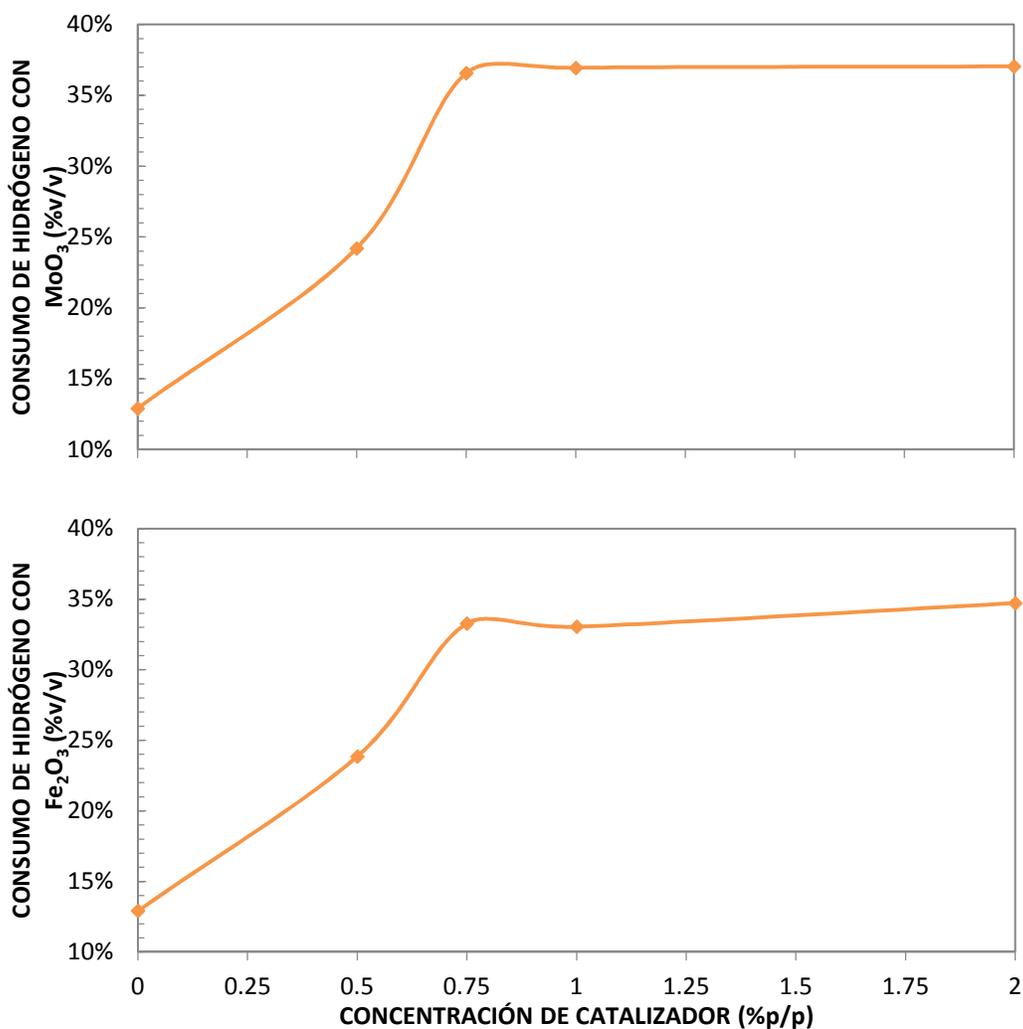


FIGURA 65. CONSUMO DE HIDRÓGENO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 KG/CM² Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

El contenido de azufre del crudo pesado cargado al reactor y del crudo mejorado obtenido en el proceso (Figura 58) así como la concentración del ácido sulfhídrico en el gas de hidrodesintegración (Tabla 9 y Tabla 10) permiten calcular el azufre que entra y sale del reactor así como los errores cometidos en las mediciones reportados en la Tabla 11 y Tabla 12 en función de la concentración de los catalizadores de trióxido de molibdeno y óxido férrico respectivamente. El balance de azufre en ambas tablas muestra que el error en las mediciones realizadas en el contenido de azufre en los crudos mejorados y la concentración de los gases de hidrodesintegración producidos está dentro del error experimental deseado.

TABLA 11. BALANCE DE AZUFRE EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE MoO_3 DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 kg/cm^2 Y 380°C (TIEMPO DE OPERACIÓN: 4 HORAS).

| TRIÓXIDO DE MOLIBDENO (%p/p) | ENTRA AL REACTOR | SALE DEL REACTOR | | | | ERROR EN EL BALANCE (%) |
|------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|
| | CON EL CRUDO (%) | EN EL COQUE (%p/p) | EN EL CRUDO MEJORADO (%p/p) | EN EL GAS (%p/p) | TOTAL QUE SALE (%p/p) | |
| 0 | 5.269 | 0.784 | 3.175 | 1.246 | 5.206 | 1.20 |
| 0.5 | 5.269 | 0.659 | 3.772 | 0.710 | 5.140 | 2.44 |
| 0.75 | 5.269 | 0.000 | 4.521 | 0.591 | 5.112 | 2.98 |
| 1 | 5.269 | 0.000 | 4.515 | 0.622 | 5.137 | 2.50 |
| 2 | 5.269 | 0.000 | 4.477 | 0.634 | 5.112 | 2.98 |

TABLA 12. BALANCE DE AZUFRE EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO FÉRRICO (Fe_2O_3) DE GRADO ANALÍTICO A LA PRESIÓN, TIEMPO Y TEMPERATURA DE OPERACIÓN DE 40 kg/cm^2 , 4 HORAS Y 380°C RESPECTIVAMENTE.

| TRIÓXIDO DE MOLIBDENO (%p/p) | ENTRA AL REACTOR | SALE DEL REACTOR | | | | ERROR EN EL BALANCE (%) |
|------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------|
| | CON EL CRUDO (%) | EN EL COQUE (%p/p) | EN EL CRUDO MEJORADO (%p/p) | EN EL GAS (%p/p) | TOTAL QUE SALE (%p/p) | |
| 0 | 5.269 | 0.653 | 3.233 | 1.249 | 5.135 | 2.54 |
| 0.5 | 5.269 | 0.548 | 3.880 | 0.799 | 5.227 | 0.80 |
| 0.75 | 5.269 | 0.000 | 4.542 | 0.621 | 5.164 | 2.00 |
| 1 | 5.269 | 0.000 | 4.540 | 0.599 | 5.139 | 2.47 |
| 2 | 5.269 | 0.000 | 4.533 | 0.628 | 5.161 | 2.05 |

En conclusión, el uso de una concentración de 0.75%p/p con cualquiera de los catalizadores en la hidrodesintegración del crudo pesado de 13°API a presión y temperatura de 40 kg/cm^2 y 380°C respectivamente, permite obtener crudos mejorados con una gravedad API de entre 18-19° y una viscosidad a 100°F de aproximadamente 180-190 cSt ideales para su transporte por tubería. Adicionalmente el uso de esta concentración de catalizador

favorece la hidrodesulfuración del crudo pesado cargado en un valor de 13-14%p/p y permite incrementar la producción volumétrica del crudo en alrededor de 3-4%v/v.

2.3. Efecto del tiempo de reacción

El estudio del tiempo de la reacción en el proceso de hidrodesintegración en fase dispersa del crudo pesado de 13°API usando ambos catalizadores se efectuó fijando la presión, temperatura, y la concentración catalizador en 40 kg/cm², 380°C y 0.75%p/p respectivamente. El tiempo de reacción se varió en el intervalo de 3-5 horas.

2.3.1. Propiedades del Crudo Mejorado

Con trióxido de molibdeno y óxido férrico, la gravedad API del crudo mejorado se incrementa con el tiempo de reacción, pero por arriba de 4 horas es prácticamente invariante en 18° (Figura 66).

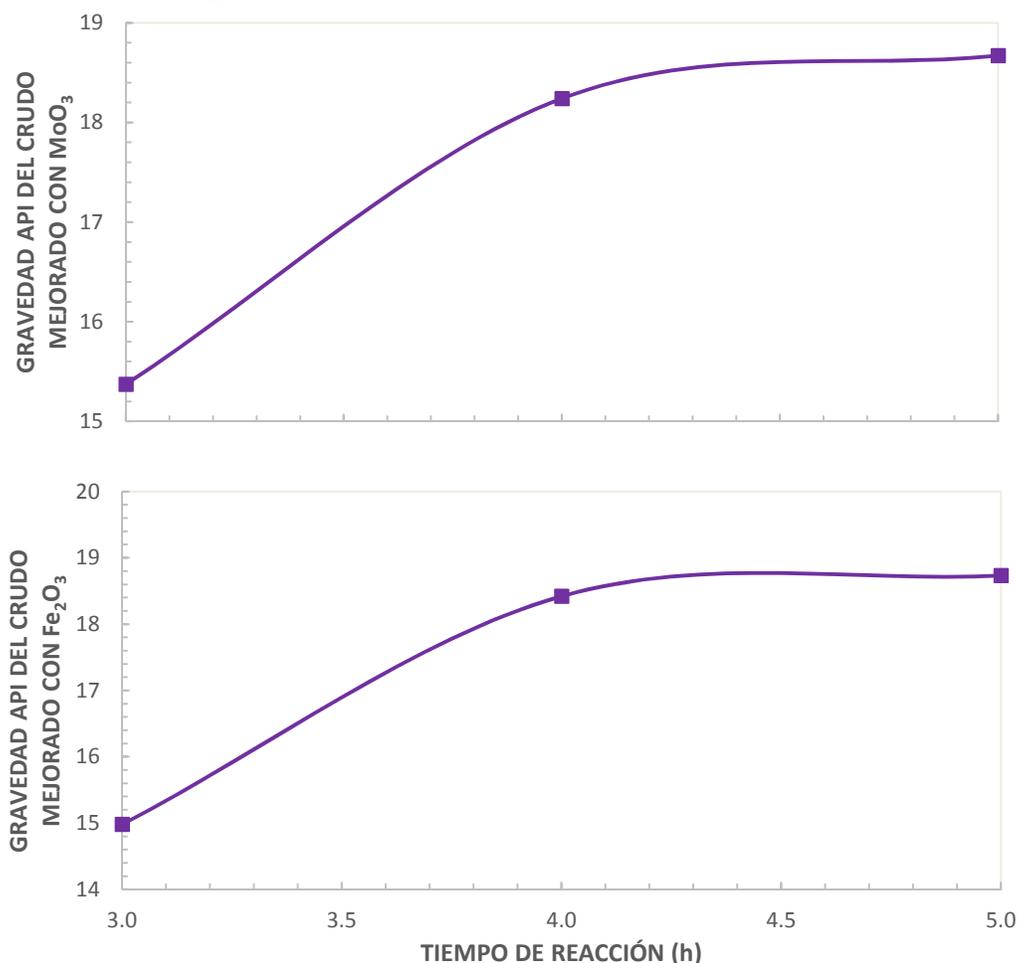


FIGURA 66. GRAVEDAD API DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE 40 KG/CM², 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

La viscosidad del crudo mejorado obtenido en el proceso de hidrodesintegración con ambos catalizadores de modo equivalente a la gravedad API se incrementa con el tiempo de reacción, sin embargo, por encima de 4 horas tiende a 185 y 190 cSt cuando se usa trióxido de molibdeno y óxido férrico respectivamente (Figura 67). Igualmente es de resaltar que la reducción del tiempo de reacción por debajo de 4 horas no permite sintetizar un crudo mejorado con una viscosidad menor a 250 cSt. Por tanto, el tiempo de reacción debe ser de 4 horas cuando se emplea cualquiera de los catalizadores estudiados a fin de obtener un crudo mejorado con propiedades adecuadas para su transporte.

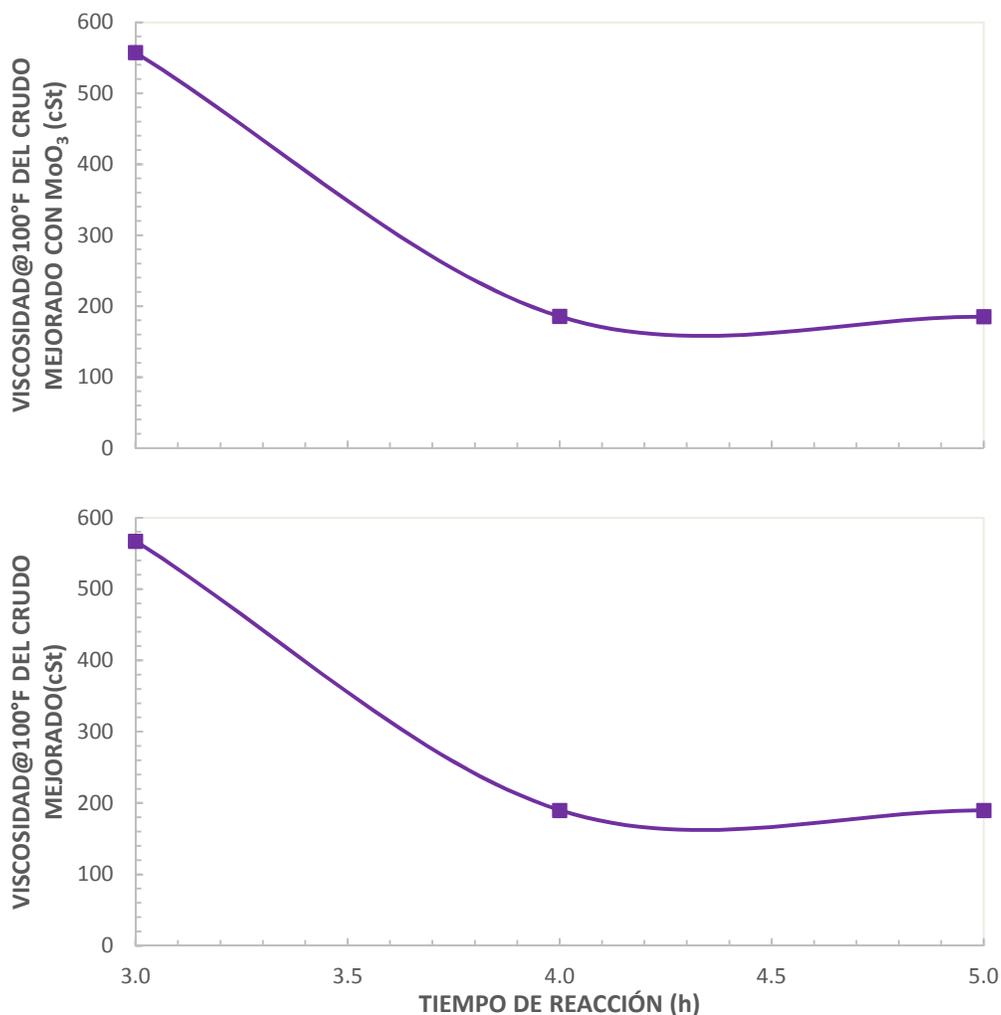


FIGURA 67. VISCOSIDAD A 100°F DEL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE 40 KG/CM², 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

El contenido de azufre en el crudo mejorado usando ambos catalizadores se reduce a medida que se incrementa el tiempo de reacción y ya a tiempos iguales o mayores de 4

horas tienden a 4.0 y 4.5%p/p para el trióxido de molibdeno y el óxido férrico respectivamente (Figura 68).

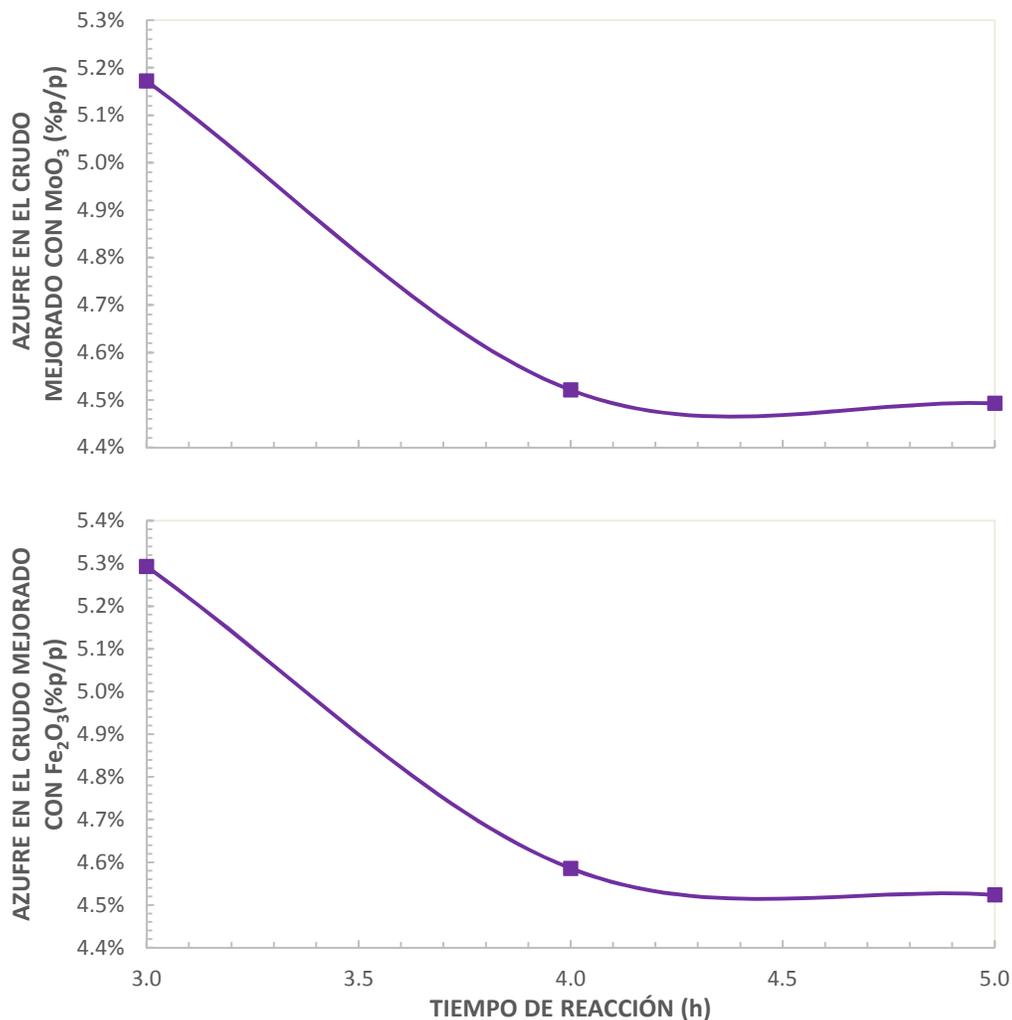


FIGURA 68. CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CRUDO MEJORADO OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE 40 KG/CM², 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

Inversamente al contenido de azufre, el porcentaje de hidrodesulfuración (%HDS) obtenido con ambos catalizadores aumenta con en el intervalo de tiempos estudiados, sin embargo, por arriba de 4 horas adquiere un valor prácticamente constante de 14% y 13 %p/p con trióxido de molibdeno y óxido férrico respectivamente (Figura 69).

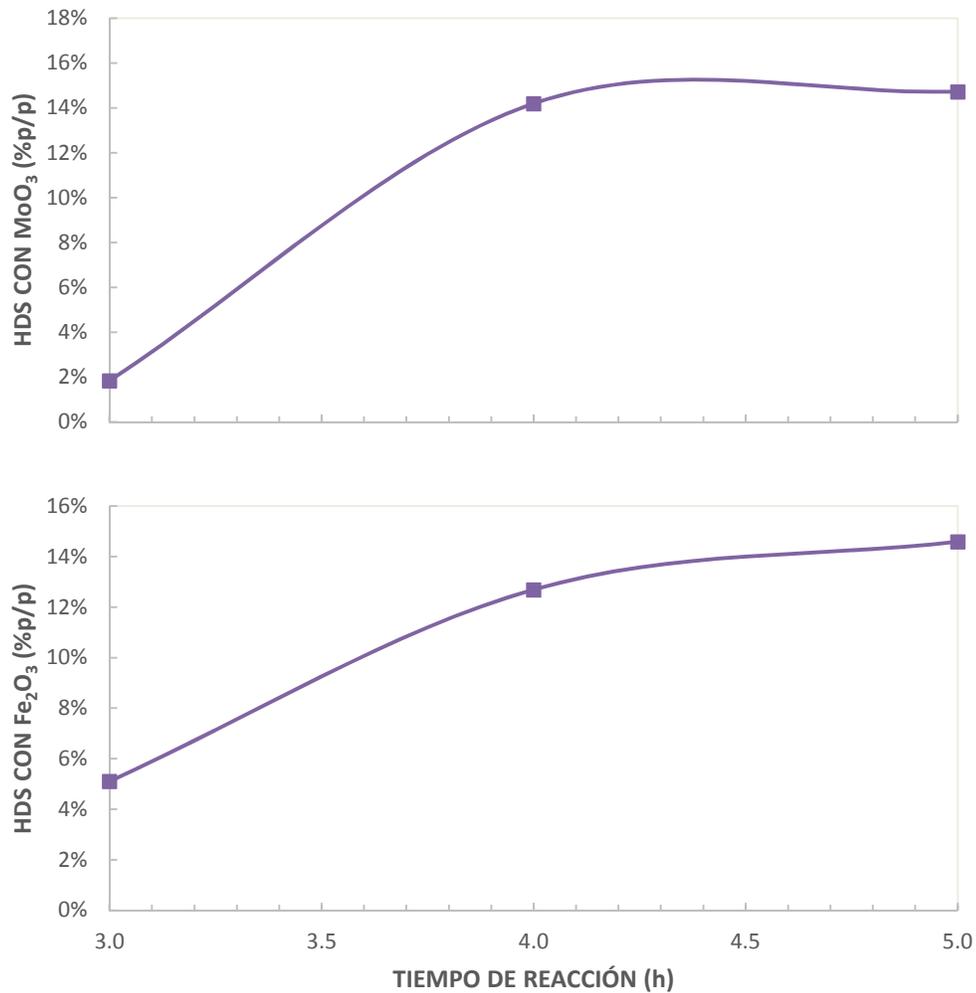


FIGURA 69. PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN (%HDS) OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MOO₃ Y FE₂O₃ DE 40 KG/CM², 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

La expansión volumétrica del crudo mejorado para ambos catalizadores igualmente se acrecienta conforme se aumenta el tiempo de reacción pero tiende al valor aproximado de 3.8 y 3.7%v/v con trióxido de molibdeno y óxido férrico respectivamente (Figura 70).

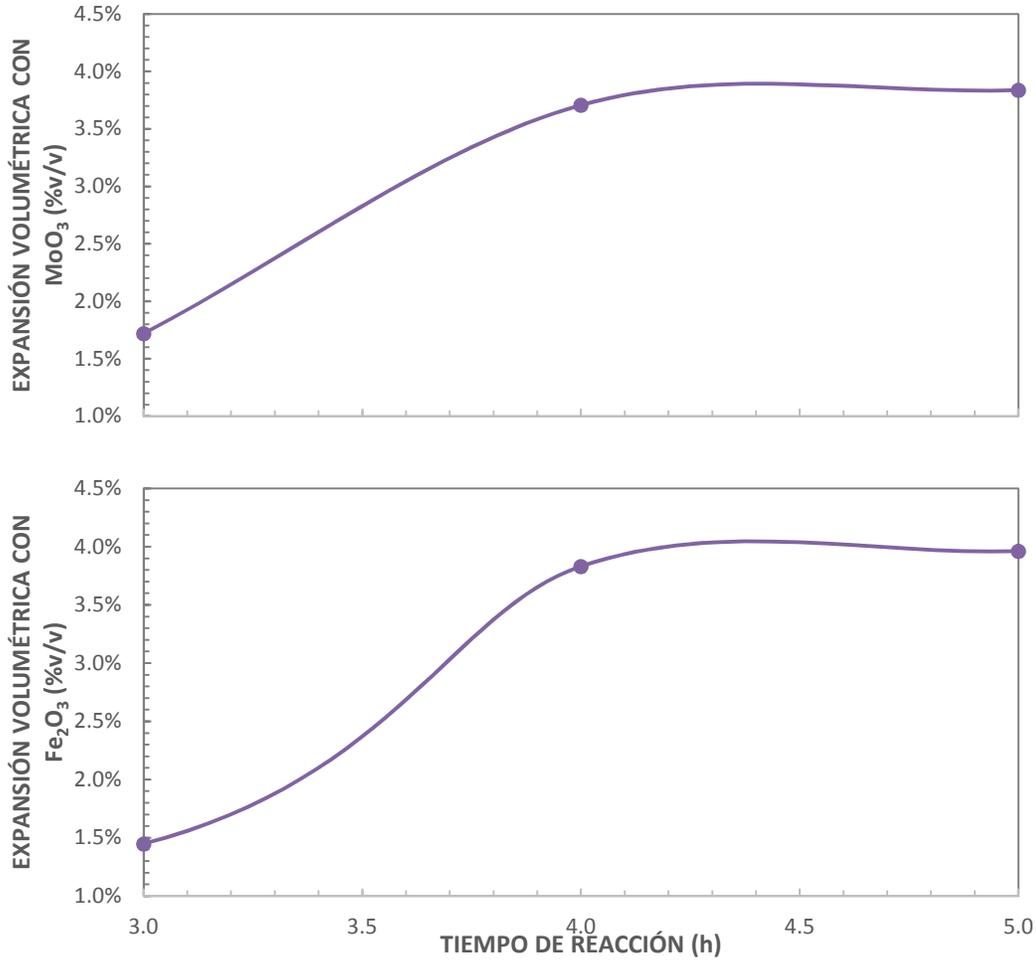


FIGURA 70. EXPANSIÓN VOLUMÉTRICA (%v/v) ALCANZADA EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MoO_3 Y Fe_2O_3 DE 40 kg/cm^2 , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

2.3.2. Balance de Masa

La cantidad de hidrógeno cargado es casi idéntica al reactor en todas las pruebas y se fijó en alrededor de 670 sft^3/bbl de crudo pesado, pues depende casi exclusivamente de la presión, temperatura y el volumen de hidrocarburo cargado al reactor, todos estos valores permanecen constantes en las pruebas.

En el intervalo de tiempo estudiado y con ambos catalizadores, no se percibió la formación de coque y el rendimiento de crudo mejorado obtenido fue aproximadamente de 99.5%p/p en todas las pruebas, aunque si se observó un cambio en la cantidad de los gases obtenidos en el proceso (Figura 71). El rendimiento de los gases de hidrodesintegración con ambos catalizadores aumenta conforme lo hace el tiempo de residencia, sin embargo, por arriba de 4 horas tienden a 2%p/p.

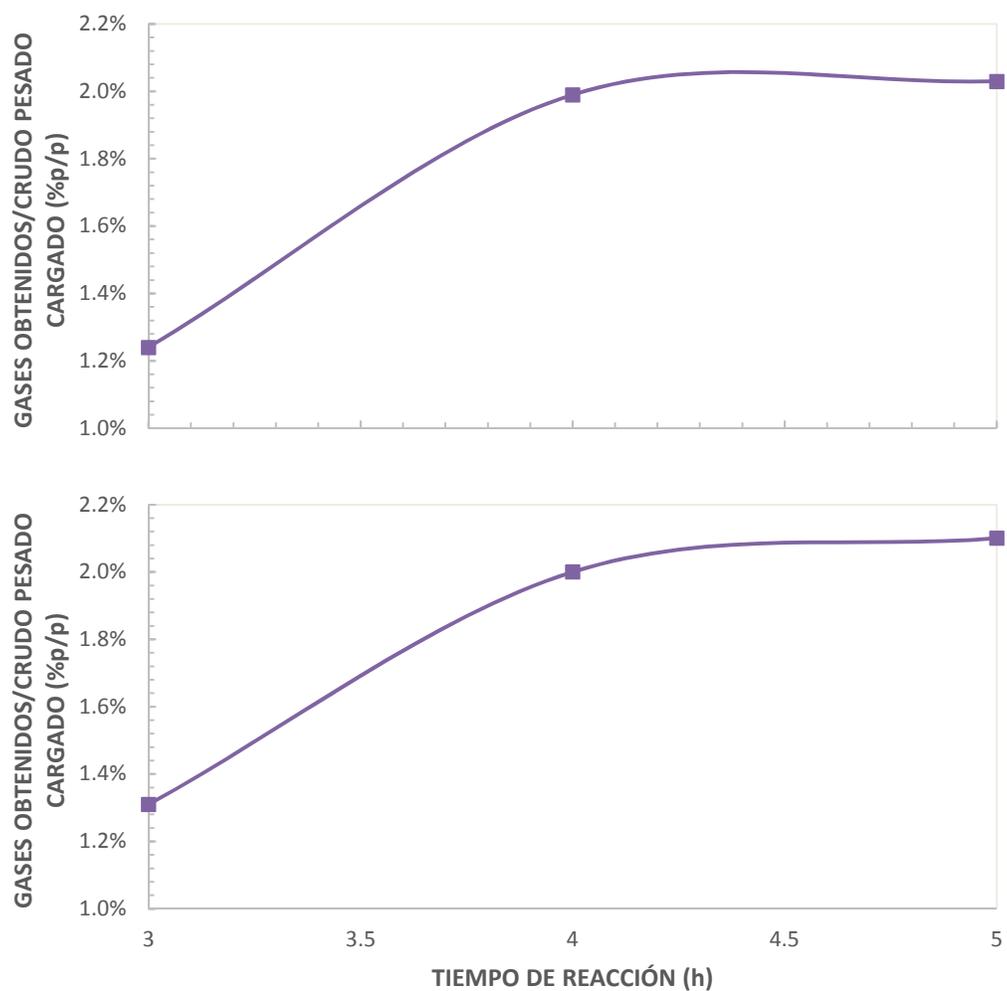


FIGURA 71. CANTIDAD DE GAS OBTENIDO EN LA HIDRODESINTEGRACIÓN DISPERSA DEL CRUDO DE 13° API EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN A LA PRESIÓN, TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE MoO_3 DE 40 kg/cm^2 , 380°C Y 0.75% RESPECTIVAMENTE.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el proceso de desintegración en fase dispersa del crudo de 13°API de forma discontinua en un reactor Parr Modelo 4843; usando los catalizadores de trióxido de molibdeno (MoO_3) y óxido férrico (Fe_2O_3) permiten concluir lo siguiente:

- a. Las mejores condiciones de operación del proceso estudiado para ambos catalizadores son: presión de 40 kg/cm^2 , temperatura de reacción de 380°C, relación hidrógeno/crudo pesado cargado de 680 sft^3/bbl , tiempo de reacción de 4 horas y concentración de catalizador de 0.75%p/p. Con estas condiciones, se obtienen crudos mejorados con las propiedades requeridas para su transporte viable por tubería (gravedad API>16° y viscosidad a 100°F<250 cSt).
- b. Con ambos catalizadores hay formación de coque únicamente si su concentración es menor a 0.75%p/p con respecto al crudo cargado al reactor y/o la temperatura de reacción es superior a los 380°C en los intervalos de presión (30-100 kg/cm^2) y tiempos de operación estudiados (3-5 horas).
- c. El consumo de hidrógeno con cada catalizador empleado es prácticamente el mismo y es alrededor del 34%v/v.
- d. Las propiedades de los crudos mejorados producidos con trióxido de molibdeno y óxido férrico, ambos en grado analítico son muy similares entre sí. La gravedad del crudo mejorado obtenido, la viscosidad a 100°F y su contenido de azufre a las mejores condiciones de operación son aproximadamente de 18°API, 190 cSt y 4.5%p/p respectivamente. Por lo tanto, tienen similares porcentajes de hidrodesulfuración y de expansión volumétrica de cerca de 14%p/p y 4%v/v respectivamente. El contenido de níquel y vanadio del crudo mejorado sintetizado con los dos catalizadores analíticos es casi idéntico al contenido de metales del crudo pesado de 13°API cargado al reactor (alrededor de 530 ppm) ya que la hidrodesintegración en fase dispersa tal como se efectuó no favorece la desmetalización del hidrocarburo.
- e. El rendimiento de gases de hidrodesintegración a las mejores condiciones de operación tanto con trióxido de molibdeno grado analítico como con los catalizadores de óxido férrico en grado analítico son muy similares de aproximadamente 3.5%p/p y 3.0%p/p respectivamente con respecto al crudo pesado cargado al reactor. La composición de dichos gases con los tres catalizadores es principalmente hidrógeno con alrededor del 74%v/v, hidrocarburos con cerca del 8% v/v y ácido sulfhídrico con

8%v/v. Los gases con estas características químicas tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 8.5 g/mol.

2. RECOMENDACIONES

El estudio del proceso de hidrodésintegración en fase dispersa en operación discontinua empleando los catalizadores de trióxido de molibdeno y óxido férrico requiere de más investigaciones, esta vez a escala piloto en operación continua con el objetivo de recopilar la información necesaria para su escalado industrial e instalación en las instalaciones de explotación del crudo pesado o extrapesado.

Antes o durante los estudios a escala piloto es conveniente efectuar las siguientes investigaciones del proceso en operación discontinua a fin de completar el trabajo realizado:

- a. Estudiar el proceso de hidrodésintegración dispersa con diferentes tipos de minerales ricos en hierro, molibdeno y titanio disponibles en el territorio mexicano con el fin de reducir los costos del catalizador.
- b. Investigar la reducción de las impurezas en los minerales empleados en el proceso a través de métodos sencillos y de bajo costo como la lixiviación con ácidos y bases comerciales.
- c. Analizar el efecto de los fenómenos de transferencia de masa del gas al seno del líquido sobre las propiedades del hidrocarburo obtenido y las condiciones de operación del proceso de hidrodésintegración dispersa con los diferentes catalizadores empleados. En la investigación realizada, la reacción sólo se llevó sobre la superficie del hidrocarburo pues no se burbujeo gas al interior del líquido en ninguna de las pruebas realizadas.
- d. Modelar las cinéticas de reacción del proceso de hidrodésintegración en fase dispersa con cada uno de los catalizadores estudiados.
- e. A pesar de los bajos costos del catalizador comparados con la de catalizadores soportados, en especial si se usan minerales, es necesario explorar la recuperación por métodos físicos y la reutilización del catalizador disperso empleado. Esto permitiría no sólo reducir aún más los costos de operación sino además evitaría posibles inconvenientes de bombeo del crudo mejorado como son la abrasión y la corrosión de las bombas y la tubería de transporte instaladas aguas abajo del proceso de hidrodésintegración. Dependiendo del porcentaje de recuperación del catalizador incluso se haría más viable el uso de catalizadores dispersos en grado analítico.
- f. Se requiere analizar la viabilidad de las posibles fuentes y procesos para la producción de hidrógeno demandado en el proceso de hidrodésintegración dispersa. En los campos de producción, el hidrógeno se podría obtener a partir del gas natural de los pozos, vapor de agua o mezclas de éstos e incluso del mismo crudo pesado (Pirólisis

Secundaria o vía Proceso de Kværner).

- g. Para el gas de hidrogenación producido por el proceso es necesario valorar diferentes alternativas para su uso, principalmente, su inyección nuevamente al proceso de hidrogenación, pues este tiene un alto contenido de hidrógeno. Además el reuso del gas de hidrogenación gracias a su concentración de ácido sulfhídrico inhibiría las reacciones de hidrosulfuración del crudo pesado facilitando el tratamiento posterior de este gas.
- h. Realizar una evaluación técnico-económica del proceso y compararlo con los otros procesos usados para el transporte de crudos pesados y extrapesados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Yves Huc, *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading - An Overview*, Paris: Editions Technip, 2011.
- [2] E. Guevara , J. Gonzáles y G. Nuñez, «Highly Viscous Oil Transportation Methods in the Venezuela Oil Industry,» de *15th World Petroleum Congress*, Beijing, 1997.
- [3] A. Saniere, I. Hénaut y J. Angillier, «Pipeline Transportation of Heavy Oils, A Strategy, Economic and Technologica Challenger,» *Oil and Gas Science and Technology-Rev-IFP*, vol. 59, nº 5, pp. 455-466, 2004.
- [4] C. Mandil, «Environnemental and Technological Issues Associated with Non-Conventional Oi,» de *Environnemental and Technological Issues Associated with Non-Conventional Oi*, Calgary, 2002.
- [5] R. Dickau y C. Pardo, «Centrifugal Pumps in Heated Bitumen Pipeline Service,» *Proceedings of the Twenty-First International Pump Users Symposium*, vol. 1, nº 1, pp. 10-17, 2004.
- [6] Cairn India, «<http://www.hydrocarbons-technology.com>,» Net Resources International, Octubre 2011. [En línea]. Available: <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/mangala-development-pipeline-india-crude-oil/>. [Último acceso: 10 Diciembre 2012].
- [7] C. India, «<http://www.hydrocarbons-technology.com/>,» Net Resources International, 2011. [En línea]. Available: <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/mangala-development-pipeline-india-crude-oil/mangala-development-pipeline-india-crude-oil3.html>. [Último acceso: 10 Diciembre 2012].
- [8] J. Domínguez, «Transporte de Crudos Pesados a través de Tubería,» *Ingeniería Química No. 465*, pp. 54-65, 2008.
- [9] G. Flaherty, «A Guide to Bitumen/Heavy Oil Viscosity Blending,» Choa Technical Luncheon, Calgary, 2007.
- [10] J. Argillier, I. Hénaut, P. Gateau, J. Héraud y P. Glénat, «Heavy-Oil Dilution,» de *SPE/PS-CIM/CHOA International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*, Calgary, Canadá, 2005.
- [11] Instituto Mexicano del Petróleo, «Taller de Inducción al Mejoramiento de Crudos Pesados,» México D.F., 2008.
- [12] J. L. Grosso Vargas y C. A. García, «Diseño Conceptual del Sistema de Recolección de Crudo Extrapesado San Fernando,» *Ingeniería de Petróleos*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2007.
- [13] R. Martínez, M. d. L. Mosquera, B. Zapata y E. Juárez, «Transportation of Heavy and Extraheavy Crude Oil by Pipeline: A review.,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 75, nº 3-4, pp. 274-282, 2011.
- [14] M. Anderson, «<http://thetyee.ca/>,» The Tyee, 5 Marzo 2012. [En línea]. Available: <http://thetyee.ca/News/2012/03/05/Diluted-Bitumen/>. [Último acceso: 24 Enero 2013].

- [15] J. L. Salager, *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas*, Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRp), 1999.
- [16] N. Abdurahman, Y. Rosli, N. Azhari y B. Hayder, «Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vols. %1 de %290-91, pp. 139-144, 2012.
- [17] R. Sánchez, V. Peralta y J. González, «Alternativas tecnológicas para el manejo de crudos pesados de alta viscosidad y residuales de petróleo,» *Boletín IIE*, vol. I, nº 1, pp. 47-52, 2006.
- [18] M. Chirinos, S. Taylor y A. Stewart Taylor, «Preparation of HIPR emulsions». Estados Unidos Patente US4934398 A, 24 Junio 1997.
- [19] D. Langevin, S. Poteau, I. Hénaut y J. Argillier, «Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation,» *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 59, nº 5, pp. 511-521, 2004.
- [20] A. Bensakhria, Y. Peysson y G. Antonini, «Experimental Study of the Pipeline Lubrication for Heavy Oil Transport,» *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 59, nº 5, pp. 523-533, 2004.
- [21] J. Herrera Velarde, B. Mena Iniesta y B. Romo Millares, «Transporte Lubricado,» de *Memorias del XIII Congreso Internacional Anual de la Somim y Congreso Internacional de Metal Mecánica 2007*, Ciudad Durango, México, 2007.
- [22] D. Joseph y Y. Renardy, *Fundamentals of two-fluid Dynamics (Pt. II v.4)*, New York: Springer-Verlag, 1993.
- [23] TECPEN, «Bio Reductor de Viscosidad-PetroCURE RV 88,» TECPEN, Bogotá, 2012.
- [24] M. I. Briceño, «Heavy Crude Oil Pipeline Transportation,» de *Conferencia de la FIRP, Universidad de los Andes*, Mérida, 2007.
- [25] M. Briceño Urdaneta y W. Hernández, *Evaluación de los Reductores Pesados en Crudos Pesados de Occidente*, Maracaibo: Facultad de Ingeniería de la Universidad Rafael Urdaneta, 2007.
- [26] M. Badge y H. Schobert, «Viscosity Reduction in Extra Heavy Crude Oils,» *ACS Division of Fuel Chemistry Preprints*, vol. 43, nº 1, p. 461.465, 1998.
- [27] Oil Energy Enricher, «Introduction of the "OILEE-15",» Indequipos Group, Calgary, Canadá, 2013.
- [28] M. McCants, «Vis-breaking heavy crude oils for pumpability». Estados Unidos Patente US4883582 A, 28 Noviembre 1989.
- [29] J. Lourenco y J. Gordon Murphy, «Upgrading Heavy Oil by Visbreaking». Estados Unidos Patente US20110163003 A1, 7 Enero 2010.
- [30] R. Kasevich, «Method and apparatus for in-situ radiofrequency heating». Estados Unidos Patente US7891421 B2, 22 Febrero 2011.
- [31] L. Corredor y M. Valero, «Visbreaking of the heavy crude oils: Castilla, Rubiales and Nare-Jazmín,» *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, vol. 49, nº 2, p. 556, 2004.
- [32] P. Bose, «Coking Hydrocarbonaceous Oils with an Aqueous Liquid». Estados Unidos Patente US4370223 A, 25 Enero 1983.

- [33] J. Grosso, L. Afanador, E. Guzmán y M. Parra, «Proceso de Desasfaltado de Hidrocarburos Pesados con Alto Contenido de Asfaltenos a Condiciones Bajas de Presión y Temperatura (DAO),» Reporte Técnico Ecopetrol, Piedecuesta, 2003.
- [34] L. E. Afanador, R. Barrero, C. Esneiden Cuadrado y J. L. Grosso, «Method for the Well-Head Treatment of Heavy and Extra-Heavy Crudes in Order to Improve the Transport Conditions Thereof». Estados Unidos Patente US8257579 B2, 4 Septiembre 2012.
- [35] J. Carrazza, J. Cordova, M. Marino, R. Marzin y P. Pereira, «Steam Conversion Process and Catalyst». Estados Unidos Patente US5885441 A, 23 Marzo 1999.
- [36] P. Pereira Almaso, G. L. Trujillo, E. Peluso y C. Galarraga, «Systems and Methods for Catalytic Steam Cracking of Non-Asphaltene Containing Heavy Hydrocarbons». Estados Unidos Patente US20130015100 A1, 17 Enero 2013.
- [37] P. Pereira, «La Investigación y Desarrollo en Mejoramiento de Crudos Extrapesados en Pdvsa-Intevep: AQUACONVERSION,» *Acta Científica Venezolana*, vol. 50, nº 1, pp. 48-53, 1999.
- [38] L. D. D. W. Q. G. Zhang S, «Zhang S, Liu D, Deng W, Que G. A review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy oil technology.,» *Energy Fuels*, vol. 21, nº 1, pp. 3057-3062, 2007.
- [39] EniTecnologie S.p.A., «EniTecnologie,» EniTecnologie S.p.A., 24 08 2012. [En línea]. Available: http://www.eni.com/en_IT/innovation-technology/technological-answers/total-conversion-barrel/total-conversion-barrel.shtml. [Último acceso: 09 02 2013].
- [40] R. Montanari, M. Marchionna, N. Panarati, A. Delbianco y S. Rosi, «Process for the Conversion of Heavy Feedstocks such as Heavy Crude Oils and Distillation Residues». Europa Patente WO2004056946, 08 Julio 2004.
- [41] S. Corraera, A. Delbianco, M. Marchionna, R. Montanari, N. Panarati y S. Rosi, «Process for the Conversion of Heavy Charges such as Heavy Crude Oils and Distillation Residues». Estados Unidos Patente US20030089636 A1, 15 Mayo 2003.
- [42] F. Safaa y K. James, «Simultaneous Hydrocracking or Coprocessing of +525 Petroleum Pitch/Coal Slurries». Canada Patente CA1276902, 27 Noviembre 1990.
- [43] K. Chandra, R. Ramaswami y P. Barry, «Hydrocracking of Heavy Oils/Fly Ash Slurries». Estados Unidos Patente US4299685 (A), 10 11 1981.
- [44] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Hydroconversion Process». Estados Unidos Patente US4067799 (A), 10 Enero 1978.
- [45] A. Jain y B. Pruden, «Hydrocracking of Heavy Oils in Presence of Petroleum Coke Derived from Heavy Oil Coking Operations». Estados Unidos Patente US4999328 (A), 12 Marzo 1991.
- [46] R. Lott, T. Cyr y L. Lee, «Process for Reducing Coke Formation During Hydroconversion of Heavy Hydrocarbons». Canada Patente CA2004882 (A1), 7 Junio 1991.
- [47] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Hydroconversion of Heavy Hydrocarbons». Estados Unidos Patente US4134825 (A), 16 Enero 1979.
- [48] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Catalyst for the Hydroconversion of Heavy Hydrocarbons». Estados Unidos Patente US4226742 (A), 7 Octubre 1980.

- [49] C. Aldridge y J. R. Bearden, «Hydroconversion of Heavy Hydrocarbons». Estados Unidos Patente US4066530 (A), 3 Enero 1978.
- [50] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Catalyst Hydrocarbon Treating Processes». Estados Unidos Patente US4295995 (A), 20 Octubre 1981.
- [51] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Catalysts and Hydroconversion Processes Utilizing the Same». Estados Unidos Patente US4579838 (A), 1 Abril 1986.
- [52] T. Cyr, L. Lewkowicz, B. Ozum, R. Lott y L. K. Lee, «Hydrocracking Process Involving Colloidal Catalyst Formed in Situ». Estados Unidos Patente US5578197 (A), 26 Noviembre 1996.
- [53] O. P. Strausz, «Process for Hydrocracking Heavy Oil». Estados Unidos Patente US 6068758 A, 30 Mayo 2000.
- [54] S. Herbstma, «Hydrotreating Heavy Residual Oils». Estados Unidos Patente US4125455 (A), 14 Noviembre 1978.
- [55] J. G. Gatsis, «Hydrocarbon Hydrorefining Process Utilizing a Non-Stoichiometric Vanadium Sulfide Catalyst». Estados Unidos Patente US4194967 (A), 3 Marzo 1980.
- [56] J. Yves, M. Davidson y J. F. Le-Page, «Process for Hydrotreating Heavy Hydrocarbons in Liquid Phase in the Presence of a Dispersed Catalyst». Estados Unidos Patente US4285804 (A), 25 Agosto 1981.
- [57] J. R. Bearden, C. Aldridge, F. Mayer, J. Taylor y W. Lewis, «Method of Preparing a Hydroconversion Sulfided molybdenum catalyst concentrate».
- [58] K. Chen, P. Leung, B. Reynolds y J. Chabot, «Process for Upgrading Heavy Oil Using a Highly Active Slurry Catalyst Composition». Estados Unidos Patente US2006054534 (A1), 16 Marzo 2006.
- [59] K. Chen y B. Reynolds, «Highly Active Slurry Catalyst Composition». Estados Unidos Patente US2007179055 (A1), 2 Agosto 2007.
- [60] J. R. Bearden, C. Aldridge, F. Mayer, J. Taylor y W. Lewis, «Method of Preparing a Hydroconversion Sulfided Molybdenum Catalyst Concentrate». Estados Unidos Patente US4740489 (A), 26 Abril 1988.
- [61] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Hydroconversion Process Using a Sulfided Molybdenum Catalyst Concentrate». Estados Unidos Patente US5039392 (A), 13 Agosto 1991.
- [62] J. R. Bearden y C. Aldridge, «Hydrocracking with Aqueous Phosphomolybdic Acid». Estados Unidos Patente US4637871 (A), 20 Enero 1987.
- [63] Z. Hou, J. R. Bearden, T. David Ferrughelli, S. Miseo, L. S. Solet y L. M. Gorbaty, «Slurry Hydroprocessing using Bulk Multimetallic Catalysts». Estados Unidos Patente US6712955 (B1), 30 Marzo 2004.
- [64] A. R. Demmin, K. L. Reley, L. S. Solet y S. Miseo, «Hydroconversion Process Using Bulk Group VIII/Group VIB Catalysts». Estados Unidos Patente US6620313 (B1), 16 Septiembre 2003.
- [65] J. G. Gatsis, «Catalyst for the Hydroconversion of Asphaltene-Containing Hydrocarbonaceous Charge Stocks». Estados Unidos Patente US5288681 (A), 22 Febrero 1994.
- [66] J. Gatsis, «Catalyst for the Hydroconversion of Asphaltene-Containing Hydrocarbonaceous Charge Stocks». Estados Unidos Patente US5474977 (A), 12 Diciembre 1995.

- [67] G. Que, C. Men, C. Meng, A. Ma, J. Zhou, W. Deng, Z. Wang, B. Mu, C. Liu, D. Liu, S. Liang y B. Shi, «Heavy Oil Hydrocracking Process with Multimetallic Liquid Catalyst in Slurry Bed». Estados Unidos Patente US2002125172 (A1), 12 Septiembre 2002.
- [68] G. Centeno, F. Trejo y J. Ancheyta, «Precipitación de Asfaltenos del Crudo Maya en un Sistema a Presión,» *Rev. Sociedad Química Mexicana*, vol. 48, nº 1, pp. 179-188, 2004.
- [69] W. True, «<http://www.ogj.com>,» Oil and Gas Journal, 19 Octubre 1998. [En línea]. Available: <http://www.ogj.com/articles/print/volume-96/issue-42/in-this-issue/general-interest/orinoco-projects-choose-dilution-to-move-production.html>. [Último acceso: 25 Enero 2013].
- [70] J. Gary y G. Handwerk, *Petroleum Refining-Technology and Economics*, New York: Taylor & Francis, 2001.
- [71] J. Speight, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Oxford: Gulf Professional Publishing, 2011.
- [72] J. Ancheyta y J. Speight, *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, Washington: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [73] A. Billon y P. Bigeard, *Hydrocracking in Conversion Petroleum Refining, Volume III*, Paris: Leprince P and Technip, 2001.
- [74] M. Fahim , T. Al-Sahhaf y A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Amsterdam: Elseiver, 2010.
- [75] Universal Oil Products (UOP), «UOP A Honeywell Company,» UOP LLC, 2011. [En línea]. Available: <http://www.uop.com/hydrocracking-unicracking-stage/>. [Último acceso: 11 Diciembre 2012].
- [76] G. Martens, J. Thybaut y G. Marin, «Single-Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/US-Y Zeolites,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, nº 8, pp. 1832-1844, 2001.
- [77] M. Sun, J. Adjaye y A. Nelson, «Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 263, nº 2, pp. 131-143, 2004.
- [78] R. Nielsen, «Hydrocracking of Heavy Oil and Residua,» SRI Consulting, Menlo Park, 2008.
- [79] C. S. Hsu y P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1*, Estados Unidos: Springer Science+Business Media, Inc, 2006.
- [80] R. Poli, P. Scaroni y A. Clô, *Refining and Petrochemicals Volume II*, Italia: ISTITUTO DELLA ENCICLOPEDIA ITALIANA, 2005.
- [81] C. W. Bale y A. Pelton, *F*A*C*T: Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics: User's Guide*, Paris: McGill University/École Polytechnique, 1979.
- [82] B. Demirel y W. Wendell, «Thermodynamic Probability of the Conversion of Multiring Aromatics to Isoparaffins and Cycloparaffins,» *Fuel Processing Technology*, vol. 55, nº 1, pp. 83-91, 1998.
- [83] K. Segawa, I. E. Wachs y D. S. Kim, «Molecular Structures and Reactivity of Supported Molybdenum Oxide Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 149, nº 2, pp. 268-277, 1994.
- [84] A. Del Bianco y N. Panariti, «Thermocatalytic Hydroconversion of Heavy Petroleum Cuts with Dispersed Catalyst,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 94, nº 1, pp. 1-16, 1993.

- [85] «Petroleum Residue Upgrading with Dispersed Catalysts: Part 2. Effect of Operating Conditions,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 204, nº 2, pp. 215-222, 2000.
- [86] J. V. Lauritsen, M. Nyverb, J. K. Norskov y B. S. Clausen, «Hydrodesulfurization Reaction Pathways on MoS₂ Nanoclusters Revealed by Scanning Tunneling Microscopy,» *Journal of Catalysis*, vol. 224, nº 1, pp. 94-106, 2004.
- [87] J. Gary y G. E. Handwerk, *Petroleum Refining - Technology and Economics*, MerceL Dekker: Nueva York, 2001.
- [88] B. Gates, *Catalytic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [89] John Wiley & Son, Inc, *Wiley Critical Content: Petroleum Technology, 2 Volume Set*, New Jersey: John Wiley & Son, Inc, 2007.
- [90] S. Eijsboutsa , L. van den Oetelaarb y R. van Puijenbroekb, «MoS₂ Morphology and Promoter Segregation in Commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ Hydroprocessing Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 229, nº 2, pp. 352-364, 2005.
- [91] H. Topsøe , B. Clausen y F. Massoth, *A Review of: "Hydrotreating Catalysis Science and Technology"*, New York: Springer-Verlag, 1996.
- [92] H. Topsøe, «The Role of Co-Mo-S Type Structures in Hydrotreating Catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, nº 1, pp. 3-8, 2007.
- [93] J. R. Rostrup-Nielsen, «Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 46, nº 3-4, pp. 247-270, 2004.
- [94] Y. Li, R. Wang y L. Chang, «Study of Reactions over Sulfide Catalysts in CO-CO₂-H₂-H₂O System,» *Catalysis Today*, vol. 51, nº 1, pp. 25-38, 1999.
- [95] I. Bezverkhyy, P. Afanasiev , C. Afanasiev y M. Lacroix, «Highly Active (Co)MoS₂/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared in Aqueous Solution,» *Journal of Catalysis*, vol. 204, nº 2, pp. 495-497, 2001.
- [96] F. Besenbacher, M. Brorson, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann y J. Kibsgaard, «Recent STM, DFT and HAADF-STEM Studies of Sulfide-Based Hydrotreating Catalysts: Insight into Mechanistic, Structural and Particle Size Effects,» *Catalysis Today*, vol. 130, nº 1, pp. 86-96, 2008.
- [97] J. Ancheyta, M. Rana y E. Furimsky, «Hydroprocessing of Heavy Petroleum Feeds: Tutorial,» *Catalysis Today*, vol. 109, nº 1-4, pp. 3-15, 2005.
- [98] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre y C. Geantet, «Deep Desulfurization: Reactions, Catalysts and Technological Challenges,» *Catalysis Today*, vol. 84, nº 3-4, pp. 129-138, 2003.
- [99] C. Ovalles, E. Filgueiras, A. Morales, C. Scott, F. Gonzales y P. Embaid, «Use of a dispersed iron catalyst for upgrading extra-heavy crude oil using methane as source of hydrogen,» *Fuel*, vol. 82, nº 8, pp. 887-892, 2003.
- [100] C. Schmitz, *Handbook of Aluminium Recycling*, Essen, Alemania: Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
- [101] KBR, «KBR: Veba Combi-Cracking (VCC),» KBR, Inc., 2012. [En línea]. Available: <http://www.kbr.com/Technologies/Refining/Veba-Combi-Cracking/>. [Último acceso: 15 10 2012].

- [102] U. Graeser, G. Eschet y R. Holighnaus, «Vebe-Combi Cracking. A proven Technology for High Conversion of Heavy Bottoms in 1986,» Proceedings of the Refining Department, San Diego, Estados Unidos, 1986.
- [103] W. Dohler, D. Kretschmar, L. Merz y K. Niemann, «Verba-Combi Cracking. A Technology for Upgrading of Heavy Oils and Bitumen,» *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints; (USA); Conference: Symposium on advances in resid upgrading*, vol. 32, nº 2, pp. 484-489, 1987.
- [104] C. Khulbe, B. Pruden y R. Ranganathan, «Hydrocracking of Heavy Oils/Fly Ash Slurries». Estados Unidos Patente US4299685 A, 10 Noviembre 1981.
- [105] N. K. Benham y B. B. Pruden, «Canmet Residuum Hydrocracking Advances Through Control of Polar Aromatics,» de *NPRA Anual Meeting*, San Antonio, Estados Unidos, 1996.
- [106] UOP LLC A Honeywell Company , «UOP,» UOP LLC A Honeywell Company , 2011. [En línea]. Available: <http://www.uop.com/processing-solutions/refining/residue-upgrading/#slurry-hydrocracking>. [Último acceso: 21 12 2012].
- [107] R. Haizmann, «Maximize Conversion and Flexibility,» de *6th Rusia & CIS BBTC Conference*, Moscú, Rusia, 2011.
- [108] Nexant's CHEMSYSTEMS, «Catalytic Processing of Crude Residue,» CHEMSYSTEMS PERP Program, Shangai, China, 2011.
- [109] F. Morel, «HDHPLUS(R)/SHP; Heavy Residue Hydroconversion Technology,» de *5th NCUT Upgrading and Refining Conference*, Edmonton, Canada, 2009.
- [110] Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA), «PDVSA,» Petróleos de Venezuela S.A. (PDVSA), 2005. [En línea]. Available: http://www.pdvs.com/index.php?tpl=interface.sp/design/salaprensa/readnew.tpl.html&newsid_obj_id=10240&newsid_temas=1. [Último acceso: 07 02 2013].
- [111] G. Drago, J. Guitian, J. Krasuk, J. Larrauri, R. Marzin, F. Silva y B. Solari, «The Development of HDH Process, a Refiner's Tool for Residual Upgrading,» de *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints; (Estados Unidos)*, Washington, Estados Unidos, 1990.
- [112] R. B. Solari, «HDH Hydrocracking as an Alternative for High Conversion of the Bottom of the Barril in the 1990,» de *NPRA Anual Meeting*, San Antonio, Estados Unidos, 1996.
- [113] R. Marzen, «Heavy Oil Hydroprocessing to Produce Zero Resid,» de *AIChE Spring Meeting*, Houston, Estados Unidos, 1995.
- [114] M. O. N. K. K. S. Y. Seko, «Super Oil cracking (SOC) Process for Upgrading Vacuum Residues,» de *5th Heavy Oil and Oil sands Technical Symposium*, Calgary, Canada, 1988.
- [115] O. N. Seko M., «Super Oil cracking (SOC) Process,» de *AIChE Spring Meeting*, Houston, Estados Unidos, 1989.
- [116] HTI A Headwaters Company, «HCAT-HTI,» HTI, 2011. [En línea]. Available: <http://hcat-hti.com/technology-platforms/hcat/>. [Último acceso: 11 02 2013].
- [117] L.-K. Lee y R. Lott, «Hydroprocessing Method and System for Upgrading Heavy Oil using a Colloidal or Molecular Catalyst». Europa Patente EP 1753844 A2, 21 Febrero 2007.

- [118] R. Lott, «Methods and Mixing Systems for Introducing Catalyst Precursor into Heavy Oil Feedstock». Europa Patente WO2007106783A2, 10 Diciembre 2008.
- [119] Y. H. Chang y R. Lott, «Systems for Increasing Catalyst Concentration in Heavy Oil and/or Coal Resid Hydrocracker». Estados Unidos Patente US 8309041 B2, 13 Noviembre 2012.
- [120] R. Lott y L. K. Lee, «Methods for Hydrocracking a Heavy Oil Feedstock using an in Situ Colloidal or Molecular Catalyst and Recycling the Colloidal or Molecular Catalyst». Estados Unidos Patente US 8431016 B2, 30 Abril 2013.
- [121] G. Heinrich y S. Kasztelan, «"Hydrotreating",» *Petroleum Refining: Conversion Processes Vol 3.*, Paris, Technip, 2001, pp. 533-572.
- [122] K. Sakanishi , H. Taniguchi, H.-u. Hasuo y I. Mochida, «Iron-Based Catalysts Supported on Carbon Nanoparticles of Hollow Structure for Coal Liquefaction,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, nº 2, pp. 306-309, 1997.
- [123] S. Abelló y D. Montané, «Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review,» *Chemistry and Sustainability (ChemsusChem)* , vol. 4, nº 1, pp. 1538-1556, 2011.
- [124] D. J. Patmore, C. P. Khulbe y K. Belinko, «Residuum and Heavy Oil Upgrading with the CANMET Hydrocracking Process,» *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, vol. 2, nº 1, pp. 431-439, Mar 1981.
- [125] R. K. Lott, «(HC)3 Process. A Slurry Hydrocracking Technology Designed to Convert Bottoms and Heavy Oil,» de *Proceedings of 7th UNITAR International Conference of Heavy Crude and Tar Sand*, Beijing, China, 1998.