

46
209

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**
Facultad de Química

**Evaluación tecnológica para tratamiento
de crudos pesados y su integración
con los procesos de gasificación.**

José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE DE LA PRESENTACION :

TITULO	PAGINA
I.- Titulo de la Investigación	i
II.- Responsable y personal asociado	i
III.- Objetivo	i
IV.- Prólogo	ii
V.- El petróleo y los usos de los crudos pesados.	vi
VI.- Ultimos desarrollos sobre los métodos para la determinación de la composición de crudos y el aprovechamiento de fracciones residuales.	
A) Desarrollos publicados en revistas internacionales.	viii
B) Patentes al respecto.	xi

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

P R E S E N T A C I O N

I.- TITULO DE LA INVESTIGACION :

Evaluación tecnológica para el tratamiento de crudos pesados y su integración con los procesos de gasificación.

II.- RESPONSABLE Y PERSONAL ASOCIADO :

RESPONSABLE :

- ING. JOSE ANTONIO ORTIZ RAMIREZ

PERSONAL ASOCIADO (Tesis de licenciatura en ingeniería química) :

- JOSE JESUS ROSENDO HIDALGO NAJERA

III.- OBJETIVOS :

Esta tesis contempla los siguientes objetivos básicos :

- A) Conocer el estado de las tecnologías disponibles y sus tendencias futuras, especialmente en los renglones de tratamiento y procesamiento de crudos y residuos pesados con alto contenido de azufre, níquel y vanadio.
- B) Integrar la tecnología del apartado anterior, a los procesos de gasificación de hidrocarburos pesados y carbón.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- C) Proponer un modelo que permita plantear las mejores rutas para el procesamiento del crudo Maya y su óptimo aprovechamiento, desde el punto de vista energético, para la obtención de combustibles de mejor calidad a partir del combustible y demás residuos producidos.

IV.- PROLOGO :

El petróleo, en un principio no fué estimado por el hombre como un recurso, y se le tenía como un contaminante dañino para las tierras y las salmueras de Pensilvania E.U.A.; en otros lugares como Aserbaiján, U.R.S.S., se le tomaba como un fenómeno místico, dado que los pozos de gas natural que ahí existen se encontraban incendiados y por lo mismo a ese sitio se le llamo el lugar de los fuegos eternos.

No es sino hasta finales del siglo XIX y principios del XX cuando se le da el valor de energético y desde entonces se ha significado como un elemento vital para el desarrollo de la civilización actual.

El petróleo sólo existe en las rocas sedimentarias y tiene su origen en los residuos de plantas y animales, que se fueron acumulando en las arcillas y barros a lo largo de las costas. En el mundo, los países que tienen las mayores reservas de hidrocarburos son la U.R.S.S., los países árabes de Asia menor y en América E.U.A., Venezuela y México.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Nuestro país ha desarrollado desde los primeros años de la expropiación petrolera, la refinación y la consolidación de una industria petroquímica, partiendo de sus vastas reservas y obteniendo un importante nivel; que ahora ante el nuevo entorno económico mundial, debe adecuarse para ser más competitivo y poder sobrevivir en un mundo cada vez mas difícil. En las siguientes páginas se da la descripción de lo que podría ser una alternativa para el uso más racional de nuestras reservas petrolíferas, mediante el óptimo aprovechamiento de los residuos, que actualmente se usan para fines muy básicos, y que pueden servir para disminuir la creciente importación de gas natural y combustibles, y con todo ello ofrecer una mayor gama de productos con mejor calidad y mayor valor agregado.

El petróleo crudo requiere de más de una operación para la fabricación de productos finales. Por consiguiente, una refinería consiste de unidades procesadoras distintas con un diseño y operación específicos. Dentro de estos procesos encontramos el de desalinización, el de hidrosulfurización y el de destilación como los más importantes. El primero consiste en eliminar los residuos salinos minerales que acompañan al producto orgánico, el segundo consiste en la separación de las fracciones ácidas o sulfurosas; y el tercero de la separación mediante las diferencias en las temperatura de ebullición de las fracciones del petróleo, lo cual se hace por medio de un equipo de destilación.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de química

En dicho proceso se puede observar que se lleva la separación o fraccionamiento del petróleo en varios cortes, o grupo de compuestos que destilan en un rango de temperaturas muy cercano y delimitado; los tipos de cortes en forma general se pueden observar en la figura 1.1

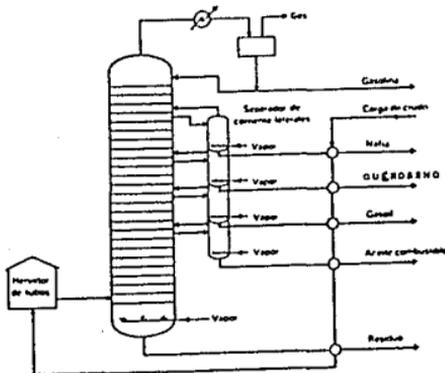


Figura 1.1

Proceso de destilación para crudos

La última fracción es la de los residuos, la que conjuntamente con la de aceites combustibles es la más cuantiosa en volumen de todas las producidas con el petróleo mexicano, por lo cual el presente estudio se orienta al planteamiento de propuestas que ayuden al mejor uso de estas fracciones, y con ello incrementar la producción de las fracciones ligeras de mayor valor comercial.

El propósito del presente proyecto es plantear las bases para un estudio posterior que permita definir el diseño de una

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

esto nos da un 31.7% de los residuos del crudo maya extraído que no es útil para los fines de refinación, por lo que se deben tener vías para el tratamiento y separación de estas fracciones. Estos asfaltenos son viables para su uso en asfaltado e impermeabilización de inmuebles, por lo que también se debe procurar encontrar un mayor número de usos para ellos. Las cantidades de los componentes tales como asfaltos (caracterizados por el contenido de C_7 en el crudo) y de cenizas de carbón tienden a concentrarse en los residuos de la destilación atmosférica del crudo y su proporción varía según el lugar y la edad de los yacimientos. Para poder determinar sus montos se ponen en uso principalmente métodos espectrofotométricos de análisis a presión atmosférica y por arriba de ésta, dando estos métodos resultados positivos, pero que aún no permiten precisar con exactitud las propiedades del crudo en base a sus componentes, dado que es una mezcla multicomponente de muy variada gama, que va desde hidrocarburos de bajo peso molecular, como los metanos (CH_4), hasta los asfaltenos y demás estructuras polimerizadas ramificadas y normales de pesos moleculares por arriba de los 200 carbonos por cadena.

Ante tales hechos se han planteado varias ecuaciones y métodos experimentales para determinar su composición y propiedades; las cuales sirven de apoyo para el desarrollo de tecnologías tales como la de desintegración de residuos asfálticos, gasificación de hidrocarburos (oxidación parcial), y

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

los métodos H.D.S (de hidrodesulfurización), los cuales han ayudado a superar las principales dificultades que plantea el uso de este tipo de recursos. Estas tecnologías son las que forman parte de la presente propuesta, en la que se planterán posibles combinaciones que nos lleven, mediante un estudio posterior, a plantear una solución viable y redituable en el aprovechamiento del principal recurso de que gozamos, para convertirnos en un país que exporte principalmente petroquímicos de mayor valor agregado, y no solamente petróleo crudo, el cual si bien es rentable, no satisface los problemas de manejo y escasez de hidrógeno que cubra las necesidades de la industria mexicana actual.

VI.- ULTIMOS DESARROLLOS SOBRE LOS METODOS PARA LA
DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE CRUDOS Y EL
APROVECHAMIENTO DE FRACCIONES RESIDUALES.

A) Desarrollos publicados en revistas y conferencias.

- 1) Interacción química del procesamiento del carbón de petróleo.

Autor : Curtis, C.W.; Guin J.A.; Tarrer, A.R.

Fuente : Universidad de Auburn, Depto. de Ingeniería
Química.

El objetivo de este programa es investigar la interacción térmica y la catalisis química del procesamiento del carbón y el petróleo, usando modelos de compuestos y materiales actuales de hidrocarburos. La interacción química catalítica del

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

modelo de sistemas de carbón y petróleo, fué investigada usando catalizadores combinados de Naftanato de Molibdeno y Acetilacetato de Vanadio. Esta combinación fué calificada en orden para evaluar el efecto de la presencia de residuos metálicos, como Vanadio, sobre el modelo del Sulfuro de Vanadio en la investigación de la catálisis "in situ" del Naftanato de Sulfuro Molibdeno. Las siguientes reacciones fueron investigadas en la hidródeoxigenación catalítica del Dibenzofurano, para el efecto del Sulfuro de Vanadio en los sistemas de catalizadores combinados en la hidródeoxigenación del Dibenzofurano, la hidródesulfurización catalítica del Dibenzotiofeno, el efecto del Sulfuro de Vanadio en sistemas de catalizadores combinados para la hidródesulfurización del Dibenzotiofeno; la hidrogenación catalítica del Fluoreno, el efecto del Sulfuro de Vanadio en sistemas de catalizadores combinados para la hidrogenación del fluoreno, la hidródenitrogenación catalítica de la Carbazola, y el efecto del Sulfuro de Vanadio en sistemas de catalizadores combinados para la hidródenitrogenación de la Carbazola.

- 2) Influencia de la composición de los aceites (Asfaltenos y Vanadio) en las emisiones de carbono de un horno a 120 MW.

Autor : Cuningham, A.T.S.

Fuente : Central de generación de Energía Eléctrica, Depto de planeación e investigación tecnológica.

Southampton, Inglaterra.

Estudios comprensible a escala rígida, han demostrado que la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

calidad de los combustibles (con Vanadio y Asfaltenos) en conjunción con la temperatura, tienen fuerte influencia en la concentración de carbón residual en el gas producido. Las pruebas de laboratorio no pueden simular completamente las condiciones de una estación generadora de energía en las mismas temperaturas y depósitos de partículas. Por ello las pruebas fueron realizadas en el horno de una estación de energía de 120 MW para poder observar como estos efectos pueden interactuar con la combinación química de los combustibles, desde el más pesado hasta el más refinado de ellos. El reporte analiza la información de laboratorio obtenida desde 1980 hasta el presente.

3) Obtención de nuevos productos a base de fracciones del petróleo crudo y residuos pesados.

Autor : Zinov'ev, A.P.; Ol'kov, P.L.; y otros.

Fuente : Instituto I.M. Gobkin de Petróleo y Gas

Moscú, U.R.S.S.

Los materiales de actividad superficial presentes en los productos del petróleo, son determinantes para darle sus propiedades como estabilidad térmica, corrosividad y su condición antifriccionante.

A través de la introducción de residuos pesados con un considerable contenido de materiales asfálticos, los cuales son los causantes de las propiedades de actividad superficial debido a su alto contenido de productos aromáticos, permiten tener la posibilidad de regular para los gasóleos el funciona

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

namiento a baja temperatura de los procesos tanto de desintegración catalítica, como de cocido; lubricando, protegiendo y ajustando las propiedades de la mezcla obtenida.

Algunos de estos materiales producidos incluyen: agentes preventivos contra la adhesión por congelamiento y traba del equipo de transporte minero, limpiador de polvo de materiales; y fijador (estabilizador) para sólidos en superficies frías.

B) Patentes.

- 1) Petróleo como base plastificante para poly(vinyl haluros).

Inventor (autor): Zheng, Fagang.

Aplicación: Faming Zhuanli Shenqing Gon.

País de registro: República Popular de China.

Fecha: Junio 20, 1990

Los tipos de plastificantes que aquí se mencionan, contienen < 2% de compuestos de azufre, y pueden encontrar un uso especial en la preparación de P.V.C. (Cloruro de Poli Vinilo).

Se preparan estos compuestos calentando residuos del petróleo a una temperatura de 250-400 °C y una presión de 10-80 mm de Hg. Un producto destilado preparado con residuos del petróleo (con un contenido del gel = 10 %) de 250-400 °C y una presión de 20-80 mm de Hg, tiene una temperatura de ebullición de 170-200 °C, densidad = 0.96-1.00, peso mol promedio de 350 y un contenido de Tiofeno de 1.9 %.

- 2) Métodos para determinar la composición de los residuos del petróleo.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Inventor (autor): Fakhrutdinov, R.Z.; Prokop'ev, V.P.;
Kemalov, A.; y otros.

Aplicación: Instituto Químico-Tecnológico de Kazán.

País de registro: U.R.S.S.

Fecha: Agosto 7, 1990

La composición de los residuos del petróleo se determina mediante un ciclo de mediciones realizadas con una prueba simultánea de estos residuos sometidos a un par de campos magnéticos con un tiempo variable interno entre los pulsos de otro campo magnético perpendicular y opuesto al par de pulsos, y por medio de la grabación de las proyecciones magnéticas de la muestra de los residuos de petróleo en la dirección del campo magnético constante a través de un intervalo de tiempo fijo, después de la exposición con cada par de pulsos del campo magnético. La información obtenida por el procedimiento es mayor, si primero se graba la proyección magnética inicial de la muestra del residuo por el campo magnético constante, después del cual el ciclo de medición es llevado con medidas consecutivas de la muestra por duplicado, a temperaturas de 40°C y 100°C. Después de cada ciclo de medición, la amplitud de la magnetización transversa de la muestra es determinada por extrapolación de la línea de proyección del par magnético; en forma logarítmica para la muestra contra el intervalo de tiempo entre los pulsos del campo magnético desde el tiempo cero; para así tener que el contenido de asfaltenos, aceite y demás residuos pueda ser determinado de la manera siguiente :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

$$Pa = (A_1/A_0) \times 100; \quad Pb = (A_0 - A_2/A_0) \times 100$$

$$y \quad Pb = 100 - (Pa + Pc)$$

Donde Pa, Pb y Pc son los contenidos (% peso) de aceites, asfaltos y demás residuos en la muestra de manera correspondiente.

A₀ = proyección de la magnetización inicial de la muestra; mientras que A₁ y A₂ son las amplitudes de magnetización transversal determinadas a las temperaturas de 40° y 100°C, respectivamente.

3) Método de obtención de aceites residuales.

Inventor (autor): Marynenko, A.G.; Esipko, E.A.;
Prokof'ev, V.P.; Kazakova, L.P.; y otros.

Aplicación: Otkrytiya, Izobret.

País de registro: U.R.S.S.

Fecha: Mayo 30, 1990

Los aceites residuales son producidos a partir de alquitrán deasfaltado con C₃H₈ purificando la solución resultante de producto deasfaltado, mediante un hidrorrefinamiento catalítico a elevadas presiones y una temperatura entre los 340° y 380° C; retirando las ceras de la solución hidrorrefinada.

El rendimiento de los aceites es incrementado y los desperdicios perjudiciales son reducidos por medio de la purificación de la solución de producto deasfaltado con C₃H₈ en dos etapas dando por resultado un refinado y un extracto en cada etapa. Por medio de una hidrogenación de la solución de extracto de la segunda etapa, mediante el uso de un catalizador de Sulfuro de Ni-W a 300°-360° y 15-20 MPa; con una subsecuente mez--

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

cla de los productos resultantes de la hidrogenación con la solución de refinados obtenidos en la primera etapa, para por último, quitar las ceras de la mezcla resultante con propano.

4) Uso de residuos del petróleo y fenoles como filtros para plásticos y cauchos.

Inventor (autor): Kumasaka, Sadao; Tada, Satomi.

Aplicación: Industrias Human Corp.

País de registro: Japón.

Fecha: Octubre 3, 1990

Los filtros de titulación son preparados con petróleo o fenoles de distintos grados de calidad, conteniendo metales o compuestos metálicos; a los que se adicionan materiales inorgánicos y sintéticos.

Un filtro fué preparado por una mezcla de los siguientes componentes y en las proporciones que a continuación se citan : Carbón residual 5 Kg, Sn 2.5 Kg y Pb 0.5 Kg a 300 °C para efectuar la remoción de metales, y adicionandole los demás compuestos inorgánicos y sintéticos (en proporción 5:1) durante 17 minutos a 1000 °C.

La composición final de los filtros una vez terminado el proceso es de 200 phr de polietileno, 3 phr de estearato de Zinc y 2.5 phr de peróxido de dicumilo; está mezcla no se ablanda después de tenerse en cocimiento durante 10 minutos a 350 °C.

5) Método para la determinación del tipo de estabilizador de emulsiones de petróleo.

Inventor (autor): Mansurov, R.I.; Vygovskoi, V.P.;

Il'yasova, E.Z.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Aplicación: Unión científica de investigadores del Instituto de preparación de pruebas y transporte del petróleo y sus productos.

País de registro: U.R.S.S

Fecha: Agosto 8, 1990

La detección de los tipos de estabilizadores de emulsiones de petróleo son probadas con la exposición de sistemas de petróleo-agua en un campo de corriente directa de 0.5-2 kV/cm y que es perpendicular a la interfase petróleo-agua y con ello se detectan los estabilizadores de asfaltenos (o parafinas). El esfuerzo empleado para la detección de estabilizadores es disminuído, además de tomarse sólo 15 minutos la detección, que se da en el momento que se estabiliza el cambio del voltaje aplicado.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO I

INTRODUCCION. Breve análisis de la situación actual.

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO I :

TITULO	PAGINA
1.- Introducción : Breve análisis de la situación actual	1
1.1.- Tipos de crudos mexicanos	1
1.2.- El crudo Maya	3
1.3.- Exposición de motivos	7
1.4.- Conclusiones con respecto a la situación actual y sus expectativas	10
1.5.- Alternativas que se proponen en la presente investigación	11

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

C A P I T U L O I

1 .- INTRODUCCION. (Breve análisis de la situación actual).

México es un país reconocido mundialmente por sus vastas reservas petrolíferas, que lo han mantenido siempre entre los primeros 10 lugares en producción a nivel mundial; y a partir del año de 1980, fecha en que se descubrieron los yacimientos de la sonda de Campeche, nuestro país se significó entre los principales países productores de petróleo; llegando hasta el 4º sitio, y posteriormente pasar al 5º lugar mundial, en el que se ha conservado hasta junio de 1990.

Esta situación que en principio parece muy promisoría, tiene un problema de fondo, que reside principalmente en el tipo de petróleo que México produce. En el crudo que se extrae de los yacimientos que se encuentran en el país se pueden distinguir 3 tipos principales, los cuales se enuncian a continuación.

1.1 .- TIPOS DE CRUDOS MEXICANOS

EL PETROLEO CRUDO OLMECA

Contiene una buena cantidad de volátiles y benceno, y un reducido contenido de azufre y residuos pesados; además de contar con una buena proporción de gas natural asociado. Son estas características las que lo ubican como un petróleo de alta calidad a nivel mundial y por lo tanto de un alto valor agregado, pero que se presenta en una reducida cantidad en los yacimientos mexicanos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

EL PETROLEO CRUDO ISTMO

Este tipo de crudo se encuentra en mayor proporción en el país (aproximadamente en un 30 % contra un 5 % del Olmecca), pero resulta ser de menor calidad que el anterior; sin embargo, se puede decir que este se encuentra en un plano medio entre los tipos de petróleo a nivel mundial, tiene una aceptable proporción de gas natural asociado y un contenido medio de azufre y metales pesados, por lo que es un producto de buena rentabilidad para su destilación en la obtención de productos petroquímicos y gasolinas.

EL PETROLEO CRUDO MAYA

Este es el tipo de crudo que más abunda en el país (aproximadamente el 65 % del total extraído), siendo el que se procesa y comercializa en mayor grado. Pero presenta un grave problema que repercute en forma importante en la situación petrolífera del país; la dificultad radica en que el crudo Maya tiene una viscosidad muy elevada que dificulta su extracción y su procesamiento, además de tener un contenido muy elevado de azufre y metales como vanadio y níquel que demeritan la calidad de los productos que se pueden obtener a partir del crudo Maya. Esto se refleja en la gran cantidad de combustible de baja calidad y poder calorífico, que produce el país; a esto debemos agregar la baja proporción de gas asociado que contiene, lo que obliga a realizar importaciones cada vez más elevadas de gas natural.

De acuerdo a lo anterior podemos observar la relevancia que el problema representa para nuestro país, puesto que si bien

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

somos de los principales productores, el crudo que extraemos en mayor proporción, es de muy baja calidad. Esto nos puede llevar a ser un país altamente dependiente de las importaciones de gas natural y convertirnos paulatinamente en un productor de combustóleo de bajo poder calorífico y por lo mismo de bajo precio.

La solución de esta dificultad se encuentra en el mismo problema, dado que nuestro principal producto es el crudo Maya, debemos utilizarlo para que mediante procesos de hidrodesulfurización combinados con la gasificación del combustóleo, y un tratamiento adecuado, podamos producir el hidrógeno y gas de síntesis (CO) requerido para sustituir las crecientes importaciones de gas natural empleadas para estos fines; y a la vez optimizar y aumentar los productos derivados del crudo como gasolinas y productos petroquímicos, así como elevar el poder calorífico del combustóleo que producimos, y aumentar la cantidad de hidrocarburos sensibles de ser utilizados en los procesos de desintegración catalítica para la producción de gasolinas, elevando así su valor agregado y en conjunto obtener una mayor utilidad para el procesamiento del crudo Maya, lo que nos llevaría a unas ganancias más sustanciales.

1.2 .- EL CRUDO MAYA

La citada tendencia en los productos de extracción mexicanos hacia el incremento de su viscosidad es debido a la edad de los mismos. El que presenta esta situación en mayor grado es como ya dijimos, el petróleo crudo Maya cuya principal zona

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

de extracción se encuentra en los pozos de la sonda de Campeche.

El crudo Maya se caracteriza por su alta viscosidad, y su alto contenido de azufre y metales pesados, tales como níquel (Ni) y vanadio (V); razón por la que resulta muy difícil de procesar; y si a esto se añade su alto contenido de asfaltenos, estructuras complejas que envuelven a los metales, así como su contenido de ciertas cantidades de azufre y compuestos nitrogenados; se tiene una pérdida de aceite destilable en los residuos de este crudo; dando por resultado una difícil refinación, con un alto porcentaje de combustibles y una demeritada producción de gasolinas y petroquímicos básicos.

En la tabla siguiente se ilustra la composición y propiedades del crudo Maya, cuyo volumen procesado equivale al 34 % del total para el año de 1989.

TABLA 1.1

PROPIEDADES DEL CRUDO MAYA :	
Gravedad específica (grados API)	23.5
Contenido de Azufre (% en peso)	3.0
Nitrógeno total (ppm)	3000
Nitrógeno base (ppm)	840
C-5 Insolubles (% en peso)	12.3
C-7 Insolubles (% en peso)	11.1
Vanadio (ppm)	240
Níquel (ppm)	24
Sodio (ppm)	8
Hidrógeno (% en peso)	11.96
Carbón (% en peso)	84.86
Proporción C/H	7.10
Carbón residual (% en peso)	9.7
VISCOSIDAD, @ 210 °F	2,250

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

TABLA 1.2

PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS DEL CRUDO MAYA :	
Gravedad específica (grados API)	8.5
Contenido de Azufre (% en peso)	4.7
Nitrógeno (% en peso)	0.54
C-7 Insolubles (% en peso)	14.5
CCR (% en peso)	17.2
Ni + v (ppm)	480
Viscosidad, @ 210 °F	2,250

Por lo anterior resulta muy conveniente estudiar a fondo las tecnologías existentes, con el fin de evaluar las rutas más eficaces para el procesamiento de este tipo de crudo en nuestro país para los próximos años.

El crudo maya, considerado de baja calidad, da por resultado de su difícil refinación una gran cantidad de asfaltos residuales, los cuales se pueden reprocesar por medio de algún método que permita optimizar los resultados en los productos de destilación final, si se le acompaña de un tratamiento adecuado para su hidrodesulfurización.

El tipo de reprocesamiento a elegir requiere de la separación de impurezas como el azufre, compuestos nitrogenados y de los metales pesados, ya que estos últimos envenenan los catalizadores y desgastan el equipo mecánico.

Además de estos procesos de separación, al producto aquí obtenido se le debe aplicar un hidrotratamiento y una destilación en una torre de fraccionamiento, para tener más recursos que sirvan para una mayor producción de gasolinas.

Poder plantear una buena metodología en el tratamiento de los residuos del petróleo es importante para alcanzar el objetivo de aumentar la calidad de los combustibles producidos, poder

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

gasificar eficientemente a los residuos asfálticos y así maximizar la producción de gasolinas y destilados; en dicha metodología, como ya se dijo, es necesario eliminar los metales pesados, los compuestos nitrogenados y el azufre, además de las cenizas de carbón; todos ellos materiales que se concentran en los residuos de los crudos mexicanos.

Por lo anterior, insistimos en buscar, plantear y adecuar un correcto tratamiento de los residuos y obtener la máxima optimización posible para las características de los crudos pesados mexicanos, especialmente para el ya referido crudo Maya, el cual es muy importante por el volumen relativamente grande que representa en la producción petrolífera de México.

Debe tomarse en cuenta para el tratamiento, que mientras mayor sea la proporción de asfaltenos presentes en los residuos, mayor será la cantidad de contaminantes presentes en los mismos; el comportamiento que presentan estos asfaltenos es parecido al de complejos químicos, tales como el Etil Dietil triamina (EDTA), ya que estos asfaltenos atrapan o enmascaran los metales pesados tales como el Níquel y el Vanadio principalmente. Por ello los asfaltenos deben removerse pues imposibilitan el uso directo de combustibles y residuos del crudo en los procesos de hidrotatamiento y unidades de reformación catalítica como el FCC para la fabricación de gasolinas y otros productos de alto valor agregado; y con esto, disminuir los altos costos de operación que el uso de los residuos en estos procesos conduce, debido a la cantidad de impureza que contienen, y que provocan una alta ineficien-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

cia en la conversión, sin contar los posibles daños que esto causa al equipo.

El contenido de asfaltenos presentes en un producto se detecta por el contenido de C_7 insolubles, el cual es alto para el crudo Maya según los datos presentados.

La propuesta que se hace es una combinación de los procesos de desintegración asfáltica, hidrodesulfurización y gasificación para obtener productos como gas de reducción (H_2), combustible de considerable poder calorífico, y gas propulsor para ciclos combinados en la generación de energía eléctrica, siendo sensible el producto de ser sometido a procesos de hidrotreamiento y destilación atmosférica, y ser utilizado como materia prima en la producción de gasolinas. Fudiendo organizarse todos estos procesos en un método que sea térmicamente eficiente.

1.3 .- EXPOSICION DE MOTIVOS

Puede observarse de acuerdo a la forma en que se va desarrollando la producción petrolífera mexicana, una mayor tendencia a la extracción de crudo Maya, debido a la mayor explotación de la sonda de Campeche. Lo anterior trae consigo una menor producción de gas natural, cuya proporción asociada al crudo Maya extraído es de tan sólo 59 % (muy inferior a la que se da con el crudo Istmo, que equivale al 279 %); además de aumentar en altos niveles los inventarios de combustóleos y residuos pesados, derivados de la difícil refinación del petrolífero. Esto resulta en una menor disponibilidad de gas natural y su consecuente encarecimiento como fuente de ener--

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

gía, provocando una alta disposición de asfaltos y combustóleo con alto contenido de Azufre y metales pesados que obstruyen su uso como combustibles.

Obtener un método de uso más eficaz de los residuos resultaría en mejores combustóleos y una mayor disposición de gas natural que ayude a satisfacer la demanda nacional y disminuya la dependencia que se tiene del exterior en este rubro, con ello también se daría una disminución de costos para los procesos demandantes de gas natural con un aumento en la competitividad de las industrias mexicanas de petroquímica básica y secundaria del país.

El objetivo del estudio es presentar alternativas que orienten a la solución de este problema y así lograr procesar en mejor forma las grandes cantidades de combustóleo disponible, llevándolo a índices de calidad que permitan volverlo producto exportable con un mayor valor agregado del que se tiene al separarlo directamente del crudo, dado su alto contenido de impurezas.

El uso de un combustóleo mejorado, puede ser propicio para la generación de calor en calderas y hornos, así como materia prima en los ciclos combinados para la producción de energía eléctrica.

Actualmente el uso de los combustóleos producto de los residuos de la refinación del crudo Maya tienen un alto efecto contaminante en el área de proceso, debido a la formación y expulsión de gases ácidos producto de su combustión, que contaminan la atmósfera, produciéndose por cada 100 metros

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

cúbicos de combustóleo con 3.6 % en peso de Azufre, 7.2 toneladas de SO_2 (dióxido de azufre); los que se transforman en 11.0 toneladas de ácido sulfúrico al combinarse con el vapor de agua atmosférico, que se precipitan a la tierra en forma de lluvia ácida; si esto lo llevamos a los volúmenes de producción de combustóleo de PEMEX en 1988 de 159,466 millones de barriles, se tiene una producción de 1.825 millones de toneladas de SO_2 que se traduce en 2.79 millones de toneladas de ácido sulfúrico precipitados a la tierra, lo que lesiona de manera importante a la ecología.

Los gases de combustión del combustóleo de residuos del petróleo no se puede usar en forma directa en turbinas de vapor debido a su contenido de azufre y de vanadio, que forman productos que destruyen las alabes de las turbinas y corroen cualquier aleación metálica a temperaturas mayores a los 600 °C.

Otro aspecto que se debe considerar son las altas concentraciones de vanadio y níquel que en estos residuos llegan aproximadamente a las 300 ppm y 50 ppm correspondientemente; es decir que se están desaprovechando 7,600 toneladas de vanadio y 1,300 toneladas de níquel por año. Estos productos terminan siendo arrojados a la atmósfera o a los depósitos de desechos industriales. El pentóxido de vanadio que se podría formar (135,000 toneladas) tiene un valor comercial de 164 millones de dólares, mientras que el níquel alcanza los 17 millones de dólares.

Actualmente se utiliza el gas natural para la producción de

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

hidrógeno y de gas de síntesis, además de su ya conocido uso como combustible. El hidrógeno producido se usa a su vez como gas de reducción y reactivo de síntesis; y el gas de síntesis (o gas rico en monóxido de carbono CO, y H₂) en la producción de diversos productos por métodos de síntesis orgánicas.

Aunque la producción de gas natural para 1989 se incrementó en un 11.99 % con respecto de 1988, que se debió a un incremento importante en la producción de los crudos Maya y Olmeca y que ayudó a la disposición de gas natural, no resultó suficiente para dar abasto a la demanda interna del producto. Si observamos que a pesar del mencionado incremento en la producción de gas natural, también se elevaron en un 623.8 % las importaciones de gas natural, comprobamos la necesidad de tener vías alternativas para la obtención de este energético.

**1.4 .- CONCLUSIONES CON RESPECTO A LA SITUACION ACTUAL
Y SUS EXPECTATIVAS**

Dadas las actuales tendencias en la producción de energéticos esperamos que suceda :

- Una disminución en el abasto de gas natural a corto y mediano plazo.
- Una mayor extracción de crudo Maya que aumentaría la producción de combustóleo de baja calidad.
- Por tanto, una mayor disponibilidad en inventario de combustóleo.
- Y por la combustión de estos combustóleos una mayor contaminación por lluvia ácida, principalmente en las zonas petroleras del país.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

1.5 .- ALTERNATIVAS QUE SE PROPONEN EN LA PRESENTE
INVESTIGACION

- Emplear un método de gasificación de combustóleos antecedido de procesos específicos que lo hagan viable para la producción de hidrógeno y gas de síntesis, con lo que se reducirían los altos índices de contaminación en las zonas mencionadas y se podría aumentar la eficiencia térmica en los ciclos combinados para la producción de energía eléctrica.
- Implementar procesos de hidrodesulfurización eficientes y que estén de acuerdo a los demás procesos de la planta propuesta, y que contribuyan a recuperar de manera más eficiente y económica el azufre contenido en los residuos del crudo Maya para la producción de mejores combustóleos resultados de la refinación de los crudos.
- Gasificar combustóleo para la producción de hidrógeno que pueda emplearse en la fabricación de amoníaco y fertilizantes agrícolas, en lugar del uso de gas natural como fuente del H_2 requerido por estos procesos, el cual es más caro y de limitada disponibilidad futura.
- Aprovechar los productos de la gasificación de los residuos como el gas de síntesis para cubrir las necesidades de la industria petroquímica y química en la producción de metanol y otros insumos para la industria nacional.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO II

**PROCESOS DE DESINTEGRACION
DE RESIDUOS ASFALTENICOS.**

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO II :

TITULO	PAGINA
2.- Desintegración de residuos asfálticos	12
2.1.- Proceso ROSE. Resid Oil Supercritical Extraction	14
2.2.- Proceso ABC. Asphaltenic Bottom Cracking.	28
2.3.- Proceso LEDA. Low-Energy Deasphalting	39
2.4.- Resumen de los últimos desarrollos y patentes incorporados a la presente tecnología	42

C A P I T U L O I I .

2 .- DESINTEGRACION DE RESIDUOS ASFALTENICOS

Para los procesos de hidrodesulfurización (HDS), así como para los de gasificación de hidrocarburos, se requiere que la alimentación presente la menor cantidad posible de metales pesados, tales como Ni y V.

Estos metales al igual que otras impurezas se encuentran enmascarados en estructuras complejas conocidas como micelas agglutinadas o simplemente como asfaltenos. Estas estructuras de alto peso molecular se encuentran incluidas como productos asociados a la extracción del petróleo crudo, tienden a concentrarse por su mismo peso molecular en los residuos del primer fraccionamiento del crudo. El contenido de metales pesados, así como la cantidad de asfaltenos, van de acuerdo con la naturaleza del crudo extraído.

Como se ha comentado en el capítulo I el petróleo crudo mexicano presenta altos índices de estos dos componentes, especialmente en el petróleo Maya (que tiene el mayor porcentaje de extracción y producción de los crudos mexicanos). Dado que el objetivo del presente trabajo es referirse al tratamiento de los residuos pesados de este tipo de crudo, resulta por demás importante incorporar al sistema propuesto un proceso con el cual se pueda realizar la desintegración de los asfaltenos y así reducir el contenido de los metales en los residuos a tratar.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

La importancia de retirar estos metales, radica en la influencia que los mismos tienen sobre los catalizadores empleados en los procesos HDS, sin contar los efectos corrosivos que tienen sobre la tubería empleada, así como su intervención en el aumento de la producción de cenizas durante los procesos de gasificación y HDS.

Para entender mejor el funcionamiento de los procesos de desintegración de residuos asfálticos, es necesario comprender como son estas estructuras.

ASFALTENOS.- Son compuestos orgánicos caracterizados por su alto peso molecular, alta viscosidad, así como por su deficiencia de H_2 , lo cual es debido a la inclusión en sus cadenas carbonadas de múltiples estructuras aromáticas.

Como se ha señalado, es por su alto peso molecular por lo que tienden a concentrarse en los residuos del fraccionamiento del petróleo crudo. Presentan una razón alta en su contenido carbón/hidrógeno, que se encuentra entre los rangos de 91 a 88.4 $\frac{1}{\text{peso}}$.

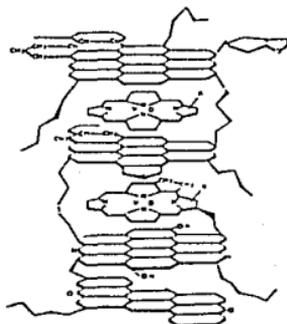


Figura 2.1.- Asfalteno típico.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Este tipo de estructuras tienden a compactarse por lo que su estructura molecular resulta muy enmarañada, es por esto por lo que resulta muy difícil añadir H_2 para remover el azufre, nitrógeno o metales pesados atrapados en estas.

A continuación se presentan resúmenes de dos de estos procesos, aunque se tiene noticia de la existencia de otros dos procesos más, la bibliografía consultada no reporta información suficiente para su correcta descripción.

Los procesos que se presentarán son: El proceso ROSE o de extracción supercrítica de residuos de petróleo y el proceso ABC, o de desintegración de residuos asfálticos, procesos que a su vez, se encuentran referidos como los más importantes dentro de este tipo de tecnologías.

2.1 .- PROCESO ROSE. Resid Oil Supercritical Extraction.
(Extracción Supercrítica de Residuos de Aceite)

Tradicionalmente se usan solventes convencionales para la separación de los constituyentes más valiosos en los aceites pesados de los materiales residuales menos deseables.

El proceso ROSE propone el uso de solventes en condiciones críticas para recobrar más eficientemente dichos productos.

En sí, el proceso consiste de la evaporación progresiva y en serie del solvente a baja presión. Después de haber sido evaporado, este se condensa y se retorna a una presión adecuada a la de operación de la extracción.

PRODUCTOS BASICOS DE LA OPERACION.- De la operación del proceso ROSE en cada etapa se obtienen 3 productos básicos y estos son :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- Asfaltenos.
- Resinas
- Aceites deasfaltados (Desalfaltenic oils, DAO)

Estos productos los podemos describir como sigue:

Asfaltenos.- Corresponden a las características ya mencionadas. Durante el proceso se les trata con un solvente en condiciones críticas, esto para disolver los agentes peptizantes que los mantienen cohesionados, lo cual puede realizarse con solventes como el pentano, el cual está propuesto para este proceso.

Resinas .- Este producto aparece como fracción intermedia entre los asfaltenos alimentados y los aceites DAO; estos resultan ser más pesados que el producto final pero menos enmarañados que los asfaltenos alimentados, en ausencia de estos intermediarios, los asfaltenos se vuelven una fracción insoluble en aceite. La acción peptizante permite la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo, para producir una mayor estabilidad del aceite asfalténico.

Aceites D.A.O. .- Es un producto relativamente limpio, con bajo contenido de residuos metálicos y carbón, así como de otras impurezas tales como asfaltenos y resinas. El aceite D.A.O. puede ser usado directamente en procesos de hidrotreatmento, como la desintegración catalítica; sin tener problemas con los altos contenidos de residuos de metales pesa--

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

dos y carbón presentes en asfaltenos y resinas.

2.1.1 .- SOLVENTE A EMPLEAR

El solvente utilizado es el pentano, debido a que ofrece gran selectividad para atrapar los metales y disolver los compuestos aromáticos.

Ventajas del uso del pentano como disolvente.- El pentano comparado con el propano, como disolvente, tiene la ventaja de que su rango de temperaturas de operación es bastante extenso; además de tener una mayor selectividad para la recepción de múltiples fracciones de asfaltenos y de mezclas resina-asfalteno en forma continua.

Coincidentemente la temperatura de operación normal del pentano es lo suficientemente alta para mantener los asfaltenos en una fase fluida estable. La producción y las características del proceso en tamaños comerciales, tanto en sus presiones como en sus temperaturas, pueden ser reproducidas y corroboradas con pruebas de laboratorio.

2.1.2 .- CONSECUENCIAS DEL USO DEL PROCESO ROSE

Dentro de la operación del proceso se puede ver a continuación el efecto que tiene sobre los productos inicial, intermedio y final :

- ASFALTENOS
- Alta penetración de estos en el uso del solvente.
 - Considerable reducción de la viscosidad de la alimentación.
 - Ductibilidad en los productos.
 - Alta estabilidad en la manipulación de los asfaltenos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- RESINAS
- Son sensibles de ser hidrotratadas.
 - Pueden ser desintegradas mediante hidrodeseintegración.
 - Se les puede alimentar en un proceso de desintegración térmica.

Todo lo anterior con el propósito de que a través de estas resinas puedan generarse una mayor cantidad de productos térmicos.

- ACEITES D.A.O.
- Presentan una reducción de su viscosidad.
 - Bajo contenido en metales, azufre y carbón.
 - Presentan bajo contenido de H_2 .

2.1.3 .- PROCESO

La mezcla de residuos es cargada a la mezcladora M-1 donde se contacta con altos volúmenes de solventes a elevada presión y temperatura. La mezcla homogénea pasa al separador de asfaltos V-1, donde la fracción pesada conteniendo los asfaltos se va a los fondos del separador en fase líquida. Estos fondos pasan directamente al calentador H-1 y de ahí a la torre de flasheo T-1, donde el solvente es flasheado y removido de la mezcla asfáltica.

La fase solvente-resina-aceite fluye desde el domo de V-1 y pasa directamente al intercambiador de calor E-1, donde es precalentada por el solvente reciclado antes de entrar al evaporador V-2. Como resultado del incremento de temperatura se presenta una segunda fase de separación en la que se obtiene la fracción intermediaria o resina. Esta fracción es retirada de los fondos del separador V-2 y separada del solvente en la torre T-2.

La solución solvente-aceite DAO remanente procedente del domo del separador V-2, pasa directamente al intercambiador de calor E-4, donde se calienta con el solvente reciclado antes

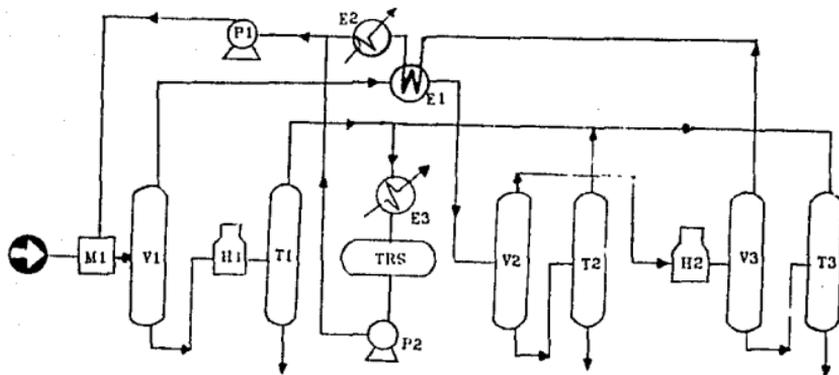


Figura 2.2.- Diagrama de flujo proceso ROSE.

Listado del equipo de la figura 2.2 :

- * V1 Torre de separación de asfaltenos
- * V2 Torre de separación de resinas
- * V3 Torre de separación de aceite DAO
- * T1, T2 y T3 Torres de flash.
- * Tanque recuperador de solvente
- * E1, E2 y E3 intercambiadores de calor
- * P1 y P2 bombas de proceso
- * M1 mezclador
- * H1 y H2 hornos

de entrar al horno H-2, donde su temperatura se eleva por arriba de la temperatura crítica del solvente y así se prepara la mezcla para su entrada al separador de aceite.

Durante este incremento de temperatura el aceite se vuelve virtualmente insoluble en el solvente; por lo tanto, la separación se hace por fases en el separador de aceite V-3.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

La fase de aceite es retirada de los fondos del equipo y se envía a la torre T-3. El aceite virtualmente libre de solvente supercrítico, suministra una parte significativa de la entalpía requerida para obtener la temperatura necesaria para las corrientes V-1, V-2 y V-3.

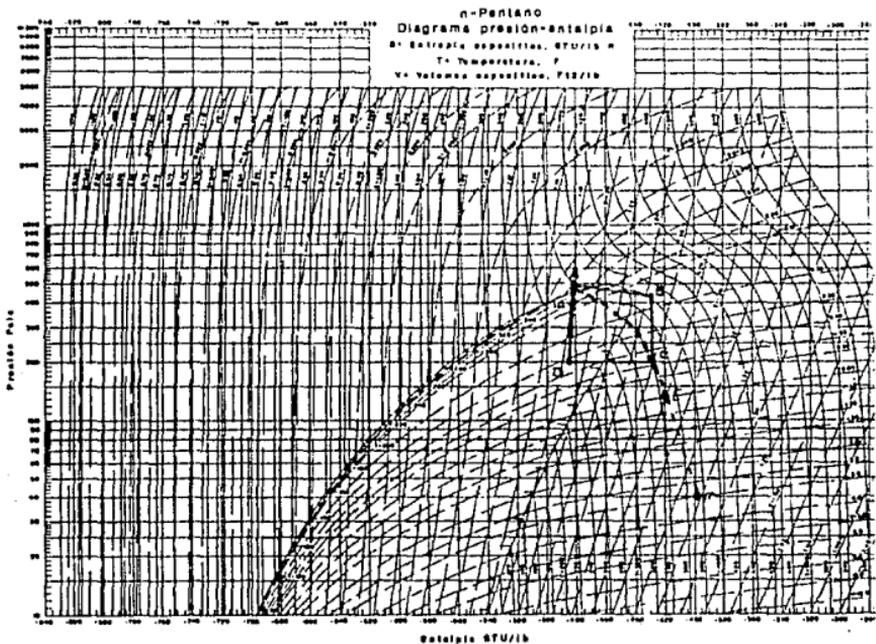
El solvente reciclado fluye de V-3 a los intercambiadores E-4 y E-1, y así adecuar la temperatura de las mezclas de solvente-aceite y solvente-aceite-resina, ya referidos en su paso por V-2 y V-1. El solvente es enfriado en E-2 antes de ser integrado al proceso de nueva cuenta mediante la bomba P-1. En muchos casos el calor removido en E-2 resulta mínimo. La bomba P-1 de solvente reciclado, desarrolla solamente el diferencial de presión necesario para compensar la caída de presión del sistema de separación. La pequeña cantidad de solvente que se va con las corrientes de fondos de V-1, V-2 y V-3 (entre el 7 y 15 % del total del solvente extraído) es recuperado convencionalmente en las torres T-1, T-2 y T-3. El solvente recobrado se condensa en E-3 y se reúne en el tanque S-1. Este pequeño volumen es bombeado por P-2, para unirse con el resto del solvente a alta presión y corriente arriba ser bombeado con el mismo por P-1 para su reciclamiento. También puede obtenerse por un cambio en el diseño y tener una salida de flujo en V-2, E-4 y T-2, con lo cual pueden combinarse asfaltenos y resinas en un solo producto.

Esta combinación de subproductos se retira de los fondos del separador de asfaltenos/resinas (A/R) V-1. Mientras tanto la fracción de aceite deasfaltado DAO se recupera en el sepa-

rador V-3. Estas presentaciones de la configuración, pueden adecuarse para la extracción de una porción o del total de los residuos de V-1, además de obtener el aceite deasfaltado en V-3.

2.1.4 .- OPERACION DEL SOLVENTE

A continuación se presenta un diagrama de Molliere (entalpía vs presión) en el cual se ilustran los cambios que termodinámicamente se dan en el curso del proceso.



- Ciclo de operación del solvente recuperado en V3
- - - Recuperación del solvente remanente en T3

Figura 2.3.- Diagrama termodinámico de operación del proceso.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

En la figura anterior, se observa como el solvente recuperado y extraído del aceite DAO, opera a una temperatura relativamente baja y una presión alta (ver punto. A de la figura). Este solvente, es calentado y flasheado para alcanzar el punto E, situado en la región de vapor del diagrama. En el punto E se observa como la extracción del solvente se hace por vaporización; mientras el solvente remanente se vaporiza utilizando vapor a alta temperatura y baja presión en el punto F.

La temperatura y presión obtenidas para el solvente y el aceite DAO, en el proceso ROSE y algún otro proceso del tipo convencional son muy similares en el punto A de la figura. En la figura 2.3 se puede ver lo que sucede cuando el solvente fluye del extractor V-1 en su paso al intercambiador E-1 gana calor del solvente reciclado. El solvente deja el cambiador E-1 a las condiciones del punto B.

El calor suministrado por el horno H-2, proporciona la energía necesaria para el paso del solvente a las condiciones del punto C. En el punto C, del 85 al 93 % del total del solvente es recobrado como fluido supercrítico, listo para ser reciclado y enviado al intercambiador E-1, y calentar la mezcla solvente-aceite, anteriormente descrita del punto A al punto B. Como el solvente reciclado cede calor a la mezcla solvente-aceite, pasa a enfriarse llegando del punto C al punto D. Finalmente este solvente es enfriado nuevamente para adecuarlo a las condiciones del punto A, mediante la adición de una mezcla fría de solvente remanente precedente

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

de la sección F-1 y de la torre T-3; con esto el solvente se reincorpora al proceso y cierra su ciclo.

El solvente remanente en el aceite DAO en V-3 es recuperado por medio de flasheo y vaporización. En el caso del proceso ROSE solo del 7 al 15 % del total del solvente usado para la extracción llega a este paso, para ser llevado a las condiciones del punto E, lo que no sucede en un proceso convencional donde hasta esa etapa llega el 100 % del solvente utilizado.

Dado que el solvente es recuperado de la mezcla al 85 % en condiciones supercríticas en el separador de aceite DAO, da por resultado un requerimiento de energía de solo 34 % del total de la energía calorífica requerida para la operación de un evaporador de simple efecto.

2.1.5 .- REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS AUXILIARES

Los requerimientos de servicios auxiliares para el proceso ROSE, presentan cambios relativamente sensibles al darse cualquier variación del tipo de solvente, siendo poco significativos los cambios en la clase de carga empleada. Por ejemplo, si la relación carga/solvente es de 5 a 1 y se incrementa en 10 a 1, el resultado es un aumento del 10 % en la cantidad de electricidad requerida. En cambio, si la cantidad de solvente se incrementa al doble para un mismo volumen de carga, esto resulta altamente significativo en la necesidad de servicios y en el requerimiento de energía eléctrica así como en el suministro de calor.

A continuación se presenta una tabla donde se ven las varia--

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

ciones de los requerimientos de servicios auxiliares en función del tipo de solvente empleado.

Tabla 2.1.- Servicios requeridos según el solvente empleado.

SERVICIOS AUXILIARES PARA UNA UNIDAD ROSE				
SERVICIO	REQUERIMIENTOS POR M ³ DE CARGA TIPO DE SOLVENTE			
	PROPANO	I-BUTANO	N-BUTANO	N-PENTANO
ELECTRICIDAD KW-Hr	12.6	12.6	12.6	12.6
VAPOR Kg	15.4	18.9	20.6	20.6
* COMBUSTIBLE MJ	836.0	770.0	703.0	637.0
* Los requerimientos de combustible están basados en una eficiencia del 85 %. (MJ= Mega Joules)				

2.1.6 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

Durante la operación comercial del proceso se ha podido observar que el aceite deasfaltado recuperado llega a índices de producción de 56 % en volumen respecto de la alimentación suministrada, además de ser de buena calidad y tener una densidad de 21.6 °API.

En el aceite producido se puede ver una reducción significativa de los residuos. El carbón residual, aunque puede considerarse un componente natural del petróleo crudo, también es un indicio de la presencia de asfaltenos, ya que este carbón da lugar a la formación de materiales de alto peso molecular como resinas, algunos compuestos aromáticos y asfaltenos.

En el proceso ROSE la desintegración de asfaltenos y/o separación de resinas puede hacerse en 3 tipos de unidades combinadas o por separado según sea la relación asfaltano/resina

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

(A/R) que contengan, pudiendose controlar la separación por medio de la temperatura en 2 de estas presentaciones. El medio de separación, que se encuentra operando a temperatura y presión supercrítica, es un solvente el cual se recupera por algún método físico. La cantidad de aceite DAO producido está delimitado según la relación de resinas (3 presentaciones) o de las combinaciones de A/R (para 2 presentaciones) producidas y de la temperatura de su separación.

En la tabla 2.2 se presentan los contenidos relativos finales de las 3 fracciones (asfaltenos, resinas y aceites) en un asfalto o residuo pesado típico y en la tabla 2.3 los resultados de operación de la planta piloto.

Tabla 2.2 .- Resultados de la operación.

CONCEPTO	ASFALTO 85 - 100 pen	ASFALTENOS	RESINAS	ACEITES
PRODUCCION %peso	100	18	30	52
%vol	100	15.8	27.7	56.5
GRAVEDAD ESP. 60/60 °F	1.01	1.14	1.09	0.924
DENSIDAD °API	8.6	-----	-----	21.6
PESO MOL. aprox	-----	1,000	700	400
AZUFRE %peso	1.5	2.2	1.8	1.0
C RESIDUAL %peso	19.1	25.4	16.8	3.0
VANADIO ppm	-----	-----	-----	6.1
NIQUEL ppm	-----	-----	-----	4.8
Fe ppm	-----	-----	-----	0.7
TOTAL DE METALES	800	2,800	900	12

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 2.2 (Continuación)

CONCEPTO	ASFALTO 85 - 100 pen	ASFALTENOS	RESINAS	ACEITES
VISCOSIDAD	3,000 sfs 210 °F	300 cp 550 °F	30 cp 480 °F	33 sfs 210 °F
	100 sfs 300 °F	2,300 cp 470 °F	1,400 cp 300 °F	300 sfs 150 °F
ABLANDAMIENTO	113	320	160	-----
DESTILACION °F				
AL 10 %	----	-----	-----	981
AL 30 %	----	-----	-----	1,020
PTO DE AGOTA. °F	----	-----	-----	75
RAZON EN PESO DE C/H	----	9.87	9.03	7.49

Tabla 2.3 .- Composición en % de alimentación y productos.

CONCEPTO	RESIDUOS PETR. WEST TEXAS				EMPIRE RESIDUUM			
	1	2	3	4	1	2	3	4
PRODUCCION %peso ASFALTENOS			15.14				7.5	
RESINAS			7.0				13.1	
ACEITES			77.6				79.4	
CONTENIDO DE METALES, AZUFRE Y NITROGENO	1	2	3	4	1	2	3	4
VANADIO ppm	11	63	17	2.3	4	31	15	1.7
NIQUEL ppm	14	57	22	3.5	15	38	30	5.4
NITROGENO %peso	0.5	0.8	0.7	0.4	0.5	0.8	0.7	0.5
AZUFRE %peso	1.1	2.2	1.3	0.6	0.8	1.3	1.1	0.7

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 2.3 (Continuación)

CONCEPTO	GIBSON RESIDUUM				RESIDUOS DEL PETR. ARABE LIGERO			
PRODUCCION $\frac{1}{2}$ peso ASFALTENOS	1.7				22.8			
RESINAS	11.7				8.7			
ACEITES	86.6				68.5			
CONTENIDO DE METALES, AZUFRE Y NITROGENO	1	2	3	4	1	2	3	4
VANADIO ppm	9	68	40	4.5	62	230	80	7.5
NIQUEL ppm	14	78	48	4.5	13	47	16	1.6
NITROGENO $\frac{1}{2}$ peso	0.3	0.6	0.6	0.2	0.5	0.8	0.5	0.4
AZUFRE $\frac{1}{2}$ peso	1.2	1.9	1.7	0.9	3.9	5.3	4.6	3.1

- Notas :** (1) Presentes en la alimentación sin procesar.
 (2) Presentes en los asfaltenos procesados.
 (3) Presentes en las resinas producidas.
 (4) Presentes en los aceites DAO producidos.

2.1.7 .- COSTO DE OPERACION DEL PROCESO ROSE

Los costos de operación del proceso ROSE son aproximadamente el 60 % de los que se tendrían en una unidad de separación convencional por medio de un evaporador de doble efecto (si se usa propano como solvente), para proporciones de carga de 10 a 12 Ton., para poder apreciar este tipo de comparación se presenta la tabla 2.4 donde se observan los costos relativos de energía.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 2.4 .- Costos relativos de recuperación del solvente.

TECNICA EMPLEADA	COSTO RELATIVO DE ENERGIA
EVAPORACION SIMPLE EFECTO	280
EVAPORACION DOBLE EFECTO	170
EVAPORACION TRIPLE EFECTO	150
PROCESO ROSE	100

Estos resultados en el abatimiento comparativo de costos para la recuperación de solvente clarifican las ventajas del proceso ROSE sobre los demás procesos. En la tabla 2.5 se observan los costos de la operación del proceso ROSE comparados con un proceso convencional. Todos los costos están en dólares americanos (año base 1982).

Tabla 2.5.- Comparación de costos del proceso ROSE.

CONCEPTOS	UNIDADES/m ³ DE CARGA	PRECIO PROMEDIO	COSTO/m ³ DE CARGA
<u>PROCESO CONVENCIONAL CON n-BUTANO DEASFALTADO.</u>			
ELECTRICIDAD	12.6 KW-Hr	0.050 \$/KW-Hr	\$ 0.63
VAPOR	172.0 Kg	0.018 \$/Kg	\$ 3.10
COMBUSTIBLE	591.0 MJ	0.006 \$/MJ	\$ 3.55
COSTO TOTAL			\$ 7.27
<u>PROCESO ROSE CON SOLVENTE n-BUTANO.</u>			
ELECTRICIDAD	12.6 KW-Hr	0.050 \$/KW-Hr	\$ 0.63
VAPOR	20.6 Kg	0.018 \$/Kg	\$ 0.37
COMBUSTIBLE	703.0 MJ	0.006 \$/MJ	\$ 4.22
COSTO TOTAL			\$ 5.22

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 2.5.- (Continuación)

CONCEPTOS	UNIDADES/m ³ DE CARGA	PRECIO PROMEDIO	COSTO/m ³ DE CARGA
DIFERENCIA EN EL COSTO DE OPERACION/m ³ DE CARGA			\$ 2.05

2.1.8 .- VENTAJAS DEL PROCESO ROSE

Los ventajas reportadas según los resultados son:

- 85-93 % del producto extraído es recuperado del aceite separador, sin tener que utilizar evaporación.
- El producto de extracción es enviado directamente a cambiadores de calor para recuperar la mayor proporción posible de la energía que contine y usarla en la ejecución del proceso.
- La energía requerida por los solventes supercríticos es substancialmente menor que la necesaria para otros métodos.

2.2 .- PROCESO ABC. Asphaltenic Bottom Cracking.
(Desintegración de residuos asfálticos)

El aspecto funcional del proceso ABC es únicamente el de efectuar una desintegración hidrolítica de los residuos asfálticos, destruyendo su estructura micelar y rompiendo las largas cadenas alifáticas; pero no tiene gran efectividad al momento de romper los compuestos polinucleares aromáticos, que aunque bien no afectan al catalizador empleado, tampoco pueden ser separados por este método por lo que se recomienda el uso de un proceso complementario para la extracción de los

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

residuos mediante un solvente; que según la efectividad que los números demuestran podría ser el proceso Rose. El resultado de la combinación de tales procedimientos eleva la cantidad y calidad de los aceites DAO producidos, así como la recuperación de metales pesados tan valiosos como Ni y V que se encuentran atrapados en el interior de la estructura del asfalteno. Esto a la vez que facilita la operación de desulfurización, gasificación, y demás procedimientos para el tratamiento de crudos.

Este proceso ha sido probado ya con anterioridad, presentando buenos resultados, entre ellos se puede contar la planta de tratamiento para crudos venezolanos, como el Orinoco, el cual se caracteriza por su alto nivel de asfaltenos asociados, así como por su contenido de metales pesados.

La presentación del proceso ABC mostrada, está basada en el tratamiento de los crudos venezolanos Orinoco, Bachaquero y Tía Juana, cuyas propiedades se presentan a continuación comparadas con las de los residuos del crudo Maya.

Tabla 2.6.- Propiedades de crudos pesados.

TIPO DE CRUDO	Orinoco	Bachaquero	Tía Juana	Maya
DENSIDAD °API	10.6	12.8	26.3	8.5
AZUFRE %peso	3.54	2.63	1.55	4.7
VANADIO ppm	323	392	246	N.D.
NIQUEL ppm	76	53	26	N.D.
TOTAL DE METALES	399	445	272	480
CARBON RESIDUAL %peso	14.0	12.5	8.0	17.2

Tabla 2.6.- (Continuación)

TIPO DE CRUDO	Orinoco	Bachaquero	Tía Juana	Maya
DESTILADO %vol				
@ IBP/400°F	0.8	3.7	22.2	N.D.
@ 400/650 °F	13.4	18.5	18.0	N.D.
@ 650/1,000 °F	30.8	28.1	24.0	N.D.
< 1,000 °F	55.0	49.7	35.8	N.D.

2.2.2 .- CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR DEL PROCESO ABC.

Las características del catalizador del proceso ABC para la conversión de asfaltenos con alto contenido de aromáticos condensados con altos niveles de contaminantes como metales y compuestos de azufre son :

- (1) Alta actividad y selectividad para la demetanización y desintegración de asfaltenos.
- (2) Esta alta actividad y selectividad puede ser mantenida sin modificación o renovación del catalizador, por periodos largos de aproximadamente más de medio año.

En la figura 2.4 se puede observar como mejora la remoción de metales como V y la desintegración de asfaltenos, comparados con un proceso HDS en el cual se tiene una aplicación directa de los residuos sin previo tratamiento. En la misma figura 2.4 se ve la selectividad del catalizador ABC para la hidrometanización y la desintegración de asfaltenos.

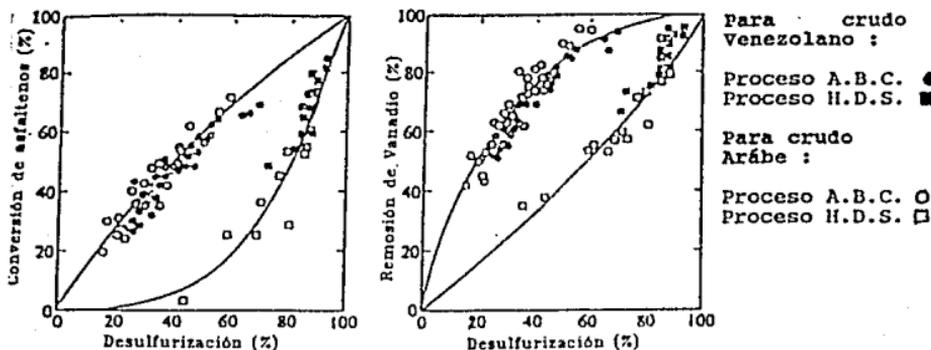


Figura 2.4 .- Selectividad de la catalisis.

En la figura 2.5 se observa como la actividad del catalizador ABC es menos afectada por el depósito de metales que la de un catalizador HDS empleado directamente.

Alimentaciones :

Crudo Khafji ○
Crudo Orinoco △
Crudo Boscan ◇

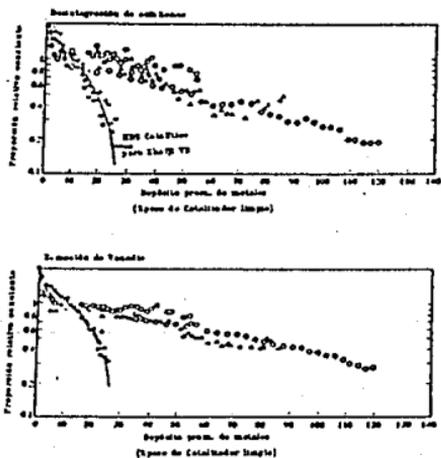


Figura 2.5.- Actividad catalítica vs depósito de metales.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

La reacción del catalizador ABC en la desintegración de los asfaltenos tiene las siguientes funciones :

- Las reacciones de hidrodemetanización y de desintegración asfáltico son las principales.
- Se efectúa una mediana desulfurización de los residuos simultáneamente.
- Se tiene una reducción significativa de la viscosidad y de la temperatura de destilación en los productos de salida del reactor (ver figura III).
- Tiene un consumo relativamente bajo de H_2 .
- Los asfaltenos de largas cadenas moleculares tienden a descomponerse más rápidamente.
- Las alimentaciones con un alto contenido de metales también se descomponen con rapidez.

Alimentaciones :

Crudo Khafji ○
Crudo Orinoco ●
Crudo Boscan ▲

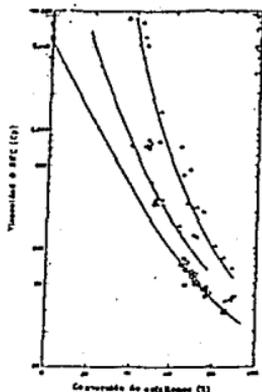


Figura 2.6.- Efecto de la desintegración catalítica en la disminución de la viscosidad.

La reacción de desintegración asfalténica se compone de dos etapas; en la primera se destruyen las micelas del asfalteno y se efectúa la hidrodemetanización, a lo que sigue una destrucción de las estructuras polimerizadas, mediante la ruptura de los puentes de unión de las cadenas, causada por la remoción de heteroátomos como si fuera una hidrodesulfuración. La reacción que se produce es la siguiente :

a : Destrucción de la micela asfáltica

b : Depolimerización

—M— Metal
 ——— Aromáticos
 ~~~~~ Alifáticos  
 ~~~~~ Rompimiento de cadenas.

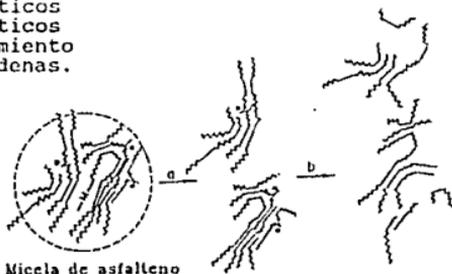


Figura 2.7.- Reacción de la desintegración asfalténica.

Como se ha señalado anteriormente la mayoría de los catalizadores utilizados para el tratamiento de crudos, se ven notablemente afectados por los metales que se depositan en ellos durante la operación; en el caso específico del catalizador propuesto en el proceso ABC, este ha sido diseñado para operar en esas condiciones y tener una larga vida útil.

En pruebas realizadas a operación continua del proceso se ha podido corroborar que a la 3,500 horas de operación se presen

ta una cantidad de metales depositados en el catalizador que lo inactivan parcialmente cubriendolo hasta en un 70 %, y sin embargo se puede decir que el catalizador aún se encuentra en condiciones de continuar una operación satisfactoria. Con base a la tendencia mostrada en la figura 2.8, podemos calcular que la vida útil del catalizador puede ser llevada hasta el medio año sin que se presenten problemas y además obteniendo buenos resultados.

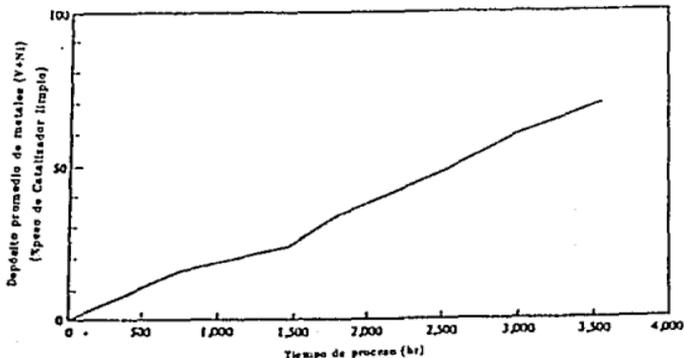
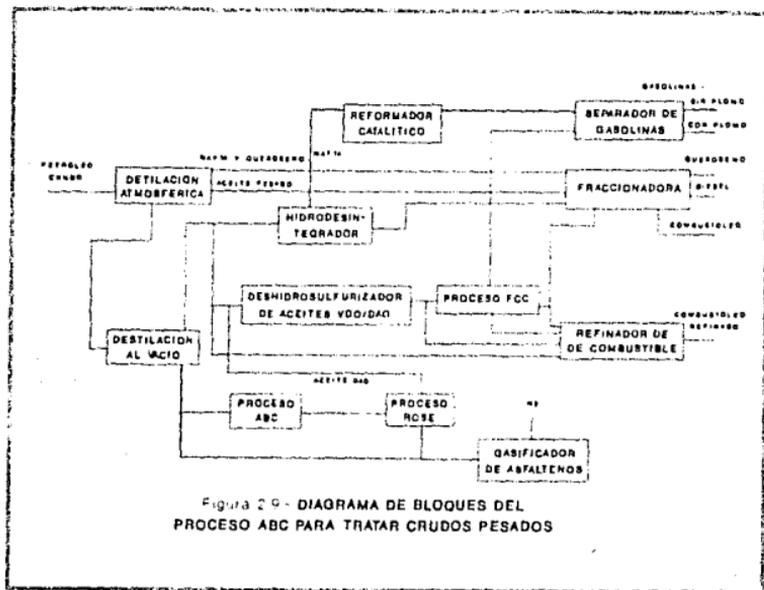


Figura 2.8.- Tiempo de vida del catalizador vs depósito de metales.

2.2.3 .- PROCESO

En la figura 2.9 se presenta un diagrama esquemático de bloques del proceso, en el cual se pueden ver las secciones que lo componen.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química



El proceso comienza con la alimentación de crudo a un destilador atmosférico y a un tanque de flasheo al vacío para obtener los hidrocarburos destilados y los residuos de vacío. Estos residuos se unen a la corriente reciclada de la unidad de separación de asfaltenos y se envían al proceso ABC, donde los asfaltenos y los compuestos metálicos son selectivamente hidrodesintegrados y convertidos en fracciones ligeras. Simultáneamente a la desintegración, se realiza la remoción de otros contaminantes como los compuestos de azufre. Los asfaltenos que no son reconvertidos por el proceso ABC, son retirados en la unidad de separación de asfaltenos y

sacados de la corriente para enviarlos como alimentación a una unidad de gasificación de hidrocarburos, donde mediante una oxidación parcial se utilizan para la producción de hidrógeno.

El aceite deasfaltado (DAO), producido en la unidad de separación de asfaltenos junto con los productos de la destilación al vacío, se llevan a un proceso de desintegración catalítico y otra parte se envía a una unidad de hidrodesintegración para producir destilados medios y gasolinas.

A continuación se presenta un diagrama de flujo simplificado para el proceso propuesto.

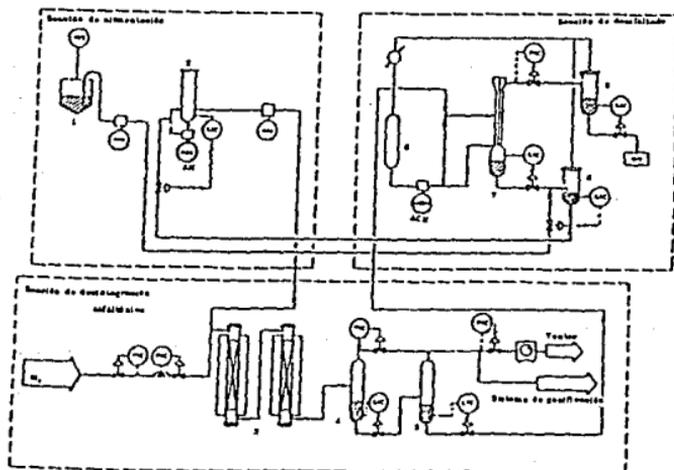


Figura 2.10.- Diagrama de flujo para el proceso para tratar crudos pesados usando el proceso ABC.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Listado del equipo de la figura 2.10 :

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1.- Tanque de alimentación | 2.- Tanque de mezclado |
| 3.- Reactores | 4.- Separador de alta presión |
| 5.- Separador de baja presión | 6.- Tanque de solvente |
| 7.- Extractor de asfaltos | 8.- Flasheo de asfaltos |
| 9.- Flasheo de DAO | ACM Bomba de solvente |
| AM Bomba de proceso | |

2.2.4 .- COSTO DE LA INVERSION

De la implantación del proceso en la planta para el tratamiento del crudo pesado Orinoco en Venezuela, se presentan las siguientes conclusiones en materia de productos y costos de la inversión y operación del proceso (Dólares año 1985).

Tabla 2.7.- Costo de la inversión.

| CONCEPTO | MILLONES DE DOLARES |
|------------------------|---------------------|
| UNIDAD DE PROCESO | 680 |
| OFICINAS | 390 |
| CATALIZADOR Y QUIMICOS | 20 |
| COSTO TOTAL | <u>1,090</u> |

Tabla 2.8.- Costo de operación.

| CONCEPTO | MM DOLARES/AÑO | DOLLS/BARRIL DE CRUDO |
|-----------------------------------|----------------|-----------------------|
| CATALIZADOR Y QUIMICOS | 31.1 | 0.8 |
| MANO DE OBRA | 4.0 | 0.1 |
| MANTENIMIENTO | 42.7 | 1.2 |
| SEGUROS, IMPUESTOS Y OTROS GASTOS | 20.9 | 0.6 |
| R.O.I. * | 285.6 | 7.8 |
| TOTALES | <u>384.3</u> | <u>10.5</u> |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- * Nota. - El factor de retorno de capital es del 26.2 %, obtenido con los datos :
 - Impuestos = 48 %
 - Utilidad recobrada = 15 %
 - Depreciación = 13 años al doble de la balanza.

Tabla 2.9.- Productos obtenidos del crudo pesado Orinoco.

| | BPCD | OBSERVACIONES |
|----------------------------------|---------|---|
| 1. ALIMENTACION | | |
| - CRUDO PESADO ORINOCO | 100,000 | |
| 2. PRODUCTOS PARA VENTA | | |
| - LPG | 6,200 | |
| - GASOLINA SIN PLOMO | 24,600 | (RON + MON) / 2 = 89
RVP = 10 |
| - GASOLINA CON PLOMO | 20,100 | (RON + MON) / 2 = 89
RVP = 10, TEL = 1.1 g/Gal |
| - QUEROSENO | 8,300 | SMOKE PUNTO = 22
AZUFRE 0.3 %peso |
| - DIESEL | 26,300 | CETENO No 40
AZUFRE 0.5 %peso |
| - No. 2 COMBUST. 10:1 | 9,200 | AZUFRE 0.3 %peso |
| 3. COMBUSTIBLE PARA
REFINERIA | | |
| - GAS | 9,200 | |
| - ACEITE | 9,200 | AZUFRE 0.7 %peso |

Tabla 2.10.- Costos del proceso ABC según el crudo usado.

| CONCEPTO | TIPO DE CRUDO | | |
|--|---------------|------------|-----------|
| | ORINOCO | BACHAQUERO | TIA JUANA |
| PRODUCTOS DESTILADOS *
% vol DE LA ALIMENTACION | 88.5 | 90.3 | 92.0 |
| COSTO DE INVERSION
MILLONES DE DOLARES | 1,090 | 880 | 830 |
| COSTO DE OPERACION
DOLARES/BARRIL DE CRUDO | 10.5 | 8.3 | 7.8 |

- * Nota.- Totales para gasolina de motor y destilados medios.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

2.2.5 .- COMENTARIOS

El presente desarrollo ofrece muy buenas expectativas y campos de aplicación dentro de la propuesta que se desea realizar, además de que por este medio se puede tener una base para armar el proyecto en su totalidad.

2.3 .- PROCESO LEDA. Low-Energy Deasphalting.
Proceso de deasfaltado de baja energía.
Proceso de Gulf Corp.

2.3.1 .- APLICACION.

Preparación de hidrocarburos de buena calidad mediante el deasfaltado y eliminación de las impurezas pesadas, tales como metales y asfaltenos.

2.3.2 .- PRODUCTOS.

Hidrocarburos ligeros para refinación, desintegración catalítica e hidrodeseintegración; que requieran una cantidad de asfaltos mínima específica.

2.3.3 .- DESCRIPCION DEL PROCESO.

Los residuos son extraídos con un solvente líquido hecho a base de hidrocarburos, en un reactor de discos rotatorios (1), donde la extracción se eficientiza y mantiene para la carga total por medio de variadas velocidades de rotación. Posteriormente se efectúan 2 flasheos de la corriente, una a alta presión (2) y otro a baja presión (3), a la vez que se hace una flash a la corriente de asfalto/solvente (4) en la cual se recupera el solvente empleado. Hecho lo anterior se procede a separar las corrientes en un tanque (6), para obtener por un lado el solvente y por otro el asfalto; mientras que en otro tanque de separación (5) se separa el

aceite deasfaltado (DAO) y el solvente remanente en el producto.

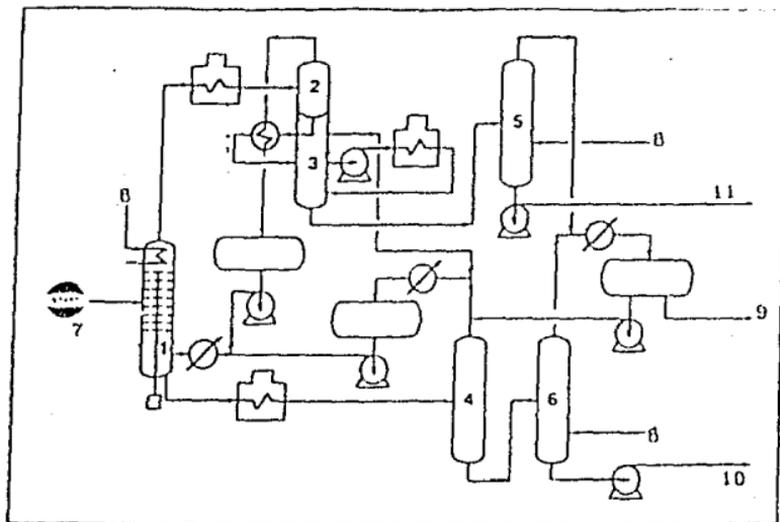


Figura 2.11 .- Diagrama de flujo simplificado para el proceso LEDA

Listado del equipo de la figura 2.11 :

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| 1.- Contructor de discos rotatorios | 5.- Depurador de producto |
| 2.- Tanque flash de alta presión | 7.- Residuo alimentado |
| 3.- Tanque flash de baja presión | 9.- Agua de lavado |
| 4.- Tanque flash de asfaltos | 10.- Asfalto |
| 6.- Depurador de producto | 11.- Aceite D.A.O. |
| 8.- Vapor | |

2.3.4 .- CONDICIONES DE OPERACION.

Las principales variables que se utilizan en el proceso son los solventes, producción de hidrocarburos C2-C7 incluyendo

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

incluyendo naftas ligera; operando a una presión entre los 300-500 psig y temperaturas entre los 120-450 °F. Se usa una relación solvente/aceite de 4/1 a 13/1.

2.3.5 .- RENDIMIENTOS DEL PROCESO LEDA.

Los rendimientos obtenidos durante la operación del proceso LEDA se ven esquematizados en la siguiente tabla.

TABLA 2.11 .- Resultados de la operación del proceso LEDA.

| CONCEPTO | ACEITE PARA
REFINADO | ACEITE PARA
DESINTEGRACION | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|----------|
| <u>ALIMENTACION</u> | | | |
| Densidad °API | 6.6 | 6.5 | |
| Azufre %peso | 4.9 | 3.0 | |
| C en cenizas %peso | 20.1 | 21.8 | |
| Viscosidad @ 210 °F
en cSt. | 7,300 | 8,720 | |
| Ni/V ppm | 29/100 | 46/125 | |
| <u>PRODUCTO (ACEITE DAO)</u> | | Caso 1 | Caso 2 |
| Rendimiento/alimentación
en %vol. | 30 | 53 | 65 |
| Densidad °API | 20.3 | 17.6 | 15.1 |
| Azufre %peso | 2.7 | 1.9 | 2.2 |
| C en cenizas %peso | 1.4 | 3.5 | 6.2 |
| Viscosidad @ 210 °F
en cSt. | 165 | 307 | 540 |
| Ni/V ppm | 0.25/0.37 | 1.8/3.4 | 4.5/10.3 |
| <u>ASFALTENOS</u> | | | |
| Pto de ablandamiento °F | 149 | 226 | 240 |
| Penetración @ 77 °F | 12 | 0 | 0 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

COSTOS DE INVERSION Y OPERACION.

Los costos de inversión y operación que a continuación se presentan, están calculados sobre la base de la construcción de una planta de tratamiento para 15,000-2,000 barriles/día; según costos registrados en Agosto de 1990.

Los costos que se tienen son los siguientes.

Tabla 2.12 .- Costos de inversión y operación del proceso LEDA

| | | |
|---|---------------|----------------------|
| Costo de la inversión en USD/barril..... | 1,350-6,900 | |
| Costos de operación por barril alimentado | | |
| Tipo de aceite | para refinado | para desintegración. |
| Combustible 10 ³ Btu | 86 | 89 |
| Electricidad kW/Hr | 2.1 | 2.0 |
| Vapor @ 150 psig, lb | 115 | 60 |
| Agua de enfriamiento @ 25 °F, galones | 300 | casi nula |

2.4 .- RESUMEN DE LOS ULTIMOS DESARROLLOS Y PATENTES

INCORPORADOS A LA PRESENTE TECNOLOGIA.

Durante los últimos años la tendencia en las investigaciones para el desarrollo de tecnologías en este ramo, se han inclinado en forma importante hacia la floculación o separación por precipitación en grumos de los asfaltenos de los crudos. Esta metodología está incluida en el proceso ABC que se presentó anteriormente.

Los desarrollos comerciales y experimentales de última publicación en revistas internacionales; así como las patentes más

recientes se presentan a continuación.

2.4.1 .- DESARROLLOS ACTUALES EN LA PRESENTE TECNOLOGIA.

- 1) Estudio de la floculación de asfaltenos en crudos pesados y soluciones asfálticas.

Autor : Fuhr, B.J.

Fuente : Centro para tecnología minera y de energía, Ottawa (Ontario) Canadá.

Dos diferentes experimentos son descritos como base para la determinación de la precipitación de asfaltenos en soluciones de aceites pesados. El primer sistema, aplicable a experiencias a condiciones ambiente, emplea un colorímetro con flujo a través de una celda. El segundo, el cual debe ser usado en experimentos a presiones por encima de la atmosférica, emplea una fibra óptica la cual puede operar en la región visible y en franjas cercanas a la región del infrarrojo. Un número de aceites pesados y sistemas de asfaltos son estudiados usando esta técnica experimental. Este reporte compara los datos de floculación de asfaltenos de varios crudos y residuos pesados de diversas procedencias y correlaciona los resultados con los obtenidos bajo ésta técnica, así como también determina los efectos relativos de la disolución de CO₂ y propano durante la floculación de asfaltenos en los crudos pesados.

- 2) Predicción del modelo de formación de conglomerados de carbón seco sólido en la hidroconversión de residuos.

Autor : Takatsuka, Toru; Wada, Yukitaka; y otros.

Fuente : Chiyoda Corporation, Yokohama Japón.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

A partir de varios de los procesos de mejoramiento de residuos en uso, las unidades convencionales de hidrodesulfurización (H.D.S.) operan a elevadas temperaturas, lo cual se debe a la temperatura a la que sale la alimentación de los procesos de desintegración para crudos pesados con un alto contenido de metales, tales como los del Medio Oriente y Sudamérica. A tan alta temperatura de operación los resultados son la inducción en la formación de residuos de carbón sólido en los aceites producidos, los cuales obstruyen la máxima conversión de los crudos pesados. Se propone una hidrodesintegración combinada con una hidroconversión a través de una catálisis para la desintegración de residuos asfálticos (ABC), lo que aumenta en un 15 % la máxima conversión para los crudos pesados. Las ventajas de una alta conversión fueron probadas con la caracterización del mecanismo de reacción en el proceso. El modelo del mecanismo de reacción y predicción demostró compatibilidad para el propósito de la predicción de la máxima conversión en los crudos, se presenta también como una herramienta para la optimización de los varios tipos de procesos de hidroconversión de residuos.

3) Efectos de la composición de los asfaltenos y su compactación, en la calidad de las mezclas de asfaltos.

Autor : Wood, L.E.; Altschaeffl, A.G.

Fuente : Univesidad de Purdue, Departamento de desarrollo de proyectos, Indiana E.U.A.

El reporte se presenta en dos partes. La primera presenta un trabajo referido a la caracterización de la fabricación de

asfaltenos en mezcla con arena y cómo reproducir este experimento en un laboratorio. En adición, se examina el campo del tiempo de compactación que se necesita para este material. La segunda parte evalúa el uso de estos asfaltos, como gel de alta presión para la permeación cromatográfica usada en la caracterización de la composición química de los asfaltos. Basados en la comparación de la distribución de los tamaños de poro de la fabricación de las mezclas compactadas de laboratorio y campo, los compactadores giratorio y amasador resultaron equivalentes y satisfactorios para la fabricación en laboratorio de los núcleos de campo. De acuerdo a las pruebas, la composición química de los asfaltenos aparece asociada con la calidad que se obtiene en estos productos.

4) Estudio de la precipitación de Asfaltos/asfaltenos durante la adición de solventes al crudo West Sak.

Autor : Jiang, J.C.; Patil, S.L.

Fuente : Universidad de Alaska, Fairbanks Alaska, E.U.A.
Simposium de química y caracterización de Asfaltos.

Basados en la evidencia experimental, se ha concluido que la precipitación de asfaltenos es resultado de la remoción de fracciones pesadas de los crudos, dejando libres los crudos ligeros deasfaltados. Esto indica que en una mezcla de proceso, la alteración de la composición de los crudos necesita contar con las condiciones para usar sistemas de solventes de aceites. La cantidad de asfalteno precipitado se incrementa si decrece el peso molecular de las parafinas normales usadas como solventes. El incremento en la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

proporción de la solución solvente/aceite para la dilución no tiene un gran efecto. El dato generado por este estudio puede ser usado para determinar los parámetros de solubilidad en la teoría Flory-Huggins de soluciones de polímeros si se le acopla una ecuación de estado, y con ello en una fase dada predecir el algoritmo para conocer el monto de asfaltenos precipitados en condiciones semejantes a las de las mezclas de crudo West Sak-solvente.

5) Influencia de la temperatura y los solventes en la precipitación de asfaltenos.

Autor : Andersen, Simon I.; Birdi, Kulbir S.

Fuente : Universidad tecnológica de Dinamarca;
Lyngby, Dinamarca.

Revista: Fuel Science & Technology International
Agosto 6, 1990.

Han sido precipitados asfaltenos de un residuo obtenido de la separación flash de un crudo Kuwaiti, usando diferentes n-alcinos (de n-C₅ a n-C₈) a varias temperaturas, desde un rango de 4 °C hasta la temperatura de reflujo de los precipitantes. Las estructuras de las fracciones de asfaltenos han sido reveladas usando espectroscopia ultravioleta fluorescente, en un análisis elemental a ¹H NMR. Estos análisis muestran que los asfaltenos precipitan en la misma cantidad pero a diferentes temperaturas con solventes diferentes resultando cercanamente con la misma composición. Para todos los n-alcinos las curvas de montos precipitados muestran que la máxima ocurre a los 25°C, implicando un cambio en la solubilidad de

los asfaltenos. El impacto de la longitud de la cadena de los alcanos sobre la segregación de asfaltenos a través de su adolecencia de hidrogeno es discutible, si se usa el sistema alcano-alcohol por modelo. La solubilidad de los asfaltenos se debate con ayuda de la ecuación de Scatchard-Hildebrand.

- 6) Estudio de las fracciones polares del petróleo (Resinas y Asfaltenos) por degradación química selectiva.

Autor : Trifilieff, S.

Fuente : Instituto Francés del petróleo París, Francia.

Para la caracterización molecular y estructural de los productos pesados del petróleo, los asfaltenos originados de 4 crudos (precipitados con n-Heptano) son oxidados con tetroxido de Ruthenio, con lo que se observó la formación de ácidos carboxílicos. Se describe el método de determinación de la estructura molecular y pruebas de simulación que lo corroboran. Un análisis comparativo de los ácidos obtenidos de la oxidación de los asfaltenos y de las fracciones ligeras (hidrocarburos y ácidos) nos dan una base para la determinación parcial de las estructuras y sus mecanismos. Después de esto, las resinas estudiadas son hidrogenadas con Niquel-Raney para su desulfurización; los hidrocarburos obtenidos son analizados y comparados por medio de sus fracciones ligeras constituyentes. Se proponen muchas hipótesis para las estructuras de las resinas.

2.4.2 .- PATENTES SOBRE LA PRESENTE TECNOLOGIA.

- 1) Hidrodesintegración de residuos asfálténicos ricos en

betún.

Inventor (autor): Lewkowicz, Leszek; Cyr, Theodore; Ozum,
Baki.

Asignación: Alberta Oil Sands Tecnología e Investigación.

País de registro: Patente Europea (C.E.E.)

Fecha: Noviembre 7, 1990

Es un proceso de hidrodesintegración selectiva para fracciones de asfaltenos de residuos de betún, para el tratamiento en una refinería de productos alimentados mezclados con asfaltenos. Este proceso se lleva al cabo con un precursor para la descomposición térmica catalítica, precalentando el catalizador precursor y la mezcla alimentada hasta 200-300°C arriba de la temperatura ambiente, con lo que se convierte al catalizador precursor en un catalizador activo coloidal; el que reacciona con la mezcla y con H₂ introducido, todo ello a una temperatura de 420-490 °C, para lograr una selectiva conversión de la fracción asfáltica, y recobrar los productos de la reacción.

2) Preparación de un aceite base para predeterminar las tendencias al cocimiento de hidrocarburos.

Inventor (autor): Dickakian, Ghazi B.

Asignación: Exxon Chemicals Inc.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Enero 30, 1990

Es un proceso para la preparación de un aceite base para predeterminar la tendencia en el cocimiento de hidrocarburos, el cual se puede dividir en 2 pasos: (A) se mide la cantidad de

fracciones volátiles atmosféricas presentes en cada aceite base para determinar el contenido y/o progresión de C₇-carbón de asfalteno precursor en la formación de los residuos pesados, para determinar la tendencia en el cocimiento de cada uno de los aceites base, y (B) se procede a un ablandamiento > 2 veces del original para estos aceites base.

3) Proceso de conversión de aceites residuales.

Inventor (autor): Gatsis, John G.

Asignación: UOP Inc.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Febrero 27, 1990

Es un proceso para la producción de hidrocarburos enriquecidos con H₂, el cual se lleva a cabo en las siguientes etapas.

- (i) Se convierte un hidrocarburo residual pesado, con un contenido de asfaltenos >80 % en fracciones destiladas @ > 343°C en presencia de H₂ y un catalizador, en un líquido que contiene a los asfaltos y un vapor de hidrocarburos ligeros.
- (ii) Se contacta la última porción del líquido obtenido con agua y un solvente que contenga >1 % de hidrocarburos aromáticos, y
- (iii) Por un método gravitacional se separa la mezcla resultante en un sólido libre de solvente y una fase acuosa que contiene esencialmente todo el catalizador empleado.

4) Método para la preparación de un catalizador para la hidro

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

conversión de asfaltenos contenidos en cargas de hidrocarburos.

Inventor (autor): Gatsis, John G.

Aplicación: U.O.P. Inc.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Septiembre 4, 1990

La catalisis es preparada por medio de :

- (a) Adición del asfalteno contenido en la carga del hidrocarburo, (ejemplo : Crudo pesado Boscan), a una solución insoluble con componentes metálicos (por ejemplo: MoO_3 y agua).
- (b) Conversión de los aceites insolubles con los componentes metálicos, sin afectar la demás carga de hidrocarburos por medio de un calentamiento desde 40° hasta 260° C, para producir un compuesto organometálico sin afectar la carga.
- (c) Convertir el compuesto organometálico en la carga bajo condiciones de hidroconversión para dar lugar a la catálisis.

El catalizador empleado bajo estas condiciones ha demostrado una alta conversión de C_7 insolubles y una buena demetanación del petróleo crudo.

5) Crudos pesados con decreciente floculación de asfaltenos.

Inventor (autor): Durand, Jean Pierre; Nicolas, Denise;
Bernusconi, Christian; Barbier, Anne Christine.

Aplicación: Instituto Francés del petróleo.

País de registro: Francia.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Fecha: Enero 12, 1990

La floculación de asfaltenos en un hidrocarburo pesado inestable puede prevenirse si se le mezcla con aceites que contengan una fracción intermedia de una fracción deasfaltada (aceite DAO) en una proporción >20 % peso de asfaltenos precipitados, a los que se agrega heptano, con lo que se logra un punto de ablandamiento de la mezcla semisólida entre los 90-160 °C o a la temperatura de operación si se agrega una fracción modificada de anhídrido maleico en presencia de una amina.

6) Desintegración catalítica con aceite deasfaltado (DAO).

Inventor (autor): Beaton, William I.; Taylor, James L.;
Peck, Lawrence B.; Mosby, James F.

Aplicación: Amoco Corp.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Julio 10, 1990

El proceso puede describirse con los siguientes pasos: Una solución de algún aceite deasfaltado vía separación con solventes u otro aceite DAO derivado del hidrot ratamiento de residuos, es catalíticamente desintegrado para incrementar la eficiencia en la producción de gasolinas y otros productos de alto valor agregado.

7) Proceso para la conversión de hidrocarburos pesados.

Inventor (autor): Visser, Diederik.

Aplicación: Investigaciones de Shell Internacional
Maatschappij.

País de registro: Patente europea (C.E.E.) Inglaterra.

Fecha: Junio 13, 1990

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

El proceso se aplica para la conversión de asfaltenos pesados contenidos en hidrocarburos (ejem. Residuos del crudo Middle East) en una proporción > 25 % peso de hidrocarburos, con un punto de ebullición > 520 °C, y pasarlos a productos con un menor punto de ebullición. Esto se realiza comprimiendo la alimentación y haciendola pasar por un precalentamiento através de una zona de desintegración térmica, con lo que la conversión de los hidrocarburos alimentados (con un punto de ebullición > 520 °C) se lleva a cabo en un porcentaje > 35 %; este producto es separado del efluente en la zona de desintegración y fraccionada en una corriente destilada y una de residuos; además de obtenerse a partir de los residuos mediante deasfaltado vía solvente, una mayor proporción de aceites DAO que se adicionan a el destilado, dando por resultado un mejor rendimiento en las cantidad de aceites DAO obtenidos con respecto de los asfaltos finales.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO III

**PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACION
PARA EL TRATAMIENTO DE CRUDOS
Y RESIDUOS PESADOS.**

..José Jesús Rosendo Hidaigo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO III

| TITULO | PAGINA |
|---|--------|
| 3.- Procesos de hidrodesulfurización | 53 |
| 3.1.- Procesos H.D.S. | 54 |
| 3.1.1.- Procesos de la compañía Chevron | 55 |
| 3.1.2.- Proceso H-Oil | 59 |
| 3.1.3.- Procesos de la Exxon Co. | 61 |
| 3.1.4.- Procesos de la Gulf Co. | 68 |
| 3.1.5.- Proceso de la British Petroleum | 78 |
| 3.2.- Procesos de recuperación de Azufre | 83 |
| 3.2.1.- Procesos de reducción química | 84 |
| 3.2.1.1.- Proceso Claus | 84 |
| 3.2.1.2.- Proceso Stretford | 89 |
| 3.2.2.- Procesos de reducción biológica | 92 |
| 3.2.2.1.- Proceso Bio-SR | 92 |
| 3.3.- Resumen de los últimos desarrollos y patentes incorporados a la presente tecnología | 99 |

C A P I T U L O I I I

3 .- PROCESOS DE HIDRODESULFURIZACION

La hidrodesulfurización tiene una gran importancia dentro de los procesos petroquímicos; ya que es necesario eliminar los compuestos que contienen azufre asociado al crudo, que se encuentran en él de forma natural, y dado que sin ello no es posible tener al petróleo crudo en condiciones que permitan someterlo a los procesos de refinación para obtener los destilados y fracciones del petróleo, de las cuales se fabrican las gasolinas, aceites y compuestos petroquímicos que hacen tan necesaria la disponibilidad de este energético. Por otro lado a partir de esta separación, también se puede contar con sulfuros sensibles de ser reducidos a Azufre elemental. Dicho elemento tiene una amplia aplicación en la industria moderna, la que cada día lo hace más importante; un ejemplo de ello es la fabricación de fertilizantes e insecticidas, y otro es la producción de reactivos para la industria química. Por su importancia es considerado como elemento de la petroquímica primaria.

Dentro de los procesos de hidrodesulfurización se tienen varios tipos y distribuciones, aunque puede decirse que en general todos ellos tienen como base la hidrogenación de los sulfuros para llevarlos a la forma gaseosa de ácido sulfhídrico, y posteriormente a través de algún proceso de reducción tal como el Stretford, se lleve a cabo su separación de la

corriente de hidrocarburos ligeros, para dar paso a la reducción del compuesto y llevarlo a su estado elemental.

Al momento de llevarse a cabo la separación de las corrientes gaseosas se aparta el gas dulce, o gas libre de H_2S , del gas ácido con alto contenido de sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico (H_2S), al cual se le pueden practicar varios tipos de procesos con los cuales se recupere el azufre en estado elemental; uno de estos -el Stretford- está basado en la extracción y separación del Azufre mediante una torre de absorción cargada con metil dietil amina, aunque también existen otros que se basan en reacciones de óxido-reducción y que usan compuestos de hierro (Fe); e inclusive aquellos que desarrollan estas reacciones (Redox) a partir de procesos que usan material biológico para llevar a cabo la reducción.

Dentro de estos tipos, el más usual es el Stretford el que con la extracción del sulfuro de hidrógeno por medio de torres cargadas con solución de metil dietil amina, se encarga de absorber el H_2S de las corrientes de gas ácido, y pueden dar una eficiencia que según el tipo de carga alimentada, llega a fluctuar en rangos del 85% al 98% de absorción del total del azufre alimentado.

Mencionado esto, listaremos a continuación los procesos más importantes en hidrodeshulfurización o procesos HDS.

3.1 .- PROCESOS HDS

Los procesos HDS o de hidrodeshulfurización abarcan, como se ha indicado, una amplia gama con variaciones diversas, las

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

cuales se adecúan según el tipo de alimentación suministrada lo que determina la pureza y eficiencia del producto, siendo mayor la eficiencia si también es menor el número de impurezas presentes en la alimentación. Un factor importante para la comparación de los procesos HDS es el consumo de H_2 , ya que este es una medida relativa de la cantidad de azufre removido.



Siendo el H_2 , el material que más encarece los costos de operación.

Debido a la gran cantidad de procesos HDS, se procederá a citar los más importantes y se detallarán aquellos que pueden considerarse relevantes para la propuesta.

3.1.1 .- PROCESOS DE LA COMPAÑIA CHEVRON RESEARCH

La compañía Chevron ha desarrollado 3 tipos importantes de procesos HDS, ellos son :

1) EL VGO . Vacuum Gas-Oil (para productos de destilación al vacío en mezclas gas-aceite).

Proceso altamente selectivo y con alta estabilidad de su catalizador, lo que ha proporcionado en su operación ahorros de hasta 10 % en el consumo de hidrógeno, sobre el requerido en su diseño.

El éxito en su operación está dado por el gradual mejoramiento que ha tenido el catalizador que emplea -el ICR 107- lo que ha traído un aumento en la actividad y estabilidad de la reacción.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Con este catalizador se puede remover alrededor del 90-95 % del azufre presente en la alimentación. El citado aumento en la actividad ha tenido por resultado la facilidad de diseñar reactores de menor tamaño y mayor maniobrabilidad, lo que ha disminuído el costo de la inversión.

El proceso VGO Isomax permite que el petróleo pesado pueda ser desulfurizado en condiciones óptimas.

2) EL RDS . Residual DeSulfurization (desulfurización de residuos).

Este proceso puede ser utilizado para hidrodeshulfurizar cualquier tipo de crudo, así como gas destilado al vacío y sus residuos.

La figura central del proceso es un reactor de lecho fijo, en donde el líquido alimentado se pone en contacto con gas reciclado rico en hidrógeno. El éxito de la operación radica en que la mezcla de reacción no presente trazas de metales y otras impurezas, las cuales a veces no pueden ser separadas mediante filtración o en la separación de sales; y que en caso de estar presentes, ocasionan fuertes caídas de presión en el sistema. La temperatura en el reactor principal es controlada por inyección de hidrógeno para el apagado de los reactivos.

El líquido desulfurizado, el gas producido y el hidrógeno sin reaccionar salen fríos del reactor y se envían a una sección de separación.

La mayoría del líquido se recupera en caliente y es separado

del remanente en un tanque a alta presión; se reúnen las corrientes de líquido ligero, y se envían a un fraccionador para recuperar las naftas y el combustible desulfurizado.

Los gases incondensables provenientes del separador son separados y tratados con agua para remover el amoníaco y ácido sulfúrico que se pudo producir en la operación.

Una vez realizado lo anterior se manda la corriente gaseosa en frío a un separador a alta presión donde la mezcla de agua, hidrocarburos remanentes y gas reciclado son separados; el gas reciclado se regresa al reactor principal para mantener la pureza del vapor de hidrógeno, reduciendo la pérdida de presión y por lo mismo los costos de la inversión.

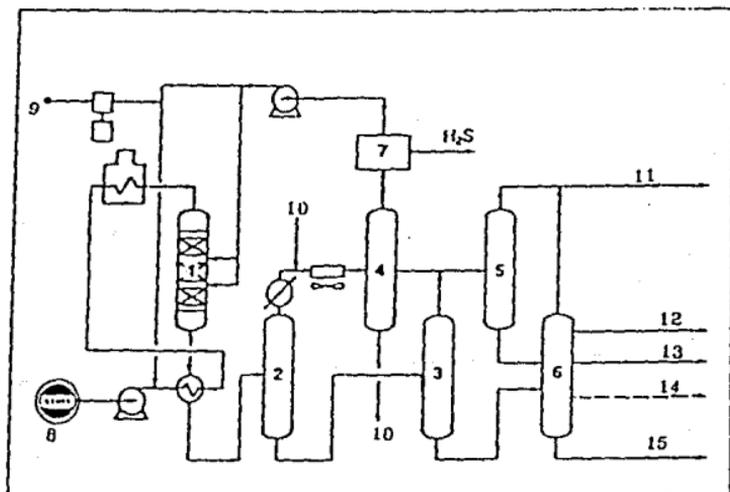


Figura 3.1.- Proceso RDS.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Listado de equipo de la figura 3.1

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1.- Reactor | |
| 2.- Separador de baja presión caliente | |
| 3.- Separador de alta presión caliente | |
| 4.- Separador de baja presión frío | |
| 5.- Separador de alta presión frío | |
| 6.- Torre fraccionadora | 7.- Absorvedor de H ₂ S |
| 8.- Crudo alimentado | 9.- Hidrógeno |
| 10.- Agua de lavado | 11.- Gas de proceso |
| 12.- Nafta | 13.- Destilados medios |
| 14.- Combustible al vacío (VGO) | 15.- Residuo desulfurizado |

3) EL VRDS . Vaccum Residual DeSulfurization.

(desulfurización de residuos de destilación al vacío).

Este proceso se considera como una extensión del RDS, pero a presiones más bajas y por lo mismo, a temperaturas más moderadas; presenta la dificultad de necesitar una mayor cantidad de catalizador mientras más alta sea la concentración de asfaltenos y metales pesados presentes en la alimentación. Este proceso puede a su vez combinarse con el VGO y dar por consecuencia una disminución en el consumo de hidrógeno, es decir que el proceso combinado VGO-VRDS consume 35 % menos H₂ que el RDS, con una producción 2.3 % más alta. Los resultados anteriores se obtienen colocando cada una de las etapas en óptimas condiciones según la alimentación.

3.1.1.1 .- COMENTARIO

Estos tipos de procesos ofrecen ventajas competitivas en los costos de operación, pero también es de observarse como en los tres se tiene que aumentar la cantidad de catalizador conforme las impurezas metálicas y los asfaltenos aumentan; y es en razón de lo anterior por lo que a pesar de irse haciendo atractivos con respecto al consumo de hidrógeno, resulta ser

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

muy desalentador en cuanto a la cantidad de catalizador requerido.

3.1.2 .- PROCESO H-OIL
(Desarrollado por Cities Service Research & Development Co.)

Este proceso ya ha sido aplicado en México, específicamente en la planta de Salamanca, Gto. Es bastante simple en apariencia, debido a la escasa cantidad de equipo que utiliza.

El diseño de la operación se basa en el tipo de reactor que emplea, llamado reactor de cama de ebullición, y que puede ser empacada con un catalizador de granulo grueso o bien de granulo fino; la elección de uno u otro está de acuerdo con las características del crudo alimentado; si este tiene una alta cantidad de metales, debe usarse el catalizador de granulo grueso o extrudante, para el cual debe instalarse una bomba de reflujo interno que ayude a la operación; por el contrario, si el petróleo tiene bajo contenido de metales se usa el de granulo fino, el cual no necesita de bomba de reflujo, dado que, como las partículas son pequeñas la velocidad con la que llega el aceite alimentado es suficiente para expandir la cama catalítica y dar paso a la reacción.

Todos los sólidos que entran en el sistema salen acompañando al producto, por lo que sólo se procede a separar el azufre como H_2S , pero no se separan los sólidos ni los asfaltenos remanentes, ni el azufre que permanece en estas estructuras, lo que deja en el producto una significativa cantidad de impurezas que impiden su correcto refinamiento. Dada la estabi-

lidad de la reacción y su medio, la cantidad de catalizador de reposición de granulo grueso (el propuesto a usar dado el tipo de crudo sujeto de analiza) es poca y sólo se incrementa a medida que es mayor la concentración de impurezas.

La eficiencia calculada a partir de los datos proporcionados es del 90 % para crudo Y 88 % para los residuos pesados.

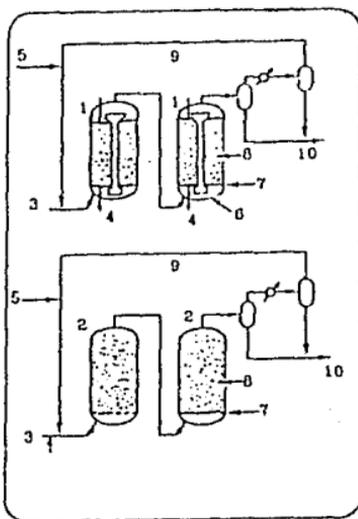


Figura 3.2.- Proceso H-Oil.

Listado del equipo de la figura 3.2

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 1.- Reactores con catalizador fino | 4.- Purga |
| 2.- Reactores con catalizador grueso | 6.- Bomba de ebullición |
| 3.- Crudo alimentado | 7.- Plato de distribución |
| 5.- Hidrógeno | 8.- Cama expandida |
| 9.- Producto reciclado | 10.- Producto líquido |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.1.2.1 .- COMENTARIO

Este proceso tiene un gasto mínimo de catalizador, y aunque se usará el de granulo grueso (que es el que ofrece un mayor ahorro en la cantidad usada), representa el más alto costo de operación; su principal problema radica en que permite la libre entrada y salida de metales y asfaltenos, que en la etapa posterior de fraccionamiento ofrecerían problemas.

3.1.3 .- PROCESOS DE LA ESSO RESEARCH & ENGINEERING Co.
(Miembro de la corporación EXXON Oil Co.)

La compañía ESSO ha desarrollado 2 tipos de procesos HDS, a los cuales les ha agregado como continuación un proceso de gasificación de hidrocarburos, que tiene el fin de completar y hacer más eficiente el tratamiento de los residuos pesados del petróleo, proceso que se describirá a detalle en el capítulo IV.

Los procesos HDS de ESSO son :

3.1.3.1 .- RESIDFINING

Es un sistema con un reactor de lecho fijo que opera a presiones del orden de 1,000 Psig, lo que esta en función del grado de pureza del hidrógeno alimentado.

3.1.3.1.1 .- PROCESO

El hidrógeno y el combustible o residuo, se reúnen en una línea y son precalentados en un horno para ser enviados a un filtro que protege de taponamientos al reactor y evita que pasen los sedimentos salinos de los aceites residuales agrupados, en granulos tan grandes que puedan taponear el reactor e interrumpir el proceso.

De ahí son enviados al reactor, donde la deshidrosulfurización se lleva a cabo; posteriormente la fase líquida se manda a un cambiador de calor que enfría la corriente y abre paso a un tanque que separa el aceite desulfurizado que contienen un máximo de 0.5 % en peso de azufre.

Por otro lado la corriente gaseosa salida del reactor pasa a un removedor de H_2S , el cual recupera el gas combustible endulzado y rico en hidrógeno (gas que se recicla), y se separa de la corriente de sulfuro de hidrógeno, con una alta eficiencia.

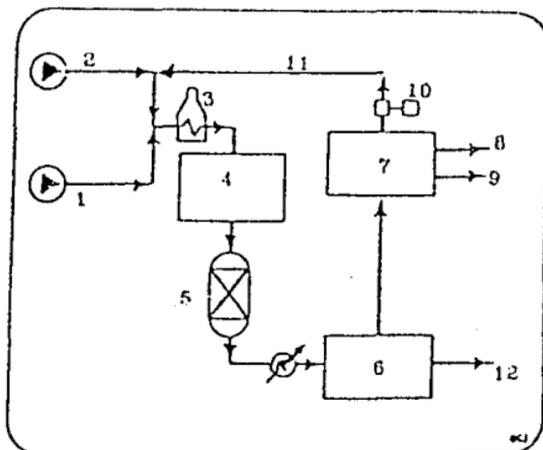


Figura 3.3.- Proceso Residfining.

Listado de equipo de la figura 3.3 :

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1.- Residuos atmosféricos | 2.- Maquillaje de Hidrógeno |
| 3.- Horno | 4.- Purgado de protección |
| 5.- Reactor @ 1,000 psig | 6.- Separador de producto |
| 7.- Separador de H_2S | 8.- H_2S |
| 9.- Combustible endulzado | 10.- Compresora |
| 11.- Residuos reciclados | 12.- Producto desulfurizado |

3.1.3.1.2 .- CATALISIS

La clave del proceso es la propiedad del catalizador de mantener por largo tiempo, una baja presión de operación; este catalizador rechaza los materiales asfálticos que contienen los residuos metálicos que desactivan la mayoría de los catalizadores. El catalizador aquí empleado trabaja normalmente hasta con 200 ppm de Ni Y V, lo que representa la ventaja de desactivarse a rangos de acumulación de metales más altos que otros empleados, además de que el proceso requiere relativamente pequeñas cantidades del catalizador; lo que se traduce en ventajas comparativas en cuestión de costo de catalizador, consumo de hidrógeno y un consecuente menor costo de operación que aumenta las utilidades.

3.1.3.1.3 .- COSTO DEL PROCESO

En la tabla 3.1 se presenta el costo del proceso por barril, (Estos costos están en dólares del año de 1980).

Tabla 3.1.- Costo de inversión y operación del proceso Residfining.

| | |
|---|---------|
| INVERSION (U.S.DOLLS) | 330-500 |
| ENERGIA CONSUMIDA (KW) | 1.2-1.4 |
| COMBUSTIBLE CONSUMIDO (EN MILES DE BTU) | 50- 60 |
| AGUA DE ENFRIAMIENTO (GALONES) | 200-250 |

3.1.3.1.4 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

En la tabla 3.2 se presentan los resultados de aplicar este procesos a diferentes tipos de crudos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.2.- Propiedades de los productos del proceso.

| CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDRODESULFURIZACION
DE LOS SIGUIENTES CRUDOS ALIMENTADOS | | | | |
|---|------------------|-----------------|--------|---------------|
| PETROLEO
ALIMENTADO | KUWAIT | ARABE
LIGERO | KHAFJI | GACH
SARAN |
| TIPO DE FRACCION..... | -----650 °F----- | | | |
| DENSIDAD °API..... | 16.3 | 16.1 | 15.7 | 15.8 |
| AZUFRE %peso..... | 3.8 | 3.0 | 4.0 | 2.4 |
| CARBON %peso..... | 9.2 | 8.5 | 12.2 | 9.7 |
| V + Ni ppm..... | 55 | 40 | 105 | 210 |
| EN EL PRODUCTO GAS. | | | | |
| AZUFRE EN EL GAS %peso.. | 3.8 | 2.8 | 4.1 | 2.3 |
| C ₅ a 400 °F, % vol..... | 0.9 | 0.6 | 1.0 | 0.5 |
| EN EL PROD. LIQUIDO | | | | |
| A + 400 °F, % vol..... | 100.7 | 101.0 | 101.0 | 100.7 |
| DENSIDAD °API..... | 22.7 | 22.5 | 23.0 | 19.5 |
| AZUFRE %peso..... | ----- 0.5 ----- | | | |
| CONSUMO DE H ₂ , Ft ³ /BARRIL | 640 | 530 | 700 | 480 |

3.1.3.2 .- GO-FINING

Este proceso esta adecuado para manejar gasóleos y combustóleos de alto peso molecular y punto de ebullición; el sistema consta de un reactor de lecho fijo que opera en un rango de 400-800 Psig. Se señala que es preferible operar a presiones bajas ya que esto disminuye el consumo de hidrógeno.

3.1.3.2.1 .- PROCESO

El aceite a tratar y el hidrógeno se juntan en una línea, se precalientan y cargan al reactor de deshidrosulfurización. A su salida el producto es pasado por un intercambiador para su enfriamiento, y de ahí pasan a un tanque flash y a otro de separación, donde la fase líquida y la gaseosa se dividen, enviándose el gas a una torre para separar el H_2S , mientras que la fase líquida se lleva a un separador de combustibles, donde la nafta ligera se recupera del combustible desulfurado con bajo contenido de azufre.

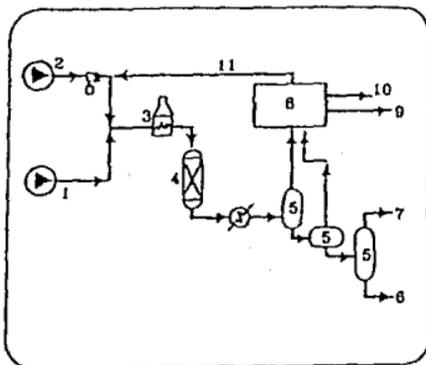


Figura 3.4.- Proceso Go-Fining.

Listado del equipo de la figura 3.4

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1.- Residuo alimentado | 2.- Hidrógeno |
| 3.- Horno | 4.- Reactor |
| 5.- Tanques de separación | 6.- Aceite desulfurado |
| 7.- Nafta | 8.- Recuperador de H_2S |
| 9.- Combustible desulfurado | 10.- H_2S |
| 11.- Hidrógeno reciclado | |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.1.3.2.2 .- CATALISIS

Dependiendo de los resultados y del tipo de alimentación deseada, se selecciona el catalizador a emplear. El proceso Residfining es muy recomendable para los casos en que la alimentación contiene una considerable cantidad de metales en solución o cuando se trata de procesar un corte del crudo destilado a alta temperatura. (corte es algún destilado de una torre de fraccionamiento, que para el caso se refiere a los separados cerca de los fondos, o bien los mismos residuos extraídos de los fondos del reactor).

El catalizador puede ser sucesivamente regenerado para alargar su vida útil y disminuir el costeo. La vida media del catalizador esta en función del contenido de metales pesados que contenga la muestra a tratar.

3.1.3.2.3 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

La tabla 3.3 reporta los resultados de la hidrodesulfurización al 90 % de algunas fracciones extraídas de la destilación del crudo entre los 650-1050 °F.

Debe observarse que la cantidad de hidrógeno consumida está en función de la cantidad de azufre que se desee remover; la operación a baja presión ayuda al ahorro de H₂. Al aumentar la cantidad de catalizador empleado, también se puede ahorrar hidrógeno. Estos ahorros se pueden significar en forma importante en los costos de operación por consumo de materiales, impactando el costo con una disminución de hasta 0.50 dólares/barril alimentado.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.3.- Productos del proceso Go-Fining.

| CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDRODESULFURIZACION
DE LOS SIGUIENTES CRUDOS ALIMENTADOS | | | | |
|---|-----------------------|-----------------|--------|---------------|
| PETROLEO
ALIMENTADO | KUWAIT | ARABE
LIGERO | KHAFJI | GACH
SARAN |
| TIPO DE FRACCION..... | -----650/1050 °F----- | | | |
| DENSIDAD °API..... | 22.2 | 23.1 | 21.7 | 22.4 |
| AZUFRE %peso..... | 3.05 | 2.28 | 2.97 | 1.91 |
| RESULTADOS PROMEDIO | | | | |
| C ₁ -C ₃ (INCLUYE H ₂ S) %peso | 3.1 | 2.3 | 3.1 | 2.0 |
| C ₄ %volumen..... | 0.08 | 0.07 | 0.09 | 0.08 |
| RESIDUOS C ₅ Y DESTILADOS
HASTA 400 °F %volumen. | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7 |
| RESIDUOS DESTILADOS A MAS
DE 400 °F %volumen..... | 99.0 | 99.2 | 99.0 | 100.0 |
| AZUFRE %peso..... | 0.3 | 0.23 | 0.3 | 0.19 |
| CONSUMO DE H ₂ Ft ³ /barril | 280 | 220 | 300 | 220 |

3.1.3.2.4 .- COSTO DE INVERSION

Según aseveración de la ESSO el proceso GO-FINING es el de más bajo costo por % de azufre removido con 0.04-0.10 dólares /barril, el cual, sin embargo, se limita a residuos destilados a temperaturas de 650 °F o mayores.

Los costos de inversión y operación se presentan en la tabla 3.4, expresandose en dólares/barril alimentado.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.4.- Costos de inversión y operación del proceso
Go-Fining

| COSTOS DEL PROCESO Go-Fining | |
|---|---------|
| INVERSION (U.S.DOLLS) | 330-500 |
| ENERGIA CONSUMIDA (KW) | 1.2-1.4 |
| COMBUSTIBLE CONSUMIDO (EN MILES DE BTU) | 50- 60 |
| AGUA DE ENFRIAMIENTO (GALONES) | 200-250 |

3.1.3.2.5 .- COMENTARIOS

Dentro de estos procesos el que más conviene es el Residfining, ya que este ha sido diseñado especialmente para el uso en la hidrosulfurización de los residuos de la destilación del petróleo, mientras que el Go-fining, fué hecho con el propósito de ser usado como un desulfurizador de mediano alcance para aquellos materiales de uso directo en gasificadores.

El proceso Residfining es el proceso que mejor se adecúa a las necesidades planteadas por nuestro proyecto dado su especialización en la desulfurización de residuos, su alto porcentaje de eficiencia (del 90 %), y su bajo costo de catalizador dado su reactor de lecho fijo.

3.1.4 .- PROCESOS DE LA GULF RESEARCH & DEVELOPMENT Co.

La compañía Gulf ha desarrollado 3 procesos de hidrosulfurización directa, de los cuales se presenta un resumen donde se observan las ventajas y desventajas de su aplicación en la hidrosulfurización de crudos y residuos pesados.

Los procesos de hidrosulfurización directa se identifican

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

como procesos Gulf HDS tipos I, II Y III.

Por medio de pruebas hechas en planta instalada por la Nippon Mining Co. pudo corroborarse la calidad de los productos respecto su bajo contenido de azufre, larga vida de catalizador y bajo consumo de hidrógeno; así como el mantener una alta actividad en el catalizador aún en presencia de altas concentraciones de metales, azufre y otras impurezas.

El primer desarrollo hecho para la NIPPON Co. se denominó Gulf HDS I para distinguirlo de los diseños posteriores.

Este primer diseño funcional fué superado y sustituido por el proceso HDS tipo II, el cual encontró aplicación en una planta de Idemitsu Kosan Co. en Hyogo, Japón y en la planta de Skiyu Seisei K.K. en Okinawa.

Los procesos HDS tipo I Y II tiene aplicaciones capaces de obtener un 75 % de hidrodesulfurización, la diferencia entre ambos y que ha hecho más usual el tipo II, es su facilidad de operación.

Listado del equipo de la figura 3.5 :

- | | |
|--------------------------------|---------------------------|
| 1.- Crudo Alimentado | 2.- Hidrógeno |
| 3.- Horno | 4.- Reactor |
| 5.- Separador de alta presión | 6.- Depurador |
| 7.- Gas combustible | 8.- Combustible reciclado |
| 9.- Separador de baja presión | 10.- Agotador |
| 11.- Combustible desulfurizado | |

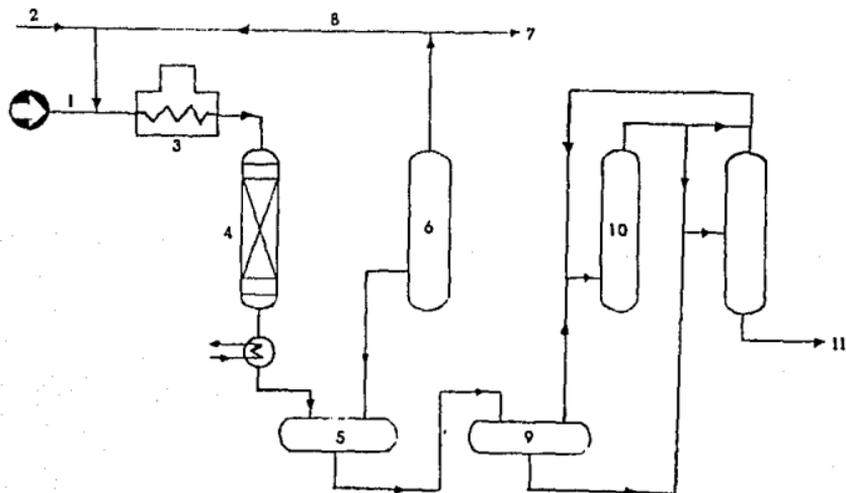


Figura 3.5.- Proceso HDS Gulf tipo II.

Si se requieren mayores niveles de desulfurización, el proceso indicado es el Gulf tipo III, el cual es capaz de dar un 88 % de desulfurización.

Como en los tipos I y II, el tipo III puede operar siempre y cuando el contenido de metales (Ni Y V) no rebase las 125 ppm y tiene óptimos resultados para crudos con un contenido de azufre en casos de hasta 0.3 %.

El catalizador utilizado en los procesos Gulf II y III puede ser reciclado, alargando su vida útil hasta aproximadamente 11.5 meses de operación continua.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

nor caída de presión posible y poder mantener óptimas las presiones parciales de los componentes.

En el diagrama de flujo se puede ver como el crudo fresco alimentado entra en una sola corriente aunque puede dividirse en dos trenes que llevan a 2 reactores en paralelo, lo cual resulta más conveniente dado que ayuda a el mejor aprovechamiento del diseño y permite la operación de plantas HDS Gulf a capacidades de 20,000 barriles/día o superiores, por lo que se describirá el proceso como si tuviera 2 corrientes en paralelo.

A la alimentación se le inyecta hidrógeno fresco y reciclado en iguales proporciones para cada una de estas corrientes. La mezcla a reaccionar pasa a intercambiadores de calor para precalentarlas usando los efluyentes reactor, y después llevarse a la temperatura de operación del reactor con un horno de calentamiento a fuego directo.

Hecho esto la mezcla reacciona con el catalizador en reactores de lecho fijo. Entre las camas se inyecta gas rico en H_2 para controlar la temperatura a un nivel tan bajo como sea posible, pero sin que sea menor a la requerida por la hidrosulfurización. De aquí se pasa a unos separadores flash, donde el condensado es enviado a una torre fraccionadora para recuperar la nafta, el gasóleo, el gas combustible y el combustible residual desulfurizado. Mientras tanto los gases de salida del separador y del fraccionador son enviados a un sistema de purificación en el que se retira el H_2S producido.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.1.4.2 .- CATALIZADOR

En tanto menor sea la proporción de metales presentes en la alimentación, mejor será el resultado obtenido con el catalizador.

3.1.4.3 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

Para el proceso Gulf tipo II se pueden observar los resultados en la tabla 3.5 y para el Gulf tipo III en la tabla 3.6.

Tabla 3.5.- Productos del proceso Gulf tipo II.

| RESULTADOS APLICACION PROCESO HDS GULF TIPO II | | | | | |
|--|---------------|---------------|-------|-------|-----------|
| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE | | TIPO | DOMESTICO |
| | | A | B | C | DE U.S.A. |
| FRAC. DE DEST. ALIMENTADA °F | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + | 700 + |
| DENSIDAD °API | 16.6 | 17.6 | 13 | 8.3 | 11 |
| AZUFRE †peso | 3.8 | 3.0 | 4.2 | 5.8 | 1.8 |
| Ni + V ppm | 60 | 40 | 114 | 110 | 120 |
| RENDIMIENTO PROMEDIO POR CORRIDA | | | | | |
| H ₂ S †peso | 3.2 | 2.6 | 3.5 | 4.3 | 1.4 |
| NH ₂ †peso | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.2 |
| C ₁ - C ₄ †peso | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 1.0 | 0.5 |
| C ₅ @ 375°F
Y NAFTA †volumen | 1.1 | 1.9 | 0.7 | 3.1 | 0.5 |
| DESTILADO @ 375-650 °F
†volumen | 5.1 | 5.3 | 5.3 | 8.0 | 3.2 |
| DESTILADO @ >650°F
Y COMBUSTIBLE
†volumen | 94.8 | 92.9 | 95.3 | 91.6 | 94.3 |
| CONSUMO DE H ₂
Ft ³ /barril | 630 | 490 | 655 | 820 | 295 |
| TIEMPO DE CORRIDA | 1 ó 2 POR AÑO | | | | |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.5.- Proceso Gulf tipo II (Continuación).

| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | | DOMESTICO
DE U.S.A. |
|-------------------------------------|--------|--------------------|------|------|------------------------|
| | | A | B | C | |
| PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS | | | | | |
| NAFTA: °API | 52 | 52 | 52.5 | 54 | 48 |
| AZUFRE †peso | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.01 |
| DESTILADO: °API | 36 | 36 | 36 | 32 | 33 |
| AZUFRE †peso | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.02 |
| COMBUSTIBLE: °API | 21 | 21 | 19.1 | 15.6 | 16 |
| AZUFRE †peso | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.02 |
| ‡ DE DESULFURIZACION | | | | | |
| PRODUCTOS < 650°F | 74 | 80 | 76 | 74 | 72 |
| PRODUCTOS > 650°F | | 87 | 90 | 88 | 85 |

Tabla 3.6.- Productos del proceso Gulf tipo III.

| RESULTADOS APLICACION PROCESO HDS GULF TIPO III | | | | |
|---|--------|--------------------|-------|-------|
| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | |
| | | A | D | E |
| FRAC. DE DEST.
ALIMENTADA °F | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + |
| DENSIDAD °API | 16.6 | 17.6 | 15.7 | 11.5 |
| AZUFRE †peso | 3.8 | 3.0 | 4.2 | 4.6 |
| Ni + V ppm | 60 | 40 | 114 | 116 |
| H ₂ S †peso | 3.6 | 2.8 | 3.8 | 4.2 |
| NH ₂ †peso | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 |
| RENDIMIENTO PROMEDIO POR CORRIDA | | | | |
| C ₁ - C ₄ †peso | 1.1 | 1.4 | 1.4 | 1.3 |
| C ₅ @ 375°F
Y NAFTA †volumen | 2.3 | 3.8 | 2.3 | 2.7 |
| NAFTA @ 375-650 °F
‡volumen | 7.8 | 10.6 | 7.8 | 9.3 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.6.- Proceso Gulf tipo III (Continuación).

| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | |
|--|---------------|--------------------|------|-------|
| | | A | B | C |
| <u>RENDIMIENTO PROMEDIO POR CORRIDA</u> | | | | |
| DESTILADO @ >650°F
Y COMBUSTIBLE
%volumen | 90.9 | 87.9 | 90.8 | 89.9 |
| CONSUMO DE H ₂
Ft ³ /barril | 815 | 720 | 825 | 965 |
| TIEMPO DE CORRIDA | 1 ó 2 POR AÑO | | | |
| <u>PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS</u> | | | | |
| NAFTA: °API | 52 | 52 | 52 | 52 |
| AZUFRE %peso | 0.025 | 0.02 | 0.03 | 0.035 |
| DESTILADO: °API | 35.6 | 36 | 35.5 | 36 |
| AZUFRE %peso | 0.035 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |
| COMBUSTIBLE: °API | 22.0 | 24 | 21.8 | 18 |
| AZUFRE %peso | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.7 |
| <u>% DE DESULFURIZACION</u> | | | | |
| PRODUCTOS > 650°F | 87 | 90 | 88 | 85 |

En adición a la desulfurización de los crudos, el proceso Gulf reporta otros beneficios adicionales en favor del mejoramiento de la calidad de los combustibles producidos. Entre estas mejoras se encuentra el incremento en °API y la reducción de los residuos de carbón, ambos en relación aproximada a el monto de azufre removido. Estos beneficios a su vez, también traen otras ventajas como son la facilidad de bombeo asociado a la baja de la viscosidad; la baja en el índice de corrosión, mayor estabilidad del producto almacenado y mejores propiedades de combustión. El combustible producido tie-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

ne reducida tendencia a la formación de ceniza, lo cual es im-
portante para sus aplicaciones.

3.1.4.4 .-COSTO DE LA INVERSION

La tabla 3.7 ilustra los gastos de inversión y operación del
proceso tipo II; este está basado en una planta cuya produc-
ción sea de 35,000 barriles/día, con valores en dólares ameri-
canos. Una unidad de proceso GULF tipo II requiere una inver-
sión aproximada de 21.9 millones de dólares (año base 1972),
incluyendo costos por compra de catalizador; mientras una uni-
dad de proceso Gulf tipo III requiere de aproximadamente 26.8
millones de dólares (año base 1972).

Estos costos no incluyen el gasto por concepto de plantas
auxiliares de hidrógeno, planta para recuperación de azufre y
separación de H_2S , y algún otro tipo de servicio.

Tabla 3.7.- Costos de inversión y operación proceso Gulf.

| | |
|--|-------|
| INVERSION U.S.dolls/barril diario | 325.0 |
| GASTOS DE OPERACION POR BARRIL ALIMENTADO. | |
| ELECTRICIDAD Kw/hr | 1.7 |
| COMBUSTIBLE M Btu | 55 |
| VAPOR Lb/hr | 6 |
| AGUA DE ENFRIAMIENTO galones | 160 |

3.1.4.5 .- COMENTARIOS

De los procesos presentados por la GULF Co. podemos presen-
tar el siguiente análisis.

Tipo I.- Este proceso fue el primer desarrollo de la Gulf

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Co. del que han sido superados sus resultados por desarrollos posteriores, por lo que su cita es mas bien a nivel de comentario.

Tipo II.- Este proceso puede considerarse la etapa posterior del Gulf tipo I, en él se encuentran mejoras substanciales respecto de varios otros procesos ya presentados, el punto principal para esta aseveración se puede entender observando los resultados de su aplicación y el estado en que se obtienen los productos, los que presentan una mejoría importante de su calidad.

Dentro de las desventajas de este proceso, está en primer lugar el alto consumo de hidrógeno que requiere, que sin lugar a dudas eleva los costos de operación.

Otro punto negativo es que la alimentación debe estar limpia de metales e impurezas, lo cual en un proceso tradicional representa una gran dificultad, pero que para este desarrollo no es tan estricto, debido a la inclusión de un proceso para la desintegración de los asfaltenos, que como ya se ha mencionado son las estructuras en las cuales se localizan metales tales como Ni y V, para recuperar los metales y contar con una alimentación que cumpla con los requisitos necesarios para el proceso. Haciendo un balance este resulta ser un proceso muy conveniente, a reserva de evaluar que los costos por consumo de hidrógeno impidan su implementación por elevar demasiado los costos de operación.

Tipo III.- Este proceso esta desarrollado para trabajar con residuos de alta densidad y viscosidad, pero con la limita--

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

ción de no ser tan eficiente como los anteriores para la hidrodesulfurización de sus productos, por lo que no resulta atractivo para su consideración.

3.1.5 .- NUEVO PROCESO DE DESULFURIZACION RESIDUAL.
(Desarrollado por la British Petroleum)

La British Petroleum Ltd. desarrolló el diseño de una planta para 50,000 barriles/día para residuos atmosféricos de crudo tipo Kuwait y así reducir el contenido de azufre en estos de 4 a 1 % peso.

Su diseño y catalizador empleados ofrecen las siguientes ventajas :

- Alta actividad de hidrodesulfurización.
- Alta tolerancia en la acumulación de metales.
- Baja actividad de desintegrado, para obtener una alta producción de aceite combustible.
- Baja actividad de nitrogenación.
- Bajo consumo de H_2 .
- Larga vida de catalizador.

3.1.5.1 .- PROCESO

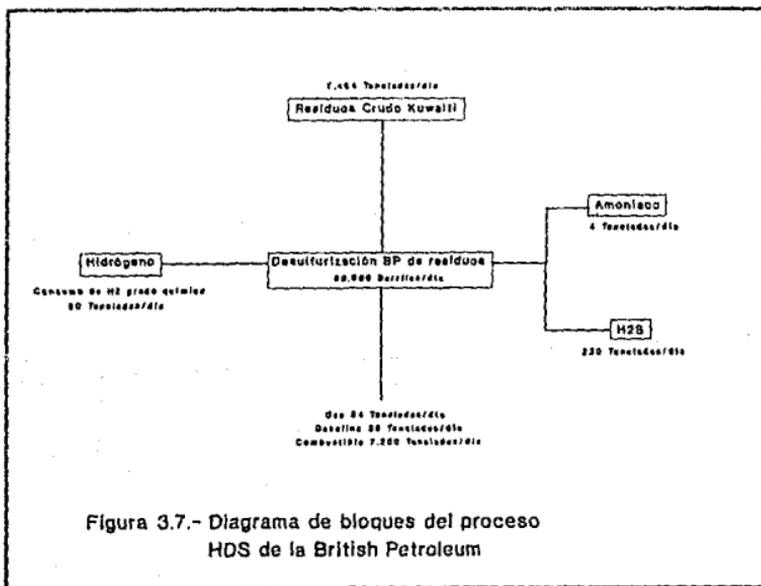
A los residuos atmosféricos alimentados se les adiciona H_2 fresco y reciclado, y se precalientan haciendolos pasar por un intercambiador de calor; se recomienda tener otro intercambiador de calor en paralelo de repuesto y así no parar el proceso por mantenimiento. De ahí se pasa a un horno que eleva la temperatura a la requerida por la reacción.

En el reactor se produce la reducción del azufre hasta H_2S para el mejor control de la temperatura se tiene una entrada

de H_2 reciclado, como mitigador.

El efluente del reactor se envía a un sistema de separación, y el líquido obtenido es llevado a una torre fraccionadora para su destilación. Se inyecta agua al gas reciclado que se introduce al reactor y evitar la producción de $(NH_3)_2S$.

Mientras tanto el vapor producido por el sistema de separación es enviado a una sección de tratamiento, donde al gas reciclado se le practica una remoción parcial de metano y H_2S para luego enviarlo de nuevo al proceso como reciclado rico en H_2 , con el propósito de mantener una adecuada presión parcial de hidrógeno en el reactor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Los datos y cualidades del producto típico que se presentan, fueron los que se presentaron durante un tiempo de operación equivalente al periodo de 1/2 vida del catalizador utilizado en la planta piloto. En la tabla 3.8 se presentan estos resultados. Para el proceso se puede decir que es capaz de reducir en un 97 % el contenido de Azufre de un crudo con hasta un 3.87 % peso de sulfuros, con una alta producción de aceite combustible que representa prácticamente el 100 % en volumen del que ocupa la alimentación. También puede señalarse que la baja actividad de desintegración y la baja producción de compuestos nitrogenados, disminuye el requerimiento de H_2 a tan solo 500 Ft³/barril.

Tabla 3.8.- Rendimiento de productos respecto a la alimentación del proceso HDS de British Petroleum.

| | |
|--|-------|
| PRODUCTO LIQUIDO DESULFURIZADO %peso | 99.00 |
| RESIDUOS A GASIFICACION %peso | 0.25 |
| AZUFRE REMOVIDO %peso | 97.00 |

El aceite combustible producido presenta una baja cantidad de cenizas durante su combustión. El carbón residual es reducido en tal medida que solo prevalece un 4.5 % en el producto final respecto del total presente en la alimentación.

Estos resultados son producto de la aplicación de un catalizador altamente selectivo para la desulfurización. Esta operación se mantuvo continua por varios meses a pesar de la acumulación de metales en un largo periodo.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.1.5.3 .- CONTAMINANTES DE LA OPERACION

Los posibles contaminantes de la operación son sales, materiales corrosivos, escombros, metales como Ni y V, y compuestos nitrogenados. Para lograr una buena operación se debe asegurar que estas impurezas no estén presentes en una proporción mayor a la del azufre que se desea remover.

3.1.5.4 .- COSTO DE LA INVERSION

La inversión para instalar una planta de 50,000 barriles/día y obtener en el producto de un 4 % a un 1 % peso de azufre, puede ser estimada en unos 26 millones de dólares, lo que incluye la instalación de plantas de recuperación de azufre e hidrógeno. Los costos de operación son los siguientes :

Tabla 3.9.- Costos de operación y del producto.

| | |
|---|---------------------|
| ELECTRICIDAD : | 0.014 U.S.D./Kw-hr. |
| COMBUSTIBLE : | 2.00 U.S.D./BARRIL. |
| COSTO TOTAL POR BARRIL
DE PRODUCTO DESULFURIZADO : | 0.12 U.S.D./barril. |

Alternativamente se puede tener disponible vapor de alta presión generado desde la planta de H₂.

El costo total de la operación directa es de 0.52 USD/barril del producto desulfurizado. Lo que incluye nómina, supervisión, material de mantenimiento, reposición de catalizador y remplazamiento de químicos auxiliares, e hidrocarburos alimentados a la planta de H₂ y combustible para los hornos empleados en el proceso.

En general el costo es de un 70 % de la utilidad total, incluyendo gastos de electricidad para el compresor de gas reci

clado.

3.1.5.5 .- COMENTARIOS

En general el proceso podría calificarse como un tipo promedio dentro de los anteriormente presentados pero, con un costo porcentual bajo, además de depender demasiado la operación del catalizador del contenido de impurezas, que para el crudo Maya se tienen en grandes cantidades.

3.2 .- PROCESOS DE RECUPERACION DE AZUFRE DE H_2S A S^0

Dentro de los sistemas para la recuperación de azufre de una corriente de H_2S , producto de una hidrodesulfurización, se tiene como primer alternativa la separación por absorción del azufre de la corriente gaseosa con metil dietil amina, de la cual posteriormente es obtenido el azufre en forma elemental, por medio de la reducción de los compuestos formados en la solución absorbora, mediante agentes tales como el óxido ferroso que en su paso a óxido férrico, efectúa un intercambio electrónico que da por resultado la precipitación del azufre como elemento, este resultado también puede ser obtenido por medio de cámaras electrolíticas en un proceso similar al de recuperación de sodio en salmueras.

Sin embargo existen actualmente procesos que han tenido un mayor éxito durante su puesta en marcha y que también han demostrado una importante reducción de costos, son los procesos de bioreducción, de los cuales aún no se puede tener acceso a una buena cantidad de información. A continuación se podrán ver los resultados de la aplicación de uno de estos novedosos

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

sistemas, que ofrecen una forma sencilla de recuperar el azufre elemental, además de ofrecer una substancial reducción del equipo que se emplea en un proceso tradicional por absorción.

Es importante mencionar que los procesos aquí presentados sirvan como un comentario que sirva de guía para la búsqueda de unas mejores y más profundas búsquedas de procesos en este estilo que complementa a la presente propuesta, esta información es una aportación extra que viene al caso del tratamiento de hidrocarburos y residuos pesados, pero que no interviene en los propósitos de este trabajo, dado el carácter de estos procesos como sistemas auxiliares.

3.2.1 .- PROCESOS DE REDUCCION QUIMICA.

Como se ha comentado existen procesos de reducción química y de reducción biológica; para estos se usan los óxidos de hierro férrico y ferroso, que precipitan el azufre involucrado en las corrientes de gas ácido. Los procesos de reducción vía reducción química son más tardados y presentan la dificultad de un alto costo por la oxidación del hierro de óxido ferroso a férrico en la continuidad al proceso.

Acto seguido presentaremos algunos procesos de recuperación de azufre en gases ácidos por métodos químicos.

3.2.1.1 .- PROCESO CLAUS.

Los procesos Claus trabajan correctamente con gases que contengan más del 20 %vol de sulfuro de hidrógeno y menos del 5 %vol de hidrocarburos. El proceso original fue descrito por Chance y Claus en 1885. Hoy se emplean variaciones del pro-

ceso según las concentraciones de sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos. Las limitaciones de estos procesos son :

1. Proceso de combustión parcial:

- a. Concentración de sulfuro de hidrógeno : ≥ 50 %mol
- b. Concentración de hidrocarburo: < 2 %mol

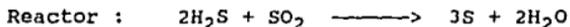
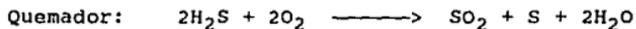
2. Proceso de flujo dividido:

- a. Concentración de sulfuro de hidrógeno: 20 a 50 %mol
- b. Concentración de hidrocarburo: < 5 %mol

3.2.1.1.1 .- DESCRIPCION DEL PROCESO.

En el proceso de combustión parcial (en un solo paso), la corriente de gas rica en sulfuro de hidrógeno se quema con la tercera parte de la cantidad estequiométrica de aire, y los gases calientes se pasan por un catalizador de bauxita, para hacer reaccionar el dióxido de azufre con el sulfuro de hidrógeno no quemado, para producir azufre elemental adicional.

Las reacciones que se presentan son:



Si el contenido de sulfuro de hidrógeno en la corriente gaseosa es menor del 25 %mol, y el de hidrocarburo mayor del 2 %mol (y menor del 5 %mol), se emplea el proceso de flujo dividido. En éste, una tercera parte de la corriente gaseosa se quema con la cantidad estequiométrica de aire para dar:



Las dos terceras partes restantes de la corriente gaseosa se mezcla con los productos de la combustión y entran al reactor que contiene el catalizador de bauxita. La reacción aquí desarrollada es:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química



Los diagramas de flujo de estos procesos se muestran en las figuras 3.9 (para el proceso Claus de combustión parcial) y la 3.10 (para el proceso Claus de flujo dividido).

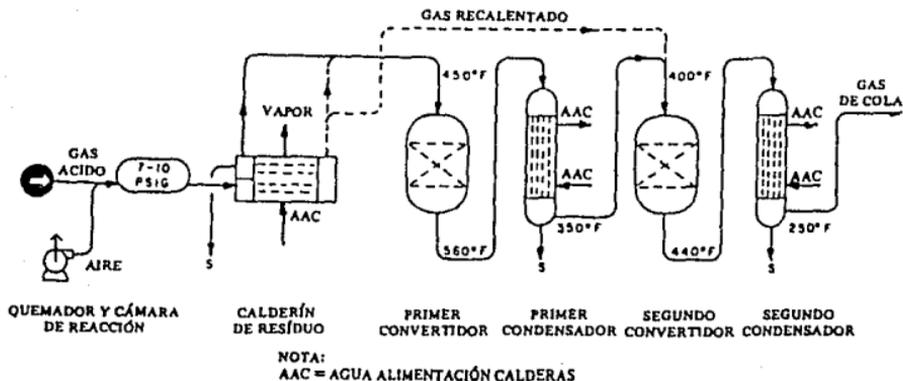


Figura 3.9.- Diagrama de flujo proceso Claus de combustión parcial.

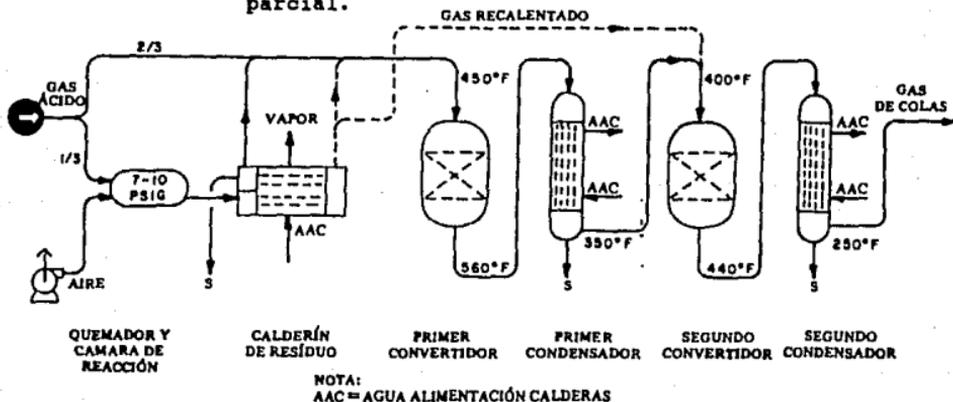


Figura 3.10.- Diagrama de flujo proceso Claus de flujo dividido.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.2.1.1.2 .- DETALLES DEL PROCESO DE CLAUS DE COMBUSTION
PARCIAL (UN SOLO PASO).

La práctica común en las refinerías en el momento actual es eliminar el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de gas refinería por absorción con un disolvente. La corriente de gas ácido recuperada de los procesos de hidrosulfurización, contendrá algo de dióxido de carbono y cantidades menores de hidrocarburos, pero en muchos casos, el contenido de sulfuro de hidrógeno podrá ser superior al 50 %vol. Por ello el proceso Claus de combustión parcial se usa en la mayoría de las refinerías de crudo con azufre para convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental. En el proceso de combustión parcial, se introduce al quemador la cantidad suficiente de aire u oxígeno para quemar una tercera parte del sulfuro de hidrógeno hasta dióxido de azufre. Este quemador se sitúa en una cámara de reacción que puede ser un recipiente separado o bien una parte del calderín de residuo. El objetivo de la cámara de reacción es proporcionar suficiente tiempo para que la reacción de combustión se complete antes de que la temperatura del gas se reduzca en el calderín de residuo.

El calderín de residuo elimina la mayor parte del calor de la reacción exotérmica de los gases mediante la producción de vapor. Se emplean varios tipos de calderines. Usualmente están dispuestos de modo que el gas circule por diversos grupos de tubos en serie con unas cámaras o "canales" en las que una parte de los gases pueda extraerse a elevada temperatura y así se recaliente la corriente principal de gas antes de los convertidores catalíticos. Frecuentemente condensa algo

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

de azufre elemental, que se elimina del gas en el calderín. En algunas plantas se coloca un condensador separado, después del calderín. Se controla la temperatura del gas que entra al primer convertidor catalítico de modo que sea de 425 a 475 °F. Ello es necesario para mantener el lecho de catalizador por encima del punto de rocío del azufre, para evitar que el catalizador se recubra con azufre y se desactive. La reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre en el convertidor es también exótermica. Los gases del convertidor se enfrían en el condensador siguiente, y se elimina la mayor parte del azufre elemental como líquido. Las temperaturas de salida del condensador son tales que se disminuya la presión parcial del vapor de azufre, y se impida mayor conversión en el siguiente convertidor. Las temperaturas de salida del condensador deben mantenerse por encima de 250 °F, para impedir la solidificación del azufre. Normalmente se disponen dos convertidores y dos condensadores en serie, pero algunas plantas más modernas tienen tres convertidores. El rendimiento global, tal como se ha indicado anteriormente, no es superior al 95 %, ya que está limitado por consideraciones termodinámicas, por lo que se debe usar combinado, como ya se propuso, con algún otro proceso tal como el Stretford. Las modificaciones al proceso de combustión parcial se centran en el empleo de varios métodos de recalentamiento para el control de la temperatura del alimento del convertidor tales como el cambiador de calor con convertidor de gases de salida, quemadores en línea y recalentadores del tipo de horno.

3.2.1.2 .- PROCESO STRETFORD.

El proceso Stretford licenciado por la compañía Ralph M. Parsons, es uno de los procesos más populares y más ampliamente empleados para la recuperación de azufre de los gases ácidos producto de la hidrosulfurización en una refinería. Debido a sus restricciones respecto de la poca tolerancia de altas cantidades de azufre en el gas ácido alimentado a este proceso, se requiere que su empleo se como complemento de algún proceso que retire los excedentes de azufre, y redondear el funcionamiento global del proceso de recuperación de azufre.

3.2.1.2.1.- APLICACION.

Este proceso es usado para la remoción selectiva de H_2S de los gases ácidos, con una recuperación total del 99.9 % en gases con altas concentraciones, en donde el contenido de H_2S se reduce hasta llegar a las 10 ppm. La alimentación puede ser la resultada de un proceso de tratamiento después de haber sido hecha la conversión de SO_2 a H_2S , o bien gases residuales de procesos como el Rectisol o el Selexol, gases producto de una gasificación de hidrocarburos, o del endulzamiento del gas natural; sin embargo para poder aplicar este proceso se requiere que la corriente de gas ácido alimentado no tenga un contenido de azufre mayor al 2%, por lo que su uso solo es recomendable si se hace combinandolo con otro proceso que retire el exceso de azufre en la corriente; para ello se puede utilizar el proceso Claus de amplio uso en México; combinando ambos pasos en serie, con el proceso Claus primero y el Stretford acto seguido, puede permitirnos una recupera--

ción de azufre en los índices ya mencionados del 99.9%, este requerimiento es importante en la conservación de la ecología dado que el actual uso del proceso Claus por si solo, recupera únicamente el 95% del azufre procesado, enviando a la atmósfera grandes cantidades de desechos en forma de SO_2 .

3.2.1.2.2 .- DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso Stretford es un proceso de catálisis homogénea, donde el H_2S es absorbido (1) en la solución Stretford y se reduce a azufre elemental. La solución es regenerada por oxidación con aire (2) el cuál es pasado con el azufre de salida en un lavado (3). El Azufre es removido (4) directamente por sedimentación y filtrado, o por medio de un centrifugado para proporcionar un producto limpio.

Los gases ácidos con un contenido superior al 99 % de CO_2 también pueden ser tratados con este procedimiento. La gran mayoría de los compuestos orgánicos que pasan a través de la solución Stretford, no reaccionan y pasan como inertes. Los niveles de H_2S de los gases tratados con el proceso Stretford típicamente contienen niveles inferiores a las 10 ppm de esta impureza.

El sulfuro de hidrógeno se absorbe en una solución de quinona que puede contener metavanadato sódico para acelerar las reacciones de oxidación. El sulfuro de hidrógeno disuelto se oxida entonces para dar azufre libre e hidroquinona. A la solución se inyecta aire u oxígeno para oxidar la hidroquinona y pase a la quinona original, para su reutilización, como

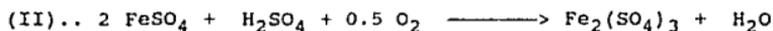
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.2.2 .- PROCESOS DE REDUCCION BIOLÓGICA.

Dentro de los procesos de oxidación ruta biológica de recuperación de azufre se ha encontrado un reporte descriptivo muy amplio que para se refiere al proceso Bio-SR, que será presentado a continuación :

3.2.2.1 .- PROCESO BIO - SR

Este proceso tiene su base en 2 reacciones químicas que son las siguientes :



Estas 2 reacciones describen (I) el paso en el cual se pone en contacto el sulfato férrico con el ácido sulfhídrico del gas amargo, y (II) el momento en que se da la regeneración del reactivo vía oxidación bacteriológica mediante la bacteria Thiobacillus Ferrixidans; completandose con ello un circuito cerrado para el endulzamiento del gas; el sulfato férrico regenerado y las bacterias pueden tenerse bajo control de volumen y población, respectivamente, según se requiera el aumento o disminución del volumen procesado.

3.2.2.1.1 .- DESCRIPCION DEL PROCESO

Consta de 5 equipos principales : una torre absorbedora (1), un tanque separador (2), un biorreactor (3), una bomba y una compresora para alimentar aire al sistema.

El proceso comienza con la alimentación de gas ácido al absorbedor (1), en donde una bomba se encarga de sacar la corriente de azufre y de sulfato ferroso, una vez que han reac-

cionado en el absorvedor y entonces llevarlos a un tanque separador (2) que retira el azufre de la corriente, mientras el gas dulce producido sale del absorvedor por el domo.

La corriente de sulfato ferroso se envía mediante una bomba al biorreactor (3), donde las bacterias residentes auxiliadas por el aire alimentado por una compresora completan la reacción (II) oxidando el sulfato ferroso hasta sulfato férrico, el que con otra bomba se extrae y se envía a la torre de absorción (1), cerrando el ciclo.

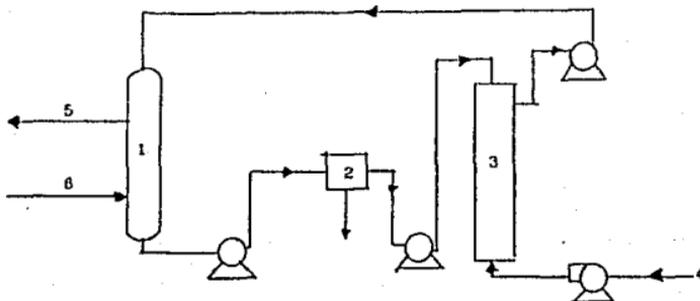


Figura 3.12.- Diagrama de flujo del proceso Bio-SR.

Listado de equipo de la figura 3.12 :

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1.- Torre Absorbedora | 2.- Tanque separador |
| 3.- Biorreactor | 4.- Aire de proceso |
| 5.- Gas dulce producido | 6.- Gas ácido alimentado |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

3.2.1.1.2 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

El proceso cuenta actualmente con 2 plantas en donde se aplica en forma comercial para el endulzamiento de gas ácido. Una de ellas es la de Kosa K de Bariam Chemicals en Japón y que se encuentra funcionando desde 1984; la segunda es la planta de Keihn Works y Nippon Kokan, situada también en Japón. De la operación de estas plantas y como resultado de la alimentación y de las condiciones aplicadas, operaciones muy eficientes y con una velocidad de respuesta 200,000 veces mayor a la de una oxidación química.

Para la operación de este tipo de plantas no se tiene un esquema específico, pero se pueden tomar las experiencias de las plantas de actual funcionamiento. Para fines ilustrativos se presentan en la tabla 3.10 las condiciones bajo las que opera la planta de Bariam Chemicals en Japón :

Tabla 3.10.- Condiciones de operación del proceso Bio-SR.

| CONDICIONES DE OPERACION DE BARIAM CHEMICALS | | |
|--|--|--------|
| FLUJO DE GAS ACIDO (CFT/Hr)..... | | 200 |
| AZUFRE PRODUCIDO (TON/MES) | | 150 |
| PUREZA DEL AZUFRE (%) | | 99.98 |
| COMPOSICION DEL GAS ACIDO (%) | | |
| H ₂ S | | 70.00 |
| CO ₂ | | 10.00 |
| H ₂ O | | 20.00 |
| GAS DULCE ppm DE H ₂ S | | < = 10 |
| H ₂ S REMOVIDO (%) | | 99.99 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.10.- Condiciones de operación del proceso Bio-SR.

| CONDICIONES DE OPERACION DE BARIAM CHEMICALS | | |
|--|-------|--------------------|
| TIPO DE ABSORVEDOR | | JET SCRUBER |
| TIPO DE BIORREACTOR | | DE CAMA FLUIDIZADA |

En la siguiente tabla se establece una comparación entre la recuperación de azufre vía reducción química y el proceso Bio-SR :

TABLA 3.11.- Comparación proceso Bio-SR y Stretford.

| ALIMENTACION | STRETFORD | BIO-SR |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| CONTENIDO DE H₂S | | |
| EN LA ALIMENTACION (‡) | 0.4 - 1.9 | 85 - 93 |
| EN EL PRODUCTO (ppm) | 10 - 20 | 0 - 10 |
| ‡ DE H ₂ S REMOVIDO | > 99.5 | > 99.99 |
| TIPO DE ABSORVEDOR | JET SCRUBBER | JET SCRUBBER |
| TIPO DE REACTOR | LECHO FIJO | LECHO FIJO |

3.2.1.1.3 .- APLICACIONES

Dentro de las varias aplicaciones que ofrece este proceso se encuentran las siguientes :

- i Recuperación de azufre a partir de H₂S en procesos de refinamiento de gas ácido en plantas de gas natural.
- ii Recuperación de azufre durante la limpieza de algún gas ácido.
- iii Refinación de gas ácido en la obtención de gas combustible limpio.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- iv Para la preparación de aceite de Esquistos Bituminosos, devolviendo gas dulce.
- v En las plantas geotérmicas de energía eléctrica.
- vi Para el tratamiento de aguas residuales, en la digestión de gas dulce.
- vii Para obtención de CO₂ limpio en la fabricación de bebidas para la industria refresquera.
- viii En las plantas químicas para obtener gas dulce, en procesos como los de Rayón, sales de Barió, etc.

3.2.1.1.4 .- COMPARACION ECONOMICA

En la tabla 3.13 se presenta una comparación de costos entre los diferentes procesos de oxidación química existentes y el Bio-SR, en la que se puede observar como el último es más económico respecto de los demás hasta en más de un 50 % .

Para hacer una comparación mas adecuada se tomo como base el consumo de una planta geotérmica de 500 Mega-Watts, con los lineamientos señalados :

Tabla 3.12.- Rendimiento de los productos respecto a la alimentación para el proceso Bio-SR.

| | |
|---|----------|
| GASTO DE GAS ALIMENTADO (Nm ³ /hr) | 3,000.00 |
| COMPOSICION DEL GAS (%) | |
| H ₂ S | 5.00 |
| CO ₂ | 95.00 |
| H ₂ S REMOVIDO (% DEL TOTAL) | 90.00 |
| AZUFRE ALIMENTADO (Ton/día) | 4.92 |
| AZUFRE RECUPERADO (Ton/día) | 4.63 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 3.13.- Comparación de costos de recuperación de azufre para diversos procesos.

| CONCEPTO\PROCESO | IRON | CHELATE | STRETFORD | BIO-SR |
|-----------------------------------|------|---------|-----------|--------|
| pH DE OPERACION | 6.5 | 8.5 | 8.5 | 2.0 |
| QUIMICOS Y CATALIZADORES (Kg/día) | | | | |
| QUELATO DE HIERRO | 380 | 480 | ----- | ----- |

Tabla 3.13.- Comparación de costos de recuperación de azufre para diversos procesos. (Continuación)

| CONCEPTO\PROCESO | IRON | CHELATE | STRETFORD | BIO-SR |
|--|------|---------|-----------|--------|
| ACIDO METAVANADICO | ---- | ----- | 25.0 | ----- |
| A.D.A. | ---- | ----- | 40.0 | ----- |
| SULFATO FERROSO | ---- | ----- | 42.0 | ----- |
| NaOH | ---- | ----- | ----- | 850.0 |
| AGUA (m ³ /día) | 21 | 990 | 900 | 0.0 |
| ELECTRICIDAD (Kwh) | 3.7 | 12 | 12 | ----- |
| PURGAS (m ³ /día) | 273 | 273 | 358 | 204 |
| COSTO DE CAPITAL INVERTIDO (MM USDOLLS) | 0.0 | 8.4 | 8.4 | 0.0 |
| COSTOS DE OPERACION Y MANTENIMIENTO (MM USDOLLS) | 1.8 | 1.8 | 2.13 | 1.7 |
| USDOLLS/Kg DE H ₂ S REMOVIDO | 0.82 | 1.11 | 8.92 | 0.45 |

3.2.1.1.5 .- COMENTARIOS. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL PROCESO BIO-SR

Este proceso tiene las siguientes ventajas comparativas respecto de los procesos de recuperación de azufre vía reducción química. Al final de estas se presentarán las desventajas de su implementación en la presente propuesta.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

VENTAJAS DEL PROCESO BIO-SR :

- Alta eficiencia para eliminación de H_2S , siendo del 99.9 % al aplicarse en una planta comercial.
- Bajo costo de operación, el proceso no requiere catálisis expansiva o agentes químicos especiales. El proceso se lleva a cabo a temperatura y presión normales.
- No arroja residuos tóxicos, ni desperdicios. Durante su curso no ocurre degradación de la solución y no requiere tratamiento para los residuos. Esta situación reduce el capital de inversión y el costo de operación.
- Ofrece facilidad de operación y mantenimiento. La carga biológica se incrementa o decrece a medida que la alimentación se aumenta o disminuye, y así ofrece flexibilidad de operación, lo que aunado a su estabilidad resulta en un fácil manejo.
- Alta selectividad de H_2S por el agente reductor.
- Alta pureza del azufre recuperado. La pureza obtenida está en el rango de 99.98 % para las aplicaciones comerciales.
- El equipo como tuberías y tanques pueden estar hechas de plástico PVC, acero al carbón, etc.

DESVENTAJAS DEL PROCESO BIO-SR.

A pesar de ser un proceso que ofrece una buena velocidad de operación respecto de los Redox vía química y un bajo costo de operación, el proceso Bio-SR presenta las siguientes desventajas respecto de los métodos químicos :

- La composición de la alimentación no pueden tener un rango de variación muy amplio.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- La principal de todas, es sin lugar a dudas que el proceso tiene que manejarse con gastos muy pequeños.

3.3 .- RESUMEN DE LOS ULTIMOS DEBARROLLOS Y PATENTES
INCORPORADOS A LA PRESENTE TECNOLOGIA

3.3.1 .- DESARROLLOS ACTUALES EN LA PRESENTE TECNOLOGIA.

1) Datos sobre costos de la desulfurización de residuos Europeos.

Autor: Ellis, R.J.; Arguile, R.; Bocca, P.L.; y otros.

Fuente: Instituto de Conservación de aire y agua limpios en Europa; La Haya, Holanda.

El continuo interés en los costos de la hidrodesulfurización residual (procesos RDS), impulsado por la Concawe (Conservación del aire y agua limpios en Europa, un grupo internacional de estudio formado por la Comunidad Económica Europea para compañías petroleras) para el estudio de los datos de 1981 sobre costos de desulfurización, tomando en cuenta los últimos desarrollos tecnológicos comercializados y cubriendo un amplio rango de hidrocarburos alimentados. A partir de las cantidades y calidades de productos, pueden determinarse los posibles beneficios económicos de los procesos RDS derivados de la reducción de la viscosidad. Estos beneficios deben ser evaluados contra los resultados de los requerimientos de las refinerías y la situación de la demanda del mercado, proyectandolo por lo menos hasta el año 2000. A través de esto se pueden determinar los beneficios económicos de una alimentación con bajo contenido de metales, asfaltenos y residuos

sulfurosos, mejorando con ello la operación tanto de las unidades de conversión como de los desintegradores catalíticos, aumentando la disponibilidad de estos residuos a partir de crudos de bajo contenido de azufre, que en general, dificultan la justificación de la inversión en unidades RDS para la conversión y preparación de los crudos alimentados a los procesos de refinamiento.

3.3.2 .- PATENTES SOBRE LA PRESENTE TECNOLOGIA.

1) Procesos de hidrot ratamiento para Hidrocarburos pesados.

Inventor (autor): Sato, Goro; Higashi, Hidehiro; Shirono, Katsuhiko; Eto, Yoshio.

Asignación: Catalysts and Chemicals Industries Co., Ltd.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Mayo 15, 1990

Es un proceso de hidrot ratamiento que alimenta hidrocarburos pesados y H_2 a un reactor de lecho fijo, el cual es cargado por el domo con un catalizador para la demetalización, y lleva a cabo un hidrot ratamiento catalítico en su sección inferior, con uso por ejemplo, en procesos de hidrodeshulfurización. El desarrollo requiere que el volumen alimentado a la sección de demetalización en la parte superior sea pequeño y que además haya sido tratado con un proceso de pre-demetalización catalítica en otro reactor de lecho fijo; con una actividad más baja del catalizador pre-demetalizador respecto del de demetalización empleado en el reactor principal. La cama de pre-demetalización catalítica es cargada con un catalizador que comprenda algún metal de los grupos IIB, IVB, VB, VIB

y VIII, soportados en poros inorgánicos, como óxidos portadores; los metales van del 0.2-3% en términos de los óxidos empleados. El catalizador tiene un volumen de poro de 0.4-1.5 ml/g, y una porosidad del 55 %vol.

2) Hidrotratamiento catalítico para hidrocarburos pesados.

Inventor (autor): Tawara, Kinya; Kudo, Kazushi; Usui, Ichiji; Yoshinari, Tomohiro; Nakashizu, Shigenori.

Asignación: Asociación de tecnología para el petróleo pesado.

País de registro: Japón.

Fecha: Enero 18, 1990.

El catalizador para el hidrotratamiento de residuos pesados comprende partículas porosas de Al_2O_3 con componentes activos para la hidrogenación que tienen las siguientes características :

- (i) volumen total de poro > 0.4 mL/g.
- (ii) diámetro promedio de microporo entre 60 - 140 Å.
- (iii) una cantidad > 60 % del volumen total de poro tiene un diámetro de poro de 60 - 140 Å.
- (iv) del 2 al 9 % del total de volumen de poros tiene un diámetro > 400 Å.
- (v) La proporción entre el volumen y el área superficial de las partículas de catalizador debe ser de (4-8):1 (mm^2/mm^3)
- (vi) La distancia más larga de cualquier punto de una partícula del catalizador a otra superficie externa debe ser

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

>160 Å.

- 3) El control de la temperatura en los reactores de cama de ebullición.

Inventor (autor): Sayles, Scott M.; Livingston, William B.; Bellinger, Michael P.

Aplicación: Texaco Inc.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Abril 3, 1990

El método que se describe sirve para controlar la temperatura de un reactor de cama catalítica en un proceso que incluya camas de ebullición de aplicación en los procesos de hidrosin tegración.

Si se toma por ejemplo la alimentación de aromáticos pesados mezclados a una cama de ebullición convencional para residuos alimentados en una proporción controlada, los cuales son de-sintegrados catalíticamente se observan las siguientes condiciones. El flujo de los aromáticos debe ser controlado para mantener la cama del reactor a la temperatura de reacción seleccionada.

La alimentación es mejorada si se trabaja con un rango de calentamiento que permita obtener las fracciones deseadas; el calor de combustión es eliminado por medio de un intercambiador de calor convencional para la alimentación y opcionalmente puede producirse vapor de alta presión.

- 4) Destilación simulada de petroleos residuales por capilaridad supercrítica en cromatografía fluidizada.

Inventor (autor): Schwartz, Hebert E.; Brownlee, Robert G.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Aplicación: Biosistemas aplicados Inc.

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Noviembre 11, 1990

Es un método que se usa para la determinación de los puntos de ebullición de los residuos medios y pesados de petróleo (en los rangos de 250-1400 °F de punto de ebullición) situados en temperaturas siempre por debajo de la de descomposición.

El método emplea un aparato para cromatografía capilar supercrítica fluidizada (SFC), y para poder trabajarlo se requiere hacer una corrida de calibración, seguida de una corrida de medición. El procedimiento para llevar al cabo las corridas es el siguiente : primero, se establece una temperatura T_1 (situada entre 100-180 °C) en un cromatógrafo de gases, que sirva de auxiliar para la corrida del fluido supercrítico y la temperatura a la cual se haga esta medición servirá de base y será mantenida a través de todo el método. Después de esto se lleva a cabo la corrida de calibración, usando para ello una solución estandar y empleando una presión programada con la cual se puede determinar la función de calibración, dado que se conoce la temperatura de ebullición de la mezcla estandar.

Una vez corrido el estandar, se pasa a efectuar la corrida de la muestra, a la misma presión del estandar, para conservar la misma función de calibración; y con esto calcular finalmente la distribución de puntos de ebullición de la mezcla sometida a medición.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química

5) Supresión de la evolución de los gases de H_2S provenientes de los residuos del petróleo.

Inventor (autor): Weers, Jerry J.

Aplicación: Petrolite Corp.

País de registro: Patente europea (C.E.E.).

Fecha: Agosto 22, 1990

La evolución del gas de H_2S durante el almacenamiento y transporte de residuos del petróleo es suprimida con la incorporación de una formulación efectiva de diaminas atmosféricas de fórmula $R_1R_2N(R_5)CHNR_3R_4$, donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son independientes del radical alquilo C_{1-4} ; $(CH_2)_nOR_6$, o C_{5-6} cicloalquilo y R_5 es H o Me; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser grupos de alquilenos los cuales pueden ser acompañados de un N o un anillo heterocíclico; R_6 es un H o un radical alquilo del tipo C_{1-5} , y $n = 1-5$. Un ejemplo de esta clase de diaminas es el bis(dibutilamino)metano.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO IV

**PROCESOS DE GASIFICACION
DE COQUE Y/O HIDROCARBUROS
Y RESIDUOS PESADOS.**

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO IV

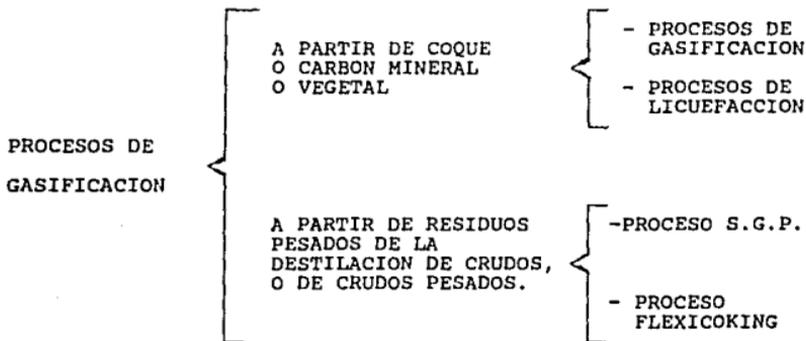
| TITULO | PAGINA |
|--|--------|
| 4.- Descripción de los procesos de gasificación de carbón y/o hidrocarburos y residuos pesados | 105 |
| 4.1.- Gasificación de coque y/o carbón | 105 |
| 4.2.- Procesos de Gasificación de crudos y residuos pesados | 110 |
| 4.2.1.- Proceso de gasificación Shell | 114 |
| 4.2.2.- Procesos Flexicocking | 134 |
| 4.3.- Proceso A.R.T. | 148 |
| 4.4.- Resumen de los últimos desarrollos y patentes incorporados a la presente tecnología | 153 |

C A P I T U L O I V

4.- DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE GASIFICACION

DE CARBON Y/O HIDROCARBUROS Y RESIDUOS PESADOS.

Los procesos de gasificación se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo a la materia prima de la cual parten, así los podemos ordenar como sigue :



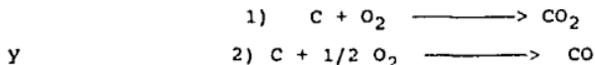
En las siguientes líneas se dará en forma resumida una idea de lo que involucra cada uno de estos procesos.

4.1 .- GASIFICACION DE COQUE Y/O CARBON MINERAL O VEGETAL.

Los procesos de gasificación a partir de carbon mineral o vegetal consisten en sí de quemar este material, o dicho de otra forma oxidarlo.

Las reacciones que a continuación se presentan son las de una combustión completa y la de una oxidación parcial :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química



Los procesos de gasificación tiene 2 propósitos principales, el primero de ellos es la producción de gas de síntesis o monóxido de carbono (CO), como materia prima para la sintetización de hidrocarburos y productos químicos orgánicos de uso en las industrias químicas, de plásticos y farmacos. Además de estos también a partir del CO se puede incorporar un proceso de hidrogenación para la obtención de combustibles de mediano y bajo poder calorífico, de bajo costo debido a la materia prima de la que son obtenidos.

El segundo de ellos es para obtener una fuente de energía calorífica mediante la cual se pueda emplear el gas para su uso en procesos de generación de energía eléctrica a partir de una alimentación barata.

Dentro de estos procesos podemos distinguir 2 clases distintas ya mencionadas en el cuadro anterior, ellas son :

1.- **Procesos de gasificación de carbón.**- En ellos se tiene como material de partida carbón pulverizado (vegetal o mineral) que combinado con una corriente de oxígeno puro o de aire, se transfiere a un reactor, o mejor dicho un horno de combustión, donde a través del calentamiento a fuego directo son quemados para producir CO y CO₂, bajo un estricto control de temperatura y presión con el objeto de asegurar la oxidación parcial del carbon y así obtener como producto mayoritario el CO, el cual es el objetivo principal de producción.

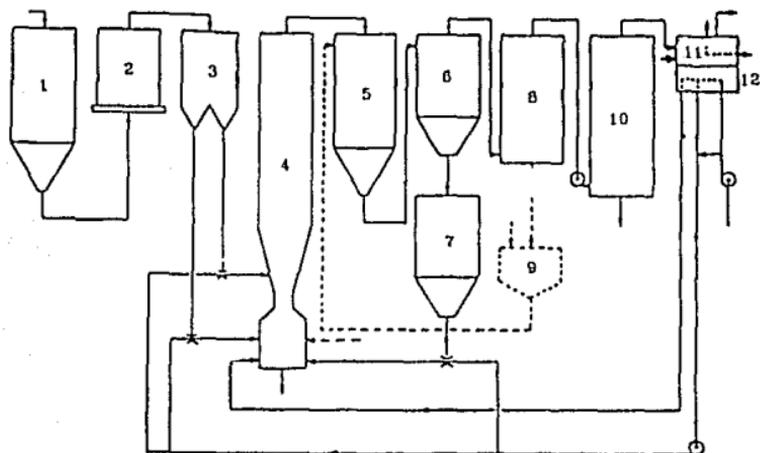


Figura 4.1.- Proceso de gasificación de carbón mineral.

Listado del equipo de la figura 4.1 :

- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1.- Dosificador de carbón | 2.- Pulverizador |
| 3.- Alimentador de carbón pulv. | 4.- Gasificador |
| 5.- Lavado atomizado | 6.- Ciclón colector |
| 7.- Almacén de cenizas | 8.- Depurador |
| 9.- Engrosador de mezcla | 10.- Reactor HDS Stretford |
| 11.- Incinerador | 12.- Calentador de aire |

Este tipo de proceso es muy popular en Europa y sobretodo en Alemania, donde debido a la escasez de petróleo y la abundancia de minas de carbon, se ha desarrollado la petroquímica a partir del acetileno, producto de fácil sintetización a partir de CO, para la formación de carburos y así obtener el alquino.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Aunque estas plantas se encuentran en mayor cantidad en países europeos, contándose entre ellos incluso algunos de Europa oriental, como Checoslovaquia en donde ya se tiene una planta de dimensiones comerciales con esta ruta, en función desde 1982. Esta misma aplicación se tiene en el país sudamericano de Colombia, el cual tiene minas muy ricas en carbón mineral.

Sin embargo es en Alemania donde especialmente se ha desarrollado este tipo de tecnología, dado la mayor disposición de recursos financieros, con lo cual, como ya se menciona, llegan a la sintetización de acetileno apartir del gas CO producido, y en donde dicho producto constituye el compuesto básico para las industria química, petroquímica y farmacéutica que tanto se han desarrollado en aquel país.

2 .- **Procesos de licuefacción de carbón.**- Estos procesos, aunque no practican en sí lo que es la gasificación del carbón, se han clasificado dentro de este tipo, pues parten de la misma materia prima y aunque su metodología es distinta tienen un objeto similar.

La compañía que principalmente se ha avocado a la investigación en estos conceptos es el British Petroleum Institute.

La base de este proceso consiste en llevar al carbón o coque a su punto crítico através de altas presiones y temperaturas, lo que permite su fácil licuefacción, para entonces efectuar la hidrogenación del mismo; todo ello con el objeto de obtener como producto hidrocarburos líquidos los cuales sean susceptibles de destilarse y sirvan como materia prima para la

síntesis de productos químicos y para la obtención de combustibles de mediano y bajo poder calorífico.

Sin embargo este tipo de procesos no ha fructificado debido a que no ha sido posible implementar alguna aplicación adecuada y los resultados obtenidos no han sido satisfactorios ni siquiera al nivel de plantas piloto, y es por lo mismo que no se tiene ninguna aplicación comercial.

El principal problema para el éxito de esta tecnología es la necesidad de llegar al punto crítico del carbón o coque, ya que esto requiere altas presiones y temperaturas que encarecen y dificultan la operación.

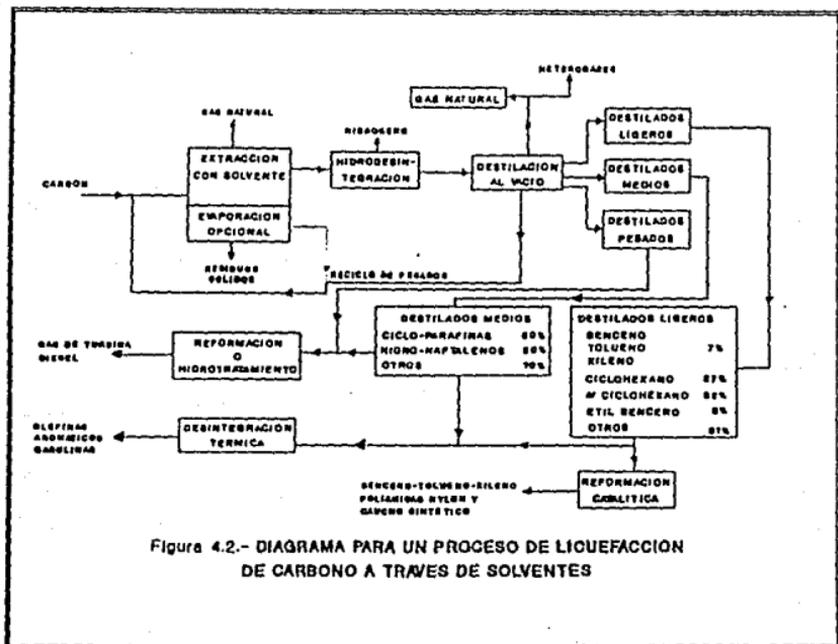


Figura 4.2.- DIAGRAMA PARA UN PROCESO DE LICUEFACCION DE CARBONO A TRAVES DE SOLVENTES

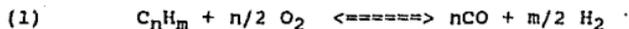
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

4.2 .- PROCESOS DE GASIFICACION DE CRUDOS Y RESIDUOS PESADOS.

Los procesos de gasificación para productos de la destilación inicial de crudos y residuos pesados, resultan especialmente atractivos para países que como México tienen dentro de sus reservas y volúmenes de producción, una tendencia cada vez mayor hacia la obtención de hidrocarburos de alto peso molecular, debido a la naturaleza de sus fuentes.

Los procesos de gasificación de hidrocarburos, además de ofrecer las mismas aplicaciones de los procesos de gasificación de carbón y coque, ofrecen la opción de que a través de la química de sus reacciones se pueda producir hidrógeno, el cual es muy importante para los procesos de hidrosulfurización y síntesis orgánica en la producción de aminas y amoniacos, etc.

La química que se utiliza para estos procesos es muy simple, se trata de llevar a cabo una oxidación parcial por una vía no catalítica de un hidrocarburo de la forma :



o bien :



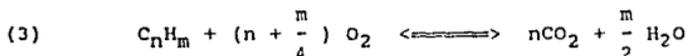
Para comprender la mecánica de la reacción, se le divide en 3 etapas.

En la primera se lleva a cabo el calentamiento y la desintegración de la fase donde está disperso el hidrocarburo con O_2 y vapor de agua. Aquí el hidrocarburo se vaporiza y se mezcla íntimamente con el oxígeno y el vapor, mientras es calentada también por radiación a fuego directo por las paredes

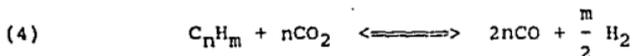
del reactor. Dado esto, se lleva a cabo la desintegración del hidrocarburo formando carbón, hidrogeno, metano y radicales libres.

En la segunda etapa los restos del hidrocarburo entran en ignición y arden procediendo las siguientes reacciones.

En la primera se da la combustión que lleva al hidrocarburo a CO₂ y vapor de agua :



Esta reacción es altamente exotérmica, aproximándose el equilibrio hacia el lado derecho de la reacción conforme se va consumiendo el oxígeno. Además de esto a temperatura de flama también ocurren las siguientes reacciones endotérmicas :



Las anteriores reacciones disminuyen la cantidad neta de CO₂ y de H₂O obtenidos durante el curso de la reacción (3), incliéndose a producir H₂ y CO.

Para prevenir excesivas temperaturas en la zona de reacción es esencial que los reactivos entren al proceso como una mezcla homogénea.

En estas condiciones las reacciones endotérmicas (4) Y (5) absorben mucho del calor que se libera en la reacción (3).

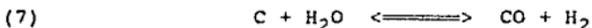
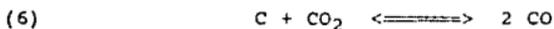
Esta situación se lleva a cabo si se mantiene la temperatura

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

en un rango de operación entre los 2,370 °F y los 2,730 °F (1,300° a 1,500 °C).

En la tercera y última etapa el reactor aún a altas temperatura lleva a cabo reacciones secundarias, las cuales se producen muy lentamente, y con un equilibrio muy inestable.

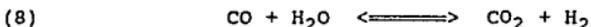
En estas reacciones las partículas de carbón tienden a ser consumidas a las condiciones del reactor y se dan las siguientes transformaciones :



Estas reacciones no se completan ya que por su lentitud, el tiempo normal de residencia en el reactor es insuficiente para llevarlas a cabo. De la reacción también se forman como subproductos, pequeñas cantidades de metano que no representan más del 3 % peso del hidrocarburo alimentado.

Para mejorar el rendimiento del hidrógeno producido, se inyectan al reactor pequeñas proporciones de agua en fase vapor.

Así la composición final de los productos es determinada por las condiciones de equilibrio entre el gas y el agua, lo que se lleva a cabo entre los 2,280° y los 2,370 °F (1,250° y 1,300 °C).



El vapor de agua debe dosificarse en la mezcla gaseosa de O₂ e hidrocarburo de acuerdo a la proporción que estos componentes guarden en la mezcla de reacción; ya que controlando las

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

proporciones de vapor de agua en la mezcla de oxígeno-combustible se puede inducir la composición de los productos en el gas efluente del reactor, y controlar el índice de H_2/CO producido. La presión solo tiene influencia en la operación del reactor cuando se lleva a condiciones extremas con un efecto mínimo.

De acuerdo a la bibliografía consultada hay una amplia gama de procesos de esta índole, pero los principales sin lugar a dudas son los desarrollados por la Shell y la Exxon, estos procesos son el S.G.P. y el Flexicoking, que son los que más difusión han tenido y reportan mayores adelantos al respecto.

Estos dos procesos, aunque se refieren al mismo tipo de operación, tienen por principio objetivos diferentes para su aplicación; por ejemplo, el objetivo principal del proceso Flexicoking es la producción de combustible de mediano y bajo poder calorífico, y también la producción de hidrocarburos susceptibles de destilación y fraccionamiento de los cuales se puedan obtener gasolinas y naftas de diversos tipos, así como materia prima para la fabricación de compuestos utilizados en procesos de síntesis comercial para la industria química y petroquímica. Este proceso no incluye la inyección de vapor de agua en el reactor para la producción de hidrógeno, conservándose una proporción fija en la razón CO/H_2 .

De manera similar al anterior proceso, el desarrollado por la Shell Oil Co. (proceso S.G.P.), tiene unos objetivos más amplios que se encuentran dirigidos principalmente a la producción de hidrógeno.

A continuación se presentarán resúmenes con los aspectos más relevantes de ambos procesos, en los que se incluirá un comentario para exponer las ventajas y desventajas relativas de cada uno de estos procesos.

4.2.1 .- SHELL GASIFICATION PROCESS
(Proceso de gasificación Shell)

El proceso de gasificación SHELL, fue desarrollado por la Shell Oil Co. y se encuentra representado por la corporación Lurgi para las ventas comerciales.

4.2.1.1 .- VENTAJAS DEL PROCESO SHELL

Este proceso ofrece las siguientes ventajas :

- (1) La alimentación proporcionada a el proceso S.G.P. puede variar en los tipos de hidrocarburos alimentados, con alta viscosidad y un máximo rango de tolerancia de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, cenizas y otras impurezas del petróleo crudo.
- (2) El producto gaseoso obtenido del proceso, esencialmente H_2 y CO, puede utilizarse en sistemas de generación de energía eléctrica; la composición del producto puede ajustarse fácilmente a los requerimientos de gas de síntesis para unidades petroquímicas tales como las productoras de amonio/urea, metanol y Oxoproductos, así como también para la producción de hidrógeno para una refinería, o bien para cubrir otras necesidades.
- (3) La operación de las unidades S.G.P. es muy estable, y si-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

que siendolo aunque se cambie el tipo de alimentación al sistema; además se ofrecen altos factores de gasificación y bajo costo de mantenimiento.

El proceso S.G.P. fue desarrollado en lo años 50's por la compañía Shell en Holanda. El S.G.P. es un proceso de oxidación parcial no catalítica para convertir una gran variedad de alimentaciones de hidrocarburos y obtener como producto una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El proceso fue desarrollado originalmente para proveer de H_2 a la industria europea por una expansión de su demanda en la fabricación de amoníaco. Desde la primera planta puesta en operación en 1956, 150 unidades han sido construidas en 40 plantas situadas alrededor del mundo.

4.2.1.2 .- PROCESO

El proceso S.G.P. se compone esencialmente de 4 partes: 1) el reactor de gasificación, 2) el recuperador de calor de efluyentes, incluye un intercambiador con el fin de recuperar el calor liberado por los gases calientes a la salida del reactor, y el intercambiador economizador que precalienta el agua que se alimenta al calentador; y 4) el sistema de recuperación de carbón para su reciclo. La figura 4.3 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

Listado del equipo de la figura 4.3 :

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1.- Recuperador de polvos | 2.- Reactor |
| 3.- Intercambiador para cenizas | 4.- Separador de cenizas |
| 5.- Depurador | 6.- Corriente de O_2 |
| 7.- Vapor de proceso | 8.- Aceite con cenizas |
| 9.- Agua de apagado | 10.- Residuo Pesado |
| 11.- Ceniza separada | 12.- Agua de proceso |
| 13.- Hidrocarburo ligero | 14.- Vapor de alta |

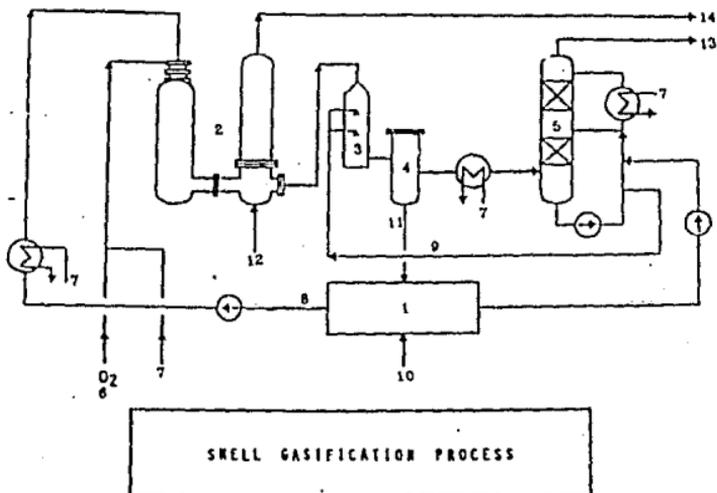


Figura 4.3.- Diagrama de flujo del proceso SGP.

El reactor de gasificación .-

El hidrocarburo alimentado y el oxígeno (o aire) son precalentados. El oxígeno o aire se mezcla a su vez con vapor sobrecalentado y se alimenta a el horno de gasificación, el que se encuentra en la parte superior del reactor. Los hidrocarburos alimentados se atomizan dentro de la mezcla y se llevan a su temperatura de ignición (la cual se encuentra entre 2350 y 2550 °F), y entonces reacciona para formar CO, H₂, algo de CO₂, vapor de agua y pequeñas cantidades de ceniza en la porción más baja del reactor.

El azufre que acompaña a la alimentación es convertido en H₂S y COS; mientras el nitrógeno es pasado a NH₃ y trazas de HCN.

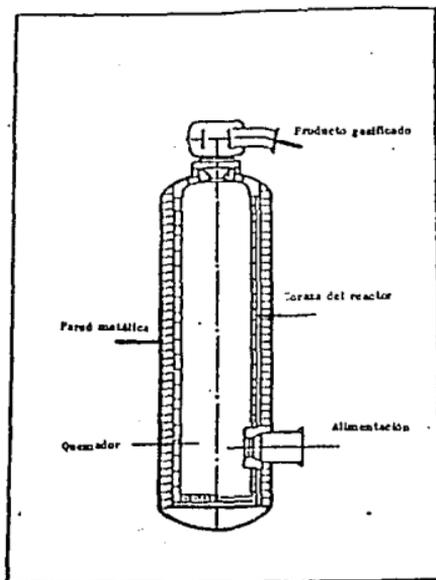


Figura 4.4.- Reactor de gasificación del proceso SGP.

El reactor vertical esta hecho de acero para resistir la alta presión, además de recubrirse de material refractario. No tiene baffles interiores o camas de catalización. El hidrocarburo precalentado y el oxidante son alimentados al reactor precisamente debajo de una válvula de control de flujo para llevarse a un combustor de diseño especial en la parte superior del reactor. El vapor es premezclado con oxígeno para que moderar la flama.

En el diseño se utilizan materiales refractarios convenciona

les, los cuales tiene una larga vida de servicio.

Debe darse un adecuado tiempo de residencia al reactor para permitir que las reacciones de oxidación parcial se aproximen al equilibrio. Aunque los reactores S.G.P han sido desarrollados para operar a presiones tan bajas como 30 psia, se ha visto que el aumento de la presión beneficia los resultados, por lo que se debe procurar trabajar a la mayor presión posible; en las aplicaciones comerciales se usan arriba de las 900 psia. Además esta presión puede ser aprovechada como presión de entrada para aquellos otros procesos que usen las materias primas aquí producidas.

Recuperación de calor de efluentes .-

El gas caliente que sale del reactor S.G.P. pasa através de un intercambiador de calor de efluentes y un precalentador de agua. La presión obtenida del vapor generado por el intercambiador de efluentes puede llegar a los 1,500 psig.

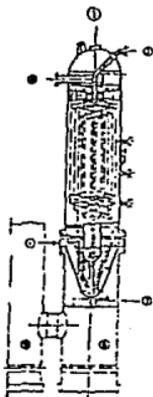


Figura 4.5.- Recuperador de calor de efluentes.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Listado de conceptos de la figura 4.5 :

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1.- Salida al proceso | 2.- Circulación forzada |
| 3.- Entrada de BFW | 4.- Salida de gases |
| 5.- Reactor I | 6.- Reactor II |
| 7.- Entrada de gas | |

Los gases calientes fluyen directamente del reactor a el intercambiador de diseño especial (ver figura 3), donde pasan por una tubería helicoidal que se encuentra en la coraza del mismo intercambiador. La suma del calor sensible recobrado de los gases del reactor, más el calor de combustión presentado al obtenerse el producto gaseoso es igual aproximadamente el 95 % del poder calorífico del hidrocarburo alimentado (GHV).

Las cenizas en el gas caliente, producidas por el reactor de oxidación parcial podrían producir serios problemas de incrustación por depósito en un cambiador de tubos convencional. El uso de tubos helicoidales y la propia velocidad del gas alargan la vida útil del cambiador, sin necesidad de limpiezas periódicas y sin pérdidas del calor transferido. El vapor es generado a presiones mayores en 150 psí de la que tiene el reactor presurizado, siendo posible así el uso de vapor a presión moderada. Los cambiadores de calor para los gases efluyentes han sido diseñados para presiones aproximadas a las 1,500 psia.

Los gases efluyentes, salen del intercambiador a una temperatura algo superior a la del vapor generado, adicionalmente también se recupera calor en un economizador que precalienta el agua que se dirigirá a intercambiar calor con los gases efluyentes.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Quencheo (Apagado) y Remosión de carbón .-

El gas que sale del equipo de recuperación de calor se contagia directamente con agua para su apagado en un equipo de quencheo, lo que contribuye con un enfriamiento adicional al de los intercambios indirectos con los calentadores de agua y vapor de proceso, lo que se conjunta con otro intercambio con agua a temperatura ambiente en una torre empacada. La ceniza es removida del gas con el apagado y el agua de la torre empacada. El carbón es filtrado y enviado de la torre de apagado a un recuperador.

El gas que sale del equipo contiene las cenizas producidas en el reactor y los restos de coque presentes desde la alimentación; las cenizas de carbón tienden a depositarse en el fondo del reactor, por lo que hacer inspecciones y purgas periódicas ayuda al mantenimiento. La torre de apagado contiene múltiples válvulas de espreeo las cuales ayudan a remover las cenizas del gas. Para una adicional recuperación de calor, se puede acompañar a la torre de apagado con un intercambiador para el gas apagado con agua fría alimentada. El gas producto del S.G.P. contiene menos de 5 ppm de cenizas.

Recuperador de carbón .-

Como se muestra en la figura 4.6, la corriente semigaseosa de agua y cenizas procedentes del equipo de remosión de carbón es mezclada con una pequeña cantidad de nafta e introducida a un aglomerador (extractor), en el cual la nafta y la ceniza forman pequeñas píldoras. Estas píldoras son retiradas del agua por un separador rotativo. Las píldoras son enton--

ces mezcladas con aceite combustible fresco; rompiéndose y dispersándose en el mismo con ayuda de un homogenizador. La nafta es recuperada del homogenizador para volverse a usar en el aglomerador. La mezcla aceite/ceniza es bombeada a el reactor S.G.P. La ceniza formada en el reactor es reciclada hasta su extinción.

Uno de los aspectos más importantes del proceso nafta/cenizas es el manejo de los desperdicios. Las cenizas provenientes de la alimentación se concentrarán en el agua de proceso alimentada al removedor de carbón y se purgan en el sistema.

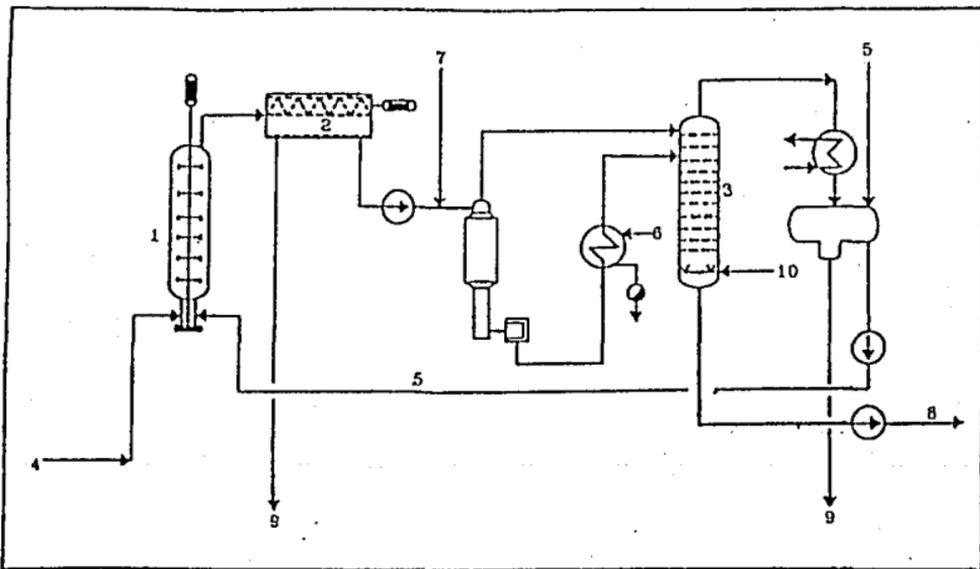


Figura 4.6.- Unidad recuperadora de cenizas.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Listado del equipo de la figura 4.6 :

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 1.- Extractor | 2.- Revolvedor rotatorio |
| 3.- Separador de Nafta | 4.- Cenizas con aceite |
| 5.- Nafta | 6.- Vapor de alta |
| 7.- Residuo pesado | 8.- Aceite sin cenizas |
| 9.- Agua con impurezas | 10.- Vapor de baja |

4.2.1.3 .- USO DE VAPOR EN EL AJUSTE DE LA PROPORCION H_2/CO

La cantidad de vapor alimentado al reactor S.G.P. se usa para la moderar la temperatura de flama y la reducir la producción de cenizas.

Como se muestra en la figura 4.7 es factible el ajuste de la proporción CO/H_2 con un aumento de la relación agua/hidrocarburo alimentado, por medio de un equipo posterior al reactor. Esta situación varía según sea el tipo de alimentación, ya que mientras más ligeros sean los residuos alimentados mayor será la proporción de H_2 con respecto a la de CO en el gas producido; para ejemplificar esto podemos ver que si se alimenta gas natural al proceso el producto tendrá una proporción molar de H_2/CO de 1.8:1 y para el crudo pesado Bunker-C o ASTM No.6 será de 0.97:1; esto se puede explicar facilmente si se observa la estructura molecular de cada uno de ellos, en la cual se podrá observar como el gas natural está compuesto de olefinas saturadas con una fórmula general C_nH_{n+2} , la que comparada con la de un crudo pesado, que por su contenido de asfaltenos presenta una alta cantidad de hidrocarburos cíclicos aromáticos y no aromáticos, tiene una gran deficiencia de H_2 , lo que se traduce en una menor proporción de hidrógeno por cada molécula de carbón presente. Esta situación puede

ser modificada mediante la adición de vapor de agua en un sistema de conversión que puede ser ajustado mediante el flujo de vapor inyectado para tener la proporción H₂/CO deseada, de acuerdo a los propósitos con los que se empleará el producto final. Lo anterior se apoya en la reacción (5) :

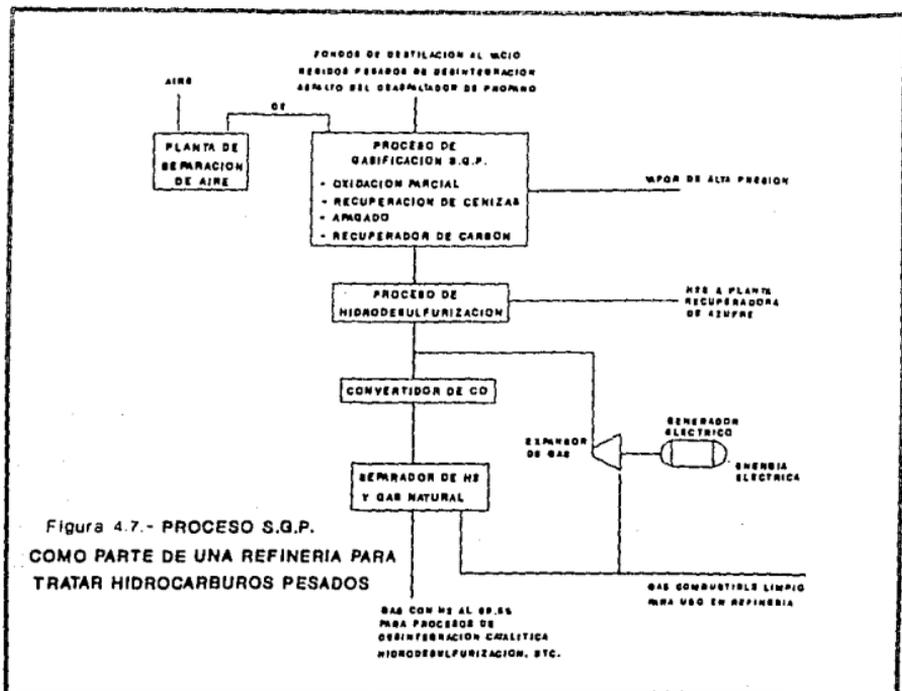


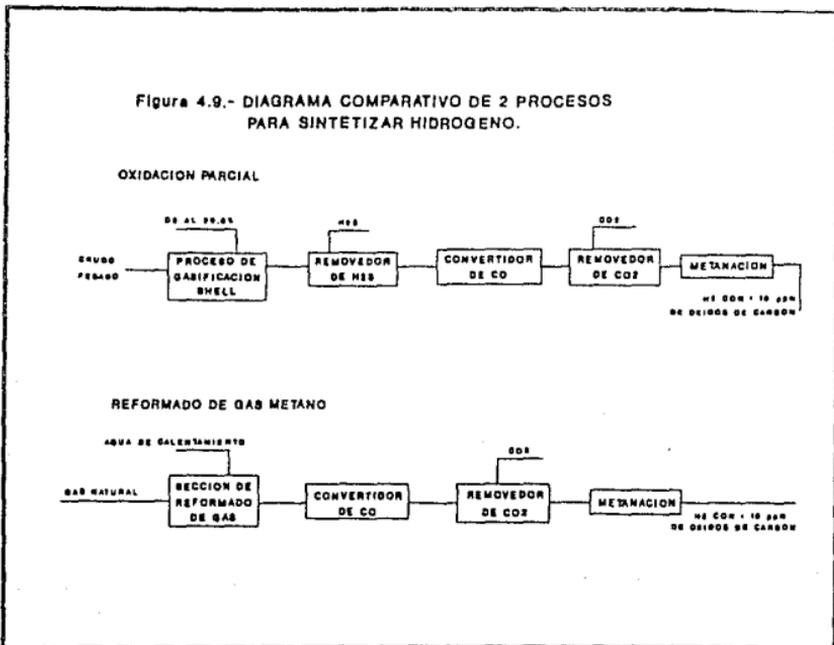
Figura 4.7.- PROCESO S.G.P.
COMO PARTE DE UNA REFINERIA PARA
TRATAR HIDROCARBUROS PESADOS

4.2.1.4 .- APLICACIONES DEL PROCESO S.G.P.

El gas de síntesis producido por el S.G.P. es utilizado para manufacturar un amplio rango de productos finales.

México como son los residuos pesados. A continuación se presenta una comparación a nivel de diagramas de bloques de los procesos de obtención de hidrógeno por reformación del metano y a través del proceso SGP; con este diagrama se puede ver como la diferencia entre ambos es el equipo de conversión de CO, contra un fuerte ahorro por el empleo de residuos como alimentación.

Figura 4.9.- DIAGRAMA COMPARATIVO DE 2 PROCESOS PARA SINTETIZAR HIDROGENO.



A continuación se presenta un diagrama de bloques en el que se detalla la forma en la cual se puede producir H_2 en los grados de pureza requeridos para su uso. Para una mejor explicación pase a la sección que se refiere al ajuste de la proporción H_2/CO presentada anteriormente.

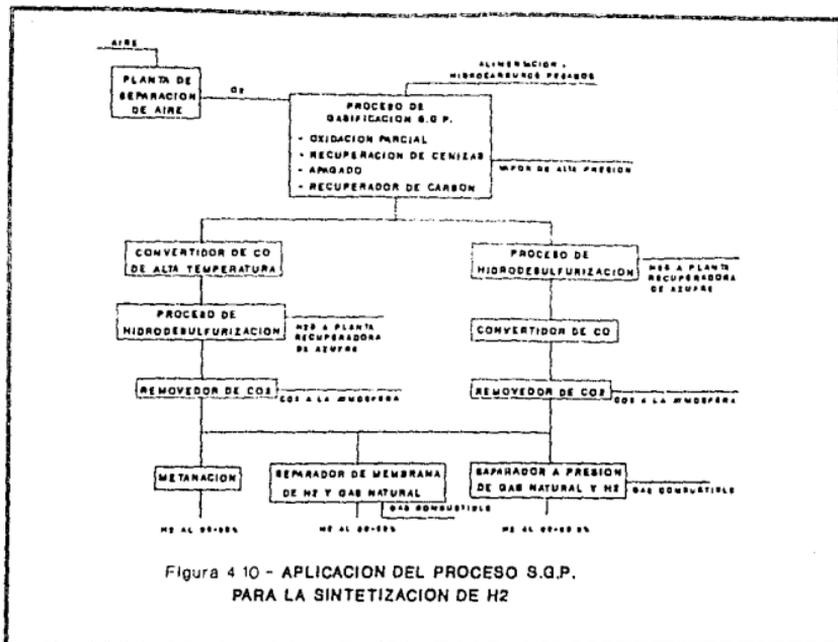
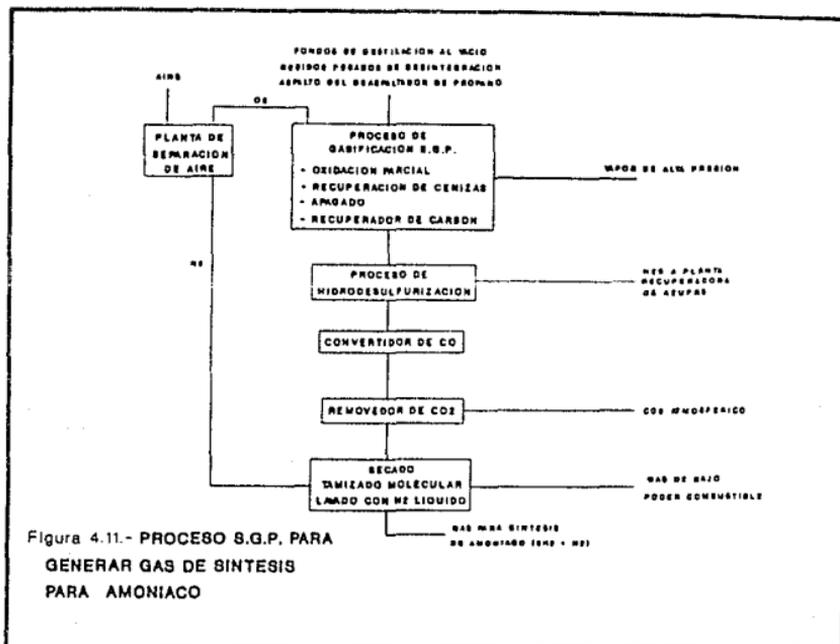


Figura 4 10 - APLICACION DEL PROCESO S.G.P.
PARA LA SINTETIZACION DE H2

Amonio :

En la figura 4.11 se presenta el diagrama de bloques para la producción de amoníaco a partir de gas de síntesis. Para esto se requiere una planta de separación de aire que provea del oxígeno y nitrógeno requeridos. El oxígeno se usa en la gasificación del hidrocarburo, y el gas producido se pasa a la unidad de conversión de CO con vapor de agua para producir CO_2 y H_2 ; y después remover el CO_2 del producto y darle un lavado con nitrógeno líquido en una proporción de 3:1 respecto de la cantidad de hidrógeno producido; con esto se fábrica el amoníaco y se le separa del CO_2 y CH_4 residuales.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química



Procesos vía Oxo :

El gas de síntesis oxo es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, con una proporción molar desde 1:1 hasta 1.8:1.

Se usa en síntesis catalíticas a alta presión para aldehídos y alcoholes a partir de olefinas.

La gasificación de hidrocarburos pesados está dirigida principalmente a la generación de gas Oxo para síntesis, debido a que la proporción H_2/CO puede ser ajustada de acuerdo al tipo de gas Oxo requerido. Para este tipo de proceso no se requiere la unidad de conversión de CO (ver figura 4.8).

Metanol :

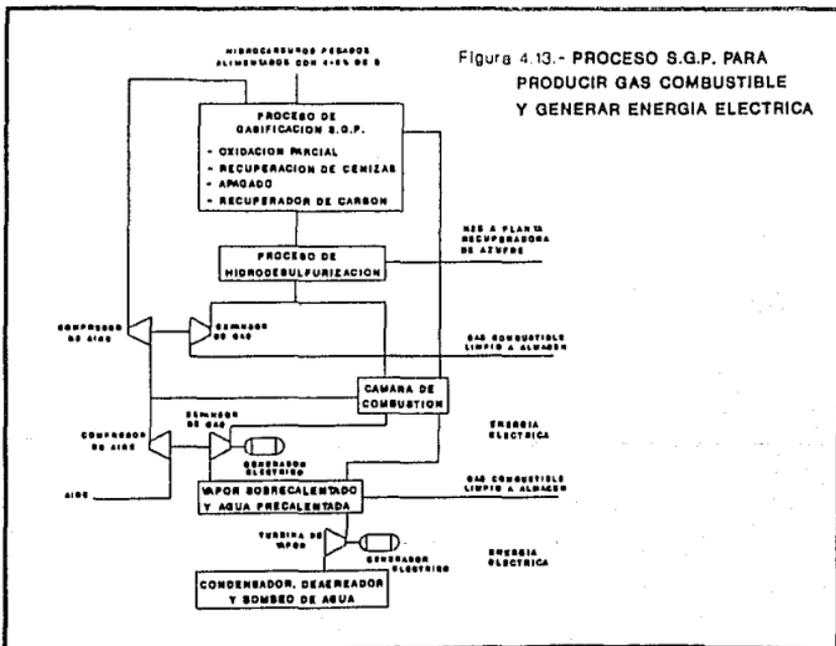
Este proceso es un caso específico de ajuste a la proporción

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Gas combustible :

El combustible de bajo y mediano poder calorífico, y reducido contenido de azufre es usado para calentamiento en muchas refinерías y plantas químicas. Este mismo combustible puede ser producido por medio del S.G.P. seguido de un proceso de hidrodesulfurización.

Dado que el valor calorífico del combustible es el factor crítico, puede usarse aire en lugar de oxígeno durante la gasificación. En el proceso también se genera vapor de alta presión.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Generación combinada de energía eléctrica, vapor y gas combustible limpio :

En la figura 4.13 se ve como se puede generar electricidad a partir del mismo proceso de producción de gas combustible.

Esto se debe a que el concepto de generación de gas combustible a partir de hidrocarburos pesados fué desarrollado para incluirse en una planta de energía eléctrica lo que a su vez permite operar un sistema en que el S.G.P. en conjunto con turbinas de gas y vapor, generen electricidad usando una alimentación de petróleo pesado con alto contenido de azufre y sin emisiones de óxidos de nitrógeno o sulfuros a la atmósfera, dado que el gas utilizado una vez frío es desulfurizado y enviado al proceso, mientras el gas ácido se lleva a una unidad Claus en donde se reduce el H_2S a azufre elemental.

Esta situación es una ventaja, ya que manejar alimentaciones con alto contenido de azufre no sería posible en un sistema convencional.

Una vez desulfurizado el gas producido por el S.G.P., se expande una parte de la corriente y se introduce a un sistema de producción de gas combustible. La energía recuperada de la expansión del gas puede usarse para un compresor que conduzca aire al gasificador S.G.P.!

El gas desulfurizado restante se quema con aire comprimido en una cámara de combustión, y se expande posteriormente para dar potencia adicional al compresor de aire y generar energía eléctrica.

El gas expandido que sale de las turbinas pasa por varios in-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

tercambiadores de calor para producir vapor de alta presión y luego precalentar agua para el sistema antes de ser descargado.

Después de lo anterior el vapor sobrecalentado generado se expande también en una turbina de vapor y genera otro tanto más de energía eléctrica.

4.2.1.5 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

El proceso S.G.P. se puede aplicar a los residuos asfálticos de crudos típicos del medio oriente con las siguientes características :

Tabla 4.1.- Propiedades de los cortes de un crudo típico.

| PROPIEDADES DEL CORTE | PETROLEO CRUDO | TIPO DE CORTE RESIDUO ATMOSFERICO | RESIDUO AL VACIO |
|--------------------------------------|----------------|-----------------------------------|------------------|
| DENSIDAD °API | 0.861 | 0.962 | 1.009 |
| RESIDUOS DE CRUDO $\frac{1}{2}$ peso | 100.0 | 49.5 | 24.0 |
| AZUFRE $\frac{1}{2}$ peso | 2.06 | 3.5 | 4.45 |
| TEMP. DE EVAP. °F | ---- | 650 + | 1000 + |
| CENIZAS $\frac{1}{2}$ peso | 0.03 | 0.06 | 0.12 |
| VISCOCIDAD (centiStocks) : | | | |
| @ 100 °F | 9.6 | 1,400 | 300,000 |
| @ 212 °F | 3.2 | 56 | 800 |
| VANADIO ppm | 21 | 40 | 67 |
| NIQUEL ppm | 6 | 11 | 17 |

Fueron procesados por el método S.G.P. y el resultado de su

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

aplicación a los residuos de destilación al vacío o residuos al vacío, son los siguientes para una planta con capacidad de 124,000 Lb/Hr de procesamiento :

Tabla 4.2.- Resultados de la operación del proceso SGP.

| REQUERIMIENTOS : | |
|--|---------|
| FLUJO DE RESIDUO ALIMENTADO (Lb/hr) | 124,000 |
| OXIGENO ALIMENTADO (Lb/hr) | 127,500 |
| FLUJO NETO DE NAFTA
PARA RECUPERACION DE CARBON (Lb/hr) | 200 |
| # DE REACTORES S.G.P. UTILIZADOS | 6 |
| PRODUCTOS : | |
| PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS (M Ft ³ /hr)..... | 6,040 |
| COMPOSICION EN % DEL GAS DE SINTESIS : | |
| Hidrógeno (H ₂) | 43.4 |
| Monóxido de carbono (CO) | 48.9 |
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 5.6 |
| Metano (CH ₄) | 0.1 |
| Nitrógeno (N ₂) y Argón (Ar).. | 0.3 |
| Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)... | 1.6 |
| Sulfuro de carbonilo (COS)... | 0.1 |
| TOTAL | 100.0 |
| PRODUCCION DE VAPOR (Lb/hr) | 360,000 |
| PRESION DEL VAPOR (psia) | 950 |

Los anteriores resultados nos muestran una vez más la efectividad el proceso S.G.P. en la fabricación de gas de síntesis para los propósitos ya mencionados.

4.2.1.6 .- COSTO DE LA INVERSION

La factibilidad económica de un proceso se hace en base al capital de inversión y los costos de operación como función del

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

valor del producto final. Bajo estos criterios se presenta a continuación los aspectos económicos más relevantes de la puesta en marcha de un proyecto para la instalación del proceso S.G.P.

Una vez hecho el ajuste de capacidad, proporción de H₂/CO y cantidad de gas producido, se tiene que los costos del proceso son :

Tabla 4.3.- Costos de inversión y operación del proceso BGP.

| | | |
|---|-------------------------|--------|
| RESIDUOS PESADOS ALIMENTADOS,
Barriles/día | | 10,000 |
| CONSUMOS AUX. | Oxígeno Ton/día | 1,700 |
| | Vapor M lbs/hr | 60 |
| | Nafta Barriles/día | 120 |
| GAS PRODUCIDO | MM Ft ³ /día | 165 |
| Análisis aproximado del producto (% Vol) | | |
| | H ₂ | 45 |
| | CO | 47 |
| | CO ₂ | 4 |
| | CH ₄ | 1 |
| | H ₂ S y COS | 1 |
| | N ₂ y Ar | 1 |
| | Otros | 1 |
| VAPOR PRODUCIDO | M lbs/hr | 410 |
| CAPITAL A INVERTIR | MM Dolls (base 1982) | 50 |

En general la rentabilidad de este proceso en particular, no puede obtenerse únicamente de estas cifras, ya que requiere una inversión adicional en plantas de oxígeno, sistemas de limpieza y remoción de azufre y CO₂, además de una unidad de conversión de CO.

Sin embargo como los números anteriores muestran, se puede obtener a partir de productos relativamente baratos, productos

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

de gran utilidad para una planta industrial y que a la postre pueden abaratar en mucho sus materias primas, tales como el hidrógeno, principalmente, y el gas de síntesis o CO, e inclusive obtener combustible de mediano poder calorífico y material para sintetizar amoníaco u Oxoproductos.

4.2.1.7 .- COMENTARIOS

Este tipo de planta ofrece muchas ventajas, pero el costo de inversión resulta alto, no solo por el dinero necesario para la instalación del proceso, sino por la instalación de unidades de conversión de CO, de separación de CO₂ y la de oxígeno que encarecen mucho la posibilidad de su instalación.

4.2.2 .- PROCESO FLEXICOKING

El proceso desarrollado por la EXXON Co. tiene bases muy similares a las expuestas por el proceso S.G.P., sólo que se encuentra más enfocado a las necesidades de una planta petroquímica y como parte de un proceso de refinación de petróleo, es decir se enfoca más a las necesidad de una empresa que abarque el proceso de obtención y tratamiento de crudos, hasta la fabricación de gasolinas, lo que en nuestro país es actividad exclusiva de PEMEX; mientras el proceso SGP está abierto a las necesidad de una industria de petroquímica secundaria como la mexicana. Del proceso Flexicoking podemos decir :

4.2.2.1 .- OBJETIVOS DEL PROCESO FLEXICOKING

1.- Objetivos del proceso:

- *.- Mejorar los hidrocarburos pesados, con alto contenido de azufre, con residuos de baja calidad (que producen

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

combustóleos con alto contenido de azufre), para convertirlos en productos ligeros los que pueden ser llevados a gases limpios, gasolinas y destilados valiosos.

**.- Hacer factible la separación de azufre, metales pesados de los residuos, produciendo combustibles de bajo contenido de azufre, así como naftas y destilados ligeros para la industria petroquímica.

***.- Mejorar los crudos pesados y de alta viscosidad para la producción de crudos sintéticos, que se pueden manejar fácilmente en una refinería.

****.- El azufre, nitrógeno, cenizas de carbón y metales provenientes de la alimentación pueden ser concentrados en los residuos.

2.- El proceso es una desintegración térmica no catalítica, basada en el concepto de la reinyección de carbón. Las porciones más pesadas y deficientes de hidrógeno provenientes de la alimentación (asfaltenos y resinas) son retornadas o reinyectadas al proceso como residuos que contienen prácticamente todos los metales pesados y cenizas, así como una parte substancial del azufre y el nitrógeno alimentados.

*.- El azufre procedente de los productos líquidos alimentados es removido de un 40 a un 75 % en el desintegrador, dependiendo de los residuos alimentados.

**.- La remoción de nitrógeno es superior al 50 % del alimentado.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- 3.- Dado que el proceso de desintegración es un proceso de pirólisis térmica, su producción es generalmente sensitiva al tipo de calidad de la alimentación que recibe. Puede manejar virtualmente cualquier hidrocarburo bombeable (residuos de destilación al vacío, residuos atmosféricos, alquitrán, arena y betunes).
- 4.- Las principales variables que afectan al producto final son: tipo de alimentación, temperatura del reactor, y el punto de corte entre el producto recobrado al final y el que se recicla al proceso.

4.2.2.2 .- APLICACION COMERCIAL

De la aplicación comercial del proceso desde 1976 se han obtenido los siguientes resultados :

- i.- Sus plantas tienen una capacidad de operación de 95,000 barriles/día standard; existe también otra de 32,000 barriles/día.
- ii.- En el tratamiento de crudos pesados aventaja en sus resultados a otros procesos del mismo tipo.
- iii.- Del 99 al 97 % de la alimentación es convertida a productos ligeros y gaseosos. Ver tabla 4.4
- iv.- El carbón proveniente del reactor es transformado en gas combustible limpio. Arriba del 97 % del grueso del carbón es convertido en gas.
- v.- Los gases pueden ser quemados para utilizarse en calentadores de proceso, hervidores y alimentado en hornos de reformado de vapor para la producción de gas natural, gas de

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

síntesis o gas ligero rico en H_2 . El gas producido esta totalmente desulfurizado.

Tabla 4.4.- Alimentación: Crudo pesado arabe destilado a 1050 °F+

| Propiedades de la alimentación : | CRUDO PESADO ARABE 1050 °F | CRUDO MAYA |
|--|----------------------------|------------|
| CARBON %peso | 24.4 | 23.4 |
| DENSIDAD °API | 4.4 | 23.5 |
| AZUFRE %peso | 5.34 | 3.0 |
| FLUJO ALIMENTADO
M barriles/día std | 25.0 | |
| PRODUCTOS % respecto alimentación. | | |
| C ₄ -, %peso | 13.1 | |
| C ₅ /950°F, %vol | 65.1 | |
| CONTENIDO GRUESO
DE CARBON %peso | 30.7 | |
| CARBON NETO %peso | 0.61 | |
| Ton/día | 28 | |
| CARBON GASIFICADO %vol | 18.8 | |

- vi.- El proceso esta desarrollado bajo estrictos estándares.
- vii.- El diseño esta desarrollado para facilitar una gran variedad de aplicaciones.
- viii.- El proceso es muy estable y de fácil control y operación.
- ix.- Opera a baja presión.
- x.- El proceso Flexicoking produce una pequeña cantidad de finos que contienen casi el total de los metales alojados en el crudo. Cuando el contenido de metales es alto en

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

el crudo, según la cantidad de Vanadio, se puede justificar su recuperación.

4.2.2.3 .- DESCRIPCION DEL PROCESO

El proceso consiste de 3 secciones principales, las cuales se resumen en los equipos que a continuación son mencionados:

- Un reactor de lecho fijo con catalizador de granulos finos, el cual ofrece la ventaja de ocasionar muy bajas caídas de presión para el proceso.
- Un calentador.
- Y un gasificador u horno de desintegración.

El proceso comienza cuando la alimentación consistente de los hidrocarburos pesados, se esprea en el interior del reactor de lecho fijo, donde se lleva a cabo una desintegración térmica, para dar paso a la formación de ligeros y coque el cual sale por los fondos del reactor como una fase fluida.

Los productos de la desintegración son apagados en la sección de lavado de gases, situado en la parte superior del reactor. El material que hierve a 975 °F es condensado en la sección de lavado de gases y se recicla al reactor. El material ligero procedente del equipo anterior se envia a un fraccionador convencional para el aprovechamiento de los productos obtenidos. El calor requerido para las reacciones endotérmicas que se llevan a cabo en el reactor, se suministra através del material que se recircula del calentador al reactor.

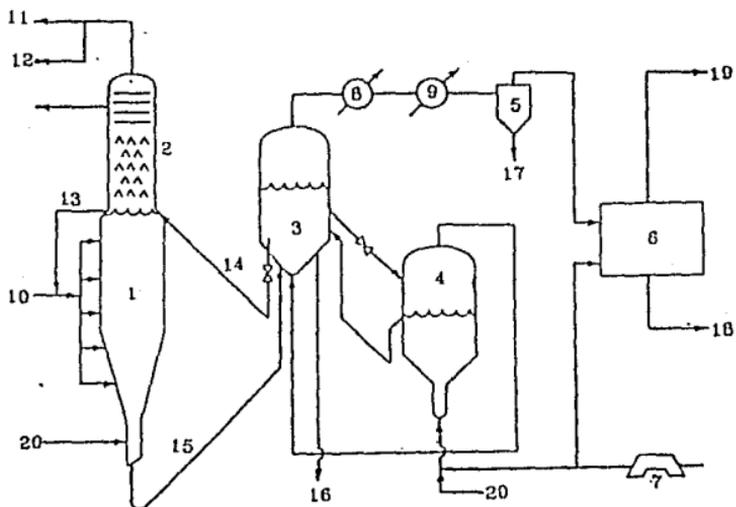


Figura 4.14.- Diagrama de flujo del proceso Flexicoking.

Listado del equipo de la figura 4.14 :

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1.- Reactor | 2.- Depurador/Fraccionador |
| 3.- Calentador | 4.- Gasificador |
| 5.- Venturi depurador | 6.- Removedor de azufre |
| 7.- Compresor de aire | 8.- Generador de vapor |
| 9.- Enfriamiento | 10.- Residuos alimentados |
| 11.- Combustible | 12.- Nafta |
| 13.- Gas de reciclaje | 14.- Coque caliente |
| 15.- Coque frío | 16.- Coque al drenaje |
| 17.- Finos removidos | 18.- Azufre |
| 19.- Gas de bajo azufre | 20.- Vapor |

Los gases de salida de la parte superior del reactor son conducidos a el calentador donde se eleva su temperatura y son parcialmente volatilizados, antes de ser alimentados al gasi-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

ficador. En este equipo el coque es activado y eleva su temperatura con aire y vapor de agua, para dar una mezcla de CO , CO_2 , H_2 , N_2 , agua y H_2S .

El gas proveniente del gasificador, sale através de una pequeña válvula de control y pasa nuevamente al calentador y al reactor, con lo que es enfriado, además de donar una parte de la energía que requiere el reactor para funcionar. El calor restante se obtiene del coque circulado entre el gasificador y el calentador.

El gas de carbón deja el calentador y se termina de enfriar en intercambiadores de calor con agua a contracorriente, para la generación de vapor. El resto de coque en cenizas es removido y el gas es desulfurizado por un método convencional. Para poder tener el gas libre de impurezas se le hace pasar por los siguientes equipos :

- * Un ciclón terciario.- para remover los aglutinamientos de cenizas de carbón.
- ** Un venturí de lavado humedo.- para remover los remanentes de cenizas finas de carbón.

El último lavado que se realiza en el venturí, auxilia en la labor de remoción del H_2S por medio de algún método comercial como el de absorción con Metil DiEtil Amina (MDEA) del proceso Stretford.

Las pequeñas cantidad de carbón neto que aún se encuentran en la alimentación son eliminadas por medio de purgas, para recuperar los valiosos metales que se encuentran con las cenizas, si el volumen purgado y su contenido de metales lo justifica.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

El producto obtenido se puede considerar como un combustible de bajo poder calorífico y limpio, capaz de cumplir las más estrictas medidas sobre emisión de azufre, nitrógeno y demás partículas contaminantes. Es decir, este gas puede ser usado para hervidores o para hornos de proceso.

La composición de los gases producidos por el proceso Flexicoking, típicamente se encuentran en los siguientes rangos :

Tabla 4.5.- Composición del producto del proceso Flexicoking.

| Componente | % en mol |
|------------------|----------|
| CH ₄ | 1.2 |
| H ₂ | 14.9 |
| CO | 17.5 |
| CO ₂ | 10.2 |
| H ₂ O | 5.2 |
| N ₂ | 51.0 |

4.2.2.4 .- RECUPERACION DEL VANADIO ATRAVES DE PURGADO.

El proceso Flexicoking, como se ha dicho, es sensible a la acumulación de metales pesados provenientes de la alimentación, por lo que en su diseño se incluye un sistema de purga para Calcio, Aluminio, Cromo, Zinc, Hierro y Cobre, pero principalmente para Niquel y Vanadio que se encuentran en mayor cantidad en los residuos del petróleo.

El proceso aloja en estas purgas el 95 % de los metales alimentados con el crudo pesado, lo que para crudo como los venezolanos e inclusive el maya mexicano pueden ofrecer un impor-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

tante interés dado el alto valor que estos materiales tienen en el mercado, especialmente si se le transforma en pentóxido de vanadio V_2O_5 , que es el más rentable de los productos y sales de este metal; los estudios de laboratorio hechos con respecto a esta posibilidad aseguran que el total del vanadio presente en la alimentación y recuperado (del 90 al 95 % del total) es útil para producir V_2O_5 de alta pureza, además de otros productos de alto valor industrial como el ferrovandio y los oxícloruros de vanadio.

El proceso para la recuperación de vanadio esta descrito a continuación en un diagrama de bloques simplificado.

El proceso consiste en la recuperación del metal por vía ácida, usando ácido sulfúrico como medio de separación, seguido por una serie de procesos de limpieza y separación física, que terminan en horno de fusión de donde se obtiene el pentóxido de vanadio como producto terminado.

Las bases económicas para este procesamiento en una forma sencilla son las siguientes :

- Precio del V_2O_5 = 1.50 U.S.Dolls/Lb
- Por lo menos un 90 % de eficiencia de recuperación de material a disponibilidad.
- Un costo de recuperación y producción de pentóxido de vanadio de 0.70 a 0.80 U.S.Dolls/Lb

Estos valores otorgan una ganancia de 0.55 a 0.60 Dolls/Lb (de 1.2 a 1.3 Dolls/Kg), sin contar las ganancias que también se obtienen de procesar el óxido de níquel, lo que se puede lograr con el mismo equipo y la misma materia prima.

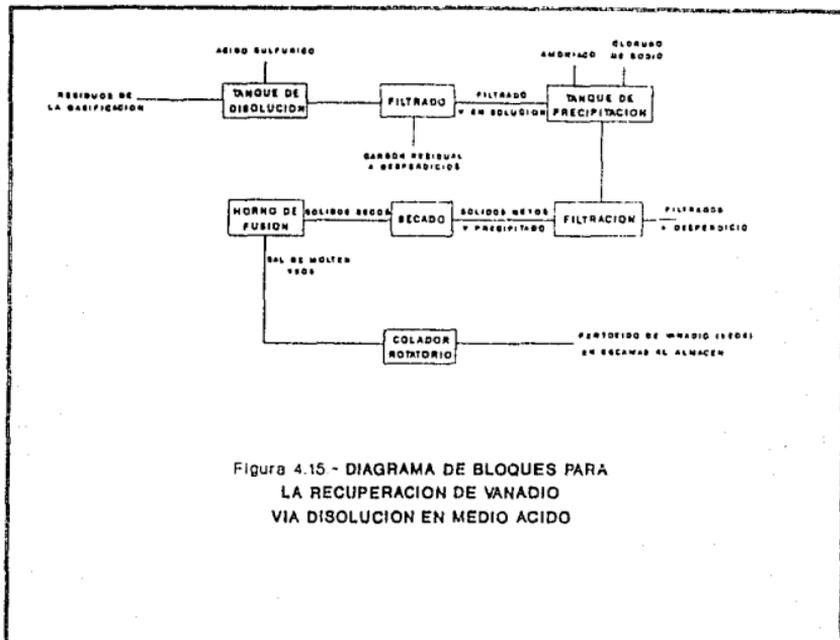


Figura 4.15 - DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA RECUPERACION DE VANADIO VIA DISOLUCION EN MEDIO ACIDO

En resumen y dependiendo de las cantidades de metales que puedan ser recolectados, esta alternativa puede ser muy atractiva y merecedora de un posterior estudio más detallado.

4.2.2.5 .- RESULTADOS DE LA OPERACION

De la operación de este proceso llevada a cabo por más de 20 años, y cuyas raíces y fundamentos se encuentran en el proceso Fluid Coking, el cual lleva ya más de 40 años en función, se reportan los siguientes resultados :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 4.6.- Crudos que han sido alimentados al proceso Flexicoking.

| CRUDO ALIMENTADO | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA |
|---------------------------------|--------------|-------------|--------------------|
| DENSIDAD °API | 27.9 | 26.2 | 34.2 |
| NITROGENO %peso | 0.16 | 0.21 | 0.06 |
| AZUFRE %peso | 2.85 | 1.12 | 0.37 |
| METALES ppm | 70 | 30 | 3 |
| DESTILADOS @ 650°F
% DE L/V | 53.8 | 54.0 | 39.7 |
| DESTILADOS @ 1050°F
% DE L/V | 23.2 | 16.7 | 5.6 |

A partir de estos crudos se obtuvieron los siguientes resultados de operación.

Tabla 4.7.- Resultados de la operación del proceso.

| PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------------|
| RANGO DEL CORTE | 1050°F+ | 1050°F+ | 1050°F+ |
| DENSIDAD °API | 3.0 | 5.5 | 8.7 |
| AZUFRE %peso | 6.0 | 2.5 | 1.7 |
| NITROGENO ppm | 4800 | 6600 | 4600 |
| CARBON RESIDUAL %peso | 22.7 | 20.0 | 17.9 |
| METALES ppm | 269 | 150 | 40 |
| H ₂ S %peso | 1.45 | 0.53 | 0.36 |
| C ₃ - %peso | 9.62 | 8.85 | 8.53 |
| C ₄ %peso | 0.67 | 0.58 | 0.57 |
| C5/370°F % DE L/V | 15.0 | 16.0 | 16.1 |
| 370/650°F % DE L/V | 16.7 | 20.4 | 21.6 |
| 650/975°F % DE L/V | 28.9 | 36.9 | 39.1 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 4.7.- Resultados de la operación del proceso. (Continúa)

| PRODUCTOS BASADOS EN LA ALIMENTACION | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA |
|---|--------------|-------------|--------------------|
| COQUE PURGADO $\frac{1}{2}$ peso | 0.69 | 0.48 | 0.43 |
| CONTENIDO DE GAS PRODUCIDO POR EL FLEXICOKING | | | |
| BTU/Ft ³ | 127 | 113 | 108 |
| M BTU/Barril alimentado | 1370 | 900 | 760 |

De estos resultados los más sobresaliente se refiere a la disminución de la viscosidad del producto en todos los casos, así como la eliminación de los compuestos de nitrógeno provenientes de la alimentación y que salen con la corriente gaseosa como N₂, a esto también debe agregarse la eficiente separación de los metales que acompañan a la alimentación y que son prácticamente eliminados de los productos.

4.2.2.6 .- COSTO DE LA INVERSION

Este proyecto tiene un costo que comparado con el del proceso S.G.P. es menor, y lo es aún más si consideramos la cantidad de equipo auxiliar que requiere este proceso.

Para ilustrar los costos de inversión y operación de una planta de las características del proceso Flexicoking, se dan a continuación los costos para una planta instalada en Venezuela para el procesamiento del crudo Atabasca, con una capacidad de 70,000 Barriles/día de crudo pesado, con las siguientes propiedades :

* 13.9 $\frac{1}{2}$ peso de carbón residual (en cenizas)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

* 4.8 $\frac{1}{2}$ peso de Azufre

Estudio hecho en dólares año base : 1975.

Tabla 4.8.- Costo de la inversión (en MM U.S.Dolls)

| | |
|--|------|
| EQUIPO Y MANO DE OBRA PARA LA COLOCACION (i).... | 45 |
| INDIRECTOS DEL PROYECTO | 13.8 |
| PRIMA TOTAL POR EL PROYECTO | 58.8 |

NOTA (i).- Incluye el material indirecto, instalación y levantamiento del equipo desde el reactor hasta el fraccionador de productos terminados; así como materia prima para las pruebas y el arranque de puesta en marcha.

Tabla 4.9.- Costo de operación del proceso

| | |
|--|-----------|
| REQUERIMIENTOS DE VAPOR (producidos) (i) M Lb/hr | |
| 600 psig | 15 (285) |
| 125 psig | 265 (185) |
| AGUA DE PROCESO (incluye 10% de ablandador)
galones/min | 1,500 |
| AGUA DE ENFRIAMIENTO galones/min | 2,180 |
| ELECTRICIDAD KW(iii) | 28,000 |
| AIRE PARA INSTRUMENTOS Ft ³ /min | 400 |
| AIRE DE PROCESO | 420 |
| SOLUCION PARA EL PROCESO STRETFORD galones/día(iv) | 3,890 |

- NOTAS (i).- El vapor requerido debe estar @ 50°F sobrecalentado.
(ii).- Incluye 20,000 KW para la turbina de aire.
(iii).- El uso del proceso Stretford es, como ya se dijo para la deshidrosulfurización del gas producido.

De este proceso es importante hacer notar su funcionalidad, sobre todo en lo que se refiere a vapor y su generación, ya que además de ser autosuficiente, también ofrece altos excedentes en lo que a vapor de alta presión se refiere.

Se pueden apreciar que los costos de inversión están descri-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

tos en forma total y generalizada, así en el punto de equipo y mano de obra se incluyen los gastos que la colocación y la compra de la planta implican, lo que aunado a los gastos de pruebas y demás indirectos del proyecto nos da un costo de casi 59 millones de dólares, lo cual esta por debajo del presupuestado para el proceso S.G.P. de la Shell.

Su rentabilidad puede ser clasificada como satisfactoria, dado que además de producir hidrocarburos ligeros que pueden ser alimentados a un fraccionador y de ahí tener el tratamiento necesario para la transformación en gasolinas; también produce gas rico en CO y H₂ que puede ser utilizado para la producción de combustible de mediano y bajo poder calorífico, o bien para gas de síntesis industrial mediante un adecuado proceso de separación de nitrógeno.

4.2.2.7 .- COMENTARIOS

El proceso Flexicoking es más especializado que el S.G.P. de la Shell, y se enfoca principalmente a las necesidades sobre la producción de gasolinas, debido a que este es el producto más rentable de todos los que se producen en la petroquímica y que en nuestro país se consume en amplias cantidades. Ofrece la opción de producir gas de síntesis, o gas rico en hidrógeno mediante la instalación de una planta para la separación del N₂ proveniente del aire y de la desintegración de los nitrogenados del crudo.

Con el fin de hacer más barata esta separación se puede proponer la instalación de una planta de oxígeno que ayude a cu-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

brir las necesidades del proceso de gasificación y en caso de ser deseable producir H_2 en esta sección del proceso, de manera permanente o intermitente, instalar un sistema de inyectado de agua o vapor a la mezcla alimentada al horno o gasificador que ayude a aumentar la proporción de hidrógeno en el producto gaseoso final.

Con los cambios propuestos al proceso Flexicoking se puede convertir en la mejor alternativa para la integración de la planta de tratamiento de hidrocarburos y residuos pesados, de acuerdo con las necesidades de nuestro país.

4.3 .- PROCESO A.R.T. (Asphalt Residual Treating).
Proceso de las Compañías Englehard y M.W. Kellogg.

Este proceso se incluye en el presente capítulo, más que como un proceso de gasificación, como una de las primeras experiencias en desarrollos con reducida cantidad de equipo que tiene el fin de efectuar un tratamiento eficaz de los residuos pesados de petróleos con alto contenido de asfaltenos, como lo es el crudo Maya mexicano. Es un proceso dedicado a la preparación de este tipo de hidrocarburos para la producción de gasolinas, siendo identificado de hecho como un proceso de desintegración catalítica fluidizada, o proceso F.C.C. lo interesante de este proceso es que muestra la implementación de este tipo de desarrollos y como se pueden simplificar dependiendo del objetivo final que se tenga para el tratamiento, ya que así como existe el proceso A.R.T., también existen complejos desarrollos como el de la Shell Oil Co. en algunas plantas dentro y fuera de los Estados Unidos, o el instalado

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

por la Exxon en Venezuela, siendo estos últimos los que ofrecen una mayor versatilidad y provecho para el tratamiento de los asfaltos residuales, pero que para el caso de requerirse sólo la producción de más gasolinas el proceso A.R.T. puede ser una muy buena sugerencia.

4.3.1 .- APLICACIONES DEL PROCESO ART.

Este proceso sirve para tener una eficiente reutilización de los hidrocarburos residuales provenientes del fraccionamiento de cualquier tipo de petróleo crudo, ya que con el proceso A.R.T. se pueden descomponer los asfaltenos en un medio fluidizado.

4.3.2 .- PRODUCTOS DEL PROCESO A.R.T.

El proceso maximiza el rendimiento de los residuos líquidos, y los metales y asfaltenos son casi completamente removidos, mientras que la viscosidad y el contenido de heteroátomos son significativamente reducidos. Se puede maximizar la producción de combustibles en refinerías que usen este método o mejorar el tratamiento de hidrocarburos sintéticos por esta misma vía.

4.3.3 .- DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso cuenta con las siguientes ventajas :

- * Usa modernos diseños para maximizar el rendimiento de los líquidos obtenidos a partir de los residuos asfálticos alimentados.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

- * Puede recuperar el 80 % de la energía liberada por la gasificación de la carga, para el calentamiento un horno, o bien para la generación de vapor de alta presión.
- * El producto demetalizado puede ser procesado en unidades convencionales de hidrotratamiento, hidrodesintegración o en los de desintegración catalítica.
- * Produce unos fondos estables para sintetizar crudos.
- * Reduce la viscosidad de los fondos en un factor de 10.
- * El coque separado equivale al 80 % del que originalmente se alimento al proceso.

Los resultados de la operación del método A.R.T. son los siguientes :

Tabla 4.10.- Resultados de la operación del proceso A.R.T.

| RENDIMIENTOS DEL PROCESO A.R.T. | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|------------|------------------|
| CONCEPTO | RESIDUOS CRUDO
NORTH SLOPE | CRUDO MAYA | BETUN
SPRINGS |
| ALIMENTACION : | | | |
| Densidad °API | 10.7 | 23.5 | 2.1 |
| Azufre %peso | 2.0 | 3.0 | 1.0 |
| Nitrógeno %peso | 0.48 | 0.3 | 0.76 |
| Residuos C %peso | 11.8 | 11.2 | 18.0 |
| Ni + V ppm | 73 | 264 | 89 |
| PRODUCTOS : | | | |
| H ₂ S %peso | 0.3 | 0.3 | 0.8 |
| Ligeros-C ₂ %peso | 5.1 | 2.9 | 1.6 |
| LPG %vol | 7.8 | 4.2 | 3.0 |
| Nafta cruda %vol | 18.7 | 26.5 | 14.0 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

Tabla 4.10.- Resultados de la operación del proceso A.R.T.
(Continuación).

| RENDIMIENTOS DEL PROCESO A.R.T. | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------|------------------|
| CONCEPTO | RESIDUOS CRUDO
NORTH SLOPE | CRUDO MAYA | BETUN
SPRINGS |
| <u>PRODUCTOS :</u> | | | |
| Combustible: | | | |
| Ligero %vol | 13.7 | 29.1 | 17.9 |
| Pesado %vol | 54.3 | 34.9 | 55.4 |
| Cenizas remanentes
%peso | 9.5 | 8.7 | 17.1 |
| <u>CORTE DE COMBUSTIBLE PESADO :</u> | | | |
| Densidad °API | 11.5 | 17.0 | 14.9 |
| Azufre %peso | 2.2 | 3.1 | 0.5 |
| Nitrógeno %peso | 0.44 | 0.22 | 0.48 |
| Ni + V ppm | 3.0 | 20.7 | 12.0 |
| Viscosidad
@ 210°F cSt. | 18 | 12 | ----- |

4.3.4 .- COSTOS DE INVERSION Y OPERACION.

Tabla 4.11.- Costos del proceso A.R.T.

| COSTOS DE INVERSION Y OPERACION | |
|---|--------------------------|
| El valor de la inversión para una planta de tratamiento de 100,000 Barriles/día es..... | 120-130 MM US Dolls |
| Costo inversión en US Dolls/barril diario de crudo procesado | \$ 1,200/1,300 barriles |
| Costo estimado de operación/barril diario de crudo procesado | 1.0-1.10 US Dolls/barril |

Las bases para el cálculo de los costos son dólares americanos de Agosto de 1986.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

4.4 .- RESUMEN DE LOS ULTIMOS DESARROLLOS Y PATENTES
INCORPORADOS A LA PRESENTE TECNOLOGIA.

4.4.1 .- DESARROLLOS ACTUALES EN LA PRESENTE TECNOLOGIA.

1) Estudio sobre la conversión de asfaltenos y la regeneración del catalizador en 2 etapas de la licuefacción de carbón de Nueva Escocia.

Autor: Starzomski, J.J.; Jay, D.M.

Fuente: Centro Canadiense de Tecnología Mineral y Energía.

Resultados de los estudios sobre la conversión de asfaltenos y la regeneración del catalizador en 2 etapas, para la licuefacción de carbón de Nueva Escocia.

Los resultados experimentales nos mostraron el potencial de la conversión catalítica de asfaltenos y determinaron como la actividad del catalizador para la licuefacción de carbón desgastado, puede restaurarse por medio de una oxidación controlada. Además la prueba de 2 etapas para la licuefacción de carbón, condujo a asegurar la calidad del catalizador bimodal de Shell 317 de Niquel-Molibdeno.

4.4.2 .- PATENTES SOBRE LA PRESENTE TECNOLOGIA.

1) Procesamiento de sólidos contenidos en hidrocarburos residuales.

Inventor (autor): Kunze, Peter; Krumdorst, Thomas; Hipp,
Martin; Bense, Klaus.

Asignación: VEB "Otto Grotewohl" Boehlen.

País de registro: República Democrática de Alemania.

Fecha: Julio 18, 1990

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

El método propuesto sirve para el procesamiento de los sólidos contenidos en hidrocarburos residuales, de uso especial en los procesos de hidrogenación de carbón, hidrocarburos y residuos del petróleo.

Consiste en comprimir residuos sólidos altamente viscosos, para después de hacerlos pasar a unos separadores en caliente a una temperatura de 300-500°F, lo que se logra con unos calentadores múltiples conectados en serie de forma continua uno tras de otro, y que a su vez están enlazados con una torre de destilación al vacío durante el arte. Después de lograr el máximo aprovechamiento de los residuos, los de mayor degradación son separados en la columna al vacío, y los productos son tratados con un sistema de condensación para recuperar los productos de la desintegración ocurrida durante el cocimiento de los residuos.

2) Provisionamiento de calidad para hidrocarburos pesados.

Inventor (autor): Tajima, Yoichi; Sugite, Hidetaka; Ogawa, Taichi; Kuriyama, Tetsuo.

Asignación: Kawasaki Steel Corp.

País de registro: Japón.

Fecha: Enero 18, 1990

Es un método que comprende el tratamiento de asfaltenos provenientes de hidrocarburos pesados y/o sus fracciones destiladas, para ser enviados a un proceso de gasificación a altas temperaturas (en rangos de 500 a 1000°C).

Los procesos de mezclado y gasificación son acompañados por un calentamiento a altas temperaturas (500-1000°C). Con

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

este procesos se pueden obtener hidrocarburos con bajo contenido de canizas para la fabricación de materiales de carbón.

3) Proceso y catalisis para la conversión de carbón o asfaltos del petróleo en destilados líquidos.

Inventor (autor): Kang, Chia Chen Chu.

Asignación: Independiente. (Abandonada)

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Abril 17, 1990

Se trata de un proceso de hidroconversión catalítica en 2 etapas, descrito para la hidroconversión de carbón o asfaltos del petróleo alimentados para obtener combustibles líquidos destilados.

Se usa un catalizador de poro grande en la primera etapa y otro de poro pequeño en la segunda. El catalizador de poro grande se caracteriza por tener diámetros de poros $> 1000 \text{ \AA}$, ocupando la mayor parte del volumen total del catalizador de $0.2-1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que el catalizador de poro pequeño tiene un diámetro de poro $< 1000 \text{ \AA}$.

4) Combinación de procesos para el mejoramiento de residuos pesados.

Inventor (autor): Busch, Lloyd E; Walters, Paul W; Zandona Oliver.

Asignación: Ashland Oil Inc. (Abandonada)

País de registro: Estados Unidos.

Fecha: Enero 16, 1990

Es un proceso para el mejoramiento de crudos pesados y porciones residuales de estos materiales; por medio de la combi-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

nación de una demetanización parcial y una decarbonización de los residuos antes de efectuar una desintegración catalítica con zeolita, se describe en conjunción con los procesos de separación produciendo un gas de hidrocarburos concentrado. Incluye una sección de calentadores arreglados en paralelo para producir gas y vapor libre de azufre. Se obtiene la generación de vapor por combinación del proceso, lo que conduce a una efectiva reducción de los requerimientos de energía para el proceso de combustión.

5) Hidroconversión de aceites pesados en presencia de carbón de petróleo derivado del cocimiento de hidrocarburos pesados.

Inventor (autor): Petro-Canada Inc.

Aplicación: Kokai Tokkio Koho.

País de registro: Japón.

Fecha: Abril 19, 1990

La hidroconversión catalítica para hidrocarburos pesados, por ejemplo para los residuos de destilación al vacío del crudo, demás aceites residuales, etc.; se realiza con la pulverización de carbón de petróleo y compuestos de hierro, (por ejemplo: sales y óxidos de hierro), aunque es preferible el uso de Sulfato Férrico, hasta llegar a un tamaño < 75 mm y formar una pasta con los hidrocarburos pesados.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO V

**SERVICIOS AUXILIARES PRINCIPALES, REQUERIDOS
POR LAS PROPUESTAS PARA EL TRATAMIENTO DEL
CRUDO MAYA Y SUS RESIDUOS.**

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO V :

| TITULO | PAGINA |
|---|--------|
| 5.- Servicios auxiliares principales, requeridos por las propuestas para el tratamiento del crudo Maya y sus residuos | 157 |
| 5.1.- Procesos de obtención de Oxígeno | 157 |
| 5.1.1.- Purificación en los procesos de obtención de Oxígeno | 159 |
| 5.1.2.- Rectificación en los procesos de obtención de Oxígeno | 161 |
| 5.1.3.- Procesos para la obtención de Oxígeno gaseoso | 162 |
| 5.1.4.- Ciclo modificado de Linde-Frankl | 164 |
| 5.1.5.- Nuevo sistema de separación de aire (vía membranas) | 167 |
| 5.1.6.- Otros ciclos empleados para la obtención de Oxígeno | 170 |
| 5.2.- Procesos de obtención de Hidrógeno | 171 |
| 5.2.1.- Obtención de Hidrógeno a partir de hidrocarburos | 171 |
| 5.2.2.- Métodos opcionales de producción de Hidrógeno | 174 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

C A P I T U L O V

5 .- SERVICIOS AUXILIARES PRINCIPALES, REQUERIDOS POR LAS
PROPUESTAS PARA EL TRATAMIENTO DEL CRUDO MAYA Y SUS
RESIDUOS PESADOS.

De los tipos de servicios auxiliares que requiere cualquiera de las propuestas a presentar, se necesita de oxígeno para su funcionamiento; además de que algunas de ellas requieren de H_2 para su funcionamiento, en especial la que se refiere al proceso A.R.T.

Aunque estos no serían todos los servicios que se necesitan para estas propuestas, si se puede decir que son los más importantes para el funcionamiento de los procesos que conforman el presente estudio; por ello solo se describirán los procesos de obtención de oxígeno, necesario para poder tener una óptima operación de los procesos de gasificación; y los procesos de obtención de H_2 , para el caso de que la autoproducción del sistema no fuese suficiente, o que no se contara con la producción de este recurso finalidad de los citados procesos de gasificación; además de tener con esto una base más firme de comparación de los métodos de obtención de H_2 por gasificación de hidrocarburos (oxidación parcial), con los demás procesos disponibles para su obtención a escala industrial.

5.1 .- PROCESOS DE OBTENCION DE OXIGENO.

Las plantas de obtención de oxígeno son las únicas que cuentan con materia prima disponible sin costo alguno, dado que el 99 % del oxígeno obtenido industrialmente se prepara a ba-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

se de aire atmosférico, principalmente através de la licuefacción y rectificación del aire; el resto de la producción (1%) se obtiene de la disociación electrolítica del agua.

Otro método que también se emplea pero que está quedando en desuso es el que se fundamenta en la propiedad del óxido de bario (BaO) de absorber oxígeno del aire cuando se calienta a $500-600\text{ }^{\circ}C$, convirtiéndose en peróxido o bióxido (BaO_2), O_2 que desprende calentándolo a $800\text{ }^{\circ}C$. El oxígeno así obtenido es puro, pero para que el óxido de bario no pierda esta propiedad absorbente, es preciso que el aire con que se pone en contacto esté exento de trazas de humedad, anhídrido carbónico y materia orgánica.

La importancia del oxígeno dentro de la propuesta es fundamental dado que es un insumo imprescindible para los procesos de gasificación; para estos fines se puede utilizar simplemente aire atmosférico con un sistema de compresores, pero según lo han confirmado las tendencias industriales de los últimos años, el uso directo de oxígeno separado del aire aumenta el rendimiento y eficiencia de los procesos, especialmente el de gasificación dado que así se puede obtener una mejor proporción de la mezcla de combustión, lo que traerá consigo una mayor cantidad y calidad de los productos del proceso, además de reducir los costos de operación por requerir menor cantidad de energía eléctrica, ya que la potencia de compresión es menor debido al menor volumen alimentado al proceso que es más rico en oxígeno.

Hay 3 pasos fundamentales para producir oxígeno estos son :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

- 1) Purificación
- 2) Refrigeración, y
- 3) Rectificación

Purificación es la remoción de polvo, agua, vapor, CO_2 e hidrocarburos contaminantes. La Refrigeración en una planta de oxígeno significa enfriar el aire comprimido hasta convertirlo en líquido @ -190°C . Rectificación es la separación del aire líquido en sus componentes, O_2 y N_2 , con destilaciones repetidas. En la práctica actual, estas tres etapas se efectúan casi simultáneamente optimizando el uso y la cantidad de equipo empleado.

5.1.1 .- Purificación en los procesos de obtención de oxígeno.

Los polvos atmosféricos, vapor residual y dióxido de carbono deben ser removidos del aire comprimido como una purga en la columna de rectificación. La purificación puede ser llevada de tres formas : por un método químico, uno mecánico o por la combinación de ambos. Filtros mecánicos son usualmente empleados en el compresor para remover el polvo atmosférico.

Un ejemplo de purificación química es la remoción de CO_2 con el paso de aire através de torres empacadas con coque en contracorriente con sosa cáustica o potasa; donde la solución de NaOH remueve el CO_2 del aire.

La remoción de impurezas en grandes volúmenes de aire por métodos químicos resulta muy cara. Por lo que los métodos mecánicos son los más empleados.

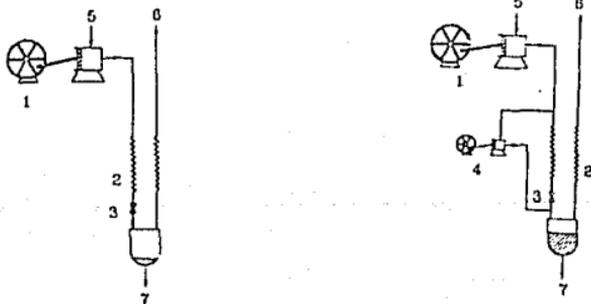
El vapor residual es retirado mediante trampas. El hielo y

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

el dióxido de carbono sólido se remueven en enfriadores y filtros de varios tipos.

El aire comprimido es enfriado y refrigerado básicamente en ciclos de expansión, los cuales serán presentados posteriormente.

Los ciclos usados en la mayoría de las plantas de separación de aire actuales se muestran en forma esquemática en la figura 5.1. Cerca del 40 % del aire es expandido en un expansor turbo o reciprocante. A partir de ellos el aire se expande para ser enfriado con intercambiadores de calor a contracorriente. Consecuentemente, el aire se puede llevar a muy bajas temperaturas, con lo cual una gran cantidad de este puede licuarse en la válvula de expansión del proceso.



De válvula Joule-Thomson.

De motor de expansión.

Figura 5.1 .- Ciclos de refrigeración principalmente usados en plantas de separación de aire.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Listado del equipo de la figura 5.1 :

- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1.- Compresor | 2.- Cambiador de calor |
| 3.- Válvula de expansión | 4.- Motor |
| 5.- Aire | 6.- Reciclo o desperdicio |
| 7.- Gas licuado | |

5.1.2 .- Rectificación en los procesos obtención de oxígeno.

Para propósitos prácticos el aire puede ser considerado como una mezcla binaria de oxígeno y nitrógeno. Los puntos de ebullición de ambos elementos son $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el N_2 y $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el O_2 , y es sobre esta diferencia de 13 ° en la que se basa el fraccionamiento del aire.

Si el aire líquido es calentado, el destilado inicial será un 93 %vol N_2 y 7 %vol O_2 , mientras el último residuo será un líquido con una composición al 45 %vol de O_2 .

La columna de destilación consiste esencialmente de una coraza cilíndrica que contiene calentadores situados a intervalos regulares. Estos calentadores están diseñados para permitir que el líquido atraviese transversalmente al gas en los platos inferiores mezclándose con las burbujas, resultando un íntimo contacto líquido-vapor, muy similar al que se usa en los destiladores convencionales. Así el vapor destilado que sale por el domo del tanque está constituido esencialmente por N_2 , mientras que los fondos son aire líquido rico en O_2 . En una columna sencilla, el 99.5 % del oxígeno se acumula en los fondos y el destilado que sale por el domo es gas con 93 % N_2 y 7 % O_2 , representando una eficiencia solamente del 66 %.

Todas las plantas comerciales actuales emplean columnas de rectificación dobles separadas por un condensador. La pre-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

si3n de operaci3n de la torre fluctúa entre 75 y 90 lb/in².

El principio f3sico para la operaci3n de la doble columna es el incremento de la presi3n en el l3quido, lo que a su vez incrementa la temperatura de ebullici3n. Esto tiene la finalidad de aumentar el rango de operaci3n en el cual se desarrolla la destilaci3n. Esta forma de operar produce un destilado de N₂ de alta pureza y un fondo l3quido m3s rico en O₂.

El l3quido producido es a su vez transferido a la primera columna de destilaci3n despu3s de haber pasado por la v3lvula de expansi3n donde se le vuelve a condensar.

Con estos procedimientos el sistema llega a aumentar la eficiencia de operaci3n hasta en un 90 %.

El ox3geno puede obtenerse en dos formas : l3quido o gaseoso. El ox3geno l3quido puede obtenerse en rangos de pureza del 99.5 % o mayores y el principal m3todo de fabricaci3n es atr3vés del ciclo de Heylandt. Este tipo de producto no propicio para la propuesta por lo que pasaremos a mostrar la forma de obtener el ox3geno gaseoso.

5.1.3 .- Procesos para la obtenci3n de ox3geno gaseoso.

El ox3geno a bajo costo es producido en grandes cantidades. Los m3todos para fabricar econ3micamente el O₂ son de amplio uso en acereras, refinadoras de Cu y en plantas de procesos qu3micos. Una corriente enriquecida con O₂ puede obtenerse a bajos costos mezclando ox3geno purificado obtenido en base a los pasos antes descritos con cantidades apropiadas de aire.

El ox3geno gaseoso resulta demasiado caro para transportarse, por lo que se recomienda que las plantas est3n adyacentes a

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

los procesos que lo requieran.

Las necesidades de este elemento han sido muy extendidas para los procesos de oxidación, y por lo mismo se han desarrollado de tanques para su almacenamiento, dada la alta corrosividad del elemento, esto sin contar el peligro que representa su almacenamiento a presión ya que cualquier cambio en las condiciones de presión o temperatura puede provocar una rápida expansión del mismo y el tanque o recipiente que lo contiene puede explotar. Como ejemplo de uno de estos tanques se presenta un tanque Linde LC-3 desarrollado por la compañía Union Carbide en la figura 5.2.



Figura 5.2 .- Corte de un tanque LC-3.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

Uno de los puntos común en todos los ciclos empleados para la obtención de oxígeno es que parten de los ciclos de Linde o de Claude, por lo que los avances logrados al respecto, con excepción de otros procesos recientes que se basan en el uso de membranas moleculares, son modificaciones y mejoras hechas a este tipo de procesos. Dentro de los procesos de obtención de oxígeno gaseoso, uno de los más eficaces es el ciclo modificado de Linde-Frankl.

Dicho lo anterior, pasaremos a mostrar el ciclo Linde-Frankl y una breve descripción de los demás ciclos incluyendo un proceso de obtención de oxígeno con membranas moleculares.

5.1.4 .- Ciclo modificado de Linde-Frankl.

El oxígeno comercial es producido en 2 grados : 1) de alta pureza (99.5% de O_2) y 2) de baja pureza, con contenidos que van del 90-98 % del elemento.

En el ciclo modificado Linde-Frankl de baja presión, intercambiadores reversibles son usados para bajar la temperatura del aire a contracorriente con las corrientes de gas de salida. El enfriamiento crítico es obtenido por efecto Joule-Thompson; es decir que el enfriamiento se produce por la expansión forzada del aire comprimido.

El aire es filtrado y comprimido @ 77 psi en dos etapas con compresores centrífugos y entonces pasa através de una cámara de oxidación catalítica, donde trazas de hidrocarburos, como acetileno, se convierten en CO_2 y agua. Después de enfriarse, el aire libre de hidrocarburos se pasa por un separador de agua y entra a válvulas automáticas reversibles de 3 pasos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

en las cuales el aire se canaliza a los intercambiadores. Los intercambiadores, cuya función es la de enfriar y purificar el aire, son de forma concéntrica y tienen un tubo triple construido para que el oxígeno producido pase por el central, mientras que el N_2 de desperdicio y el aire remanente, pasan por el espacio anular. En espacios periódicos el proceso debe ser purgado por las condensaciones de agua y CO_2 producidas en esta etapa del proceso.

El aire a alta presión entra a los intercambiadores saturado de agua @ 90 °F y 77 psi, con un contenido aproximado de 0.03 μ mol de CO_2 . El aire es enfriado y progresivamente se va depositando primero el agua como hielo y el CO_2 como nieve. Al salir la corriente por la parte superior del último intercambiador se pasa a través de una válvula check a una temperatura de -270 °F y de ahí por unos filtros de carbón activado que remueve las impurezas carbonaceas remanentes. El aire es entonces dividido en 3 porciones, una de ellas llamada vapor "desbalanceado", es regresado por una chaqueta externa en la parte superior del intercambiador, donde se calienta y libera parte del N_2 de desperdicio hasta llegar a una temperatura de -120 °F, y pasa por otro intercambiador de calor para reunirse con la segunda porción de aire y alcanzar una temperatura de mezcla de -244 °F. Esta mezcla es pasada a través de secadores de sílica-gel y alimentada a un turboexpansor.

El sistema de temperatura de "desbalance" introduce una pequeña refrigeración a los intercambiadores con el propósito de compensar las pérdidas de calor. Esto también da la dife

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

rencia de temperatura necesaria para permitir un intercambio a bajas temperaturas y asegurar una purga completa de impurezas en el sistema. En el turbo expansor el aire a -244°F y 77 psi es expandido através de válvulas, con una turbina de alta velocidad que está conectada a un generador eléctrico.

El aire sale de la turbina a su punto de rocío @ -305°F y 7.5 psi, y se alimenta a la columna doble de fraccionamiento.

La tercera y mayor porción del aire salido del último intercambiador a una temperatura de -270°F , entra por el fondo de la doble columna. En la sección de alta presión, operada a 71.5 psi, el aire es condensado y fraccionado en forma preliminar. El N_2 más volátil, se va hacia el domo de esta sección donde es condensado en un condensador-recalentador, intercambiando calor con oxígeno caliente de la sección de baja presión de la columna. El nitrógeno puro en un 94 %, se usa como reflujo en la sección de alta presión, para luego drenarse en el interior de la columna. Acto seguido se pasa por un subenfriador, donde la temperatura es reducida con un intercambiador de calor con N_2 de salida de la sección de baja presión, el N_2 líquido a 71 psi se expande através de una válvula cercana a la parte superior de la sección de alta presión, hasta 7 psi. Es en este paso donde el N_2 sirve como reflujo para aumentar la cantidad de oxígeno separado, agotando el N_2 mezclado.

En la base de la columna, aire rico en O_2 al 38 %vol es separado y pasado por filtros de cristal para remover trazas de CO_2 . La corriente es subenfriada con nitrógeno de salida de

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

la segunda columna y pasa por una válvula, para llevarse a la parte intermedia de la columna a una presión de 7 psi. Es aquí donde el oxígeno es fraccionado y llevado hasta la pureza deseada. El recalentador situado en los fondos de la sección superior de la columna se emplea para la condensación del nitrógeno remanente a separar. El nitrógeno de la parte superior de la sección de alta presión es vaporizado a la salida y pasa a través del líquido de reflujo, mientras el O_2 es depurado para dar un rendimiento del 90% vol.

El número de pasos de la corriente por la columna depende de la pureza de oxígeno deseada. Para purezas del 90-95 % de oxígeno, la mayoría del Ar remanente se encuentra repartido entre las fracciones de O_2 y N_2 . Para purezas del 99.5 % de oxígeno, se debe realizar una etapa de fraccionamiento posterior entre el oxígeno y el argón, la cual presenta una mayor dificultad y requiere una mayor capacidad y eficiencia del equipo.

En algunas plantas modernas el aire no es purificado antes de la licuefacción, y la mayoría de las impurezas son congeladas y durante la licuefacción, se retiran en los intercambiadores. Así cualquier traza de hidrocarburo es removida en los secadores de sílica-gel antes de alimentarse a la sección de alta presión de la columna.

El proceso del ciclo modificado de Linde-Frankl se encuentra ilustrado en la figura 5.3.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

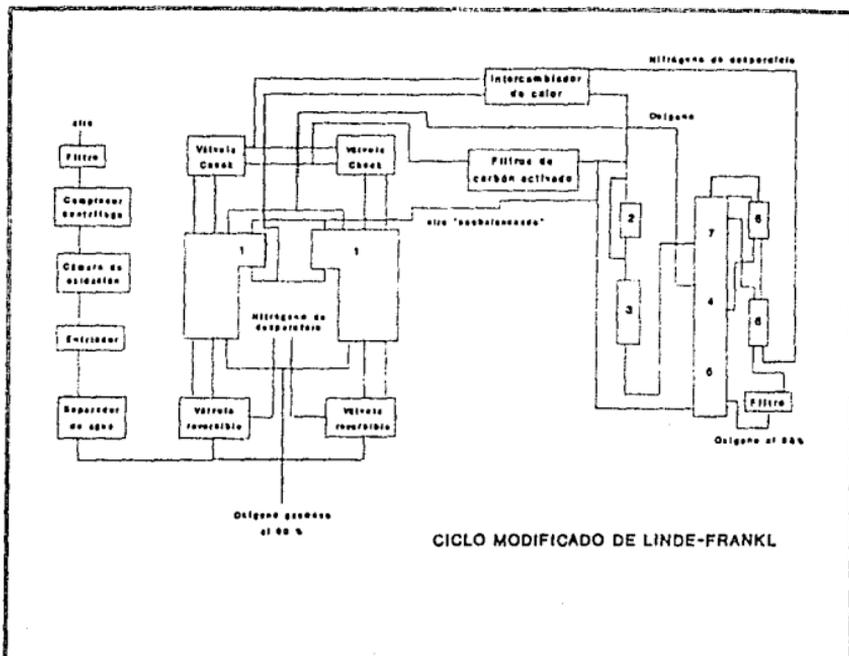


Figura 5.3 .- Ciclo modificado de Linde-Frankl para producir oxígeno gaseoso al 90%.

Listado del equipo de la figura 5.3 :

- | | |
|----------------------------------|------------------|
| 1.- Intercambiadores reversibles | 2.- Secador |
| 3.- Turboexpansor | 4.- Recalentador |
| 5.- Columna de alta presión | 6.- Enfriador |
| 7.- Columna de baja presión. | |

5.1.5 .- Nuevo sistema de separación de aire (vía membranas)
Licenciador K.B. McReynolds, para Dow Chemical.

Este sistema de la compañía Dow Chemical, consiste de un módulo en el cual por medio del uso de membranas moleculares se realiza la separación del oxígeno y el nitrógeno del aire.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Através de la evolución de los sistemas de separación de aire cuyo diseño se ha ido optimizando, se ha maximizado la recuperación de los principales componentes del aire simultáneamente. El sistema consistente de 10 equipos modulares y está adaptado para procesar una carga de hasta $90 \text{ m}^3/\text{h}$.

El módulo consiste del uso de una membrana fibrosa con un diseño similar al de un cambiador de tubos y coraza. El aire alimentado es introducido a cada módulo a través del tubo central. La alimentación recorre el equipo longitudinalmente y por toda la red de tubos dentro de la coraza. Entre los tubos y en forma paralela se encuentra situada la membrana fibrosa.

Las fibras están empacadas en la tubería interna y la alimentación es forzada a circular a través de ellas. Los sitios de alta y baja presión están separados por cada uno de los diferentes módulos en forma intercalada.

La alimentación atraviesa en forma radial las regiones de diferente presión. Conforme se va dando este paso por las membranas fibrosas, el oxígeno de mayor tamaño molecular que el nitrógeno comienza a separarse de la corriente, retrasándose respecto de la alimentación que se va enriqueciendo más de N_2 , para salir del último módulo como una corriente fluida; en tanto que el oxígeno que se va quedando atrapado en los módulos se retira de ellos mediante purgado.

La caída de presión en cada módulo por efecto del atrapamiento del oxígeno es de 138 KPa bajo condiciones de diseño; mientras que el N_2 es retirado del sistema a una presión de 690

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

KPa. El oxígeno entrampado sale purgado del sistema a una presión de 105 KPa aproximadamente.

Desventajas del uso del sistema modular de membranas :

El problema que se presenta en este método es que se da al N_2 el tratamiento producto principal obteniéndose con una pureza del 99 %, mientras que el oxígeno se recupera con una pureza tan sólo superior al 40 %, debido a que se retrasa junto con otras impurezas como hidrocarburos, CO_2 , y polvo atmosférico.

5.1.6 .- Otros ciclos empleados para la obtención de O_2 .

Otros métodos empleados para la producción de oxígeno a partir del aire operan de moderadas a altas presiones, y en general siguen las bases de los ciclos de Linde y Claude. La mayoría de las plantas realizan por medios químicos la separación del CO_2 e inclusive el agua vapor que se encuentra en el aire. Alcalis como la sosa o la potasa son usadas para los fines anteriores, con sosa para el CO_2 y silica-gel para el agua. El vapor de agua es en ocasiones separado del aire, por el congelamiento que se da en los intercambiadores y removida por el nitrógeno de salida del proceso o con los gases refrigerantes.

En el ciclo de Linde con equipo auxiliar de refrigeración, el aire es comprimido hasta 3,000 psi, depurado con una solución de sosa y enfriado en alternativos intercambiadores con el oxígeno producido y el nitrógeno de desperdicio. A 5 °F la mayoría del agua sale congelada, y el aire es entonces enfriado con amoníaco refrigerante. El aire frío y purificado se lleva a una doble columna para separar el O_2 y el N_2 produ

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

cidos.

Dos métodos que han cobrado mucha popularidad son los procesos de las compañías Kellogg y Elliot. El proceso que presentan es muy similar al ciclo de Linde-Frankl modificado.

El proceso de Elliot difiere de los descritos ya que no usa expansores para la refrigeración; ya que utiliza el N_2 separado como refrigerante. El proceso también hace uso eventual de intercambiadores reversibles, con lo cual elimina el uso de un sistema de aire "desbalanceado". Los intercambiadores utilizados se limpian cada 4 horas de operación.

5.2 .- PROCESOS DE OBTENCION DE HIDROGENO.

Dado que el hidrógeno es materia prima para los procesos de hidrodesulfurización y desintegración asfáltica que a su vez son parte importante de esta propuesta, se presenta a continuación una descripción de los métodos más importantes para su obtención de éste que podrán compararse por el lector con los resultados de la fabricación del material por medio de los procesos de gasificación descritos en el capítulo IV.

Para la obtención del H_2 existen dos grupos de procesos :

I.- Los que se hacen a partir de hidrocarburos, y

II.- Los que emplean otras vías.

De ellos pasaremos a dar una breve descripción.

5.2.1 .- Obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos.

El hidrógeno se obtiene a partir de los hidrocarburos por medio de 4 procesos :

a) Descomposición térmica

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

- b) Reformado de vapor
 - c) Oxidación parcial (procesos de gasificación).
 - d) Como producto en el reformado catalítico
- a) Descomposición térmica : Consiste en la desintegración térmica del gas natural, donde el metano se convierte en carbón y H₂, según la siguiente reacción :



Este proceso tiene la desventaja de consumir gas natural, de mayor prioridad en otros procesos, además de producir cenizas y desperdicios incrustantes que dañan el equipo.

- b) Reformado de vapor : Este proceso es el que más se usa, ya que emplea el gas que proviene de los procesos de hidrogenación; el gas es rico en metano y la reacción con vapor de agua es la siguiente :



En una reacción catalítica se lleva a cabo a 1000 °C y el catalizador que se emplea para la reacción es óxido de aluminio muy económico. Una variación de este proceso consiste en adicionar más vapor a la mezcla de monóxido de carbono y H₂ para pasarlo por un lecho catalítico de acero, la temperatura a la cual se efectúa la reacción es de 450-500 °C, la composición que se obtiene a la salida del reactor es la siguiente :

H₂ 79 % CO₂ 20 % No convertidos ... 1 %

Por medio de este proceso se obtiene una gran cantidad de H₂ y la mayoría de las plantas de hidrógeno lo utilizan, ya que es un subproducto de hidrogenación que se utiliza como materia prima.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Este proceso tiene la misma base de los procesos de oxidación parcial o gasificación, con la diferencia de que los últimos emplean como materia prima los residuos del petróleo, mientras que el expuesto usa metano, el cual se debe eficientizar en su uso.

c) Oxidación parcial : Este proceso es el que mas ventajas ofrece, dado el valor de la materia prima que utiliza, y que además es la misma con la que trabaja el sistema, por lo que se toma a los procesos de gasificación como parte del proceso y no sólo como un servicio auxiliar. El proceso ya ha sido explicado con bastante amplitud en el capítulo III.

d) Reformado catalítico : El hidrógeno en este proceso se obtiene como un subproducto, pero dado el alto rendimiento (77-95 %volumen) se ha convertido en un proceso importante en la obtención de hidrógeno. Las principales reacciones de reformado de las cuales se obtiene hidrógeno son :

1.- Deshidrogenación de nafténicos



2.- Deshidroisomerización de nafténicos



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

5.2.2 .- Métodos opcionales de producción de hidrógeno.

Existen otros procesos de importancia para la producción de hidrógeno que son :

- a) Proceso Bosch.
 - b) Por electrólisis del agua
 - c) A partir de vapor y hierro
 - d) A partir de metanol y vapor
 - e) A partir de amoníaco
- a) Proceso Bosch : Este proceso también llamado de gas de agua, es uno de los más importantes en la producción industrial de hidrógeno, por medio de este proceso es factible obtener hidrógeno muy puro que se emplea en reacciones analíticas.

El gas de agua se obtiene en un generador a partir de coque, vapor de agua y aire, y a la salida del equipo tiene la siguiente composición :

Tabla 5.1.- Composición del gas de agua.

| COMPOSICION DEL GAS PRODUCIDO POR EL PROCESO BOSCH | |
|--|----------|
| | %volumen |
| Hidrógeno | 49.2 |
| Monóxido de Carbono | 41.3 |
| Dióxido de Carbono | 4.2 |
| Oxígeno | 0.2 |
| Metano | 0.8 |
| Nitrógeno | 4.3 |

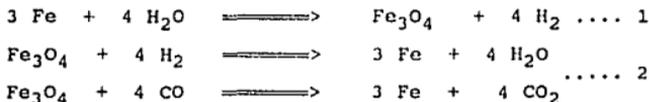
El monóxido de carbono del gas de agua reacciona con vapor en presencia de óxido de hierro que actúa como catalizador y de

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

esta reacción se obtiene una cantidad adicional de hidrógeno.

b) Hidrógeno por electrólisis del agua : Este método es el menos empleado por el alto costo de la corriente eléctrica. Se obtiene hidrógeno de alta pureza que se emplea en síntesis de compuestos orgánicos a nivel laboratorio y en la industria farmacéutica. Las soluciones empleadas en la electrólisis son : NaOH, KOH, Cl, Cloratos y Percloratos.

c) Hidrógeno a partir de vapor y hierro : Este método es poco empleado en la actualidad, ya que no se obtiene la cantidad de hidrógeno requerido por las grandes industrias, las reacciones principales son :



Esta reacción es intermitente ya que el hierro oxidado se regenera según la reacción dos, pasando gas de agua sobre él.

d) Hidrógeno a partir de mentaol y vapor : Es un método similar al anterior y también poco empleado, ya que se obtie--nen pequeñas cantidades de hidrógeno, mezclado con dióxido de carbono; la reacción para la formación del hidrógeno se lleva a cabo @ 260-280 °C y es la siguiente :



La cantidad requerida para producir 1000 Ft³ de hidrógeno y aproximadamente 40 lb de dióxido de carbono es de 5 galones de metanol; las plantas más grandes de este tipo producen 4,000 Ft³ de H₂/día.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

e) Hidrógeno a partir de amoníaco : Este es un proceso potencialmente importante; aunque no se emplea en gran escala, solamente para algunas aplicaciones especiales. Es potencialmente importante, ya que de una libra de amoníaco líquido se obtienen 34 Ft³ de H₂ y 11 Ft³ de nitrógeno. La disociación se efectúa sobre un catalizador de níquel a 900-1000 °C y presión de 10-20 atmósferas.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO VI

SISTEMAS ALTERNATIVOS PARA EL PROCESO DE
TRATAMIENTO DEL CRUDO PESADO MAYA
Y SUS RESIDUOS.

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO VI :

| TITULO | PAGINA |
|---|--------|
| 6.- Alternativas de sistemas para el proceso de tratamiento de crudos y residuos pesados (crudo Maya) | 177 |
| 6.1.- Resultados esperados para la desintegración asfalténica de los residuos pesados y crudo Maya | 178 |
| 6.1.1.- Proceso ROSE | 178 |
| 6.1.2.- Proceso ABC | 180 |
| 6.1.3.- Proceso LEDA | 181 |
| 6.2.- Resultados esperados de la hidrodesulfurización de los residuos pesados y crudo Maya | 183 |
| 6.2.1.- Procesos Residfining y Go-finig | 183 |
| 6.2.2.- Procesos Gulf tipos II y III | 185 |
| 6.2.3.- Proceso de la British-Petroleum | 189 |
| 6.2.4.- Comparación de los resultados de operación de los procesos de recuperación de Azufre, de H ₂ S a S | 190 |
| 6.3.- Resultados esperados de la aplicación de los procesos de gasificación al crudo Maya y sus residuos pesados | 193 |

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO VI :

| TITULO | PAGINA |
|--|--------|
| 6.3.1.- Proceso SGP | 193 |
| 6.3.2.- Proceso Flexicoking | 195 |
| 6.4.- Proceso ART | 198 |
| 6.5.- Selección de propuestas para la con-
junción del sistema de tratamiento
del crudo pesado Maya y sus residuos | 200 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

C A P I T U L O VI

6 .- SISTEMAS ALTERNATIVOS PARA EL PROCESO DE TRATAMIENTO DE CRUDOS Y RESIDUOS PESADOS (CRUDO MAYA).

Los sistemas que se pueden construir através de la conjunción de los procesos mencionados en los capítulos II, III y IV, son muchos y muy variados; las mejores alternativas serán aquellas que respondan a las necesidades detectadas y planteadas en el capítulo I del presente trabajo, las cuales son :

- 1) Obtener alternativas para la generación de H_2 que permitan utilizar las reservas de gas natural en síntesis industriales como la del metanol, o bien para su uso como combustible dado su alto poder calorífico y con ello disminuir el creciente índice de importaciones de este energético con fines de generación de H_2 .
- 2) Aprovechar los residuos pesados y combustibles producidos de la difícil refinación del crudo Maya, para la fabricación de productos de más alto valor agregado como gasolinas (las cuales también tienden a aumentar su volumen importado), naftas, gas de síntesis y aromáticos; para así aprovechar en forma redituable los alto inventarios de estos productos y evitar venderlos a bajo precio.
- 3) Evitar arrojar a la atmósfera los gases residuales producido del quemado del combustible utilizado como combustible en la generación de calor de equipos tales como calderas, hornos, etc., y usarlos como materia prima en la fabricación de bienes de más alto valor agregado que ayuden a

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

elegir la competitividad de nuestra industria petro-lera y petroquímica; además de salvaguardar el medio ambiente.

- 4) Si el monto de residuos generados lo permite, implementar rutas que permitan la recuperación de los metales, tales como Níquel y Vanadio, que se encuentran localizados en los asfaltenos presentes en los residuos del crudo Maya y aprovecharlos para la fabricación de productos de alto valor agregado, tales como el V_2O_5 .

Bajo estos criterios, se presenta un análisis de los procesos mencionados en los capítulos anteriores, desde el punto de vista de los resultados que se podrían esperar de su aplicación al crudo Maya y sus residuos. Cabe mencionar que los resultados esperados de aplicación de los procesos al crudo Maya son en su mayoría teóricos, obtenidos por extrapolación de los resultados presentados anteriormente en la aplicación de los procesos a los crudos que los licenciadores han elegido para ejemplificar su funcionamiento.

6.1 .- RESULTADOS ESPERADOS DE LA DESINTEGRACION ASFALTENICA DE LOS RESIDUOS PESADOS Y CRUDO MAYA.

Dentro de este tipo de procesos encontramos 3 con información suficiente para realizar un análisis conveniente. De Ellos presentamos los siguientes resultados:

**6.1.1 .- PROCESO ROSE. Resid Oil Supercritical Extraction.
(Extracción Supercrítica de Residuos)**

Este proceso resulta dar buenas expectativas para su implementación en el sistema planeado, ya que responde a los fines de reducción de viscosidad, contenido de carbón residual, un

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

aumento conveniente en la razón C/H y ayuda a mejorar en mucho la calidad de los productos obtenidos de los residuos, especialmente si nos fijamos en el producto principal que es el aceite DAO (aceite deasfaltado), cuyo rendimiento se calcula en un 57 % peso del total de la carga alimentada.

Tabla 6.1 .- Resultados de la operación.

| CONCEPTO | RESIDUOS
CRUDO MAYA | ASFALTENOS | RESINAS | ACEITES |
|--------------------------------|------------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| PRODUCCION %peso | 100 | 16.21 | 27.02 | 56.77 |
| %vol | 100 | 14.23 | 24.94 | 60.83 |
| DENSIDAD °API | 8.5 | ----- | ----- | 21.35 |
| AZUFRE %peso | 4.7 | 6.89 | 5.64 | 3.13 |
| C RESIDUAL %peso | 17.2 | 22.86 | 15.12 | 2.70 |
| TOTAL DE METALES
(V + Ni) | 480 | 1,680 | 540 | 7.20 |
| VISCOCIDAD | 2,250 cst
210 °F | 225 cp
550 °F | 22.5 cp
480 °F | 24.5 cst
210 °F |
| RAZON EN PESO
DE C/H | ----- | 8.89 | 8.13 | 6.74 |

Los aceites DAO pueden ser considerados como un producto final sensible de ser sometido a fraccionamiento e hidrotratamiento para la fabricación de gasolinas y demás petroquímicos básicos de mayor rentabilidad que los combustóleos.

La tabla 6.2 nos da una idea comparativa de los resultados que teóricamente se pueden obtener del tratamiento del crudo Maya por este medio, contra los que se obtienen del procesamiento de un crudo árabe, además de clarificar más el rendimiento y los beneficios que dicho proceso otorga.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 6.2 .- Composición en % de alimentación y productos.

| CONCEPTO | RESIDUOS DEL CRUDO MAYA | | | | RESIDUOS DEL PETR. ARABE LIGERO | | | |
|---|-------------------------|------|-----|-----|---------------------------------|-----|-----|-----|
| PRODUCCION %peso
ASFALTENOS | 16.21 | | | | 22.8 | | | |
| RESINAS | 27.02 | | | | 8.7 | | | |
| ACEITES | 56.77 | | | | 68.5 | | | |
| CONTENIDO DE METALES,
AZUFRE Y NITROGENO | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| V + Ni ppm | 480 | 1680 | 540 | 7.2 | 75 | 277 | 96 | 9.1 |
| NITROGENO %peso | 0.5 | 0.8 | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.8 | 0.5 | 0.4 |
| AZUFRE %peso | 4.7 | 6.4 | 5.5 | 3.7 | 3.9 | 5.3 | 4.6 | 3.1 |

- NOTAS : (1) Presentes en la alimentación sin procesar.
 (2) Presentes en los asfaltenos procesados.
 (3) Presentes en las resinas producidas.
 (4) Presentes en los aceites DAO producidos.

6.1.2 .- PROCESO ABC. Asphaltenic Bottom Cracking.
(Desintegración de residuos asfálticos)

Este proceso aparece como el más completo de los 3 que de su tipo se presentan, y de hecho incluye en sí a uno de ellos (al proceso ROSE); sin embargo se presenta con la idea de ser en sí un sistema global de tratamiento en el cual no se incluye ningún otro proceso más.

Los resultados esperados de la aplicación de este proceso al crudo Maya se presentan en la tabla 6.3, en los renglones referidos a destilados, las cuales son las fracciones que se obtienen como resultado de la aplicación de este proceso; en forma complementaria, y con el único objeto de auxiliar un futuro estudio más detallado a este respecto, se adjunta en la

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

tabla 6.4 un estudio de los costos de la implementación de este proceso.

Tabla 6.3.- Propiedades de crudos pesados.

| TIPO DE CRUDO | Orinoco | Bachaquero | Tía Juana | Residuos Crudo Maya |
|------------------------|---------|------------|-----------|---------------------|
| DENSIDAD °API | 10.6 | 12.8 | 26.3 | 8.5 |
| AZUFRE %peso | 3.54 | 2.63 | 1.55 | 4.7 |
| TOTAL DE METALES | 399 | 445 | 272 | 480 |
| CARBON RESI-DUAL %peso | 14.0 | 12.5 | 8.0 | 17.2 |
| DESTILADO %vol | | | | |
| @ IBP/400°F | 0.8 | 3.7 | 22.2 | 0.20 |
| @ 400/650 °F | 13.4 | 18.5 | 18.0 | 8.20 |
| @ 650/1,000 °F | 30.8 | 28.1 | 24.0 | 34.0 |
| < 1,000 °F | 55.0 | 49.7 | 35.8 | 57.6 |

Tabla 6.4.- Costos del proceso ABC según el crudo usado.

| CONCEPTO | TIPO DE CRUDO | | RESIDUOS CRUDO MAYA |
|--|---------------|------------|---------------------|
| | ORINOCO | BACHAQUERO | |
| PRODUCTOS DESTILADOS *
% vol DE LA ALIMENTACION | 88.5 | 90.3 | 80.5 |
| COSTO DE INVERSION
MILLONES DE DOLARES | 1,090 | 880 | 1,350 |
| COSTO DE OPERACION
DOLARES/BARRIL DE CRUDO | 10.5 | 8.3 | 14.1 |

* Nota.- Totales para gasolina y destilados medios.

6.1.3.-Proceso LEDA. Low-Energy DeAsphalted.
Proceso de deasfaltado de baja energía.
Proceso de Gulf Corp.

Este proceso es muy parecido al proceso ROSE, y tiene de las mismas bases teóricas, con la diferencia principal de que el

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

proceso LEDA ofrece un ahorro del 45 % en la energía consumida por el proceso (proceso ROSE = 3.4 kW-hr/ barril vs 2.1 kW-hr/barril del proceso LEDA).

Los resultados de la aplicación del proceso y los esperados con los residuos del crudo Maya se muestran a continuación :

Tabla 6.5 .- Resultados de la operación del proceso LEDA.

| CONCEPTO | ACEITE PARA
REFINADO | RESIDUOS DEL
CRUDO MAYA |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| <u>ALIMENTACION</u> | | |
| Densidad °API | 6.6 | 8.5 |
| Azufre %peso | 4.9 | 4.7 |
| C en cenizas %peso | 20.1 | 17.2 |
| Viscosidad @ 210 °F
en cst. | 7,300 | 2,250 |
| Ni + V ppm | 129 | 480 |
| <u>PRODUCTO (ACEITE DAO)</u> | | |
| Rendimiento/alimentación
en %vol. | 30 | 41.8 |
| Densidad °API | 20.3 | 17.4 |
| Azufre %peso | 2.7 | 2.3 |
| C en cenizas %peso | 1.4 | 0.9 |
| Viscosidad @ 210 °F
en cst. | 165 | 210 |
| Ni + V ppm | 0.62 | 36.3 |

Aunque el ahorro en cuestión de energía hace más conveniente el proceso LEDA respecto del ROSE, con este ahorro también se puede notar como se tiene una disminución en la calidad del producto obtenido, es decir un aceite DAO con un mayor conte-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

nido de contaminantes, y aunque este no es muy grande la diferencia, si resulta significativamente mayor su contenido de metales pesados y carbón residual, comparado con los resultados del proceso ROSE ya mencionado.

6.2 .- RESULTADOS ESPERADOS DE LA HIDRODESULFURIZACION DE LOS RESIUDOS PESADOS Y CRUDO MAYA.

Para el caso de los procesos de hidrodesulfurización, la gama de datos y tipos de procesos son de una gran variedad, es por ello que se tuvo que discriminar a muchos de estos, y solo se consideraron los más importantes, tanto por su uso, como por el renombre del licenciador que los promueve.

De los procesos que se presentan a continuación se incluyen : de EXXON research Co. los procesos Residfining y Go-fining, de la Gulf Co. los procesos Gulf tipo II y III, y de la British Petroleum el nuevo proceso de desulfurización residual. Además posteriormente se ofrece una comparación del proceso Stretford (el más usual en la reducción de H_2S para la obtención de azufre elemental), contra un proceso de recuperación de azufre por medio de una reducción bioquímica que resulta interesante para tomarse en cuenta.

6.2.1 .- RESIDFINING Y GO-FINING.

Los resultados esperados de la hidrodesulfurización del crudo Maya por medio del empleo de los procesos Residfining y Go Fining de la compañía Exxon pueden ser consultados en el capítulo III y comparados en las tablas 6.6 y 6.7 que se presen-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

tan a continuación. En ellas se ven los resultados de la prueba con diversos crudos y en la columna final de la derecha se observan los resultados con residuos del crudo pesado Maya :

Tabla 6.6.- Propiedades de los productos del proceso.

| CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDRODESULFURIZACION DE LOS SIGUIENTES CRUDOS ALIMENTADOS | | | | |
|--|-----------------|--------------|---------------------|-------|
| PETROLEO ALIMENTADO | KUWAIT | ARABE LIGERO | RESIDUOS CRUDO MAYA | |
| TIPO DE FRACCION..... ————— 650 °F ————— | | | | |
| DENSIDAD °API..... | 16.3 | 16.1 | 15.7 | 8.5 |
| AZUFRE % peso..... | 3.8 | 3.0 | 4.0 | 4.7 |
| CARBON % peso..... | 9.2 | 8.5 | 12.2 | 17.2 |
| V + Ni ppm..... | 55 | 40 | 105 | 480 |
| EN EL PRODUCTO GAS. | | | | |
| AZUFRE EN EL GAS % peso.. | 3.8 | 2.8 | 4.1 | 5.2 |
| C ₅ a 400 °F, % vol..... | 0.9 | 0.6 | 1.0 | 1.3 |
| EN EL PROD. LIQUIDO | | | | |
| A + 400 °F, % vol..... | 100.7 | 101.0 | 101.0 | 101.0 |
| DENSIDAD °API..... | 22.7 | 22.5 | 23.0 | 20.0 |
| AZUFRE % peso..... | ————— 0.5 ————— | | | |
| CONSUMO DE H ₂ , Ft ³ /BARRIL | 640 | 530 | 700 | 980 |

Los resultados presentados en las tablas anteriores, nos muestran como son mejores los que se obtienen de la aplicación del proceso Go-Fining al crudo Maya, sobre todo en los puntos referentes a los costos de operación y la eficiencia obtenida

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

en la hidrodesulfurización como lo muestran los productos finales.

Tabla 6.7.- Productos del proceso Go-Fining.

| CARATERISTICAS DE LOS PRODUCTOS DE LA HIDRODESULFURIZACION DE LOS SIGUIENTES CRUDOS ALIMENTADOS | | | | |
|---|-----------------------|--------------|--------|---------------------|
| PETROLEO ALIMENTADO | KUWAIT | ARABE LIGERO | KHAFJI | RESIDUOS CRUDO MAYA |
| TIPO DE FRACCION..... | -----650/1050 °F----- | | | |
| DENSIDAD °API..... | 22.2 | 23.1 | 21.7 | 8.5 |
| AZUFRE %peso..... | 3.05 | 2.28 | 2.97 | 4.7 |
| RESULTADOS PROMEDIO | | | | |
| C ₁ -C ₃ (INCLUYE H ₂ S) %peso | 3.1 | 2.3 | 3.1 | 4.6 |
| C ₄ %volumen..... | 0.08 | 0.07 | 0.09 | 0.09 |
| RESIDUOS C ₅ Y DESTILADOS HASTA 400 °F %volumen. | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.19 |
| RESIDUOS DESTILADOS A MAS DE 400 °F %volumen..... | 99.0 | 99.2 | 99.0 | 100.0 |
| AZUFRE %peso..... | 0.3 | 0.23 | 0.3 | 0.54 |
| CONSUMO DE H ₂ Ft ³ /barril | 280 | 220 | 300 | 120 |

El resultado obtenido está de acuerdo con las expectativas que se tienen para el tratamiento de otros crudos por el licenciador, dado que el proceso Go-Fining esta diseñado especialmente para operar con residuos pesados.

6.2.2 .- PROCESOS GULF TIPOS II Y III

Los procesos desarrollados por la compañía Gulf, son de los más importantes y reconocidos que existen dentro de la indus-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

tria petrolera, y junto con los desarrollados por la compañía Exxon los más añejos y de mejores resultados.

La Gulf ha desarrollado y perfeccionado sus procesos a medida que transcurre el tiempo, es así como el proceso original ha sido ampliamente superado por los desarrollos ulteriores, y está prácticamente en desuso; por lo que toca a los procesos tipo II y III han hido superandose sobre todo en lo que respecta al tipo de catalizador usado, el cual en el tipo III revela un desarrollo importante dada su buena resistencia contra el depósito de impurezas.

A pesar de ello los procesos de la Gulf no han sido desarrollados pensando en crudos de las características del Maya mexicano, por lo que a pesar de que su desarrollo y mejora continua, no se puede decir que sea muy adecuado para la presente propuesta.

La anterior afirmación tiene su base en los altos consumos de H_2 que se tiene en la operación de estos procesos; ya que si bien los resultados presentados de la aplicación al crudo Maya no tienen otro fin que de ilustrar una tendencia y no se pueden considerar como los valores reales precisos, si nos dan una idea de que si se aplicarán al tratamiento del crudo Maya darían lugar a un proceso más caro que el de cualquier otro de los ejemplos presentados.

El tipo II que es el proceso más adecuado de la Gulf para el tratamiento de residuos y crudos pesados apenas da un resultado bueno, pero que se encarece si se toma la suma de los costos de catalizador e hidrógeno que se consumirían.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Las tablas 6.8 y 6.9 nos dan una idea de los resultados esperados en el uso de los procesos tipo II y III de la Gulf sobre los residuos del crudo Maya.

Tabla 6.8.- Productos del proceso Gulf tipo II.

| RESULTADOS APLICACION PROCESO HDS GULF TIPO II | | | | | |
|--|--------|--------------------|-------|----------|------------|
| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | RESIDUOS | |
| | | A | B | C | CRUDO MAYA |
| FRAC. DE DEST. ALIMENTADA °F | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + |
| DENSIDAD °API | 16.6 | 17.6 | 13 | 8.3 | 8.5 |
| AZUFRE %peso | 3.8 | 3.0 | 4.2 | 5.8 | 4.7 |
| Ni + V ppm | 60 | 40 | 114 | 110 | 480 |
| RENDIMIENTO PROMEDIO POR CORRIDA | | | | | |
| H ₂ S %peso | 3.2 | 2.6 | 3.5 | 4.3 | 3.8 |
| NH ₂ %peso | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.8 |
| C ₁ - C ₄ %peso | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 1.0 | 1.02 |
| C ₅ @ 375°F
Y NAFTA %volumen | 1.1 | 1.9 | 0.7 | 3.1 | 3.2 |
| DESTILADO @ 375-650 °F
%volumen | 5.1 | 5.3 | 5.3 | 8.0 | 8.2 |
| DESTILADO @ >650°F
Y COMBUSTIBLE
%volumen | 94.8 | 92.9 | 95.3 | 91.6 | 91.5 |
| CONSUMO DE H ₂
Ft ³ /barril | 630 | 490 | 655 | 820 | 840 |
| TIEMPO DE CORRIDA | | 1 6 2 POR AÑO | | | |
| PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS | | | | | |
| NAFTA: °API | 52 | 52 | 52.5 | 54 | 55.3 |
| AZUFRE %peso | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.05 | 0.05 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 6.8.- Proceso Gulf tipo II (Continuación).

| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | | RESIDUOS
CRUDO MAYA |
|-------------------------------------|--------|--------------------|------|------|------------------------|
| | | A | B | C | |
| <u>PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS</u> | | | | | |
| DESTILADO: °API | 36 | 36 | 36 | 32 | 32.7 |
| AZUFRE %peso | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.07 |
| COMBUSTIBLE: °API | 21 | 21 | 19.1 | 15.6 | 12.0 |
| AZUFRE %peso | 0.05 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.07 |
| <u>% DE DESULFURIZACION</u> | | | | | |
| PRODUCTOS < 650°F | 74 | 80 | 76 | 74 | |
| PRODUCTOS > 650°F | | 87 | 90 | 88 | |

Tabla 6.9.- Productos del proceso Gulf tipo III.

| RESULTADOS APLICACION PROCESO HDS GULF TIPO III | | | | | |
|---|--------|--------------------|-------|-------|------------------------|
| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | | RESIDUOS
CRUDO MAYA |
| | | A | D | E | |
| FRAC. DE DEST.
ALIMENTADA °F | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + | 650 + |
| DENSIDAD °API | 16.6 | 17.6 | 15.7 | 11.5 | 8.5 |
| AZUFRE %peso | 3.8 | 3.0 | 4.2 | 4.6 | 4.7 |
| Ni + V ppm | 60 | 40 | 114 | 116 | 480 |
| H ₂ S %peso | 3.6 | 2.8 | 3.8 | 4.2 | 4.2 |
| NH ₂ %peso | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.4 |
| <u>RENDIMIENTO PROMEDIO POR CORRIDA</u> | | | | | |
| C ₁ - C ₄ %peso | 1.1 | 1.4 | 1.4 | 1.3 | 1.0 |
| C ₅ @ 375°F
Y NAFTA %volumen | 2.3 | 3.8 | 2.3 | 2.7 | 2.0 |
| NAFTA @ 375-650 °F
%volumen | 7.8 | 10.6 | 7.8 | 9.3 | 7.0 |
| DESTILADO @ >650°F
Y COMBUSTIBLE
%volumen | 90.9 | 87.9 | 90.8 | 89.9 | 89.2 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 6.9.- Proceso Gulf tipo III (Continuación).

| RESULTADOS APLICACION PROCESO HDS GULF TIPO III | | | | | |
|--|---------------|--------------------|------|----------|------------|
| CRUDO FUENTE | KUWAIT | MEDIO ORIENTE TIPO | | RESIDUOS | |
| | | A | D | E | CRUDO MAYA |
| CONSUMO DE H ₂
Ft ³ /barril | 815 | 720 | 825 | 965 | 1,070 |
| TIEMPO DE CORRIDA | 1 6 2 POR AÑO | | | | |
| PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS | | | | | |
| NAFTA: °API | 52 | 52 | 52 | 52 | |
| AZUFRE ‰peso | 0.025 | 0.02 | 0.03 | 0.035 | |
| DESTILADO: °API | 35.6 | 36 | 35.5 | 36 | |
| AZUFRE ‰peso | 0.035 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | |
| COMBUSTIBLE: °API | 22.0 | 24 | 21.8 | 18 | |
| AZUFRE ‰peso | 0.5 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | |
| ‡ DE DESULFURIZACION | | | | | |
| PRODUCTOS > 650°F | 87 | 90 | 88 | 85 | |

El resultado obtenido, como se ve, no es malo y de ambos procesos el del tipo II es el mejor, pero por las razones expuestas anteriormente no se pueden considerar como la mejor alternativa.

6.2.3 .- PROCESOS DE BRITISH PETROLEUM
Nuevo proceso de desulfurización residual.

Este proceso desarrollado por la naciente industria extractora de petróleo europea, todavía no cubre la diversidad de crudos que existen a nivel mundial y por su localización se enfoca más al tratamiento del crudo Brent del mar del norte y si a caso de los árabes ligeros y similares.

La tabla 6.10 presentada no es sensible de someterse a una

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

comparación de resultados para el crudo Maya, dado que la información accesada sólo revela los resultados, pero no describe el tipo de crudo del cual partió el tratamiento.

Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 6.10.- Rendimiento de productos respecto a la alimentación del proceso HDS de British Petroleum.

| | |
|--|-------|
| PRODUCTO LIQUIDO DESULFURIZADO %peso | 99.00 |
| RESIDUOS A GASIFICACION %peso | 0.25 |
| AZUFRE REMOVIDO %peso | 97.00 |

**6.2.4 .- COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE LA OPERACION DEL
LOS PROCESOS DE RECUPERACION DE AZUFRE DE H₂S A 8°
DENTRO DE LAS EXPECTATIVAS DE LA PRESENTE PROPUESTA.**

Los procesos que se han tomado para ilustrar esta etapa, son los procesos Stretford y Claus, procesos de reducción química de amplio uso a nivel mundial y un proceso incipiente de la corriente biotecnológica, el Bio-SR.

De estos procesos se establece una comparación, misma que se muestra en las tablas 3.11 y 3.13 del capítulo III, la cual se repite para hacer un análisis de los procesos, en esta comparación no se toma en cuenta la participación de un posible sistema que involucre la combinación de los procesos Claus y Stretford, lo cual ayudaría en mucho la operabilidad de este sistema, pues podría partir de alimentaciones con un mayor contenido de azufre en el gas ácido, aunque también aumentarían los costos de inversión principalmente.

De acuerdo a las referencias y los cuadros aquí consultados,

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

los resultados son notablemente favorables para el proceso Bio-SR, con la salvedad de que este está diseñado para trabajar a capacidades aún muy pequeñas para las necesidades que se tienen, por lo que aconsejamos tomar la alternativa del proceso combinado Claus y Stretford, dado su mayor capacidad para trabajar con altas cargas alimentadas y además el poder aprovechar las instalaciones ya existentes para operar el proceso Claus en México, para lo que faltaría incluir unidades en arreglo serial del proceso Stretford, que ayudarían a disminuir la cantidad de contaminantes, principalmente SO_2 arrojados a la atmósfera; sin por ello olvidar al proceso Bio-SR, el cual una vez que sea adecuado para trabajar a mayores capacidades, y se resuelva el problema del control de la biomasa usada, pueda permitir mejorar resultados y costos en la reducción del ácido sulfhídrico.

Entre las tablas presentadas, se incluye la 3.12 que muestra los rendimientos que se obtiene del empleo de este procedimiento.

Tabla 3.11.- Comparación proceso Bio-SR y Stretford.

| ALIMENTACION | STRETFORD | BIO-SR |
|---------------------------------------|--------------|--------------|
| CONTENIDO DE H_2S | | |
| EN LA ALIMENTACION (%) | 0.4 - 1.9 | 85 - 93 |
| EN EL PRODUCTO (ppm) | 10 - 20 | 0 - 10 |
| % DE H_2S REMOVIDO | > 99.5 | > 99.99 |
| TIPO DE ABSORVEDOR | JET SCRUBBER | JET SCRUBBER |
| TIPO DE REACTOR | LECHO FIJO | LECHO FIJO |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 3.12.- Rendimiento de los productos respecto a la alimentación para el proceso Bio-SR.

| | | |
|---|-------|----------|
| GASTO DE GAS ALIMENTADO (Nm ³ /hr) | | 3,000.00 |
| COMPOSICION DEL GAS (%) | | |
| H ₂ S | | 5.00 |
| CO ₂ | | 95.00 |
| H ₂ S REMOVIDO (% DEL TOTAL) | | 90.00 |
| AZUFRE ALIMENTADO (Ton/día) | | 4.92 |
| AZUFRE RECUPERADO (Ton/día) | | 4.63 |

Tabla 3.13.- Comparación de costos de recuperación de azufre para diversos procesos.

| CONCEPTO\PROCESO | IRON | CHELATE | STRETFORD | BIO-SR |
|--|------|---------|-----------|--------|
| pH DE OPERACION | 6.5 | 8.5 | 8.5 | 2.0 |
| QUIMICOS Y CATALIZADORES (Kg/día) | | | | |
| QUELATO DE HIERRO | 380 | 480 | ----- | ----- |
| ACIDO METAVANADICO | ---- | ----- | 25.0 | ----- |
| A.D.A. | ---- | ----- | 40.0 | ----- |
| SULFATO FERROSO | ---- | ----- | 42.0 | ----- |
| NaOH | ---- | ----- | ----- | 850.0 |
| AGUA (m ³ /día) | 21 | 990 | 900 | 0.0 |
| ELECTRICIDAD (Kwh) | 3.7 | 12 | 12 | ----- |
| PURGAS (m ³ /día) | 273 | 273 | 358 | 204 |
| COSTO DE CAPITAL INVERTIDO (MM USDOLLS) | 0.0 | 8.4 | 8.4 | 0.0 |
| COSTOS DE OPERACION Y MANTENIMIENTO (MM USDOLLS) | 1.8 | 1.8 | 2.13 | 1.7 |
| USDOLLS/Kg DE H ₂ S REMOVIDO | 0.82 | 1.11 | 8.92 | 0.45 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

6.3.- RESULTADOS ESPERADOS DE LA APLICACION DE LOS PROCESOS
DE GASIFICACION AL CRUDO MAYA Y SUS RESIDUOS PESADOS.

La gasificación de crudos ha tenido un empleo con una ya añeja experiencia, pero la aplicación a los residuos y crudos pesados puede considerarse relativamente reciente; de los que más se han desarrollado son los de la compañía Shell, la cual ya lleva más de 50 años dedicada a este campo, y la compañía Exxon, con una investigación y aplicación también importante. Aunque existen otras compañías que también han entrado en este campo como la Gulf, sus resultados no han sido tan importantes, como los ya mencionados.

La diferencia, ya indicada, entre estas tecnologías radica en los campos de aplicación de los productos obtenidos; ya que el proceso SGP es muy polifacético, mientras que el desarrollado por la Exxon está muy especializado en la aplicación a la industria petrolera, este tipo de enfoques servirán para enriquecer las alternativas a ofrecer, dejando así libre el campo de decisión para que no sea una propuesta cerrada a la industria petrolífera y de ella también surjan alternativas de implementación en la industria petroquímica mexicana.

6.3.1 .- SHELL GASIFICATION PROCESS
(Proceso de gasificación Shell)

El proceso SGP (Shell Gasification Process) es una alternativa que si bien no ofrece un atractivo muy importante para la industria petrolífera, sobre todo por no dedicarse a la producción de gasolinas, si ofrece un atractivo en lo que se refiere a la producción de hidrógeno y gas de síntesis principalmente; en los procesos vía Oxo es en donde se puede perci-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

bir su mayor campo de aplicación, dado que de aquí se puede obtener materia prima de bajo costo y productos en la proporción que el tipo de proceso Oxo requiera con libertad de hacer los ajustes automáticamente, teniendo por único control una válvula que regula la mayor o menor entrada de vapor de agua al reactor de gasificación.

Este proceso también es importante para la petroquímica primaria y secundaria del país, dada la excelente cantidad y calidad de hidrógeno que se puede obtener por esta vía, lo cual ayuda a evitar en gran medida el uso del gas natural con estos fines.

Además de lo anterior se puede tener la combinación de un proceso que abastezca de H_2 y CO , y pueda dar la presión requerida para un sistema de autogeneración de energía eléctrica que podría ayudar en mucho a la rentabilidad de la planta. Dado que los resultados de la operación de este proceso dependen de la forma en la que se manejen y ajusten sus variables, los resultados no se pueden especificar para un tipo de crudo dado los múltiples fines que tiene; y por lo mismo no esta muy en función del tipo de crudo alimentado, a no ser que el contenido de impurezas sea exagerado, ya que su catalizador, como se dijo en el capítulo IV, tiene una alta duración y resistencia a los depósitos de metales y cenizas en su superficie.

A continuación se reproduce la tabla 4.2 antes presentada, donde se ven los resultado promedio que se obtienen de la aplicación de este proceso.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 4.2.- Servicios auxiliares y requerimientos proceso S.G.P.

| | |
|--|---------|
| FLUJO DE RESIDUO ALIMENTADO (Lb/hr) | 124,000 |
| OXIGENO ALIMENTADO (Lb/hr) | 127,500 |
| FLUJO NETO DE NAFTA
PARA RECUPERACION DE CARBON (Lb/hr) | 200 |
| # DE REACTORES S.G.P. UTILIZADOS | 6 |

Tabla 4.2.- Servicios auxiliares y requerimientos proceso S.G.P. (Continuación).

| | |
|--|---------|
| PRODUCTOS : | |
| PRODUCCION DE GAS DE SINTESIS (M Ft ³ /hr)..... | 6,040 |
| COMPOSICION EN % DEL GAS DE SINTESIS : | |
| Hidrógeno (H ₂) | 43.4 |
| Monóxido de carbono (CO) | 48.9 |
| Dióxido de carbono (CO ₂) | 5.6 |
| Metano (CH ₄) | 0.1 |
| Nitrógeno (N ₂) y Argón (Ar) .. | 0.3 |
| Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)... | 1.6 |
| Sulfuro de carbonilo (COS)... | 0.1 |
| TOTAL | 100.0 |
| PRODUCCION DE VAPOR (Lb/hr) | 360,000 |
| PRESION DEL VAPOR (psia) | 950 |

6.3.2 .- PROCESO FLEXICOKING

El proceso flexicoking de la Exxon se especializa más en la gasificación con el fin de producir una mayor cantidad de combustibles, naftas y aromáticos para la fabricación de gasolinas y aditivos. Sus directrices nos permiten hacer una comparación más precisa de lo que se puede esperar si se aplica el crudo Maya a este proceso, y los resultados que se obtiene

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

permiten también obtener una considerable producción de H₂, además de permitirnos la recuperación de metales pesados como el Ni y el V, para la producción de óxidos y reactivos de buena valoración en el mercado. Este proceso también se significa por ser térmicamente eficiente, ya que con la energía consumida se puede con la fabricar vapor de alta presión. Los resultados se encuentran en las tablas 6.11, 6.12 y 6.13.

Tabla 6.11.- Alimentación: Crudo pesado arabe destilado a 1050 °F+

| Propiedades de la alimentación : | CRUDO PESADO ARABE 1050 °F | RESIDUOS CRUDO MAYA |
|--|----------------------------|---------------------|
| CARBON %peso | 24.4 | 17.2 |
| DENSIDAD °API | 4.4 | 8.5 |
| AZUFRE %peso | 5.34 | 4.7 |
| FLUJO ALIMENTADO
M barriles/día std | 25.0 | 25.0 |
| PRODUCTOS % respecto alimentación. | | |
| C ₄ -, %peso | 13.1 | 9.2 |
| C ₅ /950°F, %vol | 65.1 | 84.3 |
| CONTENIDO GRUESO DE CARBON %peso | 30.7 | 21.6 |
| CARBON NETO %peso | 0.61 | 0.43 |
| Ton/día | 28 | 20 |
| CARBON GASIFICADO %vol | 18.8 | 13.3 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 6.12.- Resultado de crudos alimentados al proceso Flexicoking.

| CRUDO ALIMENTADO | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA | CRUDO MAYA |
|------------------------------|--------------|-------------|--------------------|------------|
| DENSIDAD °API | 27.9 | 26.2 | 34.2 | 23.5 |
| NITROGENO %peso | 0.16 | 0.21 | 0.06 | 0.3 |
| AZUFRE %peso | 2.85 | 1.12 | 0.37 | 3.0 |
| METALES ppm | 70 | 30 | 3 | 2 |
| DESTILADOS @ 650°F % DE L/V | 53.8 | 54.0 | 39.7 | 55.0 |
| DESTILADOS @ 1050°F % DE L/V | 23.2 | 16.7 | 5.6 | 21.4 |

Tabla 6.13.- Resultados de la operación del proceso.

| PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA | CRUDO MAYA |
|--------------------------------|--------------|-------------|--------------------|------------|
| RANGO DEL CORTE | 1050°F+ | 1050°F+ | 1050°F+ | 1050°F+ |
| DENSIDAD °API | 3.0 | 5.5 | 8.7 | 8.5 |
| AZUFRE %peso | 6.0 | 2.5 | 1.7 | 4.7 |
| NITROGENO ppm | 4800 | 6600 | 4600 | 5400 |
| CARBON RESIDUAL %peso | 22.7 | 20.0 | 17.9 | 17.2 |
| METALES ppm | 269 | 150 | 40 | 264 |
| H ₂ S %peso | 1.45 | 0.53 | 0.36 | 1.10 |
| C ₃ - %peso | 9.62 | 8.85 | 8.53 | 8.50 |
| C ₄ %peso | 0.67 | 0.58 | 0.57 | 0.57 |
| C5/370°F % DE L/V | 15.0 | 16.0 | 16.1 | 16.1 |
| 370/650°F % DE L/V | 16.7 | 20.4 | 21.6 | 21.8 |
| 650/975°F % DE L/V | 28.9 | 36.9 | 39.1 | 41.9 |
| COQUE PURGADO %peso | 0.69 | 0.48 | 0.43 | 0.42 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tabla 6.13 (Continuación).- Resultados de la operación del proceso.

| PROPIEDADES DE LA ALIMENTACION | ARABE PESADO | PRUDHOE BAY | MEZCLA SURLUISIANA | CRUDO MAYA |
|---|--------------|-------------|--------------------|------------|
| RANGO DEL CORTE | 1050°F+ | 1050°F+ | 1050°F+ | 1050°F+ |
| CONTENIDO DE GAS PRODUCIDO POR EL FLEXICOKING | | | | |
| BTU/Ft ³ | 127 | 113 | 108 | 104 |
| M BTU/Barril alimentado | 1370 | 900 | 760 | 730 |

6.4 .- PROCESO A.R.T. (Asphalt Residual Treating).
Proceso de la Compañía Englehard.

Este proceso es particularmente especial y diferente a los demás, ya que es un proceso especializado en el tratamiento de crudo y residuos pesados que ofrece el beneficio de significarse como un proceso probado y diseñado para dar una muy buena rentabilidad del tratamiento del crudo pesado Maya dirigido a la producción de gasolinas.

Ofrece muchas ventajas y ahorro en la cantidad de equipo que utiliza, pero no ofrece ninguna solución al problema de la escasez de gas natural y de un método alternativo para la producción de H₂, significandose por el contrario como un proceso más de los que demandan este tipo de elemento.

Una buena alternativa sería el uso de este proceso en forma paralela a un sistema complementario que produjese H₂ y que aprovechara los residuos por este proceso producidos, con lo cual se redondearía el esquema de mejoramiento en la rentabilidad del uso de los residuos y del crudo pesado Maya. En la tabla 6.14 se presentan los resultados reales de la aplica-

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ción del proceso al crudo pesado Maya.

Tabla 6.14 .-Resultado de crudos alimentados al proceso ART

| RENDIMIENTOS DEL PROCESO A.R.T. | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|------------|------------------|
| CONCEPTO | RESIDUOS CRUDO
NORTH SLOPE | CRUDO MAYA | BETUN
SPRINGS |
| <u>ALIMENTACION :</u> | | | |
| Densidad °API | 10.7 | 23.5 | 2.1 |
| Azufre %peso | 2.0 | 3.0 | 1.0 |
| Nitrógeno %peso | 0.48 | 0.3 | 0.76 |
| Residuos C %peso | 11.8 | 11.2 | 18.0 |
| Ni + V ppm | 73 | 264 | 89 |
| <u>PRODUCTOS :</u> | | | |
| H ₂ S %peso | 0.3 | 0.3 | 0.8 |
| Ligeros-C ₂ %peso | 5.1 | 2.9 | 1.6 |
| LPG %vol | 7.8 | 4.2 | 3.0 |
| Nafta cruda %vol | 18.7 | 26.5 | 14.0 |
| Combustible: | | | |
| Ligero %vol | 13.7 | 29.1 | 17.9 |
| Pesado %vol | 54.3 | 34.9 | 55.4 |
| Cenizas quemadas
%peso | 9.5 | 8.7 | 17.1 |
| <u>CORTE DE COMBUSTIBLE PESADO :</u> | | | |
| Densidad °API | 11.5 | 17.0 | 14.9 |
| Azufre %peso | 2.2 | 3.1 | 0.5 |
| Nitrógeno %peso | 0.44 | 0.22 | 0.48 |
| Ni + V ppm | 3.0 | 20.7 | 12.0 |
| Viscosidad
@ 210°F cSt. | 18 | 12 | ----- |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

6.5 .- SELECCION DE PROPUESTAS PARA LA CONJUNCION DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL CRUDO PESADO MAYA Y SUS RESIDUOS.

De acuerdo con los resultados esperados antes presentados, debemos hacer una comparación y proponer alternativas para obtener una, que de acuerdo a la forma en que se adecue y cumpla con las expectativas y necesidades planteadas, arroje la solución más probable para el tratamiento del crudo Maya y en base a ello, en un estudio posterior, se hagan pruebas más detalladas que lleven a cabo la implementación de una solución real y ventajosa para el problema que representa contar con un tipo de recurso tan abundante como este y lograr una mayor rentabilidad en su extracción y refinación, y que ayude a solucionar los problemas que representan las cada vez más grandes importaciones de gas natural y de gasolina; lo que daría por resultado una industria petrolera y petroquímica más competitiva al entorno y necesidades que plantea la realidad actual.

Como se puede notar de los resultados antes comparados, la dirección que se puede tomar de acuerdo a lo que marcan las principales tendencias de los procesos de gasificación, la solución del problema va hacia cubrir en un 100 % la falta de H_2 , o bien hacia una mayor producción de gasolinas mediante una mayor cantidad de aceites sensibles de ser fraccionados económicamente.

A continuación se presentan las posibles soluciones que a juicio del autor son las más viables.

Las alternativas a presentar son las siguientes :

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

1ª Alternativa :

| | | | |
|-----------|-------------------------------|--------------|-----------|
| Concepto: | Desintegración
asfalténica | Gasificación | H.D.S |
| Proceso : | R.O.S.E. | FLEXICOKING | GO-FINING |

La justificación de esta elección se encuentra basada en los resultados esperados obtenidos, dado que cada uno de estos procesos obtuvo un buen calificativo durante su examinación.

El haber elgido el proceso ROSE se debio a que, aún cuando el proceso ABC, reporta mejores resultados finales, su costo de inversión y de operación lo hace inaccesible, además de que una vez equiparado el sistema global propuesto los resultados pueden ser tan buenos o mejores y con un menor costo.

Por su parte el proceso Go-fining es el mas adecuado para la hidrodesulfurización, dado que cuenta con un diseño hecho especialmente para el tratamiento de crudos y residuos pesados, proporcionando un muy buen porcentaje de efectividad en los resultados respecto a la cantidad de azufre removido de la corriente alimentada.

El proceso Flexicoking fué elegido en esta primera posibilidad dada la mayor rentabilidad económica que ofrece la producción de gasolinas y que además cuenta con un volumen de fabricación aceptable de hidrógeno por esta vía; no tan alta como la que ofrece el proceso de la Shell, pero que dada la diferencia en el rendimiento y adecuación de material para la producción de gasolinas, y la posibilidad de procesar los residuos para obtener pentóxido de Vanadio y Ni, se sitúa como el

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA**

proceso que mayores ganancias puede ofrecer.

2ª Alternativa :

| | | | |
|-----------|-------------------------------|--------------|-----------|
| Concepto: | Desintegración
asfalténica | Gasificación | H.D.S |
| Proceso : | R.O.S.E. | Proceso SGP | GO-FINING |

Esta alternativa está mas bien guiada para tomarse modularmente, y aprovechar al máximo el proceso SGP, sobre todo con la visión de implementarlo en la industria petroquímica secundaria, dada la cantidad de servicios que puede proporcionar :

- a) Combustible mejorado a partir de combustóleo de bajo precio.
- b) Fuente de H_2 a partir de materia prima barata.
- c) Fuente de gas de síntesis para producir alcoholes por medio de la vía Oxo, o bien a partir de estos, fabricar otra gran gama de productos intermedios y finales, de amplia demanda a nivel mundial, como lo es, por ejemplo el metanol, 2 etil hexanol, amoníaco, etc.
- d) En un caso dado contar con gas de propulsión para activar un sistema de autogeneración de energía eléctrica.

3ª Alternativa :

| | | | |
|-----------|-------------------------------|--------------|-----------|
| Concepto: | Desintegración
asfalténica | Gasificación | H.D.S |
| Proceso : | A.B.C. | FLEXICOKING | GO-FINING |

Esta tercera alternativa nos da sin lugar a dudas el mejor rendimiento en proporción a la cantidad de producto obtenido,

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

con una gran cantidad de gasolinas producidas y aprovechamiento total de la cantidad de residuos alimentados; pero también resulta el más caro, con un costo de operación por barril de crudo procesado, de aproximadamente 16 dls.

Esto sin lugar a dudas lo hace poco atractivo, ya que se podría ganar más vendiendo el crudo Maya directamente en el mercado, que procesándolo por este método. Pero si el método se analiza desde el punto de vista ganancias esperadas con el total de los productos obtenidos dirigidos a la producción de gasolinas; podremos ver que el margen de utilidad se eleva, aunque aún así no es muy amplio.

4. Alternativa.

| | | | |
|-----------|-----------------------------|--------------|--------------|
| Concepto: | Desintegración
asfáltica | Gasificación | H.D.S |
| Proceso : | L.E.D.A. | FLEXICOKING | GULF TIPO II |

Esta combinación de alternativas es la que resulta ser la más económica en lo que a costeo se refiere, dado el ahorro que se percibe operando el proceso LEDA y el Gulf tipo II, toda vez que sus necesidades de H_2 sean cubiertas por los volúmenes producidos por medio del proceso de gasificación Flexicoking. Aunque en sí el proceso no produce una calidad de productos, como los obtenidos por otros medios, tampoco soluciona la falta de medios para producir hidrógeno ya que los volúmenes de H_2 consumidos por el proceso Gulf tipo II resta mucho material que podría ser ocupado con otros fines en otros procesos como los de rectificación o F.C.C.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

5ª Alternativa :

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------------|-------|
| Concepto: | Desintegración
asfalténica | Gasificación | H.D.S |
| Proceso : | L.E.D.A. | PROCESO A.R.T. | |

Esta alternativa también se perfila con buenas posibilidades, y conviene ser estudiada con un mayor detenimiento. Por un lado se tiene la economía que en costos ofrece el proceso LEDA, y por otro una reducción significativa en la cantidad de equipo del proceso ART, que aumenta su rendimiento mientras menor sea la cantidad de metales y asfaltenos que contenga la alimentación; y que por otro lado puede operar a muy buenos rangos de eficiencia con los resultados obtenidos de la aplicación del proceso LEDA.

Así este es el proceso con el costo más reducido de inversión de los propuestos, aunque este requiere la instalación de una planta de hidrógeno, lo que no contribuye a solucionar el grave problema de la falta de gas natural y provoca un desvío por requerimientos de producción de H₂ adicional; aunque esto sí daría solución al problema de aumentar la rentabilidad de los crecientes inventarios de combustóleo de baja calidad que se tienen del procesamiento del crudo Maya.

Estas 5 son las alternativas propuestas las cuales ofrecen de acuerdo a los datos percibidos, las mejores soluciones; puede ser, sin embargo, que existan otras, las que necesitan de un estudio más a fondo de los procesos propuestos para poder plantearse.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

CAPITULO VII

CONCLUSIONES.

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

U.N.A.M.

Facultad de Química

INDICE CAPITULO VII :

| TITULO | PAGINA |
|--|--------|
| 7.- Conclusiones | 205 |
| 7.1.- Proceso recomendado para la producción de Oxígeno | 205 |
| 7.2.- Proceso recomendado para la reducción de Azufre, de H ₂ S a S | 206 |
| 7.3.- Sistema recomendado para el tratamiento del crudo Maya y sus residuos | 206 |

C A P I T U L O V I I

7 .- CONCLUSIONES.

En este capítulo nos toca resumir todos los argumentos expuestos anteriormente, para ello dividiremos su estructura en 3 campos principales; la decisión sobre cada uno de los puntos se enunciará de la siguiente forma :

- 1) Recomendación de un proceso de producción de oxígeno.
- 2) Recomendación sobre un proceso de reducción de H_2S a azufre elemental.
- 3) Recomendación sobre un sistema de tratamiento para el crudo Maya y sus residuos.

7.1 .- Proceso recomendado para la producción de oxígeno.

De acuerdo con los datos presentados en el capítulo VI, el proceso que mejor se adecua para una fácil operación y que ofrece unos resultados ajustables a las necesidades que el proceso requiera; es el ciclo modificado de Linde-Frankl, empleado por la compañía Kellogg, dado que las modificaciones planteadas por la compañía Elliot, si bien dan una reducción en los costos de inversión, encarecen y dificultan la operación por el alto tiempo de mantenimiento, cada 4 horas de operación, que implica el tipo de intercambiadores que el proceso emplea.

Por lo que toca a los demás procesos no involucrados en la presente elección, no se consideran con la misma flexibilidad de ajuste en la pureza del producto, en comparación con el

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

proceso elegido; pues el rendimiento del 90-95 % que ofrece la alternativa tomada, nos da la opción de poder ajustar mejor y con un rango más amplio, las diferentes cantidades de oxígeno alimentado al proceso de gasificación que el sistema requiera, según los fines que se le quieran dar.

7.2 .- Proceso recomendado para la reducción de H₂S a S°.

Dentro de las alternativas presentadas en el capítulo III, la posibilidad que ofrece el proceso Bio-SR resulta muy atractiva, sin embargo, los problemas que la operación de grandes volúmenes ofrece respecto del control que se pudiese tener de la biomasa, hacen que disminuyan sus expectativas.

Por lo anterior la inclinación es en principio hacia la utilización de un proceso combinado Claus-Stretford, no sin señalar que se debe tener un estudio más a fondo del proceso Bio-SR, para ver si es posible su implementación que haría muy redituable esta etapa del sistema.

7.3 .- Sistema recomendado para el tratamiento del crudo Maya y sus residuos.

De acuerdo a las posibles alternativas planteadas en el capítulo VI, la que al parecer responde mejor a los problemas por los que atraviesa la actual industria petrolera de México; es la primera, es decir, la que involucra los procesos siguientes:

1) Para la desintegración de residuos asfálticos :

El proceso ROSE, ya que si bien no efectúa un degradación total de los asfaltenos, si logra separarlos con un alto rendimiento de la corriente principal, con lo que logra concentrar

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

los y hace viable su envío directo al proceso de gasificación donde se recuperará una mayor cantidad de producto en forma de gas de síntesis y de H_2 , ajustando sus proporciones mediante la inyección de vapor de agua al reactor de gasificación, y dado que en estos mismos residuos la concentración de metales será considerable, también es posible la recuperación de los metales valiosos como el vanadio y el níquel que aumentarán las ganancias que de este sistema se pueden obtener.

2) Para la hidrosulfurización del crudo y sus residuos.

El proceso elegido es el Go-fining, dados sus resultados del % de azufre separado de la corriente alimentada, el cual es el que ofrece los mejores resultados esperados de la aplicación de los procesos, de acuerdo con las características del crudo Maya mexicano.

3) Para la gasificación de los residuos del crudo Maya.

El que mejor responde a las necesidades de competitividad de la industria petrolera mexicana, es el proceso Flexicoking de la compañía Exxon, el cual aplicado a condiciones máximas de agotamiento de la alimentación, evita la contaminación atmosférica para llevarla a niveles muy aceptables, y dados los altos volúmenes que maneja PEMEX, daría una buena cantidad de hidrógeno producido y una mayor cantidad de aceites sensibles de rectificación, para producir un mayor volumen de combustibles, especialmente de gasolinas; todo esto sin contar con la ganancia extra que se obtiene por la recuperación de los metales contenidos en los asfaltenos procesados, tales como Ni y V, que son de muy alto valor comercial, especialmente el

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

último, si se implementa un proceso conjunto para la producción de pentóxido de vanadio.

Cabe señalarse que tampoco se debe dejar a un lado la alternativa número 2, la cual podría beneficiar ampliamente a la iniciativa privada del país, especialmente a la dedicada a la producción de químicos y petroquímicos intermedios y finales, a través de la adquisición de parte del combustible que se produce del refinamiento del crudo Maya.

Es bueno aclarar que estas recomendaciones están hechas en base a el análisis comparativo de los datos bibliográficos encontrados, y de los resultados esperados de su aplicación al crudo pesado Maya y sus residuos. Para poder llevar estas propuestas a una escala real, se requiere de un estudio económico y técnico más profundo, que tome en cuenta los resultados obtenidos para redondear la idea que en el presente proyecto de investigación se ha abierto, bien para confirmar las expectativas aquí planteadas o para trabajar en la proposición de mejoras y dar solución al problema que enfrenta la realidad de la industria petrolera y petroquímica mexicana, cuyos efectos más sentidos aún están por presentarse; y si no se plantea la necesidad de llevar a buen termino una solución la realida puede llegar a rebasarnos ante un entorno económico tan dinámico como el que estamos viviendo, y que con la entrada a la formación de un bloque comercial norteamericano, puede darnos firmes oportunidades, pero también, si no se planea el destino que se quiere, grandes fracasos y arrepentimientos.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

BIBLIOGRAFIA.

..José Jesús Rosendo Hidalgo Nájera

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS CONSULTADAS POR CAPITULO :

A continuación se presenta un listado con las referencias bibliograficas básicas usadas en el presente trabajo :

Presentación .-

- Memorias de actividades PEMEX 1988 (datos de los 50 años de operación de PEMEX)
- Memorias de actividades PEMEX 1989.
- "Eficiente inyección de mejoramiento del crudo Maya mexicano." A.J. Suchanek y A.S. Moore
Oil & Gas Journal, Méx; Agosto 1986.
- "¿Qué tantos metales hay en el petróleo crudo?"
W.L. Nelson
Oil & Gas Journal, Méx; Agosto 1972.

Capítulo I .-

- "Eficiente inyección de mejoramiento del crudo Maya mexicano." A.J. SUCHANEK Y A.S. MOORE.
Opus citatum.
- "El petróleo"
Manual de la industria química Riegel's
México, 1979.
- "Refinación para los próximos 20 años"
Axel R. Johnson
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1979.

Capítulo II .-

- "Proceso ROSE. Cuaderno de petroquímica"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Noviembre 1989.
- Conferencia "Fundamentos en el tratamiento de residuos"
Papeles presentados en la reunión anual de 1988 AIChE
Heck, Roland H.; Degnan, Thomas F. (editores)
AIChE symposium series v85 n273; New York, NY, E.U.A.
Diciembre 1989.
- "Mejoramiento de los crudos pesados por el procesos de desintegración asfáltica de residuos".
Takeuchi, Chistao; Komatsu, Shoen; Kashiwara, Hidekatsu.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Capítulo II (Continuación) .-

Presentación a las naciones unidas en la segunda conferencia de la UNITAR sobre crudos pesados. Ediciones de las naciones unidas UNITAR; NY, EUA. Enero 1982.

- "Proceso LEDA; Cuadernos de refinación" Hydrocarbon Processing, Méx; Noviembre 1990.

Capítulo III .-

- Conferencia "Fundamentos en el tratamiento de residuos" Papeles presentados en la reunión anual de 1988 AIChE Opus citatum.
- "Refino del petróleo" J.H. Gary y G.E. Handwerk Editorial Reverté, S.A., España 1980.
- "Hidrodesulfurización residual" Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1970.
- "La hidrodesulfurización incrementa los productos reformados". Robert C. Ewing Oil & Gas journal, Méx; Febrero 1972.
- "Hidrotratamiento. Método RDS" Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1988.
- "Hidroproceso de residuos para alimentaciones a FCC" Rush, J.B.; Steed, P.V. Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1984
- "Combinando desulfurización y cocimiento" Bieser, D.E.; et.al Hydrocarbon Processing, Méx; Marzo 1981
- "Para hacer residuos de bajo azufre" Taylor, Herman Jr. Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1973
- "Hidrotratamiento RDS y VRDS" Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1974.
- "Go-fining y Residfining" Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1976.
- "Residfining" Hydrocarbon Processing, Méx; Septiembre 1984.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Capítulo III (Continuación) .-

- "Hidrodesulfurización residual"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1978.
- "Hidrodesulfurización residual de aceites"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1976.
- "H-Oil"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1978.
- "HDS"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1978.
- "Hidrodesulfurización de residuos"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1970.
- "Nuevo proceso BP para desulfurizar residuos"
Godsave, L.A.; Eyles, M.K.
Oil & Gas journal, Méx; Octubre 1971.
- "Proceso Bio-SR, Cuadernos de Procesamiento de gases"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Abril 1989
- "Proceso Stretford, Cuadernos de Procesamiento de gases"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Abril 1990.
- "La hidrodesulfurización incrementa el rendimiento en el
reformado de crudos". Robert C. Ewing
Oil & Gas journal, Méx; Febrero 1972.

Capítulo IV .-

- Conferencia "Fundamentos en el tratamiento de residuos"
Papeles presentados en la reunión anual de 1988 AIChE
Opus citatum.
- "Presente y futuro del uso del carbón en Du Pont"
B.Quillman.
Chemical Engineering Progres (CEP), Méx; Marzo 1980.
- "La oxidación parcial crece fuertemente en los Estados
Unidos" C.J. Kuhre y C.J. Shearer
Oil & Gas journal, Méx; Septiembre 1971.
- "Estatus del proceso Shell-Koppers"
E.V. Vogt y coautores
Chemical Engineering Progres (CEP), Méx; Marzo 1980.
- "Potencial de la gasificación de carbón de bajo grado"
Edward L. Burwell.
Chemical Engineering Progres (CEP), Méx; Febrero 1984.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Capítulo IV (Continuación) .-

- "Desintegración de residuos pesados"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1978.
- "Hidrodesintegración"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1978.
- "Flexicoking"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1976.
- "Más Maya para usar hidrodesintegración"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Mayo 1978.
- "¿Qué tantos metales hay en el petróleo crudo?"
Opus citatum
- "Consecuencias del incremento del uso del carbón"
A.J. Goldberg y coautores
Chemical Engeenering Progress (CEP) Méx; Agosto 1972.
- "Carbón como fuente de energía y su impacto en la planeación de la ingeniería". R.H. Quig
Chemical Engeenering Progress (CEP) Méx; Marzo 1980.
- "Mejoramiento de residuos con LC-fining"
Van Driesen, R.P.; Forhoff, L.L.
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1985.
- "Nuevas aplicaciones de la tecnología Flexicoking"
Massenzio, S.F.; Matula, J.P.; Staubs D.W.
Presentación al American Petroleum Institute (API)
en la reunión anual 51. San Diego, California. EUA.
Mayo 1986.
- "Gasificación de aceites Shell como utilería en un centro de refinación". Cornelisse, L.E.; Madsack, H.J.; Supp E.
Presentación al congreso anual del Japan Petroleum Institute (JPI). Tokyo, Japón. Octubre 1978.
- "Proceso de gasificación Shell. Modernas rutas para el procesamiento de residuos pesadqs".
Brejc, M.; Bradley, W.R.
Presentación a la 185 reunión nacional de la sociedad química americana. Seattle, Washington. EUA.
Marzo 1983.
- "Eficiente inyección de mejoramiento del crudo Maya mexicano." A.J. Suchanek y A.S. Moore
Oil & Gas journal, Agosto 1986.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Capítulo V .-

- "Gases industriales. Hidrógeno y Oxígeno"
Manual de la industria química Riegel's
México, 1979.
- "Prácticas industriales de ingeniería química"
Bodman, S.W.
Libro editado por MIT press Cambrige, EUA. 1980
- "Química industrial"
Faith, Keyes y Clark
Libro editado por Mcgraw-Hill, Méx; 1985
- "Hidrógeno y monóxido de carbono"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Noviembre 1971.
- "Hidrógeno. Oxidación parcial"
Hydrocarbon Procesing, Méx; Septiembre 1971.
- "Plantas de Oxígeno: 10 año de desarrollo y operación"
F. Wolff y coautores
Chemical Engeenering Progress (CEP), Méx; Julio 1979.
- "Usando el enfriamiento LNG para separación de aire"
Yamanouchi, N.; Nagasawa, H.
Chemical Engeenering Progress (CEP), Méx; Julio 1979.
- "Un nuevo sistema de separación de aire"
K.B. McReynolds
Chemical Engeenering Progress (CEP), Méx; Junio 1985.
- "Producción de Hidrógeno vía gasificación K-T"
Michaels, H.J.; Leonard, H.F.
Chemical Engeenering Progress (CEP), Méx; Junio 1978.