



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DEL DESASFALTADO EN EL  
HIDROTRATAMIENTO DE RESIDUO DE VACÍO  
DEL CRUDO MAYA EN UN REACTOR BATCH

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-INGENIERÍA DE PROCESOS  
P R E S E N T A:

FANIA GUERRERO HERRERA

TUTOR:

DR. JORGE ANCHEYTA JUÁREZ

2007





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Mohan Singh Rana  
Secretario: Dr. Fernando Trejo Zárraga  
Vocal: Dr. Rafael Herrera Nájera  
1er Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García  
2do Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Química  
Instituto Mexicano del Petróleo

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

---

Firma

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por abrirme sus puertas, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindarme el apoyo económico y al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades recibidas para la realización del presente trabajo.

A las personas que me ofrecieron orientación y apoyo durante el desarrollo experimental y a quienes revisaron el contenido del presente trabajo escrito.

*A Dios por darme vida y tantas satisfacciones en ella, por permitirme identificar durante las situaciones difíciles que pone en mi camino las oportunidades y las facultades que tengo para darles solución tales como mi salud, mi voluntad y mis habilidades. Por rodearme de personas que me ofrecen su ayuda y alegría: mi familia y mis amigos.*

## CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
INTRODUCCIÓN	v
OBJETIVOS	vii
Objetivo general	vii
Objetivos específicos	vii
CAPITULO 1. GENERALIDADES	
1.1. Importancia del aprovechamiento de crudos pesados.	1
1.2. Situación actual y perspectivas.	2
1.3. Desasfaltado con disolvente.	4
1.3.1. Procesos de desasfaltado con disolvente usados comercialmente.	7
1.3.2. Variables que afectan la precipitación de asfaltenos.	12
1.3.3. Rendimiento y calidad del aceite desasfaltado.	21
1.4. Hidrotratamiento catalítico.	23
1.4.1. Definición e importancia.	23
1.4.2. Reacciones típicas.	24
1.4.3. Desactivación de catalizadores.	26
1.5. Efecto del desasfaltado previo al hidrotratamiento.	28
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Precipitación de asfaltenos.	30
2.1.1. Materias primas.	30
2.1.2. Equipo experimental.	31
2.1.3. Procedimiento experimental de precipitación.	33
	Página

2.2. Hidrotratamiento catalítico.	35
2.2.1. Materias primas.	35
2.2.2. Activación de catalizador.	36
2.2.3. Equipo experimental.	37
2.2.4. Procedimiento experimental de hidrotratamiento.	38
2.3. Tratamiento de catalizadores gastados.	39
2.3.1. Lavado de catalizadores.	39
2.3.2. Regeneración de catalizadores.	40
2.4. Técnicas de caracterización.	40
2.4.1. Caracterización de carga y productos.	40
2.4.2. Caracterización de catalizadores.	42
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Preparación de aceites desasfaltados con diferente contenido de asfaltenos.	44
3.1.1. Precipitación con n- heptano.	44
3.1.2. Precipitación con n- pentano.	47
3.1.3. Preparación de aceites desasfaltados por mezclado.	48
3.1.4. Selección de aceites desasfaltados para hidrotratamiento.	49
3.2. Efecto del desasfaltado previo al hidrotratamiento.	52
3.3. Análisis de catalizadores gastados y regenerados.	57
3.3.1. Catalizadores gastados	57
3.3.2. Catalizadores regenerados	63
3.4. Comentarios Finales	67
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	68
BIBLIOGRAFÍA	69
ÍNDICE DE TABLAS	72
ÍNDICE DE FIGURAS	73

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de una serie de experimentos de hidrotratamiento utilizando un catalizador de Ni-Mo soportado en alúmina y diferentes cargas de aceite desasfaltado provenientes de un residuo de vacío de crudo Maya.

Las cargas de aceite desasfaltado se obtuvieron mediante la precipitación de asfaltenos. Se prepararon cargas con diferentes contenidos de asfaltenos variando el disolvente empleado y las condiciones de precipitación (relación de disolvente/carga, presión y temperatura); y con ello, se obtuvieron las cantidades requeridas de carga cuyas concentraciones de asfaltenos fueron menores a la concentración de asfaltenos en el residuo de vacío. Los aceites desasfaltados se caracterizaron para obtener los contenidos de azufre total y metales, así como la gravedad API. Los aceites desasfaltados obtenidos se sometieron a hidrotratamiento catalítico en un reactor batch agitado a condiciones de operación constantes para todas las pruebas.

Los resultados de caracterización de los productos de hidrotratamiento muestran una ventaja importante al utilizar cargas con menor contenido de asfaltenos, ya que se mejora la remoción de azufre y metales en comparación con la carga sin desasfaltar. La gravedad API del producto también se logra incrementar lo que resulta en un producto de mayor calidad para ser integrado a procesos posteriores.

Los catalizadores gastados también se caracterizaron para analizar el efecto del contenido de asfaltenos de la carga sobre las propiedades texturales tales como área superficial específica, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro. El catalizador utilizado con la carga de menor contenido de asfaltenos presentó una distribución de poros más cercana a la del catalizador fresco, lo que indica que el catalizador puede tener mayor tiempo de corrida. Los catalizadores gastados se regeneraron para determinar el tipo de desactivación, siendo ésta en su mayoría por depósito de carbón más que por depósito de metales.

## ABSTRACT

This work presents the results of a series of experiments for hydrotreating using a Ni-Mo alumina supported catalyst and different deasphalted oil feedstocks coming from Maya crude vacuum residue.

Deasphalted oil feeds were obtained by asphaltene precipitation. Feedstocks were prepared with different asphaltene contents by varying the solvent and precipitation conditions (solvent/feed ratio, pressure and temperature); and thus the required amounts of feed were obtained, whose asphaltene concentration were lower than that of the vacuum residue. The deasphalted oils were characterized to determine total sulfur, metal contents and API gravity. Deasphalted oils were hydrotreated in a stirred batch reactor at constant operating conditions for all the tests.

Characterization results of hydrotreating products show an important advantage when using lower asphaltene content feedstocks, because sulfur and metal removals are improved compared with the non-deasphalted feed. API gravity of the product is also increased, which results in a higher quality product to be integrated in downstream processes.

Spent catalyst were also characterized to analyze the effect of asphaltene content in the feed on textural properties such as specific surface area, pore diameter and total pore volume. The catalyst used with the lowest asphaltene content feed showed pores distribution closer to that of the fresh catalyst, which indicates that the catalyst can have longer on-stream time. Spent catalysts were regenerated to determine the type of deactivation. It was found that coke deposition and not metal deposition was the most important deactivation mechanism.

## INTRODUCCIÓN

El procesamiento de crudos pesados para la obtención de gasolina y otros combustibles líquidos se ha convertido actualmente en un problema que requiere solución a corto plazo, por ello el conocimiento de los constituyentes de estas cargas cada vez más pesadas es de gran importancia. Se ha identificado que los problemas que se presentan en el procesamiento de cargas pesadas se asocian a la constitución química bastante compleja de las fracciones de alto punto de ebullición. La refinación de crudos pesados entonces no debe manejarse de la misma forma como se ha venido haciendo para los crudos ligeros, puesto que debe considerarse que las estructuras de los constituyentes son más refractarias y que requieren otro tipo de tratamiento.

Los asfaltenos son las moléculas más complejas presentes en el petróleo y se concentran en mayor medida en los crudos pesados, haciéndolos más difíciles de procesar. Los estudios de precipitación y caracterización de asfaltenos se han encaminado comúnmente a entender y resolver los problemas que existen en cuanto a su floculación y precipitación. La investigación sobre asfaltenos surge debido a los problemas observados durante la explotación de yacimientos, almacenamiento y transportación de crudo. Sin embargo, los crudos pesados y extrapesados que contienen mayor contenido de asfaltenos, finalmente llegan al sistema de refinación provocando una reducción en la producción de fracciones ligeras, que se asocia directamente con el cambio en las propiedades de estos crudos.

En el hidrotreatmento de cargas pesadas con alto contenido de asfaltenos, se presentan problemas de alta formación de coque que lleva finalmente a la desactivación de catalizadores, impidiendo obtener la máxima conversión hacia productos valiosos durante tiempos de corrida aceptables. El desasfaltado con disolvente es un proceso de separación basado en el peso molecular y en las propiedades de solubilidad que se ha venido usando por más de cincuenta años para separar fracciones asfálticas de los crudos a fin de obtener fracciones destilables.

La aplicación del desasfaltado es amplia en la producción de lubricantes a partir de residuo de vacío utilizando propano como disolvente, para preparación de cargas a desintegración catalítica FCC, unidades de hidrodesintegración e hidrodesulfuración, así como para la preparación de asfaltos especiales.

Debido a la necesidad de emplear procesos de hidrotratamiento para reducir el contenido de impurezas de los crudos pesados, así como mantener la operación de estos procesos durante tiempos de corrida razonablemente atractivos desde el punto de vista económico, el uso de procesos de desasfaltado previos al hidrotratamiento podría ser una opción viable que puede resolver estos problemas.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Analizar el efecto del contenido de asfaltenos sobre el hidrotratamiento catalítico de residuo de vacío de crudo Maya a partir de diferentes cargas obtenidas del desasfaltado con disolvente, en términos de conversión y actividad catalítica.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Establecer las condiciones de precipitación adecuadas para obtener cargas con diferente contenido de asfaltenos.
2. Caracterizar las cargas desasfaltadas obtenidas a fin de determinar la distribución de contaminantes, tales como contenidos de azufre y metales.
3. Efectuar reacciones de hidrotratamiento con las cargas de aceite desasfaltado utilizando un catalizador comercial de hidrotratamiento en un reactor batch agitado a condiciones constantes de presión, temperatura, velocidad de agitación y tiempo de reacción.
4. Caracterizar los productos hidrotratados y evaluar en términos de remoción de azufre y de metales, la conversión global alcanzada con respecto al residuo de vacío.
5. Analizar las propiedades texturales del catalizador gastado con el fin de observar su nivel de desactivación en relación con el contenido de asfaltenos de la carga.
6. Establecer el efecto del contenido de asfaltenos que presenta una carga en la desactivación del catalizador de hidrotratamiento y la importancia de integrar un proceso de desasfaltado con disolvente previo al hidrotratamiento.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES

### 1.1. Importancia del aprovechamiento de crudos pesados.

El procesamiento de crudos pesados es de importancia considerable para la industria de refinación del petróleo. Las restricciones gubernamentales para reducir los niveles de azufre en combustibles pesados han incrementado los incentivos para desarrollar procesos de tratamiento de residuos a fin de producir combustibles bajos en azufre o bien, mejorar el residuo para obtener productos de mayor valor.

En la mayoría de los crudos, existe un rendimiento de fracciones pesadas de alrededor de 40% vol, por lo que la conversión de residuo hacia fracciones destilables de mayor valor es uno de los objetivos de muchas refinerías. Sin embargo, la composición química de los residuos es significativamente diferente a la de las fracciones ligeras del crudo. Los residuos contienen aceites, resinas y asfaltenos. En algunos casos, el contenido de asfaltenos varía desde menos de 0.1 hasta 45% en peso como se puede ver en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Composición de diferentes tipos de crudos <sup>1</sup>**

Alimentación	Asfaltenos, % peso	Resinas, % peso	Aceites, % peso
Crudo ligero	<0.1-12	3-22	67-97
Crudo pesado	11-45	14-39	24-64
Residuo	11-29	29-39	<49

Los asfaltenos representan grandes porciones en los crudos pesados y consisten de anillos aromáticos que contienen heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y metales (níquel y vanadio), y cuya presencia puede afectar negativamente los procesos catalíticos haciendo que la actividad del catalizador sea prácticamente proporcional a la concentración de asfaltenos en la carga <sup>2</sup>.

## 1.2. Situación actual y perspectivas.

Actualmente con la explotación continua y constante de yacimientos petroleros se han agotado las reservas de crudos ligeros y se han aumentado las reservas de crudos pesados y extrapesados. En México, los crudos descubiertos recientemente presentan alta viscosidad, gravedad API baja, contenidos elevados de azufre, nitrógeno, y metales, así como relación atómica hidrógeno/carbono baja.

Lo anterior provoca que los rendimientos y calidad de las fracciones ligeras se vean disminuidos y los rendimientos de residuos provenientes de la destilación atmosférica y a vacío se vean incrementados. La Figura 1.1 muestra un ejemplo del cambio en rendimientos dependiendo del tipo de crudo procesado.

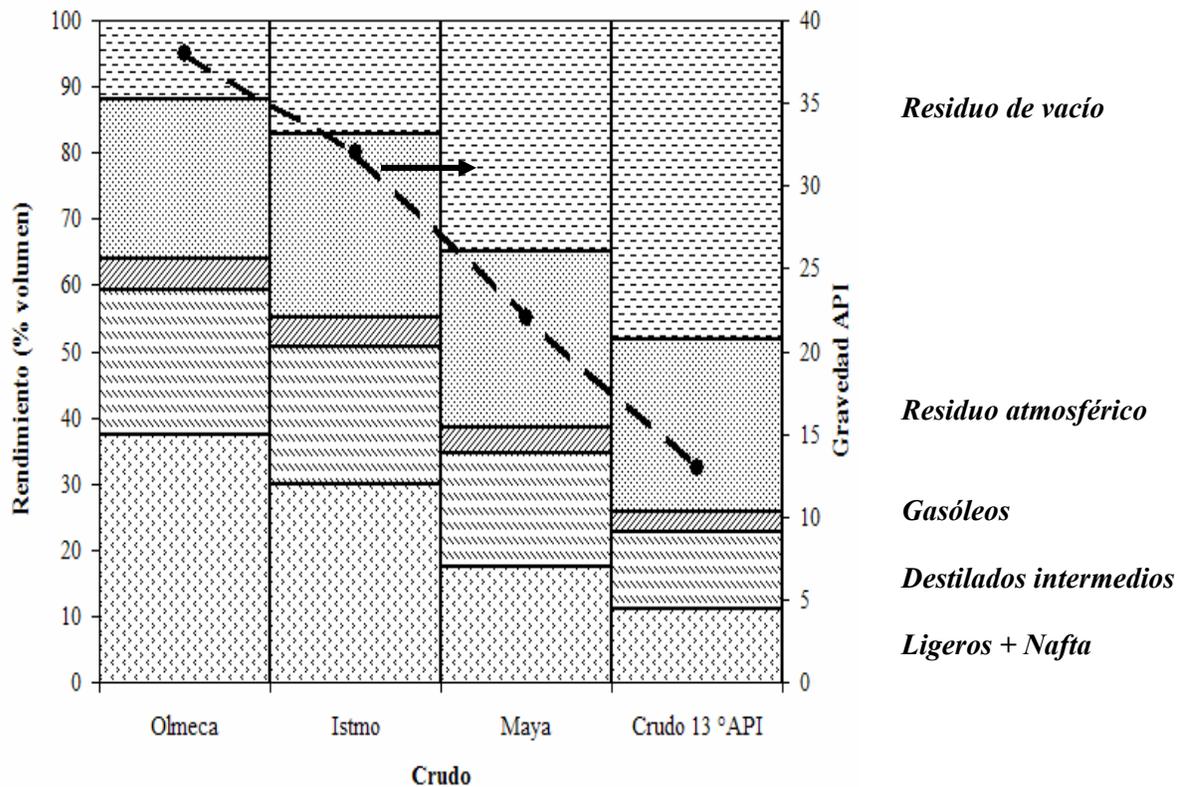


Figura 1.1. Rendimiento de fracciones obtenidas para diferentes tipos de crudos mexicanos

Las tecnologías actuales para procesar residuos de vacío básicamente tienen los siguientes objetivos:

1. Reducir el contenido de heteroátomos tales como S y N.
2. Convertir fracciones de peso molecular alto hacia productos destilables de menor peso molecular. Este proceso involucra el rompimiento de enlaces C-C (hidrogenólisis).
3. Incrementar la relación H/C tanto de los residuos como de los productos. Debido a que a relaciones de H/C altas se mejoran las características de ignición de los combustibles, además de que los residuos se pueden procesar posteriormente para incrementar rendimientos con baja producción de coque.

Los procesos utilizados para el mejoramiento de crudos pesados y residuos se clasifican de diferentes formas. La clasificación general es en procesos de rechazo de carbón y en procesos de adición de hidrógeno, o bien en procesos de extracción por disolvente, procesos térmicos y procesos catalíticos (Tabla 1.2). La selección de una u otra configuración depende de muchos factores tales como costos, calidad del producto deseado y usos del o los subproductos.

**Tabla 1.2 Clasificación general de procesos de mejoramiento de crudos pesados <sup>2</sup>**

Extracción con disolvente	Procesos térmicos	Procesos catalíticos
		Desintegración catalítica
Desasfaltado	Reductora de Viscosidad	Hidrotratamiento
	Coquización	Hidrodesintegración moderada

En la Figura 1.2 se muestra en forma general de selección de procesos de tratamiento de crudos pesados y residuos pesados con base en el contenido de contaminantes y gravedad API. Se puede observar que para contenidos metálicos menores a 30 ppm se puede emplear la desintegración catalítica, para contenidos entre 30 y 400 ppm el hidrotratamiento y para mayores que 400 ppm, los procesos térmicos.

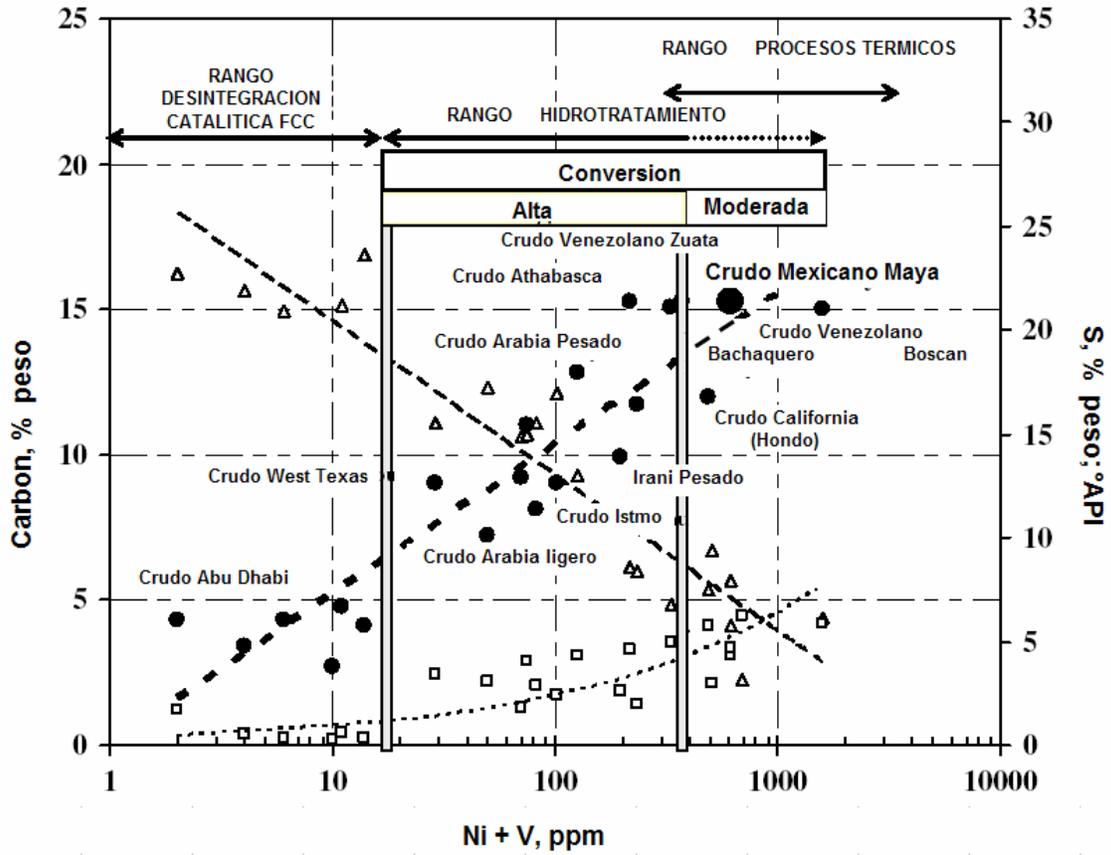
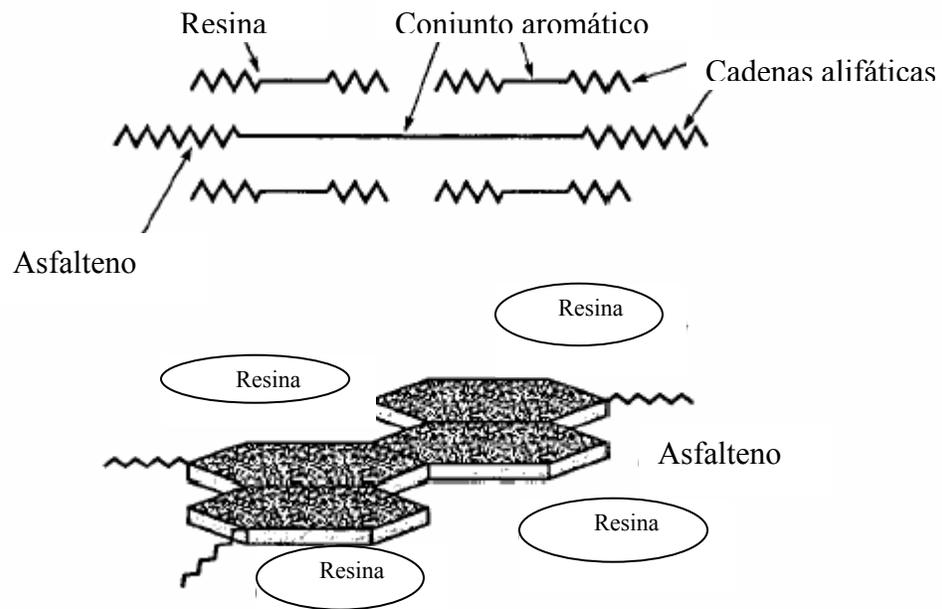


Figura 1.2 Elección de procesos de hidrotratamiento de crudos pesados y residuos en función de la gravedad API y el contenido de contaminantes<sup>3</sup>

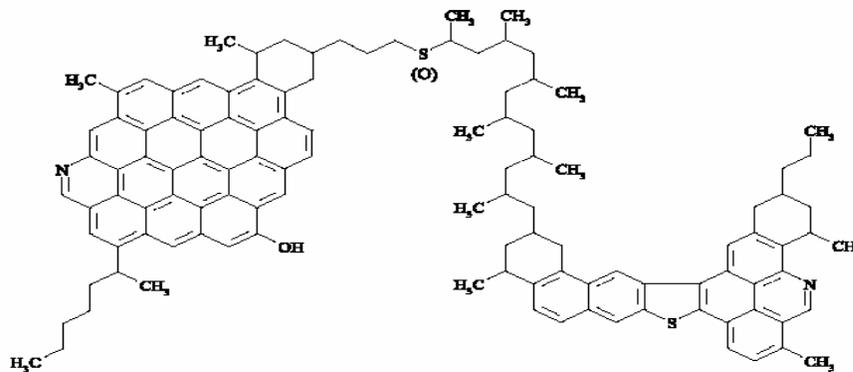
### 1.3. Desasfaltado con disolvente.

El desasfaltado existe a escala comercial desde hace aproximadamente cincuenta años. Básicamente el desasfaltado es un proceso de extracción con disolvente (Solvent Deasphalting: SDA). Este proceso permite recuperar las fracciones pesadas, a temperaturas relativamente bajas sin degradar o romper los hidrocarburos pesados. El desasfaltado separa hidrocarburos dependiendo de su solubilidad en un disolvente líquido. Los disolventes parafínicos de bajo peso molecular se utilizan preferentemente para la extracción. Un disolvente parafínico ligero disuelve y extrae los aceites (maltenos) del crudo o residuo y precipita la fracción asfáltica. La fracción menos soluble es de peso molecular alto y se compone de material altamente aromático. Así, los productos principales de este proceso son dos: una fracción libre de asfaltenos, denominada aceite desasfaltado (Deasphalted Oil: DAO) y una fracción asfáltica formada principalmente por asfaltenos y resinas.

Los asfaltenos son la fracción más pesada del petróleo. Están formados por moléculas orgánicas de naturaleza principalmente aromática policondensada y con sustituyentes nafténicos y parafínicos. La Figura 1.3 muestra el modelo más aceptado en la comprensión de estructura molecular de los asfaltenos<sup>4, 5</sup>. Al centro se encuentra una estructura micelar compuesta de anillos aromáticos que a su vez está rodeada por una o más cadenas alifáticas. En la Figura 1.4 se muestra una estructura molecular promedio obtenida de un residuo de vacío<sup>6</sup>.

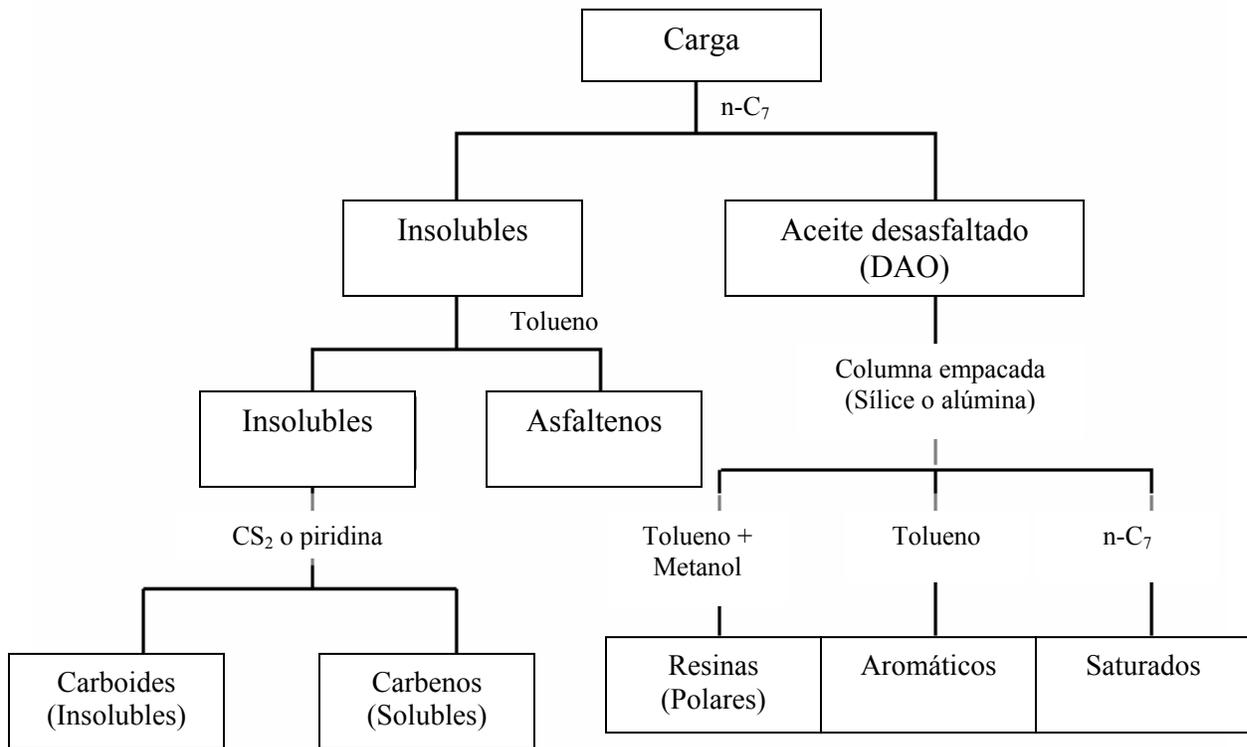


**Figura 1.3** Dispersión de asfaltenos en resinas<sup>4,5</sup>



**Figura 1.4** Molécula promedio de asfalteno proveniente de residuo de vacío<sup>6</sup>

Para distinguir los asfaltenos de otras mezclas insolubles en n-alcanos, se incluye la definición de solubilidad. En la práctica se ha aceptado la convención de denominar asfaltenos a aquellas sustancias precipitadas mediante el uso de n-heptano o n-pentano como disolventes. Los compuestos insolubles en tolueno y solubles en disulfuro de carbono o piridina se denominan carbenos y aquellos insolubles en estos dos últimos se nombran carboides. Los carbenos y los carboides son precursores de coque. A través de las metodologías de separación de fracciones del petróleo propuestas por Speight<sup>7</sup> y Long<sup>8</sup> la definición de asfaltenos es con base en su solubilidad, siendo insolubles en n-heptano y solubles en tolueno. Una revisión de las diferentes metodologías para la separación de asfaltenos se detalla por Andersen y Speight (Figura 1.5)<sup>9</sup>.



**Figura 1.5 Fraccionamiento de petróleo<sup>9</sup>**

Los maltenos se separan típicamente por extracción en dos clasificaciones: los aceites y las resinas. La composición de estos componentes se relaciona estrictamente en términos de la técnica de separación y no en términos de su estructura química.

Los procesos de extracción (conocidos también como extracción de líquidos, extracción líquido-líquido o extracción con disolventes) se realizan a escala industrial utilizando cargas pesadas como residuo de vacío. La extracción se lleva a cabo poniendo en contacto dentro de una torre, el disolvente y la mezcla que contiene el componente a ser extraído.

El disolvente debe ser miscible con este componente e inmisible en el resto de los componentes de la mezcla. De esta manera, el disolvente extrae el componente miscible y precipita los otros componentes, generándose dos fases insolubles entre sí. Cada una de estas fases se retira por lugares diferentes de la torre de extracción y se lleva a una o varias etapas de evaporación para recuperar el disolvente y reintegrarlo al proceso de extracción<sup>10</sup>.

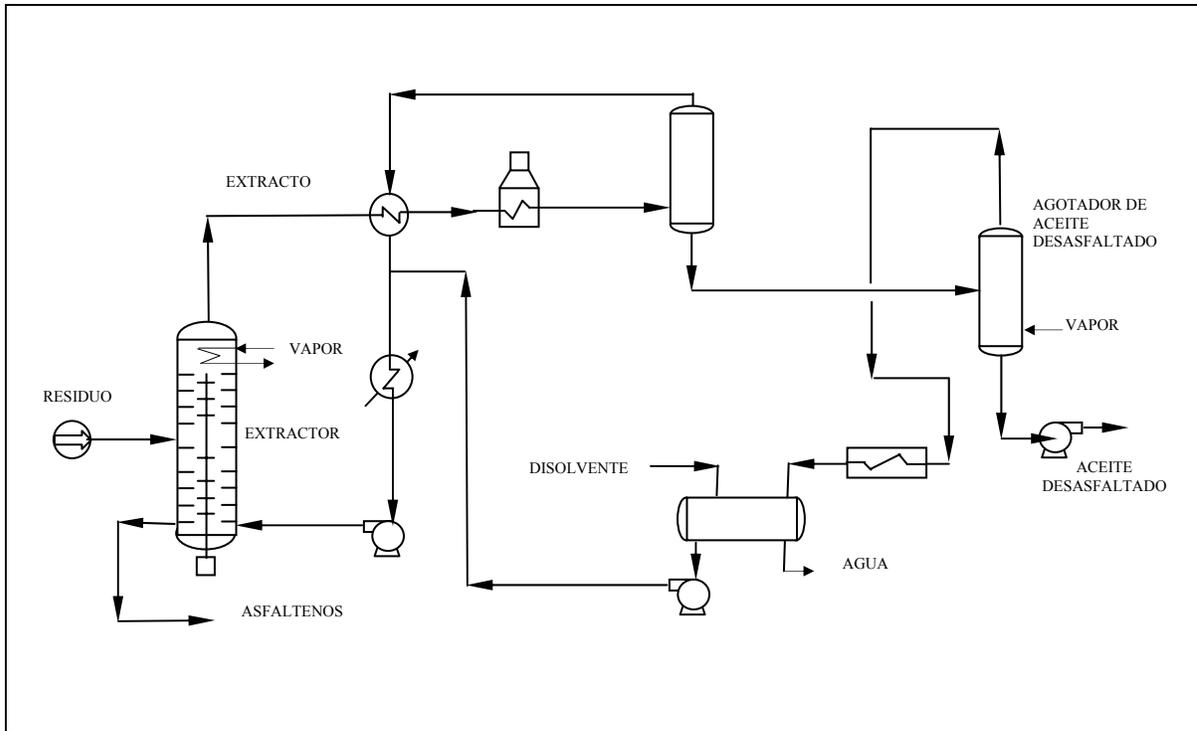
### **1.3.1. Procesos de desasfaltado con disolvente usados comercialmente.**

**a) PROCESO SDA (Solvent Deasphalting).** Licenciador: Foster Wheeler.

A continuación se muestran las características principales del proceso SDA (Figura 1.6):

- Uso de propano como disolvente o mezclas de propano-butano.
- Preparación de cargas a FCC a partir de residuo de vacío 570 °C+.
- Sistema de extracción rotatorio a contracorriente.
- Recuperación de disolvente mediante simple, doble o triple efecto.
- Opción de operar a condiciones supercríticas a fin de mejorar rendimientos y selectividad en la extracción.

El proceso SDA extrae preferencialmente hidrocarburos parafínicos ligeros, dando con ello asfaltenos más aromáticos que la carga original, por lo que la fracción precipitada usualmente se utiliza como combustible, para preparación de asfaltos comerciales o para producción de hidrógeno mediante su oxidación parcial<sup>11</sup>.

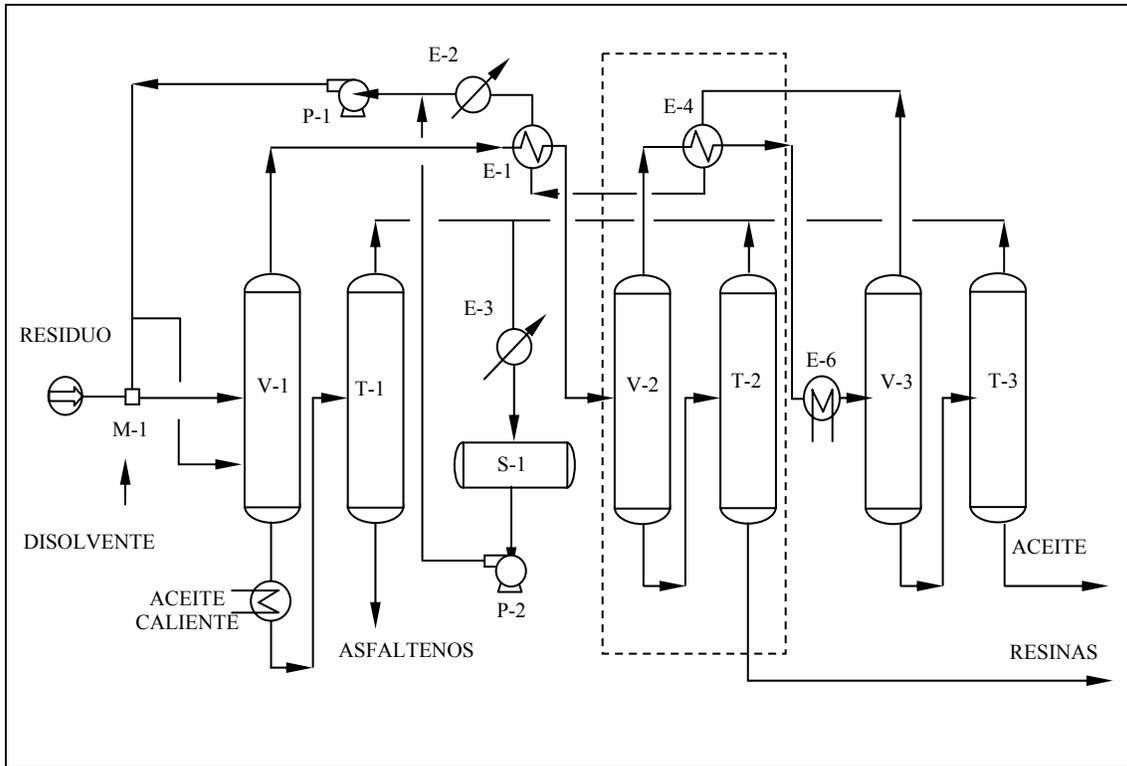


**Figura 1.6 Esquema del proceso SDA. Sistema supercrítico de recuperación de disolvente**<sup>11</sup>

**b) PROCESO ROSE** (Resid Oil Supercritical Extraction). Licenciador: Kellogg Brown & Root Inc.

Las características principales del proceso ROSE son (Figura 1.7):

- Uso de disolventes en condiciones supercríticas (para pentano: 193 °C y 35 kg /cm<sup>2</sup>).
- Uso de pentano como disolvente (selectividad para atrapar metales y disolver los compuestos aromáticos, comparado con el propano, se observa mayor selectividad para fracciones asfálticas).
- Evaporación en serie y progresiva del disolvente a baja presión.
- Recuperación del disolvente y recirculación del mismo.



**Figura 1.7 Esquema del proceso ROSE** <sup>12</sup>

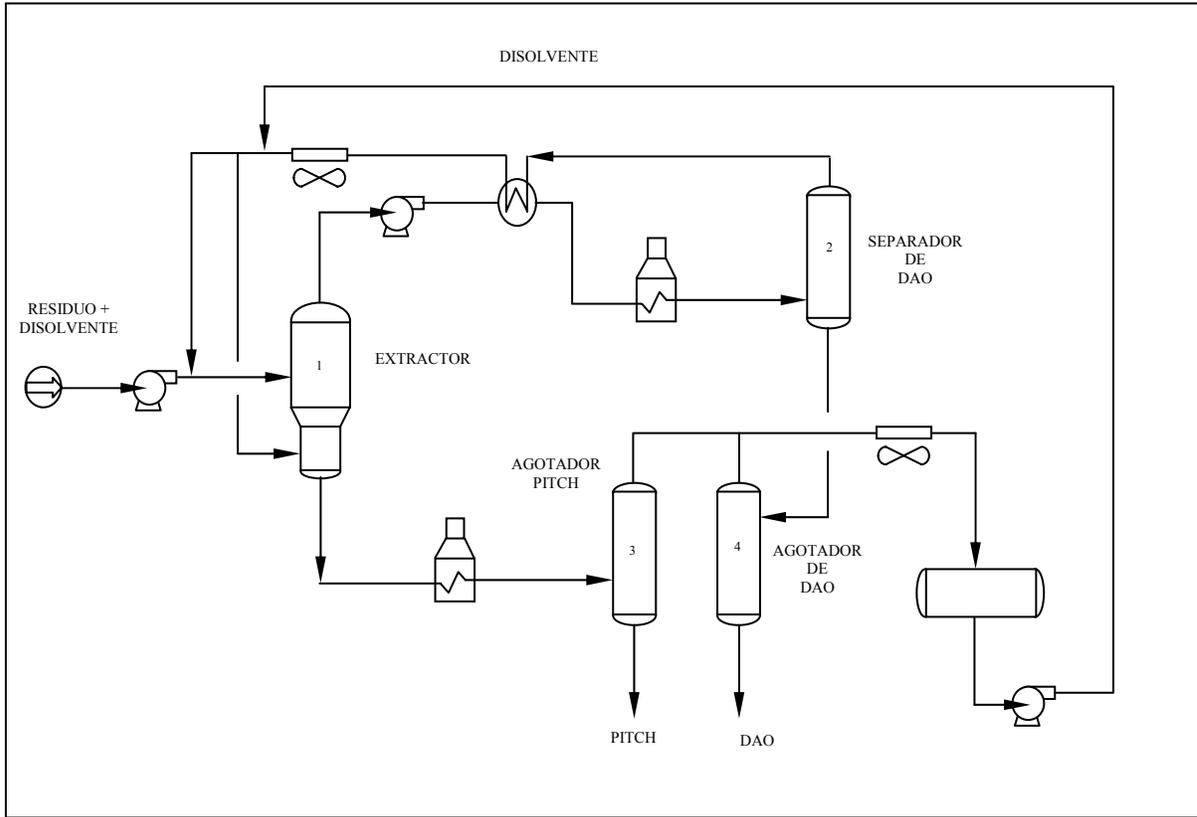
El proceso ROSE presenta flexibilidad para procesar diferentes cargas: crudos pesados, residuo atmosférico y residuo de vacío, dando como producto ligero cargas de bajo contenido de metales y carbón Conradson que se alimentan a unidades de desintegración catalítica FCC e hidrodesintegración. En este proceso se recuperan tres fracciones: los asfaltenos, las resinas y el aceite desasfaltado, además de que se puede recuperar en su totalidad el disolvente utilizado <sup>12</sup>.

**c) PROCESO DEMEX.** Licenciador: UOP/IMP.

Las características principales del proceso DEMEX son (Figura 1.8):

- Uso de disolvente líquido a base de hidrocarburos  $C_2-C_7$  (pueden incluirse naftas ligeras).
- Uso de sistema rotatorio de contacto carga-solvente.
- Sistema de evaporación instantánea a alta y baja presión.

- Recuperación de disolvente por evaporación instantánea.
- Condiciones de operación entre 20 y 35 kg/cm<sup>2</sup> y 49 y 232 °C.
- Relación disolvente carga de 4:1 hasta 13:1.



**Figura 1.8 Esquema del proceso Demex**<sup>13</sup>

Procesando residuo de vacío se obtiene aceite desasfaltado apto para unidades de desintegración catalítica e hidrot ratamiento. El residuo producido (“pitch”) se utiliza para la preparación de asfalto o como combustible<sup>13</sup>.

De acuerdo con la Prospectiva de petrolíferos<sup>14</sup>, se espera que durante el periodo 2005-2014 se logren mejoras importantes en la eficiencia térmica y de combustión en centrales eléctricas basadas en hidrocarburos. Entre las tecnologías con mejores expectativas de desarrollo y penetración de mercado, se encuentra el ciclo combinado con gasificación integrada<sup>a</sup> (IGCC, por sus siglas en inglés), la cual junto con las calderas de lecho fluidizado, constituyen una alternativa tecnológica atractiva para la generación de energía a partir de combustibles residuales (además de carbón) como residuo de vacío, coque del petróleo y asfaltos. El uso de los productos de gasificación<sup>b</sup> hace factible la integración de estas plantas con refinerías, las cuales demandan energía térmica en forma de vapor de agua, así como hidrógeno y electricidad para sus procesos.

En este sector en México, la demanda estará destinada exclusivamente a la generación de electricidad asociada a las necesidades de PEMEX, de tal forma que no se considera la generación de excedentes de electricidad. No obstante, los proyectos de cogeneración a partir de residuales en PEMEX continúan en evaluación ya que su realización depende de la disposición de recursos financieros.

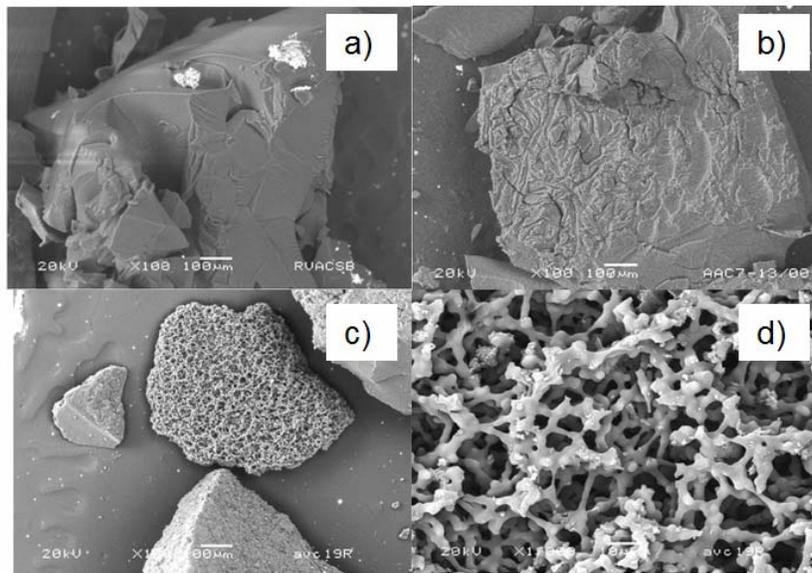
---

<sup>a</sup> Tecnología para generación de electricidad donde se integran básicamente tres grandes procesos: 1) Gasificación (obtención de combustible gaseoso a partir de combustibles sólidos o líquidos, utilizando oxígeno y vapor de agua como agentes gasificantes), 2) Limpieza y purificación de gas de síntesis (recuperación del calor, separación de partículas y recuperación de azufre), y 3) Generación de energía térmica y eléctrica utilizando un ciclo combinado donde las turbinas de gas se adaptan para quemar gases de bajo poder calorífico mezclados con nitrógeno para inhibir la formación de NO<sub>x</sub> durante la combustión. Adicionalmente a tales características, la posibilidad de configurar la planta para el secuestro de CO<sub>2</sub> hace de esta tecnología una de las más limpias para la generación de electricidad.

<sup>b</sup> Gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO, principalmente), azufre, materiales vitrificados (escorias), energía térmica (vapor de diferentes calidades para el proceso) y electricidad.

### 1.3.2. Variables que afectan la precipitación de asfaltenos.

Existe gran controversia acerca de los mecanismos por los cuales sucede la precipitación de asfaltenos debido a su complejidad, y se reportan dos teorías principales por las cuales este fenómeno se desarrolla. La primera considera que los asfaltenos están disueltos en una sola fase líquida y que su precipitación sólo depende de condiciones termodinámicas entre las variables de presión, temperatura y composición, en esta teoría este proceso se considera reversible. La segunda teoría supone que los asfaltenos se encuentran suspendidos en forma coloidal por largas cadenas de resinas entorno a ellos, y por lo tanto considera a la precipitación como un proceso irreversible<sup>15</sup>. En la Figura 1.9 se muestra una agregación de los asfaltenos durante la precipitación y su morfología vista a través de microscopía electrónica de barrido.



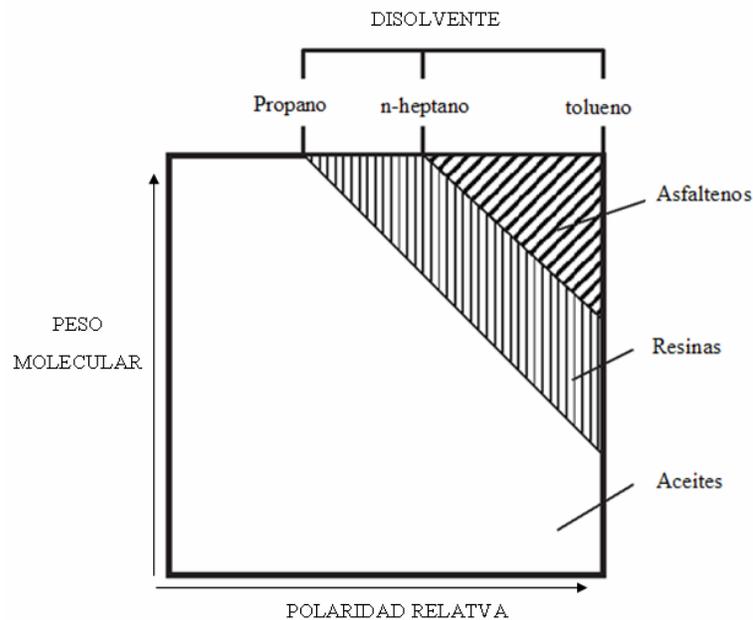
**Figura 1.9 Agregación de asfaltenos de residuo de vacío por SEM: Scanning electronic microscopy<sup>16</sup>**

- a) Residuo de vacío.
- b) Preasfaltenos después de una hora de agitación con n-heptano a temperatura ambiente.
- c) Asfaltenos obtenidos a 98 °C en condiciones de reflujo (magnificación= 100).
- d) Asfaltenos obtenidos a 98 °C en condiciones de reflujo (magnificación= 15000).

Existen variables durante la precipitación que incrementan la cantidad de asfaltenos extraídos, lo que a su vez resulta en una calidad diferente de los productos. Estas variables se tienen que definir y ajustar en función de las especificaciones deseadas en calidad y rendimiento de las fracciones. A continuación se explican brevemente dichas variables.

**a) Naturaleza del disolvente**

En operación comercial, es muy estrecho el intervalo de disolventes que resultan económicamente atractivos para ser utilizados en la precipitación de asfaltenos. Debido a las características de cada tipo de crudo, las relaciones disolvente/carga se deben desarrollar en plantas piloto, solo así, se puede seleccionar el tipo de disolvente o composición de mezclas de disolventes a fin de obtener un desasfaltado comercial con la mayor flexibilidad a futuros ajustes operacionales. La Figura 1.10 muestra que a medida que el disolvente aumenta su peso molecular (aumenta su gravedad específica), su poder de precipitar se ve reducido y que los asfaltenos precipitados son de mayor peso molecular y de polaridad relativa mayor. Al contrario, a medida de que el disolvente es más ligero la fracción precipitada es mayor aunque de menor peso molecular y polaridad relativa.



**Figura 1.10 Variaciones del peso molecular de los asfaltenos dependiendo del disolvente utilizado en la precipitación <sup>17</sup>**

La cantidad de asfaltenos precipitados también varía con el tamaño de la cadena del alcano utilizado. Varios autores<sup>18,19</sup> han demostrado que la cantidad de asfaltenos precipitados varía muy poco utilizando alcanos más pesados que el n-heptano y que se incrementa significativamente utilizando alcanos más ligeros. Por lo tanto a medida que el peso molecular del disolvente aumenta, la cantidad de aceite desasfaltado obtenida se incrementa, sin embargo su calidad declina debido a que posee una mayor cantidad de metales y azufre, lo que hace que presente mayor dificultad de refinación en procesos posteriores.

Para los procesos a los que se destinará el aceite desasfaltado (por ejemplo hidrotratamiento), la calidad es un factor importante. Los disolventes normalmente utilizados en los procesos de desasfaltado incluyen componentes puros como propano, butanos, pentanos o mezclas de ellos. Debido a que estos son de relativamente fácil disponibilidad en refinerías, el proceso es relativamente poco costoso, además de que la mayoría del disolvente se recircula y su reposición es minoritaria.

El propano es el más selectivo de los disolventes debido a la gran calidad que ofrece para la obtención del aceite desasfaltado, aunque generalmente ofrece rendimientos más bajos. Los butanos o sus mezclas se utilizan cuando se requiere un rendimiento relativamente alto de aceite desasfaltado. Los pentanos se utilizan cuando se desea obtener el máximo de rendimiento.

A nivel laboratorio el disolvente más utilizado es el heptano debido a que no es tan volátil como el pentano. Cuando se compara la calidad de aceite recuperado empleando butano con el aceite proveniente de la precipitación con pentano, este último contiene más compuestos organometálicos y carbón Conradson, y requerirá un proceso más severo debido a la presencia de componentes resinosos cuyo contenido de contaminantes es también considerable.

Las unidades de desasfaltado típicamente son flexibles en su operación para un intervalo de composición de disolventes, pero dependiendo de la calidad de la carga se suele ajustar la del disolvente utilizado<sup>20</sup>.

Existen dos razones por las que se utiliza propano puro como base para estos disolventes, a escala industrial:

1. El propano es un disolvente más selectivo, que da origen a un producto desasfaltado con menor contenido de metales y carbón Conradson. Los procesos de obtención de lubricantes y producción de cargas para desintegración catalítica son muy exigentes en los niveles de concentración de contaminantes. Por ello se prefiere sacrificar rendimientos para obtener mayor calidad.
2. Los asfaltos obtenidos a partir del desasfaltado con disolventes de bajo peso molecular, tales como propano y butanos, tienen mayor contenido de resinas y menor punto de ablandamiento, los cuales los hacen más manejables en fase líquida, que es como se maneja la fase asfáltica en los procesos convencionales de desasfaltado.

La composición de las fracciones destilables a vacío se puede distinguir de aquellas fracciones obtenidas con extracción por disolvente. La Figura 1.11 muestra la comparación de las fracciones destilables y las fracciones extraídas con propano, pentano y heptano. Los puntos de ablandamiento van de 84 °C para las fracciones destilables y aumentan a 96, 188 y 200 °C+ para la extracción con disolventes respectivamente<sup>21</sup>. Por lo tanto, las fracciones obtenidas con hidrocarburos ligeros contienen cantidades mayores de naftenos y aromáticos que las obtenidas con hidrocarburos de mayor peso molecular.

#### ***b) Relación disolvente-carga.***

Un incremento en la relación disolvente/carga se verá reflejado en mayor rendimiento hacia aceite desasfaltado extraído -DAO: deasphalted oil- (Figura 1.12), cuyo peso molecular, densidad, viscosidad y contenido de contaminantes será también mayor como se muestra en la Tabla 1.3. Debido a la energía necesaria para recuperar el disolvente, la selección de esta relación debe ser la óptima.

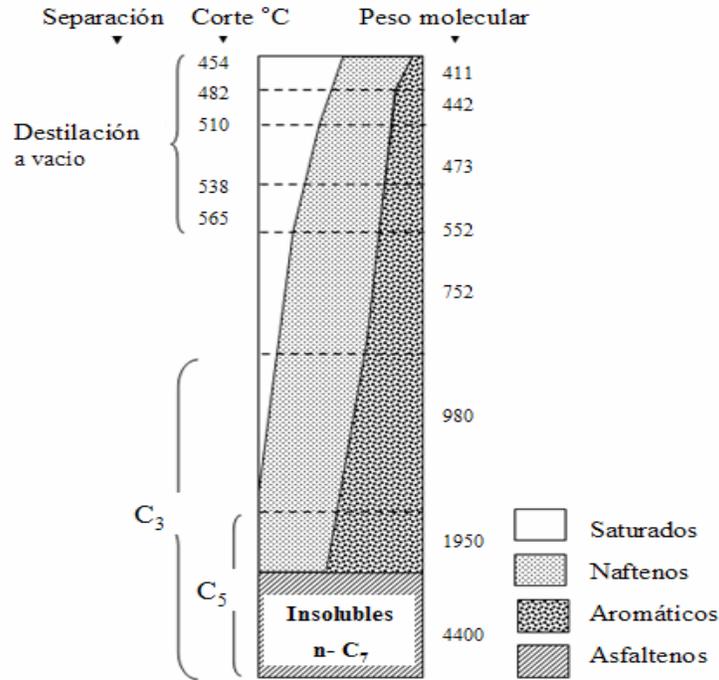


Figura 1.11 Diferencias en fracciones destilables y fracciones separadas con disolvente<sup>22</sup>

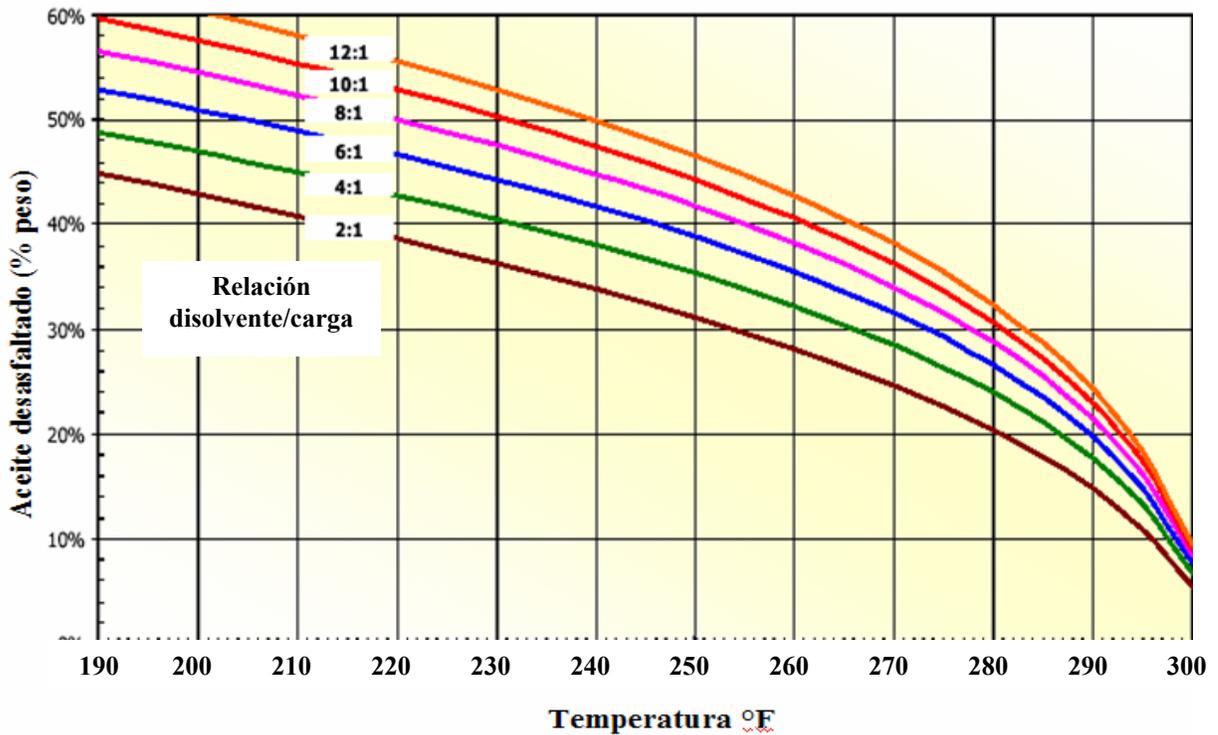


Figura 1.12 Efecto de la relación disolvente/carga sobre el rendimiento de aceite desasfaltado<sup>23</sup>

**Tabla 1.3 Efecto de la relación disolvente/carga sobre la calidad de DAO <sup>24</sup>**

Relación disolvente/carga (vol)	Rendimiento de aceite desasfaltado, (%vol)	Propiedades de aceite desasfaltado	
		Viscosidad SSU a 100°C	Gravedad API
2.8	37.5	51.4	30.1
3.9	50.6	52.4	29.9
11.4	76.0	59.0	28.8

En procesos de desasfaltado, la *selectividad* es un término usado que describe la habilidad del disolvente para recuperar compuestos parafínicos con bajos contenidos de contaminantes. La selectividad se puede mejorar incrementando la relación disolvente/carga a un rendimiento constante de DAO (lo que requiere un incremento ligero de temperatura de extracción).

El cambio entre la relación disolvente/carga y el rendimiento de extracción no obedece a una constante o una proporcionalidad. Si continúa aumentando esta relación se llegará a un punto donde el incremento en el rendimiento (si lo hay) llegará a un máximo. La energía y costos para la recuperación del disolvente serán entonces mayores.

***c) Efecto de la temperatura.***

En general, los factores que aumenten la densidad del disolvente incrementarán también su capacidad para disolver el aceite. Esta capacidad se refiere normalmente como solubilidad. Consecuentemente, al incrementar la temperatura se reduce la densidad provocando una reducción en el rendimiento de aceite desasfaltado. A medida que la temperatura de extracción aumenta, el disolvente se aproxima a su temperatura crítica y en este punto, se reduce la solubilidad de los componentes más pesados. Por lo tanto un incremento en la temperatura favorece la calidad del aceite desasfaltado y se obtiene mayor porción de componentes asfálticos precipitados.

Desde el punto de vista de la calidad del producto desasfaltado, existe un criterio para favorecer un incremento en la temperatura de operación, ya que el rendimiento bajo de DAO se puede compensar aumentando la relación disolvente/carga.

La Tabla 1.4 presenta el efecto de la temperatura de extracción sobre el rendimiento y la calidad del producto. La limitante es la temperatura crítica puesto que por arriba de ésta puede no ocurrir fracción soluble y por lo tanto no precipitar.

**Tabla 1.4 Efecto de la temperatura de extracción en los productos de DAO**

	<b>TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN</b>	
	BAJA	ALTA
<b>ACEITE DESASFALTADO</b>		
Rendimiento	Alto	Bajo
Calidad	Baja	Alta
Contaminantes	Altos	Bajos
<b>ASFALTENOS</b>		
Rendimiento	Bajo	Alto
Penetración	Baja	Alto
Punto de ablandamiento	Alto	Bajo

Como se puede observar, los rendimientos altos hacia aceite desasfaltado se relacionan con un aceite de menor calidad (mayor contenido de asfaltenos y metales), por lo tanto la temperatura de extracción a utilizar depende de las especificaciones del producto y de la carga a procesar. En la Tabla 1.5 se presenta la dependencia de la viscosidad del producto desasfaltado con la temperatura de extracción. Las temperaturas altas favorecen la producción de un aceite más ligero aunque en menor cantidad.

**Tabla 1.5 Efecto de la temperatura sobre rendimiento y propiedades de DAO<sup>24</sup>**

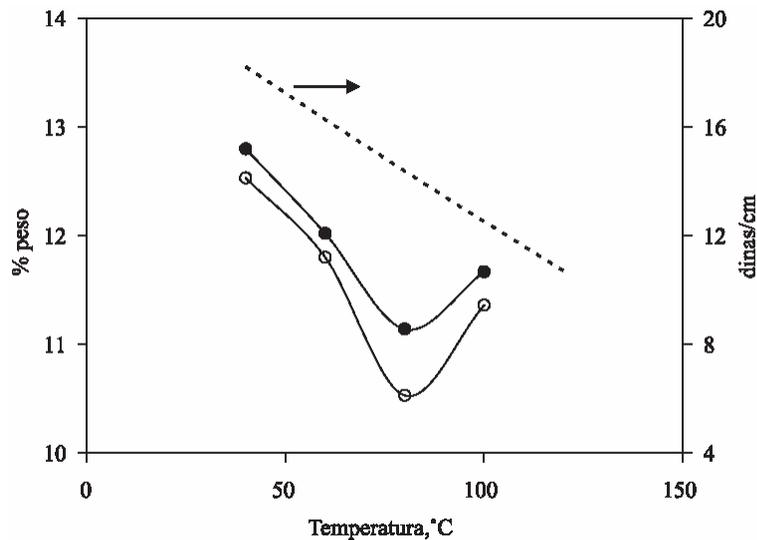
Temperatura de extracción (°C)	Rendimiento de aceite desasfaltado, (%vol)	Propiedades de aceite desasfaltado DAO	
		Viscosidad SSU* a 100°C	Gravedad API
90	58.1	54.4	29.1
93	41.8	52.0	30.0
98	23.9	46.0	31.4
100	19.8	44.5	31.8

\* segundos Saybolt universal

**d) Efecto de la presión.**

Experimentos de precipitación de asfaltenos de crudo Maya realizados a presiones de 15 y 25 kg/cm<sup>2</sup> y a temperaturas constantes de 40, 60 y 80 °C muestran que a menor presión se obtiene mayor precipitación de asfaltenos, notándose que a 100 °C la cantidad de asfaltenos precipitados con n-heptano presenta un ligero incremento que se atribuye a que a esta temperatura el disolvente tiene menor tensión superficial, lo que disminuye a su vez el poder de solvatación hacia las moléculas de los asfaltenos <sup>25</sup>.

Los resultados de estas precipitaciones variando la presión así como la dependencia de la tensión superficial del n-heptano con la temperatura se resumen en la Figura 1.10 <sup>26</sup>.



**Figura 1.13 Efecto de la temperatura y presión en el contenido de asfaltenos precipitados de crudo Maya (—) y en la tensión superficial del disolvente (----), (●) P= 15 kg/cm<sup>2</sup>, (○) P= 25 kg/cm<sup>2</sup> <sup>26</sup>**

En la práctica entonces, la presión de operación se establece en función de la composición del disolvente. Esta variable principalmente ayuda a mantener una mezcla líquida adecuada dentro del extractor. La presión de extracción tiene un efecto directo sobre la densidad del disolvente. Presiones altas favorecen que el disolvente tenga mayor capacidad de disolver aceite desasfaltado y un consecuentemente un incremento en el rendimiento.

La dependencia de la presión en el proceso de desasfaltado se hace más evidente cuando se aproxima al punto crítico debido a que la magnitud de cambio en densidad con respecto al cambio de presión incrementa substancialmente. La presión también se ajusta día a día pero no se considera una variable de control tanto como la temperatura ya que el efecto de ésta última tiene mayor impacto en la cantidad de asfaltenos precipitados.

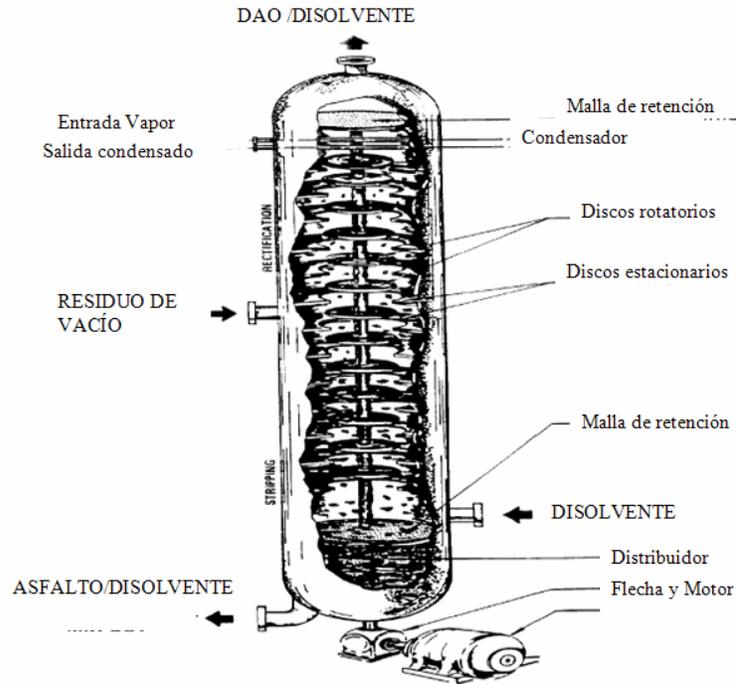
***e) Efecto del tiempo de contacto.***

El método ASTM-3279 (Standard Test Method for *n*-heptane insolubles, 2001) señala que para obtener una precipitación total de asfaltenos es necesario mantener la muestra a analizar bajo reflujo total durante 15 a 20 min.

Cabe mencionar que el método emplea una relación de disolvente/carga de 100 y esto hace que la carga logre buen contacto con el disolvente y que las resinas se disuelvan mientras que los asfaltenos logren precipitar por completo.

En la práctica las relaciones disolvente/carga utilizadas son inferiores a 10 por lo que los extractores se diseñan con internos rotatorios y la alimentación de la carga se realiza en contracorriente respecto a la del disolvente para favorecer el contacto y reducir el tiempo de residencia (Figura 1.12).

Por ello el tiempo de contacto a nivel industrial, se traduce en tiempo de residencia en el extractor y dimensiones del mismo, lo que se establece en función de las propiedades de la carga, del disolvente a emplear, así como de la cantidad y calidad de productos esperados.



**Figura 1.14** Extractor Rotatorio en proceso SDA<sup>16</sup>

### 1.3.3. Rendimiento y calidad del aceite desasfaltado.

Los procesos de desasfaltado con disolvente extraen selectivamente la mayor parte de los compuestos parafínicos de los residuos de vacío mientras precipitan la parte aromática. La calidad del aceite desasfaltado se determina mediante:

- ◆ Contenido alto de parafinas.
- ◆ Relación carbono/hidrógeno baja.
- ◆ Contenidos bajos de azufre, nitrógeno y metales (con respecto a la carga).
- ◆ Residuos de carbón bajos.

Las relaciones entre rendimiento y calidad de aceite desasfaltado proveniente de residuos de vacío típicos se muestran en la Figura 1.15. Estos datos están basados en resultados de planta piloto y datos de procesos comerciales de desasfaltado por disolvente<sup>20</sup> del proceso UOP-FW.

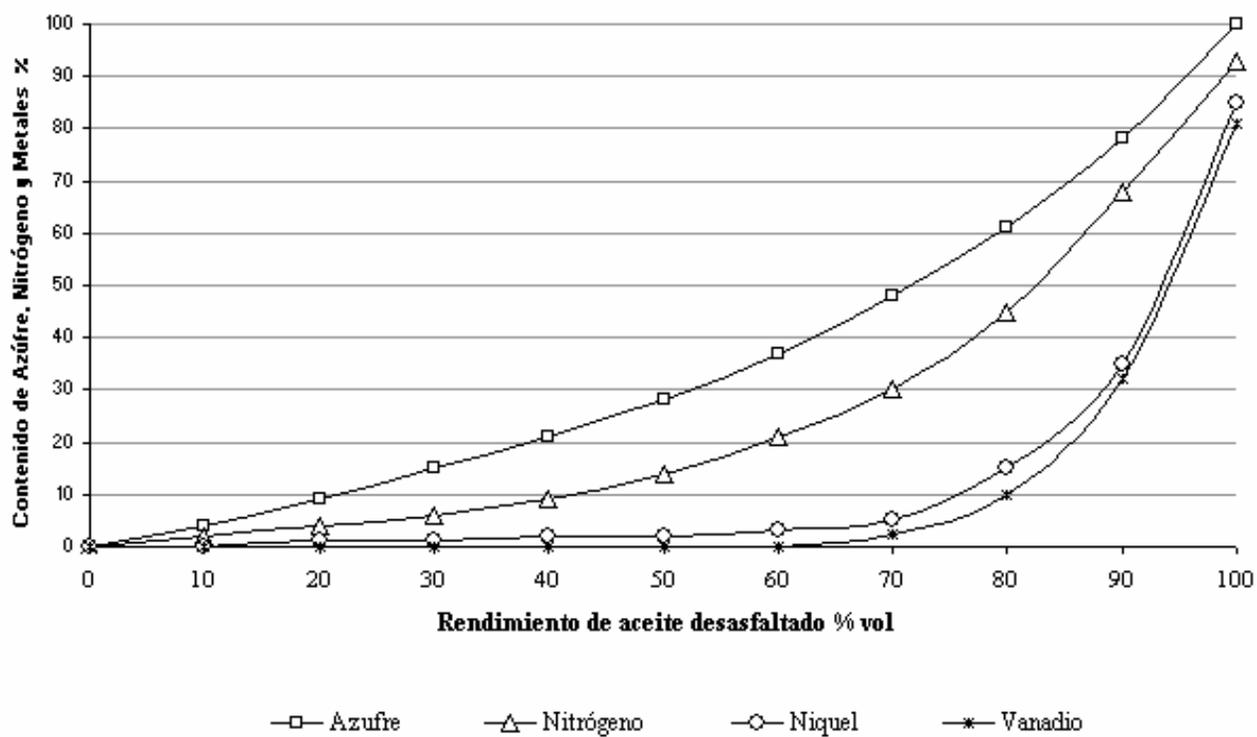
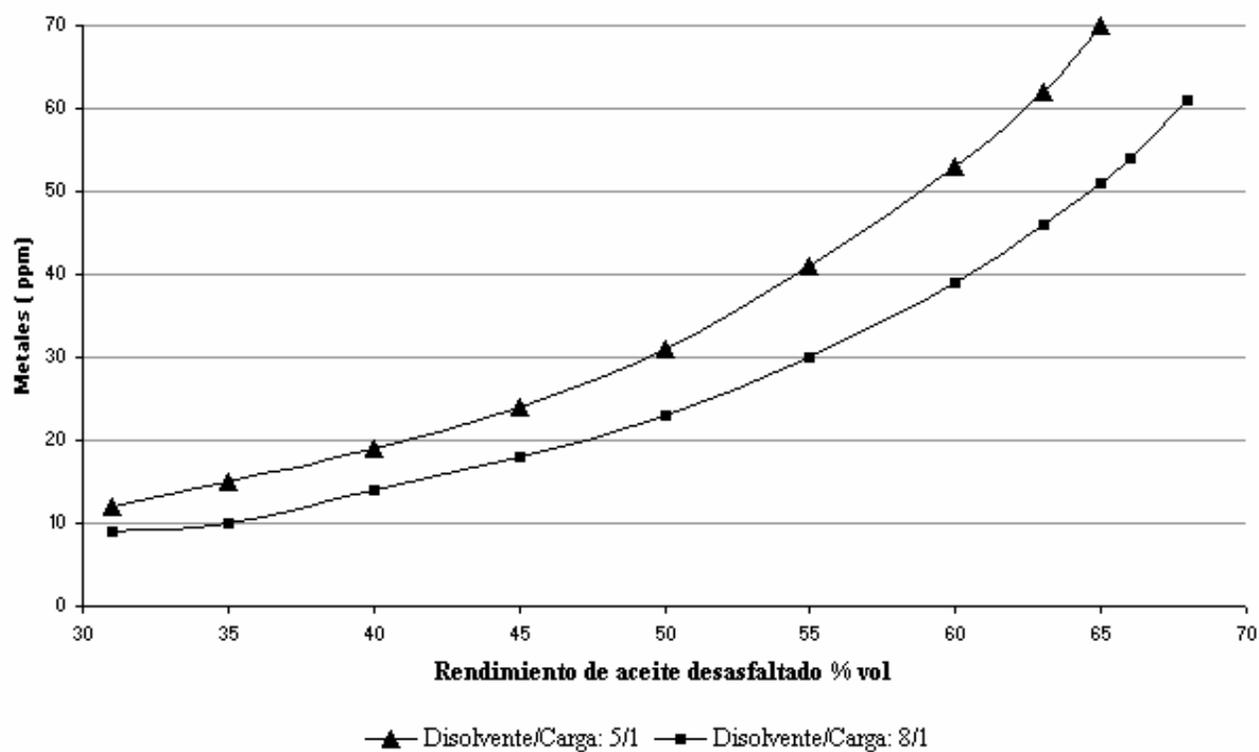


Figura 1.15 Relación entre rendimiento y calidad de aceite desasfaltado<sup>20</sup>

#### **1.4. Hidrotratamiento catalítico.**

La preocupación e incentivos para desarrollar procesos alternos o bien modificaciones a los ya existentes en la generación de combustibles limpios se ha venido incrementando desde hace varios años y sobre todo para procesar cargas pesadas. Los procesos de reducción de viscosidad, coquización, coquización retardada o flexicoking han sido los más ampliamente usados, pero debido a las características propias de los crudos pesados de mayor contenido de contaminantes, estas tecnologías se ven limitadas paracumplir con las normas ambientales de emisiones a la atmósfera de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> principalmente, además de generar cada vez mayores cantidades de coque.

Otras tecnologías propuestas son la pirólisis, la oxidación parcial o la gasificación que a su vez brindan gas de síntesis que se puede integrar en el proceso. Sin embargo la co-generación noesatractiva económicamente, especialmente cuando los precios de energía siguen siendo bajos. El hidrotratamiento es un proceso útil que se emplea como proceso alternativo a los mencionados anteriormente para el mejoramiento de residuos y crudos pesados, ya que se puede usar con distintos objetivos, como son: hidrodesulfuración, hidrodesintegración y pretratamiento<sup>27</sup>.

##### **1.4.1. Definición e importancia.**

Se denomina hidrotratamiento a todo aquel proceso que utiliza inyección de hidrógeno para la obtención de productos ligeros de mayor valor y ha tenido amplio desarrollo tecnológico con respecto al esquema y diseño de reactores. Existen diferentes procesos comerciales que se pueden dividir en los siguientes grupos de acuerdo al tipo de sistema de reacción utilizado:

1. Procesos de lecho fijo.
2. Procesos de lecho móvil.
3. Procesos de lecho ebullente.
4. Procesos tipo slurry.

Existe una modificación al proceso de reducción de viscosidad que incluye el tratamiento con hidrógeno y éste es el único que no utiliza catalizador. La importancia del desarrollo de catalizadores se hace evidente debido a que la mayoría de los procesos comerciales dependen de ellos, sin embargo también se debe enfocar la atención a las propiedades de las cargas, ya que existe gran dependencia entre la calidad de la carga y la actividad de los catalizadores. Los contenidos altos de metales y de asfaltenos hacen más difícil el proceso de hidrotratamiento. La presión parcial de hidrógeno necesaria para procesar dichas fracciones es considerablemente más alta, mientras que la reactividad baja de las especies de azufre provoca que las dimensiones del reactor sean mayores para lograr niveles aceptables de conversión<sup>28</sup>.

#### **1.4.2. Reacciones típicas.**

Las reacciones que se llevan a cabo durante el hidrotratamiento se han estudiado ampliamente y se ha encontrado que las rutas se pueden dividir en tres grupos:

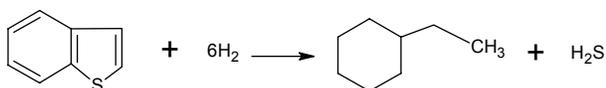
1. No catalíticas. Procesos térmicos que rompen enlaces C-C vía radicales con adición de hidrógeno (hidropirólisis).
2. Rompimiento monofuncional de enlaces C-C con adición de hidrógeno sobre especies hidrogenadas constituidas por metales.
3. Rompimiento bifuncional de enlace C-C con adición de hidrógeno sobre catalizadores bifuncionales constituidos por componentes hidrogenados dispersos en un soporte poroso de carácter ácido. En refinación de petróleo ésta es la ruta más seguida.

El hidrotratamiento es un pretratamiento que hidrogena parcialmente hidrocarburos insaturados y remueve heteroátomos de la carga. Las reacciones de hidrotratamiento se dividen en hidrodeshidrosulfurización (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidroxigenación (HDO), hidrogenación de olefinas, hidrodeshidrometalización (HDM), hidrodeshidrasfaltenización (HDAs) e hidrogenación parcial de aromáticos. Una comparación entre las velocidades de reacción de hidrotratamiento muestra que la velocidad de reacción decrece en el siguiente orden: HDS>HDN>HDM>saturación de olefinas>saturación de aromáticos. En la Tabla 1.6 se resumen las reacciones típicas en procesos de hidrotratamiento<sup>29</sup>.

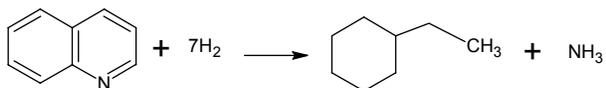
**Tabla 1.6 Reacciones típicas en procesos con adición de hidrógeno**

**A. Reacciones comunes durante el hidrotratamiento.**

*Hidrodeshidrosulfuración:*



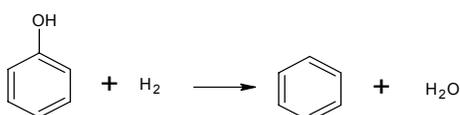
*Hidrodeshidrogenación:*



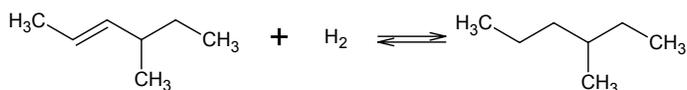
*Hidrodeshidrometalización:*



*Hidrodeshidroxigenación:*

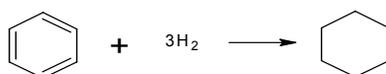


*Hidrogenación de olefinas:*

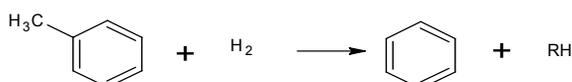


**B. Reacciones comunes durante la desintegración.**

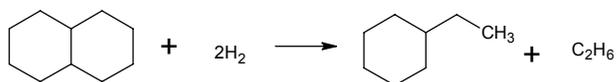
*Hidrogenación de monoaromáticos:*



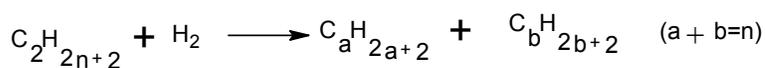
*Hidrodeshidralquilación:*



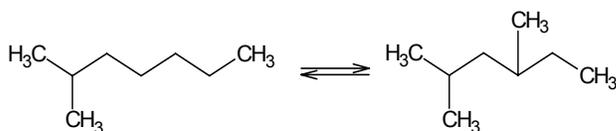
*Hidrodeshidrociclización:*



*Hidrodeshidrosintetización:*

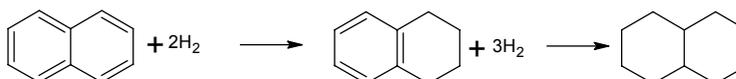


*Isomerización de parafinas:*

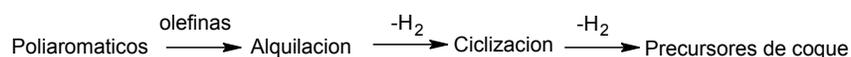


**C. Reacciones comunes durante el hidrotratamiento e hidrodeshidrosintetización.**

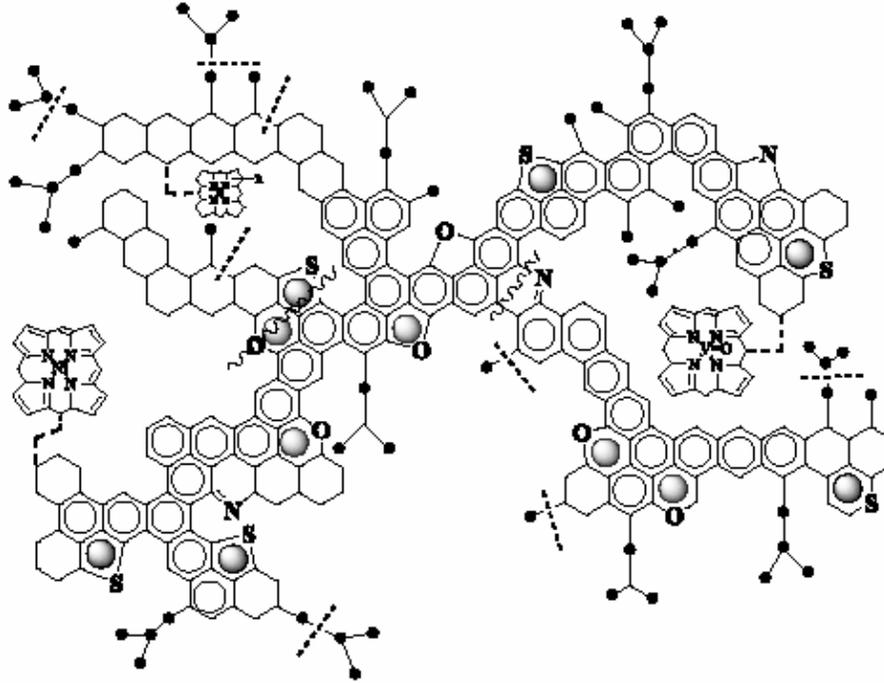
*Hidrogenación de poliaromáticos:*



*Coquización:*



En la Figura 1.16 se esquematiza una molécula hipotética de asfalteno proveniente de crudo Maya, en la cual las líneas indican los puntos de ruptura de enlaces que suceden durante el hidrotratamiento e hidrodésintegración catalítica. El orden de ruptura es el siguiente: cadenas alifáticas, anillos nafténicos y finalmente anillos aromáticos (que contienen la mayor cantidad de heteroátomos y metales)<sup>30</sup>.



**Figura 1.16** Puntos de ruptura de enlace durante reacciones de hidrotratamiento en una molécula hipotética de asfalteno en crudo Maya (-----) rupturas primarias, (~~~~~) rupturas secundarias<sup>30</sup>

### 1.4.3. Desactivación de catalizadores.

La desactivación es un proceso que disminuye la actividad que brinda un catalizador. Esta disminución se observa con respecto al catalizador fresco y se puede advertir por disminución de la conversión obtenida a la misma temperatura y espacio velocidad en un periodo de tiempo. Los mecanismos de desactivación de catalizadores se pueden dividir en tres categorías: *Envenenamiento*, *carbonización* y *sinterización*. Estos mecanismos pueden darse por separado o en combinaciones.

El *envenenamiento* se debe a la quimisorción fuerte de impurezas sobre la superficie catalítica, la cual bloquea la entrada de los reactantes hacia los sitios activos. Un ejemplo de este mecanismo es la quimisorción de moléculas orgánicas básicas tales como la piridina, que impide el paso de otras moléculas hacia los sitios activos. Bastan sólo pequeñas cantidades del veneno para presentarse desactivación catalítica. Dependiendo de la afinidad entre la impureza y los sitios activos, este envenenamiento puede ser reversible o irreversible. El envenenamiento también puede ser no selectivo sobre los sitios activos presentándose una quimisorción uniforme sobre la superficie catalítica, o bien selectivo sobre ciertos sitios, lo que resulta en quimisorción no uniforme en la superficie. Este tipo de desactivación es irreversible.

La *carbonización* se debe a deposición de residuos de carbón como resultado de la deficiente hidrogenación sobre la superficie catalítica, en contraste con procesos de envenenamiento en donde la quimisorción es más fuerte, la desactivación por coque es un proceso sólo físico de bloqueo de sitios activos. Es decir, mientras en el envenenamiento son necesarias micromoléculas de impurezas, en la desactivación por coque se da en cantidades macroscópicas, las que impiden que los reactantes accedan a los sitios activos. La regeneración del catalizador recupera sustancialmente el área del catalizador y se lleva a cabo en presencia de oxígeno a temperaturas superiores a los 500 °C para remover el coque.

La *sinterización* describe la reducción de sitios activos debido a la alteración de la estructura catalítica. Esto se debe a la aglomeración de pequeños agregados metálicos o cristales en los sitios activos e involucra el colapso parcial o total de la estructura del poro reduciendo con ello la superficie activa. Este tipo de desactivación es común cuando los catalizadores se exponen a temperaturas de proceso muy altas por tiempo prolongado. La sinterización suele ser insignificante a temperaturas por debajo del 40% de la temperatura de fusión del sólido <sup>31</sup>.

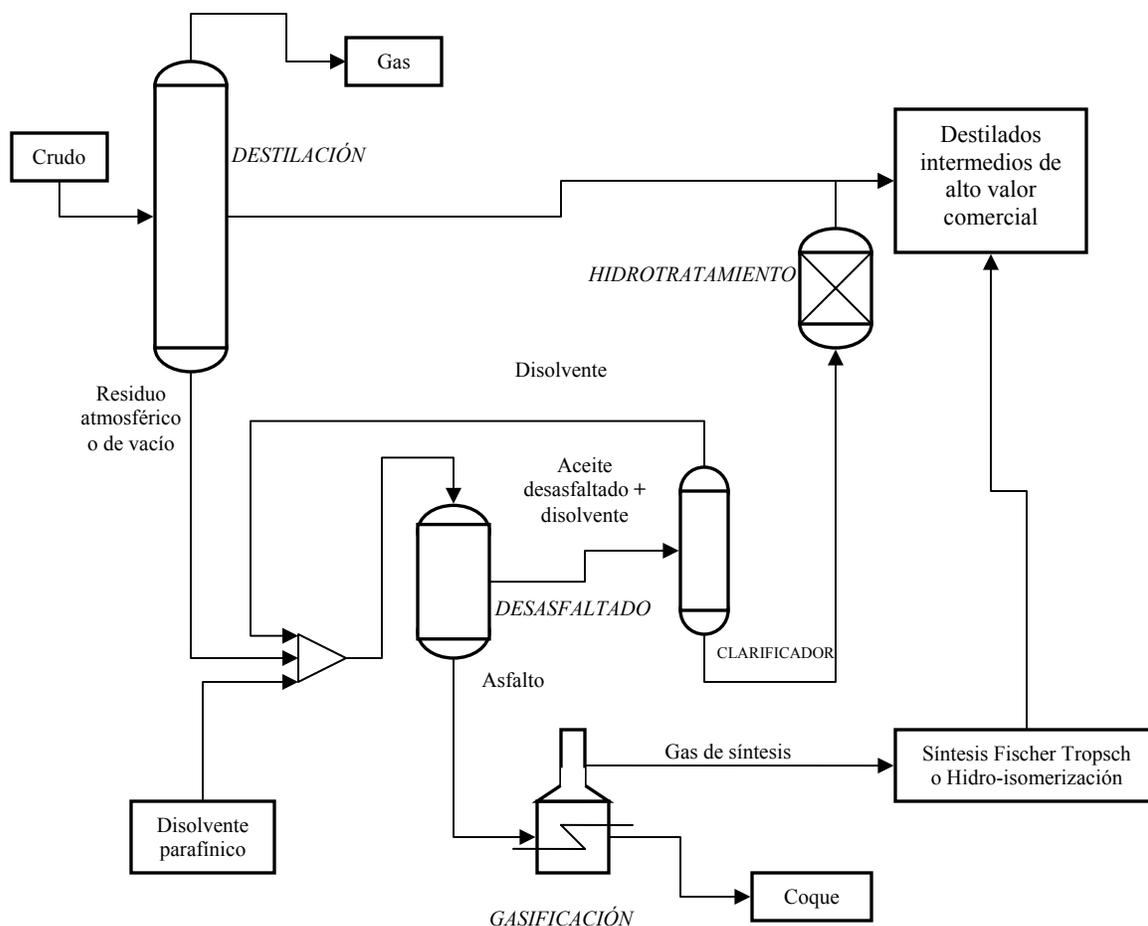
En procesos comerciales, los mecanismos se dan en paralelo, por ejemplo en hidrodésintegración catalítica comúnmente la desactivación es por deposición de coque en las primeras horas de tiempo de corrida, sucediendo el bloqueo de poros y posteriormente la sinterización de metales. Además, las moléculas de azufre y nitrógeno contenidas en la carga,

también envenenan el catalizador. Por ello, los metales pesados así como los compuestos nitrogenados y azufrados se remueven de las fracciones del petróleo antes de procesarse catalíticamente, puesto que afectan la actividad de los catalizadores.

### **1.5. Efecto del desasfaltado previo al hidrotratamiento.**

Debido a que los asfaltenos se han identificado como los mayores precursores de coque en procesos de hidrotratamiento desactivando el catalizador, el desasfaltado con disolvente es un proceso alternativo atractivo que mediante una modificación al esquema tradicional de tratamiento de residuo ofrece una mayor estabilidad y vida al catalizador de hidrotratamiento además de que mejora rendimientos en los procesos posteriores de refinación.

El desasfaltado brinda un aceite desasfaltado mejorado, es decir, de menor contenido de metales, azufre y nitrógeno, que puede integrarse con mayor facilidad a procesos de hidrodesulfuración e hidrodesmetalización. Como subproducto se obtiene una porción asfáltica que se puede enviar a procesos térmicos como la gasificación, que produce gas de síntesis ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ). El gas de síntesis a su vez se puede enviar a un proceso de síntesis Fisher Tropsch o bien a procesos de isomerización para obtener gasóleo o querosina<sup>32</sup>. En la Figura 1.17 se esquematiza la integración del proceso de desasfaltado de residuo de vacío y se considera la posterior gasificación de asfalto a la vez que el aceite desasfaltado se aprovecha mediante el hidrotratamiento hacia productos comerciales de alto valor. El incremento en la producción de crudos pesados ha forzado al sistema de refinación a lidiar con cargas pesadas con grandes contenidos de asfaltenos. Los procesos catalíticos tradicionales de hidrotratamiento de lecho fijo que usan crudo pesado, residuo atmosférico o residuo de vacío como carga utilizan reactores catalíticos múltiples para poder satisfacer los niveles de conversión y de remoción de contaminantes deseados. Estos procesos utilizan catalizadores capaces de remover metales (HDM) y azufre (HDS). El catalizador utilizado en estos procesos se debe diseñar con propiedades texturales y con un metal activo que tenga la capacidad de captar grandes cantidades de metal a fin de protegerlo de la rápida e inminente desactivación que sufrirá en el proceso para brindar un mayor tiempo de corrida en operación.



**Figura 1.17 Integración de procesos: desasfaltado, hidrot ratamiento y gasificación**<sup>3</sup>

Cuando las cargas pesadas tales como residuos atmosféricos o de vacío se envían a procesos de hidrot ratamiento, las unidades catalíticas se exponen a sufrir una desactivación severa y súbita. Debido a que los metales que se presentan con más frecuencia y en mayores cantidades son el níquel y vanadio, y a que se concentran en las moléculas de asfaltenos, la remoción de estas moléculas de peso molecular alto puede reducir consecuentemente el contenido de metales en la carga a hidrot ratar. El desasfaltado brinda la captura de los componentes pesados creando una carga más adecuada, por tal motivo el objetivo del presente estudio es analizar el efecto de diferentes grados de desasfaltado de la fracción destilable más pesada del crudo Maya sobre la actividad observada en el hidrot ratamiento posterior.

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Precipitación de asfaltenos.

Con el fin de estudiar el efecto del desasfaltado de residuo de vacío de crudo Maya previo al hidrotreamiento, se realizó la precipitación de asfaltenos utilizando un disolvente líquido en un sistema agitado a presión. Las precipitaciones se realizaron bajo condiciones de presión constantes, diferentes temperaturas y variando las relaciones disolvente-carga, con el fin de preparar cargas con diferente contenido de asfaltenos expresadas en % peso para someterlas a un hidrotreamiento posterior.

##### 2.1.1. Materias primas.

La materia prima principal es un residuo de vacío (538 °C +) proveniente de la destilación a vacío de crudo Maya, cuyas propiedades se detallan en la Tabla 2.1.

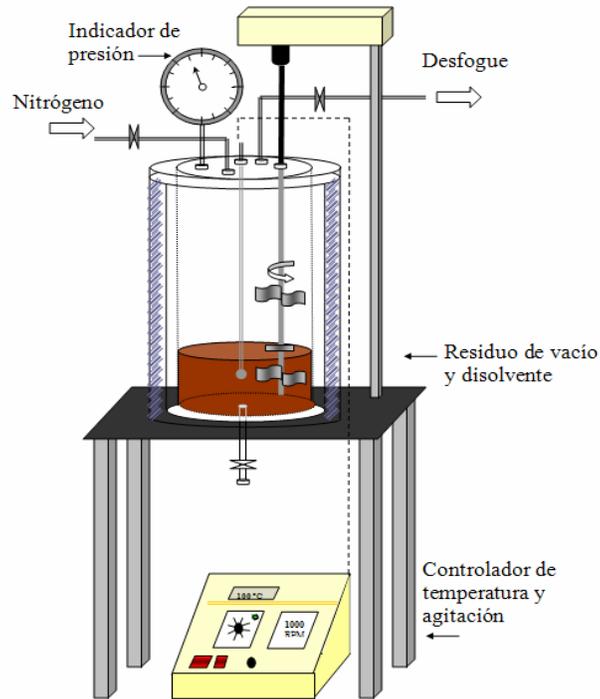
**Tabla 2.1 Propiedades del crudo Maya y su respectivo residuo de vacío**

Propiedad	Crudo Maya	Residuo de vacío
Gravedad API	22	1.13
Azufre total, % peso	3.6	5.32
Insolubles en nC <sub>7</sub> , % peso	9.51	27.86
Níquel, ppm	53	140
Vanadio, ppm	260	698
Metales ( Ni+V), ppm	313	838

Los disolventes utilizados para la precipitación de asfaltenos fueron n-heptano (n-C<sub>7</sub>) y n-pentano (n-C<sub>5</sub>) con pureza de 99.9 %. Para mantener el sistema a presión, se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) grado industrial, el cual se considera como material inerte.

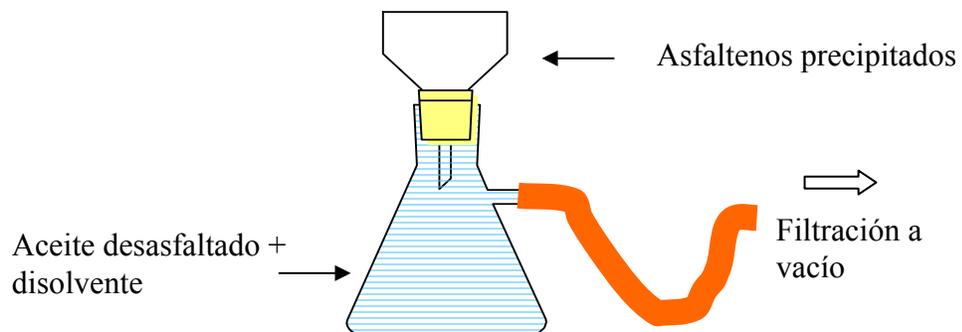
### 2.1.2. Equipo experimental.

La precipitación de asfaltenos se realizó en un reactor de acero inoxidable de capacidad 1500 mL (Reactor Parr modelo 4841), el cual tiene una presión máxima de operación de 70 kg/cm<sup>2</sup> y cuenta con un sistema de agitación y calentamiento controlado (Figura 2.1).



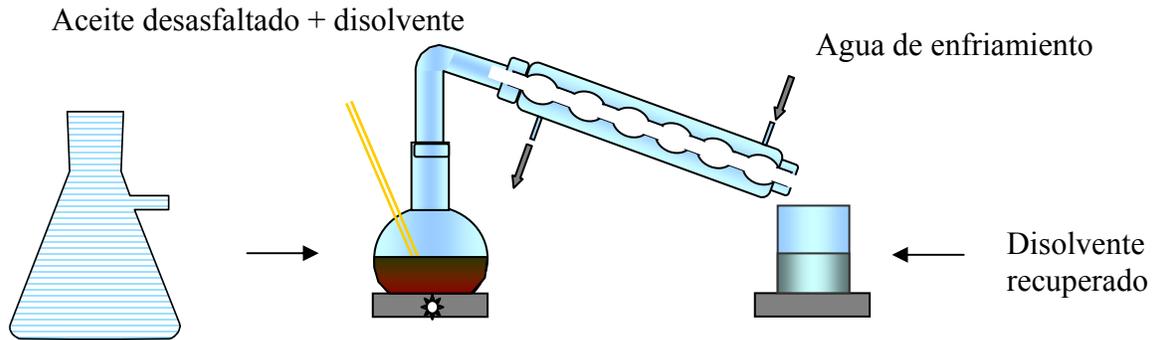
**Figura 2.1 Reactor para la precipitación de asfaltenos**

Para la filtración de los asfaltenos precipitados y recuperación del aceite desasfaltado que contiene disolvente, se utilizó un embudo de porcelana, papel filtro y un matraz Kitazato de 2000 mL (Figura 2.2).



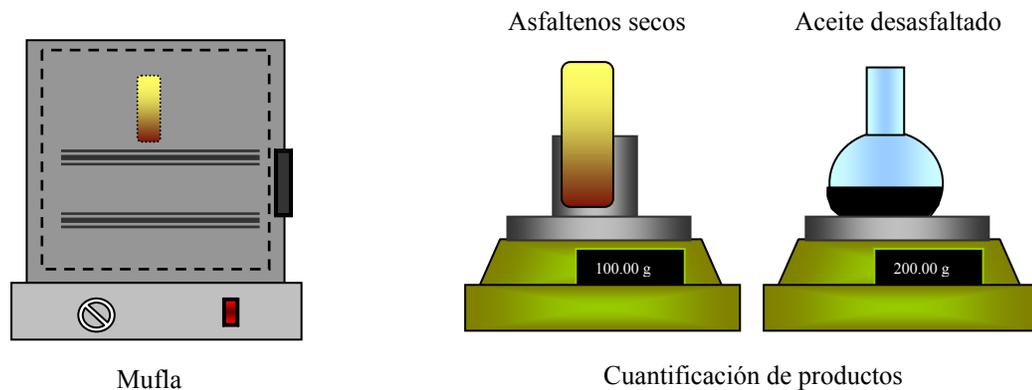
**Figura 2.2 Equipo para la filtración de asfaltenos precipitados**

Para la recuperación del disolvente por destilación simple se utilizó como equipo auxiliar una parrilla con agitación, un matraz balón fondo plano con termopozo, una bala de agitación, un termómetro, un refrigerante tipo rosario, vaso de precipitados, conexiones y baño de agua de enfriamiento (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Equipo de destilación simple de disolvente

Para realizar el balance general de productos del desasfaltado se requirió de una mufla para el secado de asfaltenos precipitados y de una balanza analítica para cuantificar tanto los asfaltenos secos como el aceite desasfaltado obtenidos (Figura 2.4).

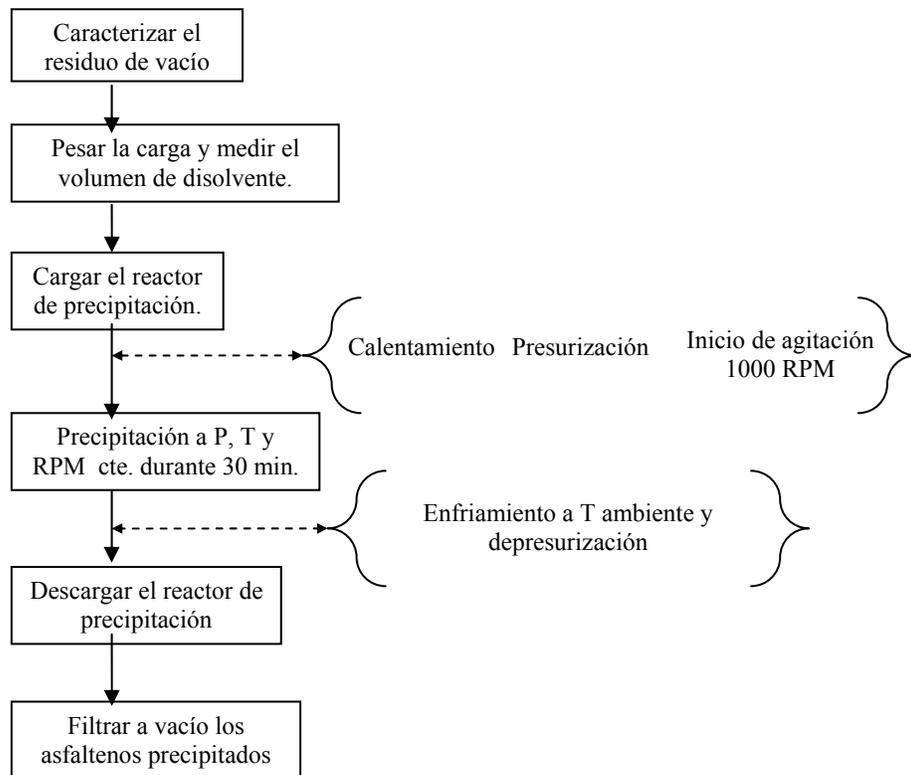


**Figura 2.4** Balanza analítica y mufla

### 2.1.3. Procedimiento experimental

En la Figura 2.5 se indican los pasos generales para la precipitación de asfaltenos, este procedimiento es el mismo para la preparación de las diferentes cargas. La variable que contribuye a lograr diferentes contenidos de asfaltenos en el aceite desasfaltado es la relación disolvente/carga.

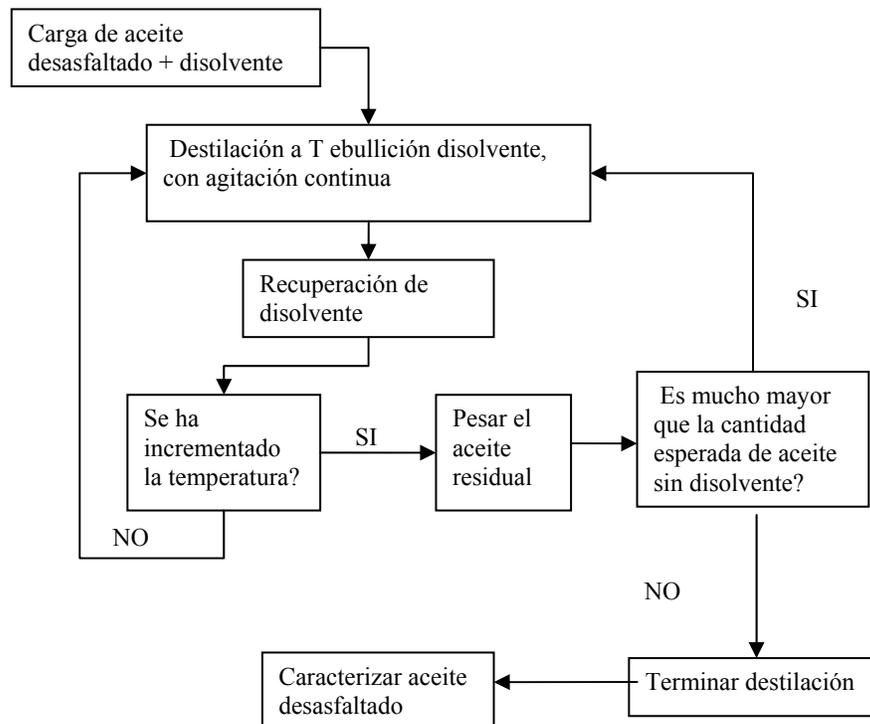
El residuo de vacío alimentado en cada experimento se caracterizó con el fin de realizar la cuantificación de metales y azufre. Después de cargar, cerrar y asegurar el reactor se procede al calentamiento lento, mismo con el cual el sistema tiende a elevar su presión, una vez alcanzado más del 50% de la temperatura requerida se elimina el calentamiento y el sistema se presuriza un poco inyectando nitrógeno, lo que eleva la temperatura muy cerca del valor deseado. El controlador ajusta el calentamiento hasta la temperatura deseada. El inicio de la precipitación se mide en el momento en que se alcanzan las condiciones de presión y temperatura y en ese mismo momento se inicia la agitación constante.



**Figura 2.5 Procedimiento para la precipitación de asfaltenos**

El filtrado a vacío recupera los asfaltenos en el embudo y el aceite desasfaltado en el matraz; sin embargo, este último se encuentra mezclado con el disolvente utilizado para la precipitación y es necesario recuperarlo a fin de obtener el aceite cuyo contenido de asfaltenos ha disminuido. Para la recuperación de disolvente se realizó una destilación simple a la fracción líquida filtrada.

Los criterios utilizados para establecer que se recuperó todo el disolvente o en su mayoría, fueron dos: (1) la observación de un incremento en la temperatura de ebullición observada en la destilación y (2) el peso del aceite sin disolvente, es decir, conociendo la cantidad de asfaltenos precipitados y la cantidad cargada de residuo de vacío al reactor de precipitación, se puede establecer una cantidad esperada de aceite desasfaltado. Otro criterio que indica la recuperación total del disolvente es la cantidad de destilado obtenido, sin embargo se observó que puede existir una pérdida de heptano desde 15 % hasta 40% volumen durante la descarga del reactor y durante la filtración a vacío de asfaltenos, por lo que el disolvente recuperado nunca fue igual al alimentado al reactor. En la Figura 2.6 se muestra la secuencia de recuperación de disolvente.



**Figura 2.6 Procedimiento de recuperación de disolvente**

Debido a que es necesario obtener como mínimo 250 g de aceite desasfaltado para su caracterización y posterior hidrot ratamiento, en ocasiones se tuvo que realizar más de una precipitación a las mismas condiciones para acumular la cantidad requerida.

## 2.2. Hidrot ratamiento catalítico.

Una vez obtenidas las cargas de aceite desasfaltado con diferente contenido de asfaltenos, éstas se sometieron a un proceso de hidrot ratamiento catalítico para remover metales pesados indeseables, así como para reducir el contenido de azufre y la viscosidad; con ello se obtiene un producto con propiedades tales que le permiten integrarse a otros procesos de refinación. El objetivo de hidrot ratar cargas con diferente contenido de asfaltenos es estudiar el efecto que tienen estas macromoléculas sobre la actividad de un catalizador de hidrot ratamiento y evaluar el nivel de desactivación que ocurre durante la reacción. Como punto de referencia, se realizó una primera reacción con el residuo de vacío sin desasfaltar, el cual posee una cantidad de asfaltenos de 27.86% peso, que puede considerarse elevada.

### 2.2.1. Materias primas.

Se utilizó un catalizador de hidrodeshmetalización de NiMo/ $\gamma$ -alúmina, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 2.2.

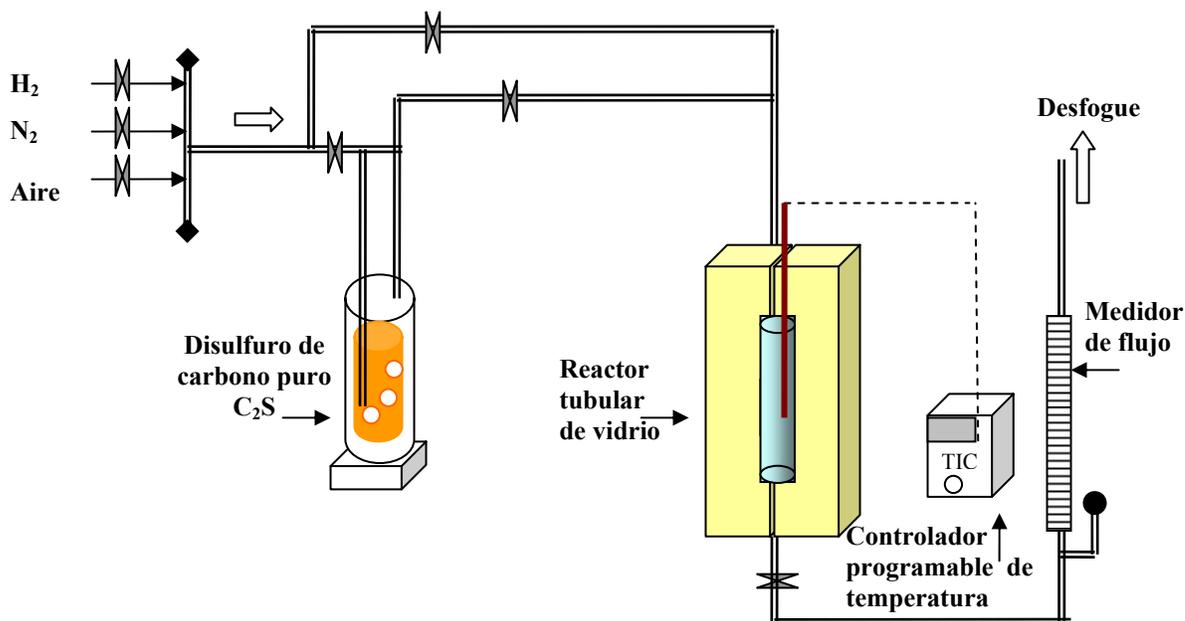
**Tabla 2.2. Propiedades del catalizador fresco de hidrot ratamiento**

Área superficial específica, m <sup>2</sup> /g	197
Volumen total de poro, cc/g	0.85
Diámetro promedio de poro, Å	173
Níquel, % peso	0.58
Molibdeno, % peso	2.18
Densidad compacta, g/cc	0.54

El hidrógeno utilizado fue de 99.999 % de pureza (grado cromatográfico). El catalizador se sometió a una activación previa al cargado, para lo cual se utilizó una corriente de hidrógeno de baja presión y disulfuro de carbono puro.

## 2.2.2. Activación de catalizador.

En cada una de las reacciones el catalizador previamente se activó *ex situ* en un reactor tubular de vidrio, a través del cual se puede alimentar flujo de aire, hidrógeno o mezcla de hidrógeno y ácido sulfhídrico producido por la descomposición de disulfuro de carbono. El reactor se encuentra aislado y cuenta con un controlador de temperatura y un sistema de medición de flujo de gases a la salida del reactor como se muestra en la Figura 2.7.

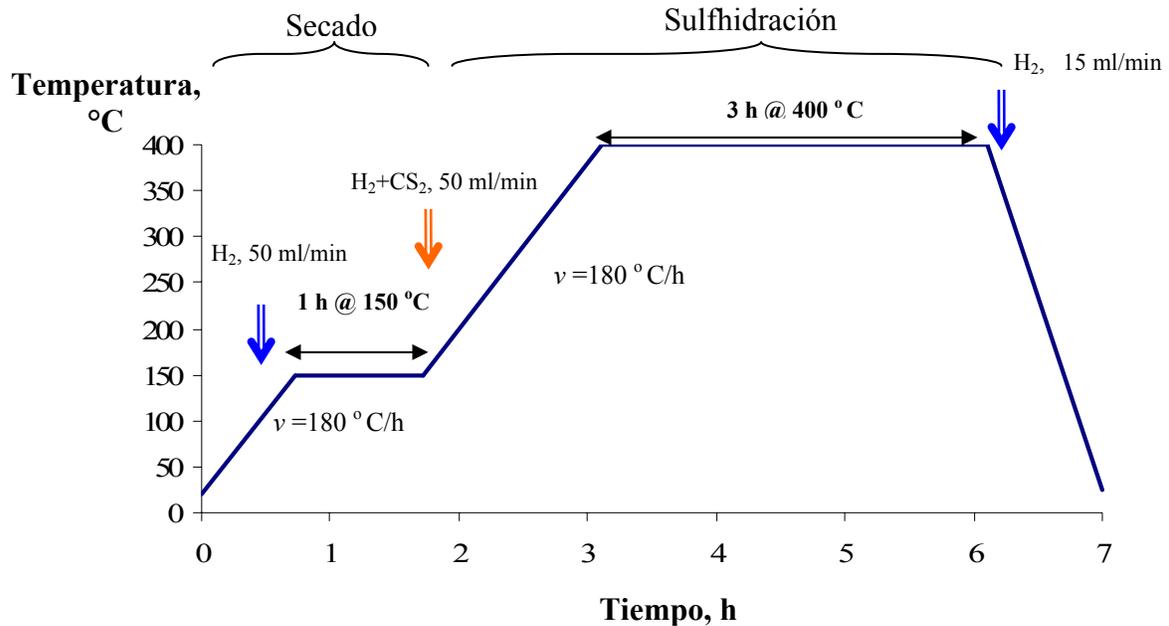


**Figura 2.7 Planta de activación del catalizador.**

La rampa de calentamiento principia a temperatura ambiente y eleva su temperatura a razón de 180 °C/h hasta llegar a 150 °C donde permanece durante 1 h para realizar un secado que garantiza la eliminación de humedad.

En la segunda etapa, el hidrógeno se desvía hacia un recipiente que contiene CS<sub>2</sub> ocasionando una saturación del hidrógeno. Al mismo tiempo la temperatura del reactor se eleva a la misma velocidad de calentamiento hasta 400 °C donde permanece durante 3 horas, es en este momento donde los metales activos del catalizador presentes como óxidos metálicos, reaccionan transformándose hacia sulfuros metálicos.

Al término de la sulfhidración, el catalizador debe permanecer en una atmósfera inerte a fin de que los sulfuros metálicos no regresen a su forma oxidada. Finalmente se hace pasar un flujo menor de H<sub>2</sub> al mismo tiempo que la temperatura se reduce hasta la temperatura ambiente tal como se representa en la Figura 2.8.



**Figura 2.8** Rampa de calentamiento para la activación del catalizador.

### 2.2.3. Equipo experimental.

La reacción de hidrotratamiento se estudió en un reactor intermitente agitado (Figura 2.9), que cuenta con sistema controlado de calentamiento. Las condiciones a las que se operó el reactor fueron 100 kg/cm<sup>2</sup> man de presión, 400 °C, agitación de 750 RPM durante un tiempo de reacción de 4 horas.

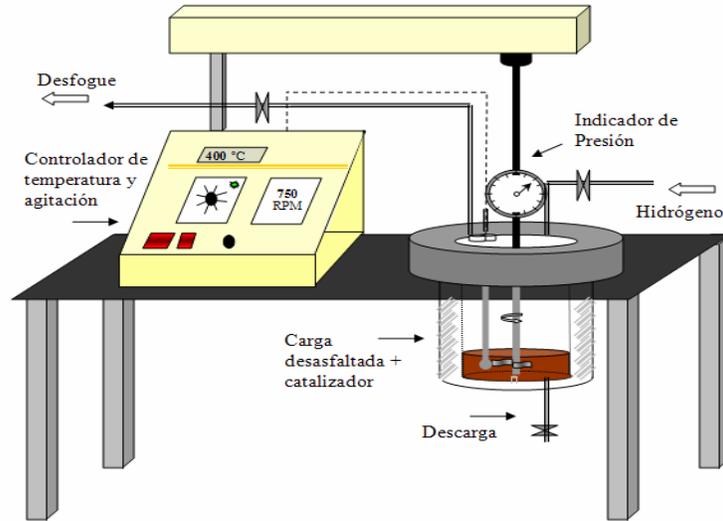
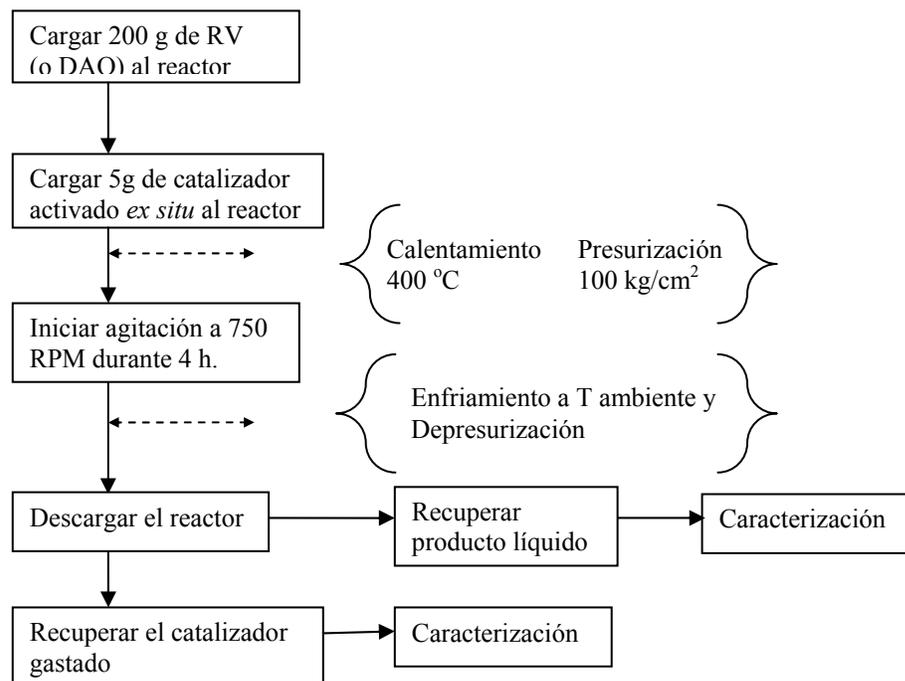


Figura 2.9 Reactor batch de hidrotratamiento.

#### 2.2.4. Procedimiento experimental de hidrotratamiento.

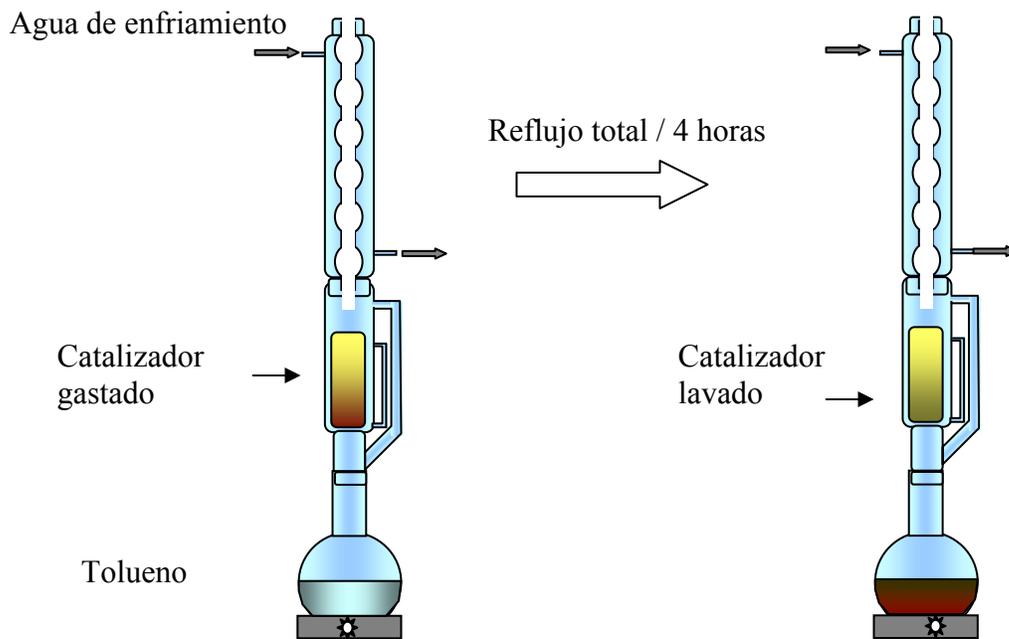
La Figura 2.10 presenta el procedimiento empleado para las reacciones de hidrotratamiento del residuo de vacío y de las cargas desasfaltadas preparadas. Durante el cargado, el catalizador debe mantenerse en atmósfera inerte, por lo que debe evitarse que entre en contacto con aire para que no ocurra la oxidación.



**Figura 2.10 Procedimiento para la reacción de hidrotratamiento.**  
**2.3.Tratamiento de catalizadores gastados.**

**2.3.1. Lavado de catalizadores**

Una vez recuperado del reactor batch, el catalizador utilizado en las reacciones se coloca en un dedal de celulosa para someterse a un lavado con tolueno. Este lavado se realiza a reflujo continuo en un equipo Soxhlet (Figura 2.11) con la finalidad de eliminar del catalizador todos los hidrocarburos con los que tuvo contacto durante la reacción incluyendo asfaltenos ocluidos, esto se realiza durante un periodo de 4 horas.



**Figura 2.11 Lavado de catalizadores gastados**

El dedal con catalizador limpio se deja secar a temperatura ambiente y posteriormente en una mufla a 100 °C durante hora y media. Una vez secos, a los catalizadores gastados se les determinan el contenido de metales, sus propiedades texturales, densidad compacta, contenido de carbón y se analizan por difracción de rayos X.

### **2.3.2. Regeneración de catalizadores.**

La regeneración de catalizadores se realiza para quemar el coque depositado durante la reacción. El procedimiento se efectúa en la misma planta de activación anteriormente mencionada (Figura 2.7), sin embargo para esta etapa se utiliza una corriente de aire con un flujo de 10 mL/min y velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta una temperatura de 550 °C, donde debe permanecer durante un lapso de 4 horas para garantizar la eliminación de residuos de carbón.

El catalizador regenerado se vuelve a caracterizar realizando los mismos análisis que para el catalizador gastado. Al eliminar el carbón contenido en el catalizador, las propiedades del catalizador cambian puesto que se desocupan los sitios que ocupaba dicho contaminante; sin embargo la desactivación por deposición de metales sigue presente, ya que éstos no se pueden eliminar por quemado. Comparando las propiedades de los catalizadores fresco, gastado y regenerado se puede diferenciar la desactivación debida a la formación de coque o a la deposición de metales.

## **2.4. Técnicas de caracterización.**

### **2.4.1. Caracterización de carga y productos.**

A continuación se enlistan las distintas técnicas utilizadas para la caracterización tanto de la carga como de los productos: aceite desasfaltado y producto hidrotratado.

#### ***a) Análisis elemental***

Esta técnica permite conocer la composición porcentual en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las muestras orgánicas. Para este análisis se utilizó un analizador modelo *Perkin Elmer 2400 Series II*, el cual emplea cistina (29.9 % C, 5.03 % H, 11.69% N, 26.69% S) como estándar de referencia para su calibración.

La muestra a analizar se dosifica con un peso entre 2 y 3 mg y se somete a una calcinación en la columna de combustión interna a 975 °C en atmósfera de oxígeno a una presión de 15 psig. La muestra es transportada por un gas inerte (He) a una presión de 20 psig. La combustión produce CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, mismos que se detectan, cuantifican, y de manera indirecta se obtiene el porcentaje del elemento correspondiente.

### ***b) Espectrofotometría de absorción atómica***

Utilizando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica se cuantifica en partes por millón en peso el contenido de metales, en todas las muestras mencionadas se analizaron los metales níquel y vanadio. Para ello se utilizó un equipo de absorción atómica modelo *SOLAAR AA Series Spectrometer*. Las muestras se pesan en una cápsula de vidrio y se someten a un quemado directo con mechero, lo cual acelera la eliminación de carbón por combustión que se completa posteriormente en la calcinación en mufla a 550 °C durante 5 horas. Las cenizas resultantes contienen los residuos metálicos a cuantificar y para ello se incorpora una solución ácida conformada de 50-50 % vol de HCl y HNO<sub>3</sub> para llevar a cabo la digestión de metales en medio ácido y se evapora sin llegar a sequedad total. El residuo contenido en la cápsula se recupera filtrándolo sobre un matraz, se adiciona solución de aluminio para finalmente aforar con agua desionizada. La solución resultante es absorbida por el espectrómetro y atomizada hacia una flama de aire/acetileno para el caso de níquel y de acetileno/óxido nítrico para el vanadio. La cuantificación de metales en ppm es proporcional a la absorbancia registrada por el espectrofotómetro previamente calibrado para el metal correspondiente.

### ***c) Azufre total***

La determinación de azufre se realiza en un equipo marca HORIBA modelo SLFA-2100/2800 que puede cuantificar el azufre en ppm ó % peso a muestras líquidas. El principio de este equipo se basa en la incidencia de rayos X a través de una cantidad específica de muestra contenida y del grado de refracción que experimenta el rayo a su paso. Este equipo cuenta con varias curvas de calibración y opciones de medición para asegurar una lectura con niveles aceptables de certidumbre.

#### ***d) Peso específico y gravedad API***

Utilizando el método ASTM D-70 se determina el peso específico de las muestras a 20 °C. El método emplea un picnómetro que una vez calibrado se llena con la muestra, se toma el peso de éste con la muestra y el volumen restante se rellena con agua destilada. El picnómetro se lleva a la temperatura de prueba y la densidad se calcula tomando el peso de la muestra y el peso del agua desplazada en el picnómetro. El método ASTM D-70 se utiliza para muestras sólidas o semi sólidas como lo es el residuo de vacío y las cargas desasfaltadas; sin embargo para los productos hidrotratados que son mucho más fluidos se utiliza el método ASTM D-3142. A través del peso específico corregido por temperatura se puede obtener la gravedad API de las muestras.

#### ***e) Insolubles en n-heptano***

El método ASTM D-3279 indica el procedimiento para determinar la fracción insoluble en heptano que consiste básicamente en la dilución de la muestra en el solvente con una relación 1:100, ayudada por agitación y temperatura en condiciones de reflujo. Por diferencia en el peso obtenido por filtración se cuantifica la cantidad de insolubles en heptano expresada en % peso.

### **2.4.2. Caracterización de catalizadores.**

#### ***a) Análisis textural***

Las propiedades texturales de los catalizadores: área superficial específica, volumen de poro y distribución de volumen de poro se determinan mediante la adsorción de nitrógeno (BET) a 77 K en un equipo modelo Quantachrome Nova 4000.

#### ***b) Contenido de metales***

Los catalizadores se analizan de manera similar a las muestras líquidas utilizando el equipo de absorción atómica modelo *SOLAAR AA Series Spectrometer*. Los catalizadores una vez lavados y/o regenerados según sea el caso, se trituran y se pesan en un crisol de porcelana y se calcinan a 550 °C durante 4 horas, lo que elimina el carbón depositado. Las cenizas resultantes se vierten en un vaso digestor junto con una solución ácida conformada de 50-50

% vol de HCl y HNO<sub>3</sub> y se introduce a un calentamiento programado por microondas (*Mars5 CEM*) hasta 150 °C por media hora, con la finalidad de dejar en solución todos los metales contenidos en la muestra sólida. La solución se recupera filtrándola sobre un matraz, se adiciona solución de aluminio para finalmente aforar con agua desionizada, posteriormente es absorbida por el espectrómetro. La cuantificación de metales se obtiene en % peso para estas muestras sólidas.

#### ***c) Densidad compacta***

Mediante la cuantificación del peso y del volumen que ocupa el catalizador compactado dentro de una probeta de precisión se puede determinar la densidad de un material sólido, tal es el caso de los catalizadores gastados y regenerados. Este método requiere de gran precisión y mientras menor sea la cantidad de muestra disponible menor grado de exactitud tendrá la lectura. La densidad compacta se determina para cuantificar la deposición de metales con respecto al catalizador fresco.

#### ***d) Contenido de carbón***

El contenido de carbón se determina utilizando una combustión directa con detección infrarroja bajo el método ASTM C-1408 con un instrumento Leco SC- 444.

#### ***e) Difracción de rayos X***

Para identificar compuestos y estructuras cristalinas en los materiales, se utiliza esta técnica no destructiva. Con la difracción de rayos X se puede también medir el tamaño aproximado de los cristales. Para este análisis se utilizó un difractómetro SIEMENS modelo D500 de 5-70° en la escala de 2θ, con una relación de barrido de 2.5 grado/minuto.

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Preparación de aceites desasfaltados con diferente contenido de asfaltenos.

##### 3.1.1. Precipitación con n-heptano.

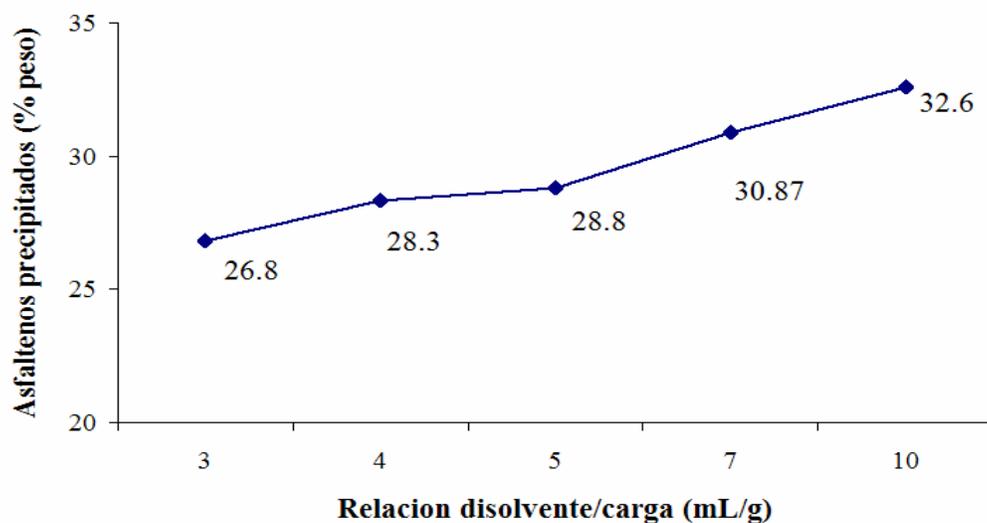
Durante la precipitación de asfaltenos se utilizaron diferentes proporciones de n-heptano con respecto a la carga utilizada. Estas proporciones se expresan en volumen de disolvente (mL) sobre masa de residuo de vacío RV 538 °C+ (g). Debido a que la capacidad del reactor de precipitación limita la experimentación con relaciones disolvente/carga (RDC) altas, las proporciones utilizadas para la precipitación estuvieron en el intervalo de 3 a 10 como se resume en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1 RDC empleadas durante la precipitación de asfaltenos**

Volumen de n-C <sub>7</sub> (mL)	Peso de RV 538°C + ( g)	Relación disolvente/carga (mL/g)
900	300	3
1200	300	4
750	150	5
1400	200	7
1500	150	10

Estas RDC se utilizaron para realizar precipitaciones de asfaltenos de residuo de vacío 538 °C + a condiciones de 25 kg/cm<sup>2</sup>, 100 °C y 1000 RPM por un lapso de 0.5 h. La cantidad de RV se varió de 150 a 300 g con el fin de evaluar su efecto en la precipitación de asfaltenos. Para obtener la RDC deseada se ajustó el volumen de disolvente.

Los resultados indican que a medida que las relaciones de disolvente/carga aumentan, las cantidades de asfaltenos precipitados son también mayores como se muestra en la Figura 3.1.



**Figura 3.1 Efecto de la relación disolvente/carga en la precipitación de asfaltenos**

Para verificar el contenido de asfaltenos todavía presentes en el aceite desasfaltado producto de las precipitaciones, el porcentaje de insolubles en n-heptano (%NHI) se determinó mediante el método ASTM-3279 obteniéndose los valores resumidos en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Contenido de asfaltenos en aceites desasfaltados (DAO)**

Relación disolvente/carga (mL/g)	NHI* (% peso)
3	7.10
4	6.42
5	5.48
7	4.18
10	2.01

\* NHI: Normal Heptane Insolubles: Insolubles en n-heptano.

Los resultados de la Tabla 3.2 se pueden explicar partiendo del razonamiento de que a medida que aumenta el volumen del disolvente utilizado para precipitar, el contacto del mismo con el residuo de vacío es mayor, por lo que se logra aumentar la cantidad de precipitado, a la vez que el contenido de asfaltenos en el aceite se reduce. Así, un aceite procedente de relación de disolvente/carga alta, tiene menor contenido de asfaltenos.

Las concentraciones de azufre y metales en los aceites desasfaltados obtenidos a diferentes RDC se resumen en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.**

**Contenido de azufre total y metales (Ni,V) de aceites desasfaltados obtenidos con n-C<sub>7</sub>**

Relación disolvente/carga (mL/g)	Azufre Total (% peso)	Metales	
		Níquel	Vanadio
		(ppm)	
3	4.62	59	314
4	4.30	54	284
5	4.17	52	265
7	3.50	48	228
10	2.01	43	205

El contenido de contaminantes en el aceite desasfaltado disminuye con relaciones de disolvente/carga mayores. Esto también confirma que la fracción precipitada arrastra consigo la mayor cantidad de metales y heteroátomos tales como el azufre, siendo más evidente para relaciones de disolvente/carga mayores a 5, donde probablemente la fracción precipitada contenga mayor cantidad de resinas que contienen compuestos azufrados. De acuerdo a lo anterior, para relaciones disolvente/carga mayores, el aceite desasfaltado resultante reduciría su contenido de asfaltenos.

Al realizar precipitaciones para obtener aceites desasfaltados de cargas intermedias entre el mínimo y el máximo contenido de asfaltenos, que en este caso corresponde al 28 % de asfaltenos como valor máximo que contiene el residuo de vacío 538 °C+, se notó que la menor cantidad de asfaltenos que se obtuvo utilizando n-heptano como disolvente fue alrededor de 2%, con una relación de disolvente/carga de 10 (1500 mL/150g). Dichos valores constituyen los valores extremos: máximo contenido de asfaltenos de 28% y mínimo contenido de asfaltenos de 2.01%. La preparación de las cargas para HDT requiere de contenidos de asfaltenos en distinta cantidad en el DAO por lo que se buscó tener cargas de DAO con contenidos intermedios de asfaltenos.

### 3.1.2. Precipitación con n-pentano.

Debido a que la obtención de cargas de bajo contenido de asfaltenos requiere de RDC altas y el volumen del reactor es constante se debe de alimentar cada vez más disolvente y menor cantidad de RV, lo que a su vez reduce la cantidad de aceite desasfaltado y se requiere de más ensayos para acumular la misma cantidad de éste para su posterior hidrotreamiento.

Por tal motivo se decidió cambiar el disolvente de n-heptano por n-pentano como agente precipitante. Como ya se mencionó, la naturaleza del disolvente está estrechamente ligada al comportamiento en la precipitación, mientras menor sea el peso molecular del disolvente, mayor cantidad de asfaltenos precipitado se tendrá, además de que policondensados aromáticos se coprecipitan en compuestos resinosos de menor peso molecular, dejando sólo los aceites libres. A fin de reducir al mínimo la cantidad de asfaltenos presentes en el aceite para someterlo a hidrotreamiento, se utilizó n-pentano a las condiciones que se resumen en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4**

**Contenido de azufre total y metales (Ni, V) de aceites desasfaltados obtenidos con n-C<sub>5</sub>**

Relación disolvente/carga (mL/g)	Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	T (°C)	RPM	Tiempo (h)	NHI (% peso)	Azufre Total (% peso)	Metales	
							Ni (ppm)	V (ppm)
5	25	100	1000	0.5	0.45	4.29	30	60

Utilizando n-C<sub>5</sub> como disolvente la precipitación se incrementa en masa, sin embargo las propiedades del aceite desasfaltado no son iguales. El pentano es muy volátil y para obtener el aceite desasfaltado no se requiere de destilación simple del disolvente como en el caso de n-heptano, el procedimiento sólo consiste de agitación continua y leve calentamiento para eliminarlo. El aceite obtenido con n-C<sub>5</sub> tiende a ser más viscoso que los obtenidos con n-heptano.

Comparando los resultados de la Tabla 3.3 (aceites desasfaltados obtenidos n-C<sub>7</sub>), con los de la Tabla 3.4 (aceite desasfaltado con n-C<sub>5</sub>), se observa que el contenido de metales es menor para el obtenido con pentano, esto se explica observando simplemente que también el contenido de insolubles en heptano es menor.

Utilizando heptano como precipitante, con una relación de disolvente/carga de 7 mL/g, 25 kg/cm<sup>2</sup>, 100 °C, 1000 RPM y 0.5 h el aceite desasfaltado obtenido presenta 4.18 % peso de insolubles en heptano, mientras que utilizando pentano con una relación de disolvente/carga de 5 mL/g y mismas condiciones de precipitación el contenido de insolubles se reduce hasta 0.45 % peso, lo que hace que el contenido de metales (Ni+V) se reduzca casi en un 30 %. Sin embargo, los niveles de azufre no presentan reducción considerable, utilizando ambos disolventes e incluso para el obtenido con n-pentano es superior, esto indica que el azufre se encuentra en estructuras no asfálticas preferentemente.

### **3.1.3 Preparación de aceites desasfaltado por mezclado.**

Como se observa en la Tabla 3.2, el mayor contenido de asfaltenos en aceite desasfaltado que se logró obtener fue el de 7.10 % peso NHI con una relación disolvente/carga de 3 mL/g. Se buscó tener cargas con distintos contenidos de asfaltenos puesto que los valores son cercanos. Para incrementar este contenido se realizaron varios experimentos utilizando una relación de 2 mL/g, sin embargo el tiempo de filtrado a vacío de la mezcla (asfaltenos + aceite desasfaltado con solvente) procedente del reactor de precipitación se incrementó drásticamente y aún utilizando una bomba de vacío para acelerar el filtrado y/o bien un papel filtro de menor diámetro de poro, la mezcla conseguida con relaciones de disolvente tan bajas con respecto a la carga ocasiona que ésta sea muy densa y de poca fluidez, por lo que en ocasiones fue imposible filtrar debido a que el papel filtro utilizado se llegaba a romper, o bien, el disolvente contenido en la mezcla se evaporaba a temperatura ambiente en el transcurso de la filtración y no se lograban separar las dos fracciones deseadas (asfaltenos y aceite desasfaltado).

Por esta razón, para obtener las cargas de contenido mayor de asfaltenos se optó por probar dos procedimientos:

- a) Adición de asfaltenos pulverizados al aceite desasfaltado de alto contenido de asfaltenos, y
- b) Dilución de residuo de vacío con aceite desasfaltado de bajo contenido de asfaltenos.

El procedimiento (a) consistió de una precipitación utilizando heptano con una relación de 3 mL/g, separando los asfaltenos, el aceite desasfaltado y el disolvente. Posteriormente se determinó el contenido de insolubles en heptano del aceite.

Después se añadió poco a poco (con agitación y calentamiento) al aceite obtenido los asfaltenos sólidos finamente pulverizados procedentes de la misma precipitación a fin de integrarlos lo mejor posible, sin embargo; se observó que los asfaltenos sólidos al poco tiempo se agregaron siendo grandes y visibles. Este procedimiento sí logró incrementar el contenido de insolubles en heptano (%NHI) en el aceite desasfaltado hasta un valor de 15.9 % peso.

El procedimiento (b) consideró una dilución de residuo de vacío de mayor contenido de asfaltenos (28% peso NHI) con un aceite desasfaltado de 2 % NHI en una proporción tal que el contenido final de asfaltenos fuera de aproximadamente 15 % NHI. La dilución se llevó a cabo con calentamiento moderado y agitación y al contrario de lo ocurrido con el procedimiento (a), la mezcla resultante sí fue homogénea y se obtuvo un contenido de asfaltenos de 14.8 % peso.

#### **3.1.4 Selección de aceites desasfaltados para hidrotratamiento.**

De la fase experimental de precipitación de asfaltenos se obtuvieron aceites desasfaltados de contenido de asfaltenos muy cercano, por lo que se consideraron entonces dos aceites desasfaltados obtenidos con n-heptano y el obtenido con n-pentano. Los rendimientos obtenidos se presentan en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5. Rendimiento de fracciones de desasfaltado**

Disolvente	Carga RV	Disolvente	RDC	DAO	Recuperaciones de	
					DAO	Asfaltenos
					Asfaltenos	Asfaltenos

	g	mL (g)	g/mL	g	%peso	% peso	g
n-C <sub>7</sub>	350	1050 (724)	3	243.6	69.6	30.4	106.3
n-C <sub>7</sub>	200	1400 (966)	7	129	64.5	35.5	71
n-C <sub>5</sub>	250	1250 (787)	5	100.4	40.2	59.8	149.6

Densidad n-C<sub>7</sub>=0.69 g/mL, n-C<sub>5</sub>=0.63 g/mL.

De la Tabla 3.5, se observa que la recuperación de DAO fue menor a 200 g, por lo que se tuvieron que efectuar varias precipitaciones para acumular la cantidad requerida para hidrotratamiento (200 g). Al final de dichas precipitaciones se registraron pérdidas en el balance de masa que se muestran en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6. Balance de masa durante la precipitación**

Disolvente	Carga RV	Precipitaciones	DAO	Asfaltenos	Pérdidas	NHI en DAO
	g	requeridas	g	g	g	% peso
n-C <sub>7</sub>	350	1	243.6	99.5	6.84	7.10 ≈ 7
n-C <sub>7</sub>	400	2	252.8	138.7	8.5	4.18 ≈ 4
n-C <sub>5</sub>	750	3	293.2	445.6	11.2	0.45 ≈ 0

El rendimiento entre DAO-7 (7 %NHI) y DAO-4 (4 %NHI) disminuye debido a que se utilizó una relación de disolvente/carga mayor para DAO-4, precipitando más asfaltenos y reduciendo la cantidad obtenida de aceite. Se utilizó pentano para DAO-0 (0 %NHI) y heptano para DAO-4 y DAO-7 sucediendo mayor precipitación para pentano y reduciendo por la misma causa el rendimiento de aceite.

Con estas tres muestras de aceite desasfaltado, con las dos obtenidas por mezclado y con una carga de residuo de vacío se conforma el total de las cargas a reaccionar posteriormente en el reactor batch. Sus contenidos de asfaltenos van en aumento respectivamente, siendo el mayor para el residuo de vacío. En la Tabla 3.7 se presentan las propiedades de las cargas seleccionadas.

Las cargas desasfaltadas se identifican como DAO (Deasphalted Oil) seguida de su contenido de asfaltenos: 16, 15, 7, 4 y 0, expresada en forma entera.

**Tabla 3.7 Propiedades de cargas de aceite desasfaltado seleccionadas**

	RV 538 °C +	DAO-16	DAO-15	DAO-7	DAO-4	DAO-0
Gravedad API	1.13	4.18	4.31	9.59	17.46	10.87
Azufre total, % peso	5.32	4.97	4.89	4.62	4.46	4.29
Insolubles						
n-C <sub>7</sub> , % peso	27.86	15.9	14.8	7.1	4.18	0.45
Níquel, ppm peso	140	81	87	59	44	30
Vanadio, ppm peso	698	467	450	314	206	60
Metales totales						
(Ni+V), ppm peso	838	548	537	373	250	90

Como se puede observar en la tabla anterior, para las cargas preparadas con diferente contenido de asfaltenos, a medida que este contenido disminuye el aceite aumenta su gravedad API con excepción del último donde tiende a disminuir de 17.46 a 10.87; al reducir el contenido de asfaltenos en el DAO de 4.18 a 0.45 % peso.

Este comportamiento se debe a que el disolvente utilizado fue más ligero y tiende a atraer resinas junto con los asfaltenos precipitados, lo que a su vez aporta menor fluidez al aceite. Asimismo, cuando la precipitación se realiza con n-pentano, los asfaltenos precipitados son de peso molecular menor, por lo tanto la fracción más pesada de los asfaltenos continúa en el aceite desasfaltado haciéndolo más pesado en comparación con los obtenidos a partir de n-heptano.

Los contenidos de contaminantes se presentan con tendencia a la baja para todas las cargas, esto es esperado, debido a que al reducir el contenido de asfaltenos (fracción en donde se concentran el mayor número de heteroelementos) el contenido de contaminantes en el aceite será menor.

Se observa también que el azufre total en % peso de las cargas se reduce cerca de un punto porcentual, mientras que la variación en el contenido de metales es más significativa, hasta en un 90 %; lo que indica que la cantidad de azufre asfáltico es menor que la cantidad de metales asfálticos. La mayor parte del azufre se concentra en el aceite desasfaltado mientras que la mayor parte de metales se encuentra en los asfaltenos. Para el caso de ensayos reportados en literatura para el crudo Maya aproximadamente 30 % del azufre y 60 % de los metales son de naturaleza asfáltica<sup>33</sup>, lo que soporta lo encontrado en las cargas desasfaltadas.

### **3.2 Efecto del desasfaltado previo al hidrotratamiento.**

Las reacciones de HDT se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y tiempo de reacción. Existen estudios que señalan que para analizar la desactivación ocurrida en catalizadores de hidrotratamiento es recomendable realizar la misma reacción varias veces a diferentes tiempos<sup>34</sup>, pero debido a que éste es un trabajo exploratorio, la reacción se decidió evaluar sólo al término de 4 h de reacción.

El impacto de la concentración de asfaltenos en la carga sobre el proceso de hidrotratamiento se evaluó determinando las conversiones globales referidas al residuo de vacío inicial antes

del desasfaltado. Considerando que la precipitación de asfaltenos produjo un aceite desasfaltado de menores concentraciones de azufre y metales, además de que el hidrotratamiento ayudó a reducir aún más estos contaminantes; el cálculo de conversión se expresa como remoción de azufre (HDS) y remoción de metales (HDM) durante el hidrotratamiento con respecto a la cantidad de azufre y metales contenidos en el residuo de vacío 538 °C +.

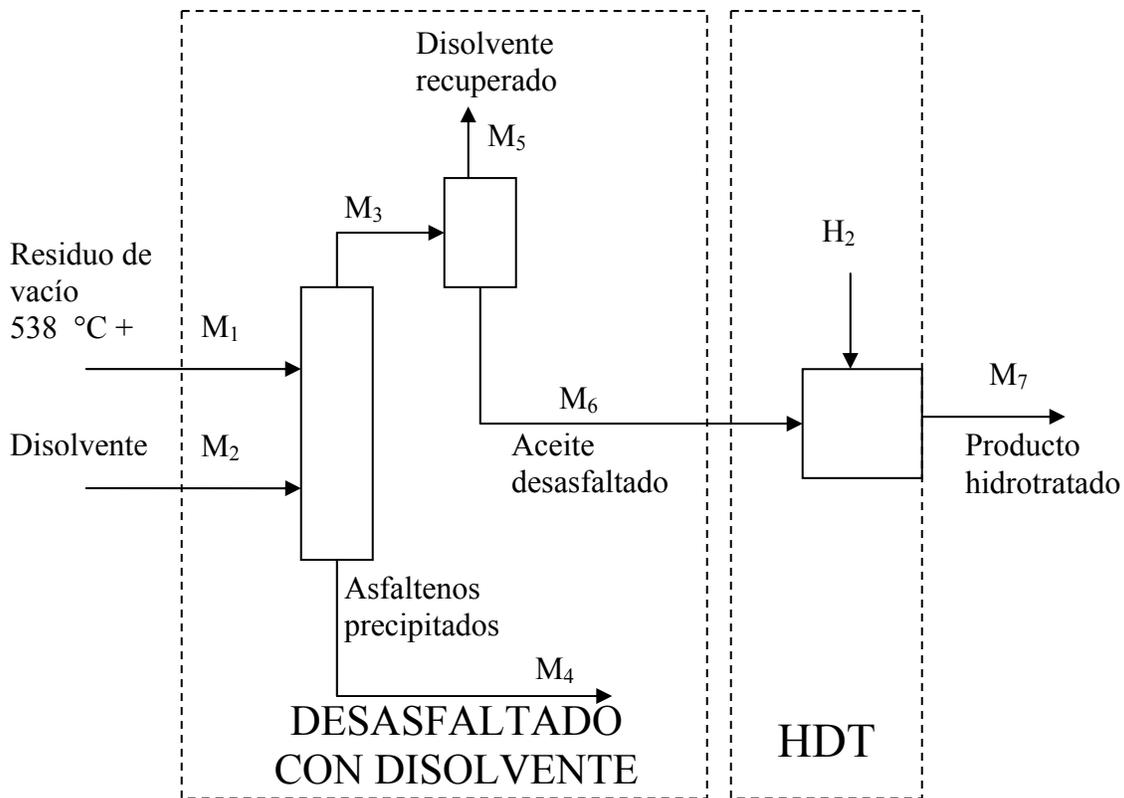
Para calcular las conversiones globales, es necesario conocer el rendimiento de asfaltenos en la etapa de desasfaltado, los contenidos de metales y azufre en el aceite desasfaltado y en el producto hidrotratado, así como el balance global de materia con el fin de reportar dichas conversiones con base en el residuo de vacío. La Figura 3.2 muestra todas las corrientes involucradas en el balance global de materia. Para calcular las conversiones se utilizó la ecuación siguiente:

$$\text{Conversión de } X = \left( \frac{\text{g de } X \text{ en RV} - \text{g de } X \text{ en DAO hidrotratado}}{\text{g de } X \text{ en RV}} \right) \times 100$$

Donde  $X$  = azufre o metales

Utilizando la nomenclatura que se presenta en la Figura 3.2, la conversión se expresaría de manera específica de la siguiente forma:

$$\text{Conversión de } X = \left( \frac{\text{g de } X \text{ en } M_1 - \text{g de } X \text{ en } M_7}{\text{g de } X \text{ en } M_1} \right) \times 100$$



**Figura 3.2 Balance global en el proceso de desasfaltado-hidrotratamiento**

Esta manera de comparar conversiones es más recomendable debido a que la carga al reactor batch de hidrotratamiento siempre varía en concentraciones de azufre y metales puesto que proviene de un proceso de desasfaltado efectuado a relaciones disolvente/carga distintas y utilizando diferentes disolventes ( $n\text{-C}_7$  y  $n\text{-C}_5$ ). Debido a que la mayor parte del azufre y metales está contenida en las fracciones asfálticas, cuando éstas se remueven tanto en la etapa de desasfaltado como en el hidrotratamiento, las conversiones obtenidas son altas, como puede verse en la Tabla 3.8, donde se resumen las conversiones en los procesos de desasfaltado e hidrotratamiento así como las conversiones globales expresadas como remoción de azufre y metales. Se puede observar que en la etapa de desasfaltado se remueve bastante más contenido de metales que de azufre, lo que indica que el azufre es de naturaleza no asfáltica, mientras que los metales precipitan junto con los asfaltenos. También se puede ver que las conversiones en la etapa de hidrotratamiento no siguen una tendencia respecto al contenido de asfaltenos en el DAO, lo cual, como ya se explicó, se debe a que las cargas a hidrotratamiento poseen diferente contenido de asfaltenos.

**Tabla 3.8. Conversiones de azufre y metales**

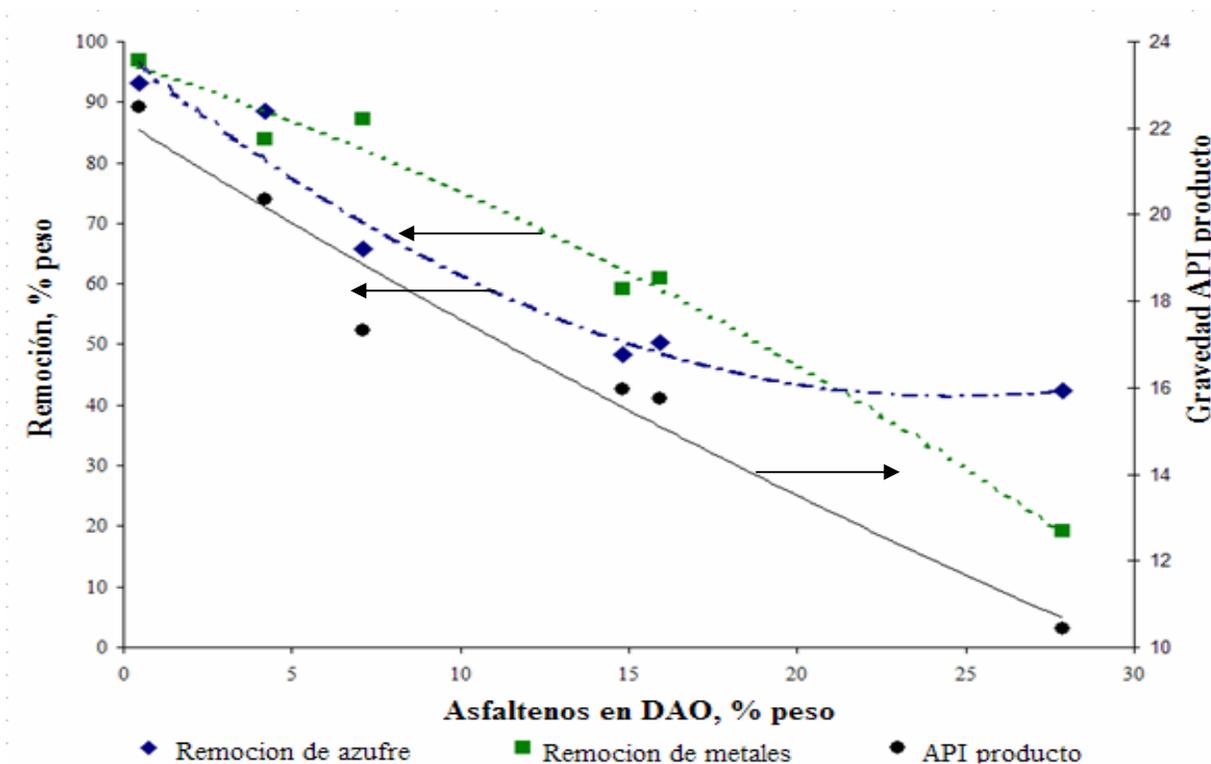
		RV 538°C+	DAO-16	DAO-15	DAO-7	DAO-4	DAO-0
Remoción de azufre	Desasfaltado	----	6.6	8.1	13.2	16.2	19.4
	HDT	42.5	46.8	43.7	43.5	50.7	58.2
	Global	42.5	50.4	48.3	65.8	88.5	93.1
Remoción de Metales	Desasfaltado	----	34.6	35.9	55.5	70.1	89.3
	HDT	19.1	40.3	36.3	43.9	38.8	26.6
	Global	19.1	60.9	59.1	87.3	83.91	96.8

Las propiedades de productos hidrotratados se muestran en la Tabla 3.9, en donde se puede apreciar el efecto del contenido de asfaltenos en las remociones de azufre y metales.

**Tabla 3.9. Propiedades de productos hidrotratados**

Carga	RV 538 °C+	DAO-16	DAO-15	DAO-7	DAO-4	DAO-0
Gravedad API	10.44	15.76	15.97	17.31	20.34	22.49
Azufre Total, % peso	3.06	2.64	2.75	2.61	2.20	1.79
Insolubles n-C <sub>7</sub> , % peso	16.24	9.97	10.33	6.18	5.88	1.67
Níquel, ppm peso	144	68	64	84	36	36
Vanadio, ppm	534	259	278	125	117	30
Metales totales, ppm	678	327	342	209	153	66

Para el producto proveniente del desasfaltado con menor contenido de asfaltenos (DAO-0) las conversiones son altas (Figura 3.3), mayores al 93%, lo que significa que el azufre y metales en esta muestra no son de naturaleza refractaria.



**Figura 3.3 Remoción total de azufre y metales, y Gravedad API de productos.**

Esa conversión es alta debido a que dichos contaminantes se eliminan durante el desasfaltado. En otras palabras, las impurezas más refractarias se concentran en los asfaltenos. Para el DAO-7, la remoción de azufre fue de 66 % y de metales de 83%. En este caso, la cantidad total de azufre y metales presente en los asfaltenos contenidos en el aceite desasfaltado, aún contienen azufre asfáltico de bajo peso molecular, lo que hace que la hidrodesulfuración sea más difícil, mientras que los metales son no asfálticos.

Los cambios observados en la gravedad API (Tabla 3.8), indican que la hidrodesintegración fue más selectiva cuando la carga presenta menor contenido de asfaltenos. Como se mencionó anteriormente, esto se debe a que el aceite desasfaltado es de carácter menos aromático lo que facilita la hidrodesintegración en mayor medida comparado con la carga fuertemente asfáltica; sin embargo, la tendencia con respecto al contenido de insolubles en heptano contenidos en el producto, para las reacciones con DAO-4 y DAO-0, presenta un valor mayor en sus productos que en sus cargas, fenómeno que no se observó para el resto de las reacciones. Aparentemente, este incremento se debe a la aglomeración de asfaltenos altamente

refractarios en la carga, mismos que no son convertidos durante la reacción y pueden actuar como productos intermedios de formación de coque (por mecanismos de polimerización o vía radicales libres) depositándose sobre el catalizador.

Los productos de las cargas preparadas DAO-16 y DAO-15 presentan en todas sus propiedades valores muy cercanos y siguen la tendencia deseada conforme a la concentración de asfaltenos en las cargas, lo que demuestra que los métodos de preparación reprodujeron el comportamiento de manera muy cercana a la esperada para cargas precipitadas.

### 3.3. Análisis de catalizadores gastados y regenerados.

#### 3.3.1. Catalizadores gastados.

Los catalizadores gastados se recuperaron después de cada reacción, se lavaron con tolueno y finalmente se caracterizaron. Como se esperaba, el contenido de metales y carbón depositado en el catalizador ocasionó reducción del área superficial específica (ASE) y volumen total de poro (VTP). La Tabla 3.10 resume los resultados de caracterización de los catalizadores gastados y catalizador fresco.

**Tabla 3.10 Propiedades de catalizadores fresco y gastados**

Catalizador	Fresco		Gastados				
		RV 538 °C+	DAO-16	DAO-15	DAO-7	DAO-4	DAO-0
<b>Carga</b>							
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	197	134	143	145	148	143	151
Volumen total de poro, cc/g	0.85	0.41	0.45	0.46	0.45	0.45	0.54
Diámetro de poro promedio, Å	173	124	125.1	127	124	127	147
Contenido de carbón, % peso	0.00	19.6	18.2	17.9	17	15	13
<b>Contenido de metales, % peso (g de metal/100 g de catalizador fresco)</b>							
<b>Vanadio</b>	0.00	0.551	0.453	0.405	0.354	0.353	0.239
<b>Níquel*</b>		(0.251)	(0.447)	(0.406)	(0.194)	(0.046)	(0.017)
<b>Vanadio</b>		(0.796)	(0.824)	(0.559)	(0.483)	(0.448)	(0.292)

\* Descontando el contenido de níquel presente en el catalizador fresco (0.58 % peso)

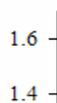
Se observa que con la carga original de RV 538 °C+ (no desasfaltada), el catalizador sufrió una reducción de área superficial de 32%, y el volumen total del poro se redujo en 52 %, mientras que para los catalizadores gastados procedentes de cargas desasfaltadas esta reducción fue en promedio de 27.4 % del área superficial y de 47 % del volumen total de poro.

El contenido de carbón y metales depositados sobre el catalizador aumenta a medida que la concentración de asfaltenos en la carga es mayor. El contenido de carbón depositado utilizando cargas desasfaltadas, no varía notablemente con respecto a la carga no desasfaltada, este comportamiento se ha presentado en otros experimentos previos llevados a cabo en el mismo sistema de reacción y condiciones similares, pero utilizando crudo Maya como carga<sup>34</sup> y es común en procesos de hidrotratamiento debido a que la deposición de carbón es el primer mecanismo de desactivación que se presenta, mientras que los metales continúan depositándose sobre el catalizador por largos periodos.

La distribución de volumen de poros de los catalizadores gastados y fresco se presenta en la Figura 3.4, donde es claro que el bloqueo de los poros de los catalizadores gastados durante el hidrotratamiento es mayor conforme el contenido de asfaltenos en la carga es también mayor.

La distribución de volumen de poro en los catalizadores gastados con cargas obtenidas mediante precipitación (Figura 3.4, a) fue más homogénea comparada con la de los catalizadores que se utilizaron con cargas preparadas de 16 y 15% de asfaltenos (Figura 3.4, b), en los cuales la campana de distribución se presenta deformada y muy cercana a la obtenida con el catalizador gastado de mayor contenido de asfaltenos, es decir, el que procesó el residuo de vacío original (no desasfaltado).

a)



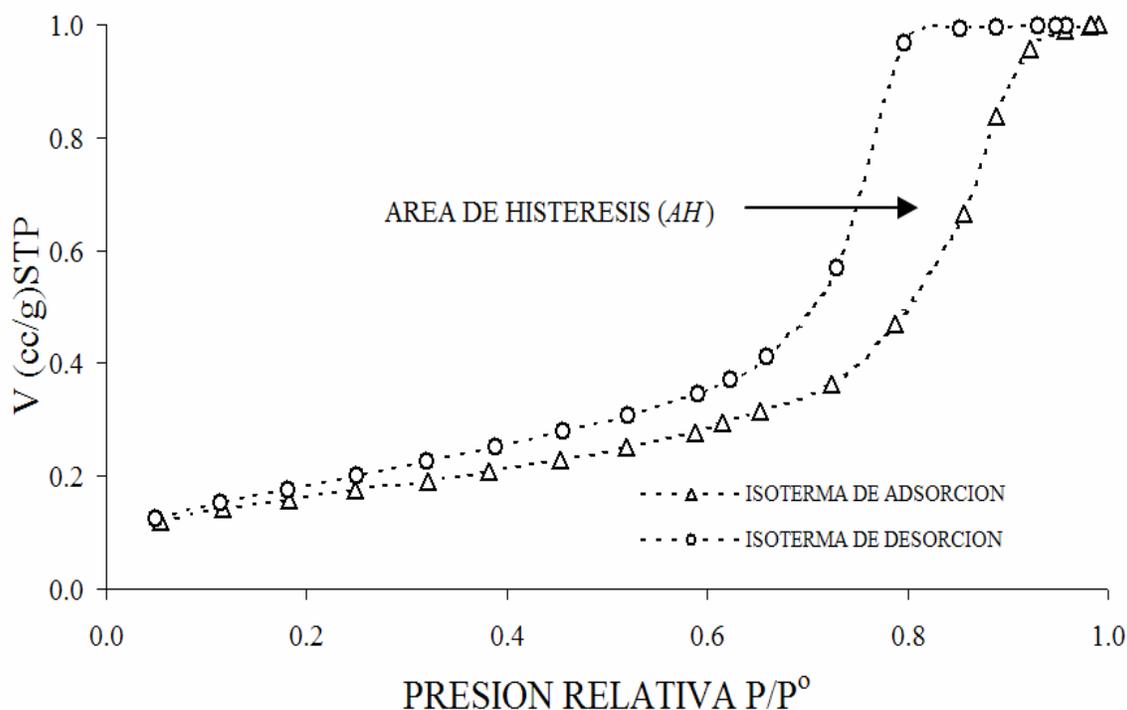
1.6  
1.4

a) Cargas obtenidas por precipitación, b) Cargas preparadas.

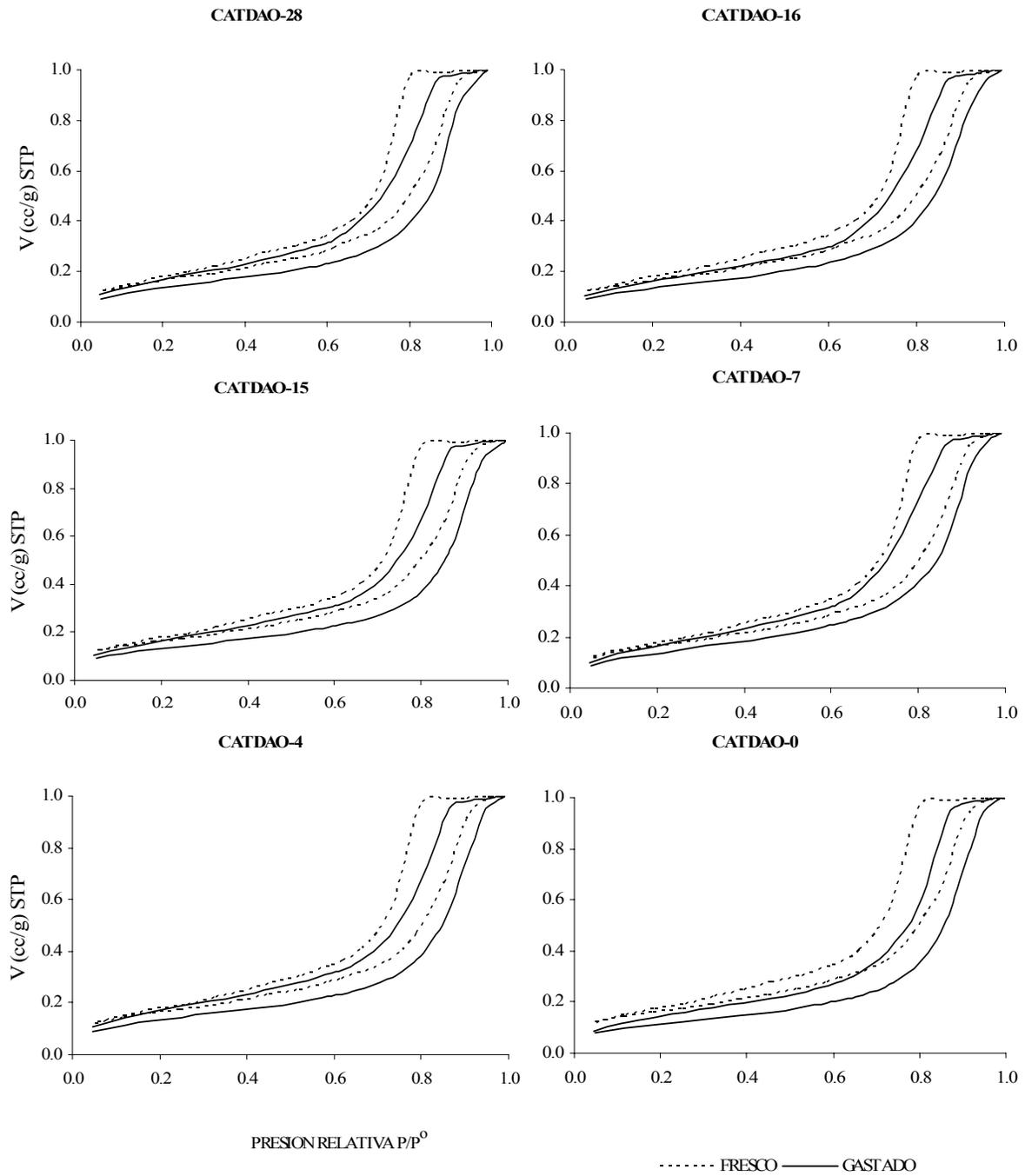
**Figura 3.4 Distribución de volumen poro de catalizadores gastados**

Para establecer la magnitud de la desactivación que sufrieron los catalizadores con cada una de las cargas desasfaltadas, se realizó el cálculo de área limitada por las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, la cual se denomina área de histéresis ( $AH$ ) y que guarda relación con la distribución de volumen de poros y área superficial. El procedimiento de cálculo para obtener el valor del área de histéresis es determinar las áreas bajo las curvas de las isothermas de desorción y adsorción, la diferencia absoluta entre ellas proporciona el valor del  $AH$ .

En la Figura 3.5 se representan las isothermas de adsorción y desorción para el catalizador fresco, las cuales tienden a ser cercanas y definen un área de histéresis pequeña. A medida que los poros del catalizador se bloquean, la ruta de adsorción y desorción de nitrógeno se dificulta, sus isothermas se separan y definen un área de histéresis mayor. Para catalizadores gastados el área de histéresis es mayor que para los catalizadores frescos y cuando éstos se someten a regeneración, el área tiende a disminuir puesto que se liberan los sitios que el carbón ocupaba. En la Figura 3.6, se muestran las isothermas para los catalizadores utilizados con las diferentes cargas de aceite desasfaltado.

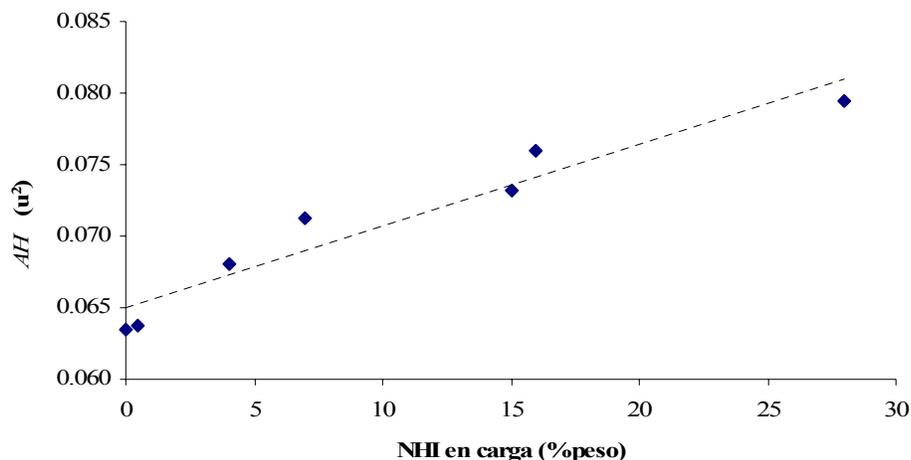


**Figura 3.5** Isothermas de adsorción y desorción del catalizador fresco



**Figura 3.6 Isothermas de catalizadores fresco y gastados**

El valor de las áreas de histéresis presentó una relación lineal con respecto al contenido de insolubles de la carga. La Figura 3.7 muestra este comportamiento.



**Figura 3.7 Insolubles en carga vs área de histéresis de catalizadores gastados**

En la Tabla 3.11 se reportan las áreas de histéresis y se observa que para el catalizador utilizado con residuo de vacío (28% NHI) se presenta un incremento de 25% del área de histéresis del catalizador fresco mientras que con la carga desasfaltada de 0.45% NHI el incremento es de 0.6%, lo que indica que con cargas de menor contenido de asfaltenos, el catalizador de hidrotratamiento sufre menor bloqueo de poros y continua presentando una actividad cercana a la del catalizador fresco.

**Tabla 3.11 Área de histéresis de catalizadores fresco y gastados**

Catalizador	$AH = A_{DESORCION} - A_{ADSORCION}$	$\frac{AH_{GASTADO}}{AH_{FRESCO}}$
RV 538 °C+	0.0795	1.253
DAO-16	0.0760	1.198
DAO-15	0.0733	1.156
DAO-7	0.0712	1.123
DAO-4	0.0680	1.072
DAO-0	0.0638	1.006
FRESCO	0.0634	-----

De la Figura 3.7 y la Tabla 3.11 se observa que al reducir el contenido de asfaltenos presentes en las cargas sujetas a hidrot ratamiento, los catalizadores gastados también presentan menor bloqueo de poros y su distribución se acerca a la presentada por el catalizador fresco.

Puesto que la razón principal de la desactivación de catalizadores por coque tiene lugar dentro de las primeras horas de operación, la mayor causa del bloqueo de poros del catalizador se puede atribuir a la formación de coque. Los catalizadores gastados se regeneraron (a 500 °C, 4 h, con flujo de aire) a manera de que los depósitos de carbón se quemaran y observar la recuperación de área superficial. Debido a que la distribución de volumen de poro de los catalizadores CAT DAO-15 y CAT- DAO-16 son muy similares y cercanas a la presentada por el CAT- RV, se descartaron para someterlos a regeneración.

### 3.3.2. Catalizadores regenerados.

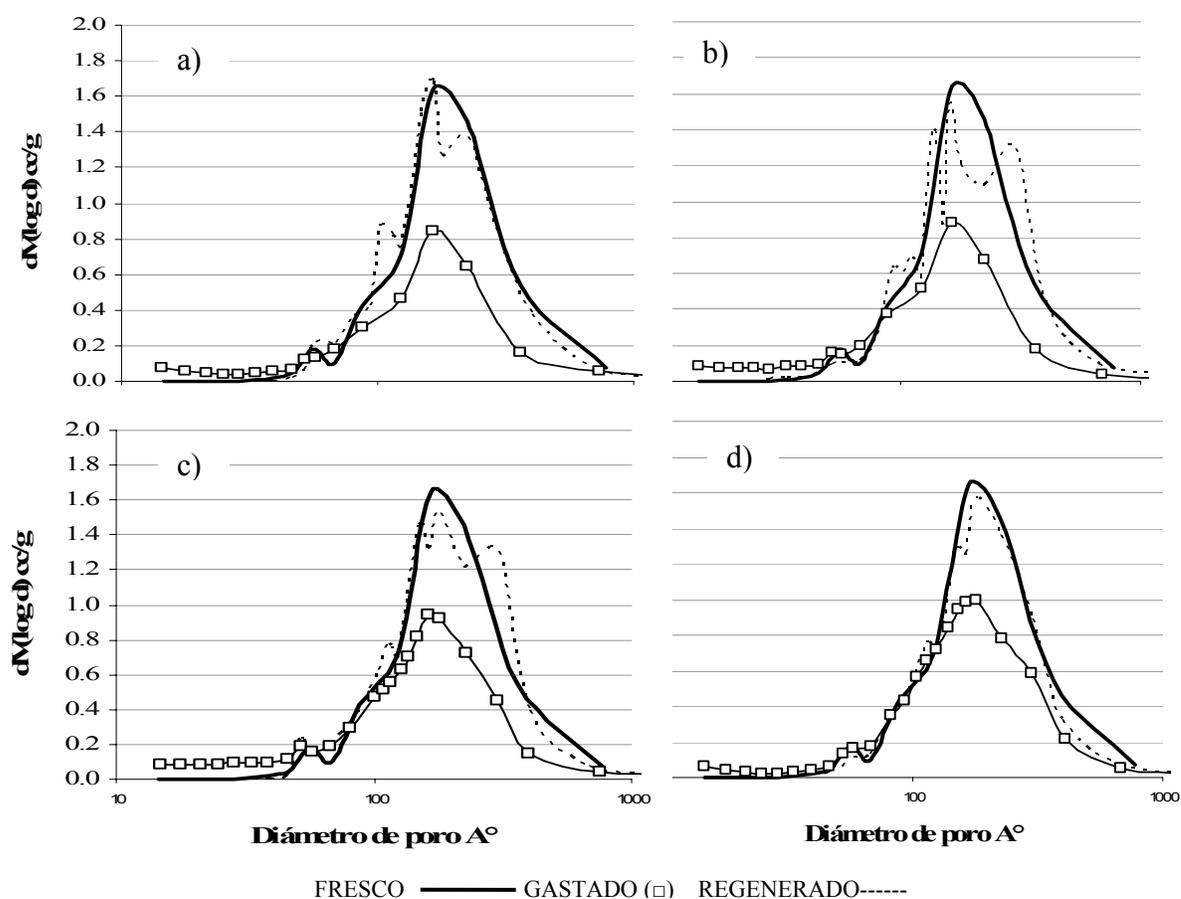
Las propiedades texturales que se determinaron a los catalizadores regenerados se presentan en la Tabla 3.12.

**Tabla 3.12 Propiedades de catalizadores regenerados**

	Catalizador fresco	Catalizadores Regenerados			
		RV 538 °C+	DAO-7	DAO-4	DAO-0
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	197	175	172	170	171
Volumen total de poro, cc/g	0.85	0.76	0.75	0.77	0.72
Diámetro de poro promedio, Å	173	174	174	181	178.5
Metales Totales (Ni +V), % peso	0.58	1.12	0.93	0.96	0.84

Se observa que existe recuperación de área superficial y de volumen total de poro al someter los catalizadores a regeneración. Tomando el volumen total de poro mayor, cerca de 90 % del volumen total de poro se reestablece (poros desactivados por coque), el resto (10 %) permanece como poros desactivados por metales<sup>35</sup>. Para todos los catalizadores gastados, las propiedades texturales no se recuperaron al 100 % debido a que sufrieron desactivación irreversible por deposición de metales.

Debido a que al retirar los compuestos asfálticos, se eliminan a su vez metales, dichos metales se concentran en moléculas complejas llamadas metaloporfirinas que se precipitan en presencia del solvente parafínico utilizado. Las cargas de menor contenido de asfaltenos contienen mayores cantidades de resinas y compuestos saturados que pueden hidrotratarse fácilmente sin bloquear drásticamente el catalizador, cuyas propiedades pueden recuperarse por regeneración. En la Figura 3.8 se muestra una comparación de la distribución de poros entre los catalizadores fresco, gastado y regenerado después del hidrotratamiento. Las diferencias entre el catalizador fresco (no desactivado), el gastado (desactivación por coque y metales) y el regenerado (desactivación por metales) son claramente evidentes.



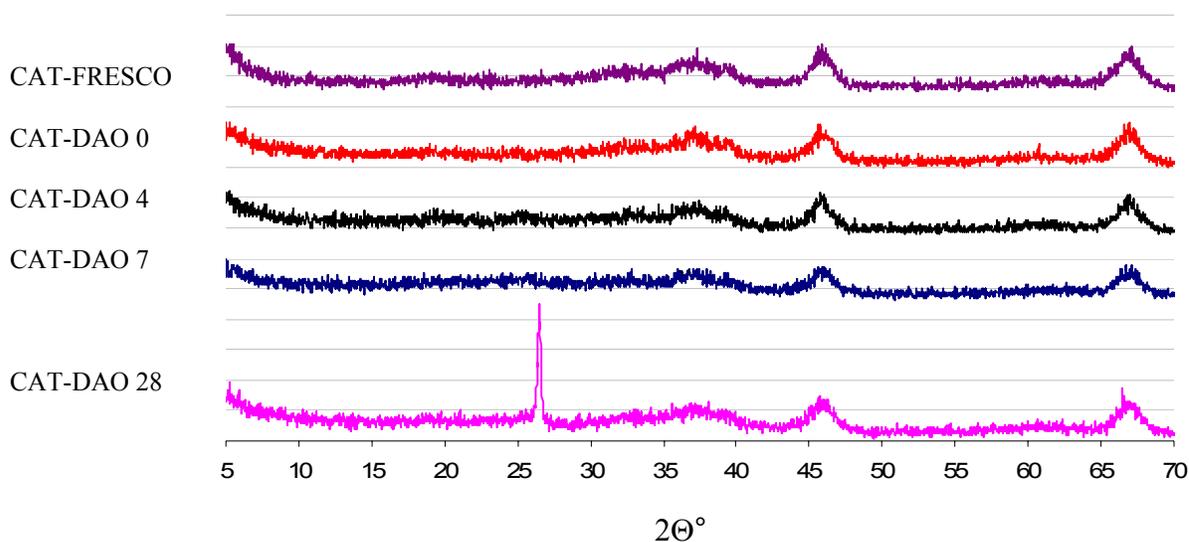
a) CAT DAO-28, b) CAT DAO-7, c) CAT DAO-4 y d) CAT DAO-0

**Figura 3.8 Distribución de poros, de catalizadores fresco, gastado y regenerado**

Durante la regeneración, los poros ocupados por coque se recuperan (desactivación reversible), mientras que los metales permanecen en el interior (desactivación irreversible).

Puesto que la distribución de poros de los catalizadores regenerados es muy similar a la que presenta el catalizador fresco, se puede confirmar que utilizando las cargas, catalizador y condiciones de reacción del presente trabajo, el mecanismo principal de desactivación es por formación de coque. El catalizador regenerado puede reutilizarse posteriormente ya que recuperó sus propiedades texturales de forma muy notoria.

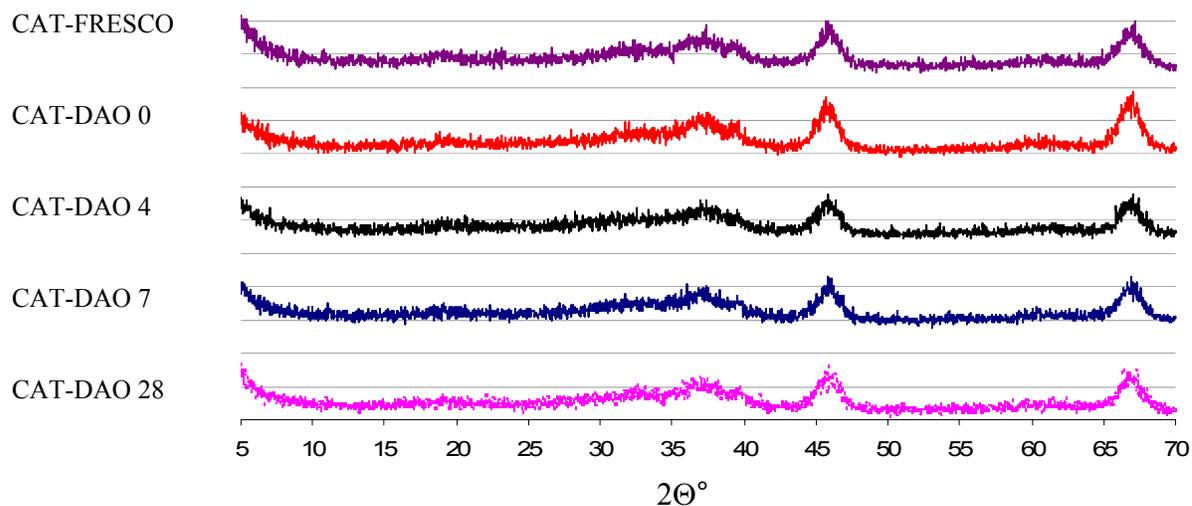
Los catalizadores gastados y regenerados también se analizaron por difracción de rayos X pero no se observaron grandes cambios respecto al catalizador fresco, lo que significa que el tamaño de los sulfuros de níquel y de vanadio depositados es menor al nivel de detección de Rayos X (40 Å), o existen en concentraciones muy bajas. En la Figura 3.9 se muestra una comparación de los difractogramas para los catalizadores gastados contra el catalizador fresco, donde prácticamente para las cargas DAO-0, DAO-4 y DAO-7 los difractogramas son muy similares al obtenido para el catalizador fresco, solamente el catalizador gastado con residuo de vacío (28 %) muestra un pico en 26°, lo que refiere a un pico característico de grafito cristalino<sup>36</sup>. Esta señal se explica debido a que el catalizador usado con residuo de vacío sufrió mayor deposición de coque debido al alto contenido de asfaltenos.



**Figura 3.9 Difractogramas de rayos X para los catalizadores gastados**

Los difractogramas para los catalizadores regenerados son prácticamente iguales al presentado por el catalizador fresco, observándose que para el catalizador utilizado con residuo de vacío,

el pico presentado se elimina al momento de ser regenerado, lo que indica que fue efectiva la eliminación de carbón. La Figura 3.10 muestra los difractogramas de los catalizadores regenerados.



**Figura 3.10 Difractogramas de rayos X para los catalizadores regenerados**

#### 1.4. Comentarios finales.

Los resultados presentados en este estudio para el aprovechamiento de cargas pesadas mediante la combinación del proceso de desasfaltado con el proceso de hidrotratamiento son atractivos. Se deben preparar y evaluar muestras con un amplio intervalo de contenido de asfaltenos como carga con el fin de optimizar el nivel de desasfaltado, basado en el comportamiento de los aceites desasfaltados durante el hidrotratamiento. Asimismo se debe evaluar con más profundidad el efecto de las condiciones de reacción (temperatura de reacción, presión y tiempo de contacto) sobre la remoción de impurezas y sobre la hidrodesintegración.

Es indispensable efectuar más experimentos y caracterizar los catalizadores gastados para diferenciar entre la desactivación por formación de coque y la desactivación por metales cuantitativamente. Con estos experimentos también se podría determinar la cinética resultante del efecto del desasfaltado sobre el hidrotratamiento.

Finalmente, el sistema de reacción no debe limitarse a tipo batch, y deben desarrollarse experimentos en sistemas de reacción continuos para determinar mas detalladamente el modelo de desactivación, ciclo de vida, remoción de impurezas, calidad del producto con respecto al tiempo, etc., todo ello para evaluar la factibilidad de la aplicación de estos procesos combinados (Desasfaltado e Hidrotratamiento).

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se hidrotrataron varios aceites desasfaltados con diferente contenido de asfaltenos obtenidos a partir de un residuo de vacío de crudo Maya mediante precipitación con disolvente. El hidrotratamiento se efectuó en un reactor batch a condiciones moderadas (100 kg/cm<sup>2</sup> y 400 °C). Se estudió el efecto del contenido de asfaltenos sobre la remoción de azufre y metales, así como los cambios en la gravedad API, encontrándose lo siguiente:

- Las cargas con menor contenido de asfaltenos presentan mayor selectividad hacia la hidrodesintegración catalítica (medida como un incremento de gravedad API) y hacia la remoción de impurezas como azufre y metales, en comparación con las cargas de mayor contenido de asfaltenos.
- La caracterización de los catalizadores fresco, gastados y regenerados indica que la principal causa de desactivación a las condiciones estudiadas en el presente trabajo es por deposición de coque.
- El efecto del contenido de asfaltenos sobre la desactivación de los catalizadores y la calidad del producto indica que el desasfaltado con disolvente previo al hidrotratamiento catalítico es un proceso alternativo atractivo para la conversión de cargas pesadas.
- Es necesaria más experimentación a diferentes condiciones de reacción en sistemas tipo batch como el presente, o bien en unidades de flujo continuo, para determinar la estabilidad y vida útil del catalizador de hidrotratamiento.
- También se requieren realizar estudios económicos a fin de evaluar los esquemas combinados (desasfaltado-hidrotratamiento catalítico) para aprovechar las cargas pesadas y extrapesadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Speight, J. G. Asphaltenes and asphalts. 1. Developments in Petroleum Science. T. F. Yen and G. V. Chilingarian, Editors. Elsevier Science, The Netherlands. Chapter 2, (1994).
- (2) Scherzer J, Gruia A. J. Hydrocracking science and technology. Marcel Dekker, Chapter 14, (1996) 247.
- (3) Rana M. S., Sámano V., Ancheyta J. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oil and residua. Fuel 86 (2007) 1216-1231.
- (4) Speight J.G. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22 (1999) 3.
- (5) Schabron, J.F.; Speight, J.G. Petroleum Science and Technology, 16 (1998) 361.
- (6) Wandas, R. Structural Characterization of Asphaltenes from Raw and Desulfurized Vacuum Residue and Correlation Between Asphaltene Content and the Tendency of Sediment Formation in H-oil Heavy Products. Petroleum Science and Technology, 25 (2007) 153–168.
- (7) Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum, Marcel Dekker, 1998.
- (8) Long, R. B. Chemistry of asphaltenes (The concept of asphaltenes), based on symposium by Division of Petroleum Chemistry at 178 th meeting ACS, Washington D. C., (1981) 53-60.
- (9) Andersen, S.I., Speight, J.G. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. Petroleum Science and Technology 19 (1-2) (2001) 1-34.
- (10) Treybal., R.E., Operaciones de transferencia de masa, 2da edición, Ed. Mc Graw Hill, (1988).
- (11) Handbook of Petroleum Refining processes, 2nd Ed., Mc Graw Hill, Chapter 10.27, (1997).
- (12) Northup A. H., and H.D Sloan, “Advances in solvent deasphalting technology” NPRA Annual Meeting, San Antonio Texas (1996).
- (13) Handbook of Petroleum Refining Processes 2nd Ed., Mc. Graw Hill, Chapter 10.54, (1997).
- (14) Secretaría de energía. Prospectiva de petrolíferos 2005-2014. México (2006) 90.
- (15) Seu, E. Y., Mullins, Oliver C. Asphaltenes, Fundamentals and Applications. New York Plenum Press, (1995).

- (16) Sánchez A. C., Camacho V., Romero E. T., Yacamán M. Asphaltene Aggregation from Vacuum Residue and Its Content of Inorganic Particles, *Petroleum Science and Technology*, 24 (2006)1055–1066.
- (17) Long, R.B., Speight, J.G. In *Petroleum Chemistry and Refining*; Speight, J.G. Ed.; Taylor & Francis Publishers Inc. Philadelphia, PA , Chapter 2(1997).
- (18) Corbett L. W., Petrossi U. Differences distillation and solvent separated asphalt residua, *Ind. Eng. Chem. Prod Res. Dev*, 17 (1978) 342-346.
- (19) Mitchell D. L., Speight J.G. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents, *Fuel* 53 (1973) 149-152.
- (20) Gillis D. B., UOP LLC, Fred Van Tine- Foster Wheeler USA Corporation. What's new in solvent desasphalting? UOP & Foster Wheeler team up in solvent desasphalting. Foster Wheeler international corporation. Heavy oils conference, (1998).  
[www.fwc.com/publications/tech\\_papers/oil\\_gas/Uop\\_fw2.pdf](http://www.fwc.com/publications/tech_papers/oil_gas/Uop_fw2.pdf)  
 Fecha de acceso: 26/12/2006.
- (21) Klaus H. A., Mieczyslaw M. Boduszynski. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. pp 225, Marcel Dekker, Inc, (1994).
- (22) Corbett, L. W., Petrossi, U. Differences in distillation and solvent separated asphalt residua. *I&EC Prod. Res. Develop.* (1978) 342-346.
- (23) Solvent Deasphalting of Vacuum Residuum. Chapter 8.  
[www.jechura.com/ChEN409/06%20SDA.pdf](http://www.jechura.com/ChEN409/06%20SDA.pdf). Fecha de acceso:10/12/2006
- (24) Handbook of Petroleum Refining processes, 2nd Ed., Mc Graw Hill, Chapter 10.35, (1997).
- (25) Speight, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum science & Engineering*, 22 (1999) 3-15.
- (26) Centeno G., Trejo F., Ancheyta J. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Rev. Sociedad. Química de México* 48 (3) (2004) 179-188.
- (27) Inoue, S., Asaoka, S., Nakamura, M. Recent trends of industrial catalyst for resid hydroprocessing in Japan. *Catalyst Surveys from Japan* 2 (1) (1998) 87-97.
- (28) Bartholdy, J., Andersen, S. I. Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating. *Energy and Fuels*. 14 (2000) 52-55.

- (29) Scherzer Julius, Gruia A. J. Hydrocracking science and technology. Marcel Dekker, Chapter 6, pp 74, 1996.
- (30) Rana, M. S., Ancheyta, J. ,Maity, S. K. and Rayo, P. Hydrotreating of Maya Crude Oil: II. Generalized Relationship between Hydrogenolysis and HDAs, Petroleum Science and Technology 25 (2007) 201–213.
- (31) Hughes, R, Deactivation catalysts. Academic Press, San Diego, California(1984).
- (32) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, (1996).
- (33) Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J.A., Tenorio, E., Torres, A. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. Energy Fuels 16 (2002) 1121-1127.
- (34) Maity, S. K., Pérez, V. H., Ancheyta, J., Rana, M.S. Catalyst Deactivation during Hydrotreating of Maya Crude in a Batch Reactor, Energy & Fuels, 21-2 (2007) 636-639.
- (35) Rana, M. S., Ancheyta, J., Maity, S.K., Rayo, P. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfuration catalyst: an effect of TiO<sub>2</sub> in corporation in Alumina. Catalysis Today, 109 (2005) 61-68.
- (36) Standard Test Method for Determination of Crystallite Size (Lc of Calcined Petroleum Coke by X-Ray Diffraction. ASTM D5187-91 (2007).

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1.1	Composición de diferentes tipos de crudos. 1
Tabla 1.2	Clasificación general de procesos de mejoramiento de crudos pesados 3
Tabla 1.3	Efecto de la relación solvente/carga sobre la calidad de DAO. 17
Tabla 1.4	Efecto de la temperatura de extracción en los productos de DAO. 18
Tabla 1.5	Efecto de la temperatura sobre rendimiento y propiedades de DAO. 18
Tabla 1.6	Reacciones típicas en procesos con adición de hidrógeno. 25
Tabla 2.1	Propiedades de crudo Maya y su respectivo residuo de vacío. 30
Tabla 2.2	Propiedades del catalizador fresco de hidrotratamiento. 35
Tabla 3.1	RDC empleadas durante la precipitación de asfaltenos. 44
Tabla 3.2	Contenido de asfaltenos en aceites desasfaltados (DAO). 45
Tabla 3.3	Contenido de azufre total y metales (Ni, V) de aceites desasfaltados obtenidos con n-C <sub>7</sub> . 46
Tabla 3.4	Contenido de azufre total y metales (Ni, V) de aceites desasfaltados obtenidos con n-C <sub>5</sub> . 50
Tabla 3.5	Rendimiento de fracciones de desasfaltado. 50
Tabla 3.6	Balance de masa durante la precipitación. 50
Tabla 3.7	Propiedades de cargas de aceite desasfaltado seleccionadas. 51
Tabla 3.8	Conversiones de azufre y metales 55
Tabla 3.9	Propiedades de productos hidrotratados. 55
Tabla 3.10	Propiedades de catalizadores fresco y gastados. 57
Tabla 3.11	Propiedades de catalizadores fresco y gastados. 62
Tabla 3.10	Propiedades de catalizadores fresco y regenerados. 63

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1.1 Rendimiento de fracciones obtenidas para diferentes tipos de crudos mexicanos.	2
Figura 1.2 Elección de procesos de hidrotratamiento de residuos en función de la gravedad API y el contenido de contaminantes.	4
Figura 1.3 Dispersión de asfaltenos en resinas.	5
Figura 1.4 Molécula promedio de asfalteno proveniente de residuo de vacío.	5
Figura 1.5 Fraccionamiento de petróleo	6
Figura 1.6 Esquema del proceso SDA. Sistema supercrítico de recuperación de disolvente.	8
Figura 1.7 Esquema del proceso ROSE.	9
Figura 1.8 Esquema del proceso Demex.	10
Figura 1.9 Agregación de asfaltenos de residuo de vacío SEM: Scanning electronic microscopy.	12
Figura 1.10 Variaciones del peso molecular de los asfaltenos dependiendo del disolvente utilizado en la precipitación.	13
Figura 1.11 Diferencias en fracciones destilables y fracciones separadas con disolvente.	16
Figura 1.12 Efecto del la relación disolvente/carga sobre el rendimiento de aceite desasfaltado.	16
Figura 1.13 Efecto de la temperatura y de la presión en el contenido de asfaltenos precipitados de crudo Maya y en la tensión superficial del disolvente.	19
Figura 1.14 Extractor Rotatorio en proceso SDA.	21
Figura 1.15 Relación entre rendimiento y calidad de aceite desasfaltado.	22
Figura 1.16 Puntos de ruptura de enlace durante reacciones de hidrotratamiento en una molécula hipotética de asfalteno en crudo Maya.	26
Figura 1.17 Integración de procesos: desasfaltado, hidrotratamiento y gasificación.	29
Figura 2.1 Reactor para la precipitación de asfaltenos.	31
Figura 2.2 Equipo para filtración de asfaltenos precipitados.	31
Figura 2.3 Equipo de destilación simple de disolvente.	32

	<b>Página</b>
Figura 2.4	Balanza analítica y mufla. 32
Figura 2.5	Procedimiento para la precipitación de asfaltenos. 33
Figura 2.6	Procedimiento de recuperación de disolvente. 34
Figura 2.7	Planta de activación del catalizador. 36
Figura 2.8	Rampa de calentamiento para la activación del catalizador. 37
Figura 2.9	Reactor batch de hidrotratamiento. 38
Figura 2.10	Procedimiento para la reacción de hidrotratamiento. 38
Figura 2.11	Lavado de catalizadores gastados. 39
Figura 3.1	Efecto de la relación disolvente/carga en la precipitación de asfaltenos. 45
Figura 3.2	Balace global en el proceso de desasfaltado-hidrotratamiento. 54
Figura 3.3	Remoción total de azufre y metales totales, y Gravedad API del producto. 56
Figura 3.4	Distribución de poro de catalizadores gastados con cargas desasfaltadas. 59
Figura 3.5	Isotermas de adsorción y desorción del catalizador fresco. 60
Figura 3.6	Isotermas de catalizadores fresco y gastado. 61
Figura 3.7	Insolubles en carga vs área de histéresis de catalizadores gastados 62
Figura 3.8	Distribución de poros, catalizador fresco, gastado y regenerado. 64
Figura 3.9	Difractogramas de rayos X para los catalizadores gastados. 65
Figura 3.10	Difractogramas de rayos X para los catalizadores regenerados. 66