



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)

TESIS DOCTORAL

APROVECHAMIENTO Y MEJORA DE CRUDOS EXTRAPESADOS

Presentada por:

Elena Corresa Mateu

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Valencia, Septiembre 2023

Índice general

Capítulo 1. Introducción general.....	1
1.1. El petróleo	1
<i>1.1.1. El origen del petróleo</i>	<i>1</i>
<i>1.1.2. La formación del petróleo.....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.3. La creación de los yacimientos petrolíferos</i>	<i>6</i>
1.2. Composición y clasificación del petróleo crudo	8
<i>1.2.1. Evaluación y clasificación del petróleo crudo.....</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2. Propiedades de los crudos pesados y extrapesados</i>	<i>17</i>

1.3. El transporte de los crudos pesados y extrapesados	18
1.3.1. Métodos de transporte sin modificar la composición de los crudos.....	19
1.3.1.1. Métodos para reducir la viscosidad.....	19
1.3.1.1.1. Dilución.....	19
1.3.1.1.2. Calefacción	20
1.3.1.1.3. Formación de emulsiones crudo-agua	21
1.3.1.1.4. Disminución del punto de fluidez	22
1.3.1.2. Métodos de reducción de la fricción.....	22
1.3.1.2.1. Aditivos reductores de fricción	22
1.3.1.2.2. Transporte en flujo núcleo anular	23
1.3.2. Procesos de mejora in-situ de crudos no convencionales...	24
1.3.2.1. Procesos de mejora in-situ.....	25
1.3.2.2. Procesos de mejora in-situ en superficie	26
1.3.2.2.1. Procesos de adición de hidrógeno	27
1.3.2.2.2. Procesos de eliminación de carbono	28
Bibliografía	33
Capítulo 2. Objetivos y alcance de la tesis.....	45
Capítulo 3. Procedimiento experimental.....	47
3.1. Caracterización de los sólidos de intercambio de calor y catalí- ticos	47
3.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	47
3.1.2. Adsorción volumétrica de nitrógeno	48

3.1.3. Infrarrojo con piridina como molécula sonda	49
3.1.4. Análisis termogravimétrico (ATG)	51
3.1.5. Análisis químico mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)	51
3.1.6. Test de Microactividad (MAT)	52
3.2. El equipo de lecho transportado descendente (MDU)	53
3.2.1. Análisis de productos y balance de materia	56
3.2.1.1. Análisis de los gases	56
3.2.1.2. Análisis de la gasolina en gases	57
3.2.1.3. Análisis de los líquidos	59
3.2.1.4. Análisis del coque sobre el catalizador	60
3.2.1.5. Balance de materia	60
3.3. Caracterización de los productos líquidos	61
3.3.1. Medida de la densidad. ASTM D5002	61
3.3.2. Medida de la viscosidad. ASTM D445	62
3.3.3. Número de Bromo. ASTM D1159	63
3.3.4. Valor de dieno. Método UOP 326-82	65
3.3.5. Insolubles en n-heptano. ASTM D3279	66
3.3.6. Residuo de carbón de Conradson. ASTM D4530	66
3.3.7. Medida de la estabilidad. ASTM D7157	66
3.3.8. Contenido en metales (Ni y V) y Azufre. ED-XRF	67
3.4. Destilación a vacío. ASTM D1160	68

3.5. Propiedades del crudo extrapesado	70
3.6. Condiciones de operación para llevar a cabo el proceso de mejora del crudo extrapesado	71

Bibliografía75

Capítulo 4. Sólidos para llevar a cabo el craqueo del crudo extrapesado79

4.1. Sólido inerte	80
4.1.1. <i>Introducción</i>	80
4.1.2. <i>Obtención y caracterización del sólido inerte</i>	82
4.1.3. <i>Estudio preliminar sobre la influencia del fraccionamiento del crudo extrapesado</i>	84
4.1.4. <i>Rendimientos de reacción</i>	89
4.1.5. <i>Propiedades del crudo sintético producido</i>	92
4.2. Matriz de un catalizador de craqueo catalítico. El caolín.	97
4.2.1. <i>Introducción</i>	97
4.2.2. <i>Caracterización del caolín</i>	100
4.2.3. <i>Estudio de la reacción de craqueo del crudo en presencia del caolín activado</i>	102
4.2.4. <i>Propiedades de los crudos sintéticos</i>	103
4.3. Comparativa sólido inerte y caolín	106

4.4. Caolín: Mejora de las condiciones de reacción112

4.5. Conclusiones del capítulo117

Bibliografía119

Capítulo 5. Mejora de la estabilidad del crudo sintético123

5.1. Introducción123

5.1.1. Los asfaltenos123

5.1.2. Estabilidad y conversión de los asfaltenos124

5.2. Caracterización del aditivo con actividad para el craqueo de fondo127

5.3. Matriz con actividad para el craqueo de fondo como aditivo en el sólido de intercambio de calor130

5.4. Aditivo con actividad para el craqueo de fondo a varios niveles de desactivación136

5.5. Matriz con actividad para el craqueo de fondo como sólido de intercambio de calor.....139

5.6. Estudio de la estabilidad tras el fraccionamiento del crudo extrapesado procesado.....143

5.7. Conclusiones del capítulo146

Bibliografía149

Capítulo 6. Desarrollo del proceso de mejora superficial *in-situ* de un crudo extrapesado.....153

6.1. Introducción153

6.2. Diferentes estrategias de procesos de mejora *in-situ*156

6.2.1. Craqueo de la fracción de líquidos procesados con puntos de ebullición superior a 537°C.....158

6.2.2. Esquema de proceso de mejora *in-situ* en dos reactores en serie sin reciclado165

6.2.3. Esquema de proceso de mejora *in-situ* que consta de dos reactores en serie con reciclado.....172

6.2.4. Esquema de proceso de mejora *in-situ* que consta de un solo reactor con reciclado.....178

6.2.5. Comparativa de los resultados teóricos obtenidos para los diferentes esquemas de proceso de mejora *in-situ*.....182

6.3. Comprobación experimental de los resultados estimados para el proceso de mejora *in-situ*184

6.3.1. Obtención de la fracción pesada a reciclar tras el procesado del crudo extrapesado a 530°C.....185

6.3.2. Rendimientos experimentales obtenidos tras el procesado de la nueva fracción pesada.187

6.3.3. Cálculo de la fracción pesada a reciclar utilizando los nuevos rendimientos experimentales.	189
6.3.4. Obtención de la nueva mezcla de líquidos representativa del nuevo estado estacionario.	190
6.3.5. Procesado de la nueva mezcla de líquidos representativa del nuevo estado estacionario.	192
6.3.6. Obtención del crudo sintético final.	193
6.3.7. Balance de materia del proceso de mejora in-situ.	195
6.3.8. Propiedades del crudo sintético producido.	196
6.3.9. Comparación entre el proceso de craqueo en lecho transportado descendente y el delayed coking.	198
6.4. Conclusiones del capítulo.	199
Bibliografía.	203
Capítulo 7. Conclusiones.	207
Anexos.	213
Índice de figuras.	217
Índice de tablas.	223