



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, Julio 2023

A mis padres
A mi hermana
A mi familia

Agradecimientos

Quiero dar las gracias en estas líneas a todas las personas que me han ayudado durante este trabajo de tesis doctoral de una u otra manera.

En primer lugar, agradecer al director de esta tesis doctoral, el Prof. Avelino Corma, el haberme dado la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.

Dar las gracias al Dr. Ximo Martínez por su constante apoyo, que siempre me ha demostrado desde que empecé a trabajar con él en el ITQ, por todo lo que me enseñó en mis inicios y sobretodo por la humanidad y bondad con la que siempre me ha tratado. Asimismo, me gustaría agradecer a la Dra. Cristina Martínez el haber estado siempre dispuesta a prestarme su ayuda. Como no, dar las gracias al Dr. Yannick Mathieu, sin el que, estoy segura, este trabajo de tesis doctoral no hubiera sido posible, por todo lo que me ha enseñado, con más o menos paciencia, por como me ha motivado, a su manera, y por el gran apoyo que ha sido para mí. Muchas gracias Yannick.

Por supuesto, agradecer a todo el personal de taller y a las técnicas de caracterización el trabajo que han realizado, siempre con amabilidad y profesionalidad.

Me gustaría dar las gracias a todos los compañeros de laboratorio que están o han estado formando parte del ITQ, a la gente de reacción, de síntesis, de combinatoria, de síntesis orgánica, de química fina, de pilas, a mis compañeros de becarios, especialmente a Agustín, y a las chicas del almuerzo 2.0, por la ayuda que me han prestado y por todos los buenos momentos que me han hecho pasar, tanto dentro como fuera del laboratorio. En especial me gustaría

dar las gracias a Dolo, Amparo Moraleda, Eva Briz, Cristina Ibáñez, Ángel, Belén y Carlos por haber estado siempre conmigo, desde el principio.

Por último, dar las gracias a mi familia, por estar siempre a mi lado tanto en los buenos como en los malos momentos, especialmente a mis tíos Mari y Juan, de los que me resulta imposible enumerar la enorme cantidad de razones por las que les estoy agradecida, miles de millones de gracias. A mi hermana, mi mejor amiga, a la que adoro, y la que siempre ha sido y estoy segura que será mi apoyo más incondicional. Y, sobre todo, a mis padres, por todo lo que se han esforzado tanto en educarnos como porque recibamos la educación que nos ha permitido llegar a ser las personas que somos hoy en día y de las que espero, se sientan orgullosos, os quiero.

Resumen

Durante la presente tesis doctoral se ha desarrollado un proceso de mejora parcial *in-situ* en superficie de un crudo extrapesado que ha permitido obtener un buen rendimiento a un crudo sintético que cumple con las especificaciones necesarias para ser transportado a través de un oleoducto, esto es, un crudo sintético con una gravedad API superior a 19, una viscosidad inferior a los 300 cSt y libre de asfaltenos. Además, se ha conseguido eliminar prácticamente el 99 % en peso de los metales, níquel y vanadio, presentes en el crudo de partida, lo que facilita el posterior procesamiento de este crudo sintético en una refinería.

Las reacciones necesarias para desarrollar este proceso se han llevado a cabo utilizando una unidad *Micro-Downer* (MDU). Dicha unidad consta de un reactor de lecho transportado descendente y permite obtener resultados a nivel de laboratorio similares a los que se obtendrían al procesar cualquier crudo en un reactor tipo FCC a escala industrial. Se han estudiado las condiciones de reacción (temperatura, tiempo de residencia y relación sólido a carga) más adecuadas para llevar a cabo el craqueo térmico de un crudo extrapesado en este tipo de reactores. Asimismo, se ha encontrado que entre varios materiales sólidos con diferentes propiedades ácidas y texturales, es con el caolín, una arcilla natural con un cierto grado de porosidad residual en su estructura cristalina, con el que se obtiene el mayor rendimiento a productos líquidos que cumplen los requisitos de densidad y viscosidad necesarios para poder ser transportados a través de un oleoducto. Estos resultados se han obtenido tras llevar a cabo la reacción en condiciones no severas (530 °C, 0,3 s de tiempo de residencia y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹), y que por tanto no requieren de un elevado gasto energético. En contrapartida, se ha detectado que con cada uno de los

sólidos utilizados y en cualquiera de las condiciones de operación estudiadas, todos los crudos sintéticos recogidos son inestables con respecto a la floculación de los asfaltenos.

Con el fin de subsanar esta limitación de la tesis doctoral, en el apartado siguiente se ha intentado eliminar la fracción de asfaltenos de los líquidos finales. Para ello se ha utilizado, ya sea como sustituto del caolín o como aditivo junto a él, un material sólido con actividad para el craqueo de fondo (BCA, del inglés *Bottom Cracking Additive*). De este modo se pretende eliminar esta fracción de asfaltenos mediante craqueo catalítico, dando lugar a la formación de otras fracciones más ligeras de crudo, y/o mediante reacciones de condensación dando lugar a la formación de coque. En este apartado ha quedado demostrado que la presencia de un cierto grado de acidez, aunque residual, en el sólido de intercambio de calor empleado para procesar un crudo extrapesado como el utilizado para realizar este estudio, conlleva un incremento en el rendimiento a coque cuya principal consecuencia es una importante bajada en el rendimiento a crudo sintético final sin que, en contrapartida, se consiga eliminar el problema de la presencia de asfaltenos en los líquidos finales.

Tras comprobar que para obtener crudos sintéticos estables con respecto a la floculación de los asfaltenos es necesario eliminar la fracción residuo, es decir, los hidrocarburos con puntos de ebullición superior a los 537 °C, el siguiente paso se ha centrado en encontrar una combinación de etapas con las que sea posible convertir, o reciclar hasta la extinción, esta fracción residuo. Con este fin se han ideado tres estrategias de procesos de mejora y se han llevado a cabo estimaciones teóricas que nos han permitido conocer la mejor estrategia de procesado para obtener el mayor rendimiento a crudo sintético estable.

En la primera estrategia seguida, los líquidos recogidos tras el procesado del crudo extrapesado con el caolín en el reactor de lecho transportado descendente son enviados a un torre de destilación. Tras esta etapa de fraccionamiento, los líquidos con puntos de ebullición superior a los 537 °C son de nuevo craqueados en un segundo reactor de lecho transportado descendente utilizando también el caolín como sólido de intercambio de calor. La mezcla de los líquidos producidos tras el procesado de esta fracción residuo y la fracción de líquidos ligeros obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado, da lugar a un crudo sintético en el que la presencia de asfaltenos continua generando inestabilidad.

El esquema propuesto como segunda estrategia de proceso es similar al primero salvo que, los productos líquidos generados tras el procesado de la fracción residuo en el segundo reactor de lecho transportado descendente, son recirculados de nuevo a la torre de destilación. Una vez en ella, son fraccionados junto a

los líquidos recogidos tras el procesado del crudo extrapesado. Tras esta nueva etapa de destilación, la fracción residuo obtenida vuelve a ser procesada en el segundo reactor de lecho transportado descendente. De esta forma se consiguen crudos sintéticos estables en los que no existen compuestos que pertenezcan a la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 537 °C.

Las estimaciones matemáticas realizadas para este segundo esquema de proceso de mejora diseñado indican que, el procesar la fracción residuo de los líquidos procedentes del craqueo del crudo extrapesado en un segundo reactor de lecho transportado descendente en unas condiciones de operación diferentes a las que tiene lugar el procesado del crudo extrapesado, no aporta beneficio alguno con respecto al rendimiento al crudo sintético final. Por ello, con el fin de abaratar los costes del proceso de mejora parcial *in-situ*, se ha planteado un tercer esquema de proceso. En este, tras el fraccionamiento de los líquidos procedentes del craqueo del crudo extrapesado, la fracción de hidrocarburos líquidos con puntos de ebullición superior a los 537 °C es recirculada de nuevo al reactor de lecho transportado descendente. De este modo se consigue que sea de nuevo procesada junto a una nueva fracción de crudo extrapesado. Así, en lugar de dos reactores de lecho transportado descendente, el proceso de mejora final estará constituido por un único reactor tipo FCC y una torre de destilación, con lo que se consigue un importante ahorro energético y una simplificación del proceso global.

La comprobación experimental de los resultados obtenidos mediante cálculos matemáticos se ha llevado a cabo en el laboratorio. Con los datos obtenidos se concluye que es posible llegar a un estado estacionario a partir del cual la cantidad de fracción residuo a reciclar al reactor tipo FCC para ser procesada de nuevo junto con el crudo extrapesado, en torno al 16 % en peso, se mantiene constante. En dicho estado de equilibrio, utilizando caolín como sólido de intercambio de calor y en las condiciones de operación de 530 °C, 0,3 s de tiempo de residencia y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹, se obtiene un 73 % en peso de un crudo sintético estable y con unos valores de densidad y viscosidad que permiten su transporte a través de un oleoducto.

La validez de este proceso se ha estimado comparando estos resultados experimentales obtenidos a escala de laboratorio con los generados al procesar este mismo crudo extrapesado en una planta piloto de *delayed coking*. Esta comparación nos ha servido para concluir que si bien en ambos casos se obtiene el mismo rendimiento a crudo sintético final estable y con unos valores de densidad y viscosidad que los hacen susceptibles de poder ser transportados a través de un oleoducto, mediante el procesado en un reactor de lecho transportado descendente se produce un efecto *limpieza* del crudo que provoca que prácti-

camente la totalidad de los metales, níquel y vanadio, presentes en el crudo extrapesado de partida sean eliminados y no formen parte del crudo sintético final generado. Esto no sucede, u ocurre en menor proporción, en el proceso de *delayed coking*. Por lo tanto, este nuevo proceso de mejora parcial *in-situ* desarrollado facilita el posterior procesado en una refinería del crudo sintético generado. Además, con este nuevo proceso de mejora *in-situ*, se evitan los problemas de la generación de grandes cantidades de subproductos, como coque (que queda acumulado dentro del reactor) o agua contaminada (generada al eliminar dicho coque del reactor), que se obtendrían al llevar a cabo el proceso de *delayed coking*. En efecto, en estos reactores tipo FCC, el coque producido durante la reacción quedaría depositado sobre el sólido o catalizador y su combustión, durante la etapa de regeneración, generaría la energía requerida para mantener el balance energético del proceso.

Resum

Durant la present tesi doctoral s'ha desenvolupat un procés de millora parcial *in-situ* en superfície d'un cru extrapesat mitjançant el qual es possible obtenir un bon rendiment a un cru sintètic que complix amb les especificacions necessàries perquè pugui ser transportat a través d'un oleoducte, açò és, una gravetat API superior a 19, una viscositat inferior als 300 cSt i lliure d'asfaltens. A més, s'ha aconseguit eliminar pràcticament el 99 % en pes dels metalls, níquel i vanadi, presents en el cru de partida, la qual cosa facilita el posterior processat d'aquest cru sintètic generat en una refineria.

Les reaccions necessàries per desenvolupar aquest procés han sigut portades a terme mitjançant l'ús d'una unitat *Micro-Downer* (MDU). Dita unitat consta d'un reactor de llit transportat descendent i permet obtenir resultats a nivell de laboratori similars als que s'obtindrien al processar qualsevol tipus de cru en un reactor tipus FCC a escala industrial. S'han estudiat les condicions de reacció (temperatura, temps de residència i relació sòlid a càrrega) més adequades per a dur a terme el craqueig tèrmic d'un cru extrapesat en un reactor de llit transportat descendent. A més, s'ha trobat que entre diversos materials sòlids amb acideses i propietats texturals diferents amb el caolí, una argila natural amb un baix grau de porositat residual en la seua estructura cristal·lina, s'obté el major rendiment a productes líquids que compleixen amb els requisits de densitat i viscositat necessaris per a poder ser transportats a través d'un oleoducte. Aquests resultats han sigut obtesos després de dur a terme la reacció en condicions no severes (530 °C, 0,3 s de temps de residència i una relació sòlid a càrrega de 8 g·g⁻¹), i que per tant no requereixen d'una elevada despesa energètica. En contrapartida, s'ha detectat que amb cada un

dels sòlids utilitzats i en qualsevol de les condicions d'operació estudiades, tots els crus sintètics arreplegats son inestables respecte a la floculació dels asfaltens.

Per tal d'esmenar aquesta limitació de la tesi doctoral, en l'apartat següent es va intentar eliminar la fracció d'asfaltens dels líquids finals, bé per mitjà de craqueig catalític per a donar lloc a la formació d'altres fraccions més lleugeres de cru, o bé per mitjà de la formació de coc, afegint com a additiu junt amb el caolí, o be sol, un material amb activitat per al craqueig de fons (BCA, de l'anglès *Bottom Cracking Additive*). En aquest apartat s'ha demostrat que la presència d'un cert grau d'acidesa, encara que residual, en el sòlid d'intercanvi de calor utilitzat per a processar un cru extrapesat com l'utilitzat per a realitzar aquest estudi, comporta un increment en el rendiment a coc, la principal conseqüència del qual és una important baixada en el rendiment a cru sintètic final sense que, en contrapartida, s'aconsegueixca eliminar el problema de la presència d'asfaltens en els líquids finals.

Després de comprovar que per a obtenir crus sintètics estables respecte a la floculació dels asfaltens es necessari eliminar la fracció residu, és a dir, els hidrocarburs amb punts d'ebullició superior als 537 °C, el següent pas s'ha centrat a trobar una combinació d'etapes amb les que siga possible convertir o reciclar fins a l'extinció esta fracció residu. Amb este fi s'han ideat tres estratègies de processos de millora i s'han dut a terme estimacions teòriques que ens han permès conèixer la millor estratègia de processat per obtenir el major rendiment a cru sintètic estable.

En la primera estratègia seguida, els líquids recollits després del processament del cru extrapesat amb el caolí en el reactor de llit transportat descendent són enviats a una torre de destil·lació. Després d'aquesta etapa de fraccionament, els líquids amb punts d'ebullició superior a 537 °C són de nou craquejats en un segon reactor de llit transportat descendent també amb el caolí com a sòlid d'intercanvi de calor. La mescla dels líquids produïts després del processat d'aquesta fracció residu i la fracció de líquids lleugers obtesos després del processat del cru extrapesat, dona lloc a un cru sintètic en el que la presència d'asfaltens continua generant inestabilitat.

L'esquema proposat com a segona estratègia de procés es semblant al primer llevat que els productes líquids generats després del processat de la fracció residu en el segon reactor de llit transportat descendent, son recirculats de nou a la torre de destil·lació. Açí son fraccionats junt amb els líquids recollits després del processat del cru extrapesat. La fracció residu recollida després d'aquesta nova etapa de destil·lació, torna a ser processada en este segon reactor de

llit transportat descendent. D'aquesta manera s'aconsegueixen crus sintètics estables en els que no hi ha compostos que pertanyin a la fracció de líquids amb punts d'ebullició superior als 537 °C.

Les estimacions matemàtiques realitzades per a aquest segon esquema de procés de millora dissenyat indiquen que el processar la fracció residu dels líquids procedents del craqueig del cru extrapesat en un segon reactor de llit transportat descendent en unes condicions d'operació diferents d'aquelles en que te lloc el processat del cru extrapesat, no aporta cap benefici respecte al rendiment al cru sintètic final. Per tant, a fi d'abaratir els costos del procés de millora parcial *in-situ*, s'ha plantejat un tercer esquema de procés. En aquest, després del fraccionament dels líquids procedents del craqueig del cru extrapesat, la fracció d'hidrocarburs líquids amb punts d'ebullició superior als 537 °C es recirculada de nou al reactor de llit transportat descendent. D'aquesta manera, torna a ser processada junt amb una nova fracció de cru extrapesat. Per lo tant, en compte de dos reactors de llit transportat descendent, el procés de millora final estarà constituït per un únic reactor tipus FCC i una torre de destil·lació, amb la qual cosa s'aconsegueix un important estalvi energètic així com una simplificació del procés global.

La comprovació experimental dels resultats obtesos per mitjà de càlculs matemàtics s'ha portat a terme experimentalment en el laboratori. Amb les dades obtingudes es conclou que es possible arribar a un estat estacionari a partir del qual la quantitat de fracció residu a reciclar al reactor tipus FCC per a ser processada novament junt amb el cru extrapesat, entorn al 16 % en pes, es manté constant. En dit estat d'equilibri, utilitzant caolí com a sòlid d'intercanvi de calor i en les condicions d'operació de 530 °C, 0,3 s de temps de residència i una relació sòlid a càrrega de 8 g·g⁻¹, s'obté un 73 % en pes d'un cru sintètic estable i amb uns valors de densitat i viscositat que permeten el seu transport a través d'un oleoducte.

La validesa d'aquest procés s'ha estimat comparant estos resultats experimentals obtinguts a escala de laboratori amb els generats al processar aquest mateix cru extrapesat en una planta pilot de *delayed coking*. Esta comparació ens ha servit per a concloure que si bé en ambdós casos s'obté el mateix rendiment a cru sintètic final estable i amb uns valors de densitat i viscositat que els fan susceptibles de poder ser transportats a través d'un oleoducte, per mitjà del processat en un reactor de llit transportat descendent es produeix un efecte *neteja* del cru que provoca que pràcticament la totalitat dels metalls, níquel i vanadi, presents en el cru extrapesat de partida siguin eliminats i no formen part del cru sintètic final generat. Aquest fet no ocorre, o ho fa en menor proporció, en el procés de *delayed coking*. Per tant, aquest nou procés de millora

parcial *in-situ* facilita el posterior processat en una refinaria del cru sintètic generat. A més, amb este nou procés de millora *in-situ*, s'eviten els problemes de la generació de grans quantitats de subproductes, com coc (que queda acumulat dins del reactor) o aigua contaminada (generada durant l'eliminació de dit coc del reactor), que s'obtidrien al dur a terme el procés de *delayed co-king*. De fet, en aquestos reactors tipus FCC, el coc produït durant la reacció quedaria depositat sobre el sòlid o catalitzador, i la seua combustió, durant l'etapa de regeneració, generaria l'energia requerida per a mantindre el balanç energètic del procés.

Abstract

During this doctoral thesis it has been developed an in-situ extra-heavy crude oil partial upgrading process that has allowed to obtain a good yield to a synthetic crude oil that meets the requirements of density and viscosity to be transported through a pipeline, that is, a synthetic crude with an API gravity greater than 19, a viscosity of less than 300 cSt and free of asphaltenes. Furthermore, practically all the metals, nickel and vanadium, have been removed from the starting extra-heavy crude oil, which greatly facilitates the further processing of this syncrude in a refinery.

In order to develop this process a study has been conducted to determine the ideal reaction conditions (temperature, residence time and solid to oil ratio) to carry out the thermal cracking reaction of an extra-heavy crude oil in a downflow transported bed reactor. Moreover, it has been found that among several solid materials with different acidities and textural properties, it is the Kaolin, a natural clay with a small degree of porosity in its crystalline structure, that yields the largest amount of synthetic crude with the density and viscosity values required to be transported through an oil pipeline. These results have been obtained after performing the reaction under non-severe conditions (530°C, 0.3 seconds and $8\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and therefore do not require a high energy expenditure. However, the liquids collected after each of the reactions carried out are unstable with respect to asphaltene flocculation, regardless of the solid heat exchanger or the reaction conditions used.

To overcome this shortcoming, the next step has focused on eliminating asphaltenes from the synthetic crude. To do so, it has been employed, either alone

or as an additive together with kaolin, a heat exchange solid with a certain grade of activity to perform the catalytic cracking of heavy molecules (BCA, Bottom Cracking Additive). This would allow asphaltene removal by means of catalytic cracking reactions, giving rise to lighter hydrocarbons formation, and/or by means of condensation reactions, giving rise to coke formation. In this section it has been concluded that, due to the composition characteristics of the extraheavy crude oil used in the present study, the presence of any kind of acidity on the solid used as heat exchanger lead to a such increase in coke yield, with the concomitant reduction in the yield to syncrude, that made its used inadvisable. In addition, asphaltene flocculation continues to be observed within the reduced amount of liquids collected.

So that, after assuming that in order to obtain stable liquids respect asphaltene flocculation it is mandatory to get a syncrude free of residue fraction, hydrocarbon products with boiling points higher than 537°C, in the next section has been analyzed the combination of different process steps to either thermally convert or recycle to extinction this heavy hydrocarbons fraction. Three different strategies of improvement processes have been schematized and the best one to produce the greatest amount of stable synthetic crude has been determined through theoretical calculations.

In the first one of these strategies, after the extra-heavy crude oil processing in a downflow transported bed reactor the liquids obtained are distilled. The heavy fraction coming from this distillation tower is reprocessed in a second transported bed cracking reactor. Kaolin is used as heat exchange solid in both cracking units. The final syncrude obtained by means of this first strategy is a mixture of the liquids collected after this second cracking unit and the lighter fraction of liquid hydrocarbons obtained after the processing of the extra-heavy crude oil in the first transported bed cracking reactor. It has been demonstrated that by means of this strategy the residue fraction is not completely eliminated, so that the final mixture of liquids obtained continue being instable.

The second upgrading process strategy is similar to the first one except that the liquid products leaving the second cracking reactor are recycled to the distillation tower. They are then fractionated along with a new proportion of liquids from the extra-heavy crude process reactor after which, the heavy fraction is processed again in the second downflow reactor. So that, the final syncrude produced by means of this second strategy scheme is free of hydrocarbons with boiling points higher than 537 °C, and, therefore, is stable.

The results obtained by means of mathematical estimations for this second upgrading process strategy show that there is no benefit in the final syncrude

yield if the extraheavy crude oil and the heavy fraction of the liquids generated after its processing are cracked under different reaction conditions. So that, in order to reduce process costs expenditure, in the third upgrading process scheme the heaviest fraction of the liquids coming from the processing of the extraheavy crude oil are recycled once again to this first downflow transported bed reactor, where they will be processed anew together with a new portion of heavy crude oil. In such a case, instead of two cracking reactors, the upgrading process would be composed of only one downflow transported bed reactor and a distillation tower. Consequently, from an economic and energy saving point of view this third upgrading process strategy would be the most advantageous one.

In order to verify the results previously obtained from mathematical estimations, the required experiments have been carried out in the laboratory. These experimental results show that with the implementation of this third upgrading process strategy it is possible to reach an equilibrium state in which the amount of residue fraction to be recycled, around 16wt %, remains constant. In such a steady state, under the reaction conditions of 530°C, 0.3 seconds and $8\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, is yielded a 73wt % of a stable syncrude that met the density and viscosity values that allow its transportation through a pipeline.

This new partial upgrading process has been assessed by comparing these results obtained experimentally in the laboratory with the ones obtained after processing the same extraheavy crude oil in a Delayed Coking pilot plant. It is concluded that with these two processes it is possible to yield the same amount of a stable syncrude that meets the density and viscosity values required to be transported through a pipeline. However, with this new partial upgrading process, a cleaner synthetic crude almost free of metals, nickel and vanadium, is produced, greatly facilitating its further processing in a refinery. In addition, the utilization of a downflow transported bed reactor with a solid heat exchanger, eliminates the coke build up problems generated during the delayed coking process, such as the necessity of having two cracking reactors in order to get a continuous process and the generation of by-products such as coke and contaminated water, collected during this coke removal from the reactor. In fact, in these FCC reactors, the generated coke accumulates on the heat exchange solid and its combustion, during the solid regeneration step, provides the amount of heat necessary to maintain the overall energy balance of the process.

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). 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>	104
4.3. Comparativa solido inerte y caolín	107

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

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

Introducción general

1.1 El petróleo

1.1.1 El origen del petróleo

La primera cita que hace referencia a la industria del petróleo se encuentra en un registro arqueológico cerca de Hit, lo que ahora se conoce como Iraq. Se encuentra a la orilla del río Eufrates y es la localización de un pozo petrolífero conocido como "Las fuentes de Alquitrán". Poco a poco en las zonas donde se producían filtraciones de petróleo se fueron construyendo pozos con el fin de recolectarlo y almacenarlo para su posterior uso. No se conocía nada a cerca de la geología ni de los procesos que daban lugar a la formación del petróleo y con el tiempo algunos filósofos y académicos fueron detallando teorías a cerca de la génesis del mismo.

El origen del petróleo ha sido objeto de estudio desde prácticamente el inicio de la civilización. Ya en la antigua Grecia, donde se pensaba que todo lo que les rodeaba provenía de únicamente cuatro elementos, tierra, agua, fuego y aire, se tenía la creencia de que el petróleo se originaba a partir de la tierra y del fuego, ya que emergía del suelo y era inflamable (Höök y col. 2010). Pero no fue hasta el renacimiento cuando aparecieron las primeras teorías sobre el origen del

petróleo. En la primera de ellas, Georgius Agricola, un físico alemán, propuso que el crudo, como otros minerales, se formaba a partir de la condensación del azufre. Por otro lado, otro físico alemán, Andreas Libavius, argumentó que el crudo se originaba a partir de la resina producida por los árboles más longevos (Walters 2006). Estas dos hipótesis son la que dieron lugar al inicio de las teorías sobre el origen biótico o abiótico del petróleo.

La teoría ucraniorusa, desarrollada inicialmente por Mendeleev en el año 1877, fue una de las primeras que defendían el origen inorgánico del petróleo. Según esta teoría los hidrocarburos se originaban tras la reacción química que tenía lugar entre el agua y los carburos de hierro que se encontraban formando parte de la Tierra. Una posterior evolución de esta teoría presentada por Porfirev demostraba que era posible obtener hidrocarburos a partir de dióxido de carbono e hidrógeno y de dióxido de carbono y agua. Sin embargo, en las condiciones en las que se encontraba la atmósfera oxidante en la que se presentaban estos compuestos la reacción de formación de hidrocarburos más pesados no era termodinámicamente posible (Porfirev 1974). Por lo tanto, la formación del crudo debía tener lugar en las capas más profundas de la tierra, como es el manto terrestre, en una atmósfera reductora, en la que no hay presencia de compuestos oxigenados, y en unas condiciones de presión y temperatura elevadas (JF Kenney y col. 2002). Según los defensores de esta teoría la difusión del crudo hasta los puntos más superficiales del globo terrestre en el que se encontraban los yacimientos petrolíferos tenía lugar a través de las fallas y deformaciones de la corteza terrestre.

Una teoría complementaria a la anterior fue presentada por varios astrónomos defensores del origen abiótico del petróleo que se basaban en la evidencia de la presencia de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos en asteroides y otros cuerpos planetarios en los que no existían organismos vivos (Gold 1985). Según Gold y Soter, el principal defensor de dicha teoría, el petróleo se originaba a partir de la condensación del metano que había quedado atrapado bajo la corteza terrestre tras la formación de la tierra, al igual que el gas natural, que se encontraba en depósitos situados a menor profundidad debido a la fuga del metano desde su punto de origen como consecuencia de los movimientos provocados por los terremotos (Gold y Soter 1982). Según Gold, el metano al ascender hacia la corteza terrestre va dando lugar a la formación de hidrocarburos más pesados mediante una reacción de condensación catalizada por las bacterias presentes en dicha corteza. Esta teoría ignora el hecho de que en las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra la corteza terrestre, la formación de hidrocarburos más pesados a partir del metano no está favorecida termodinámicamente (JF Kenney y col. 2002).

Ninguna de estas dos teorías sobre el origen inorgánico del petróleo fue capaz de predecir la localización de las reservas de gas y de crudo ni de dar una correcta explicación sobre la obtención de petróleo en las cantidades industriales en las que se encontraba en dichos yacimientos (Glasby 2006). Sin embargo, las perforaciones realizadas siguiendo las indicaciones marcadas por la teoría sobre el origen orgánico del petróleo han permitido encontrar yacimientos en los que se almacenaban grandes cantidades de crudo (Höök y col. 2010). Por tanto, pese a que existen evidencias que demuestran el origen abiótico del petróleo, es probable que el crudo se haya generado, en mayor medida, a partir de materia orgánica (Robinson 1966).

La llamada teoría orgánica, según la cual el petróleo se origina a partir de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias, empezó a aparecer en el siglo XVIII, cuando Lomonosov propuso la teoría de que el petróleo se originaba a partir de los restos animales presentes en los sedimentos (J.F. Kenney 1996). Pero no fue hasta el año 1934 cuando un químico alemán denominado A. Treibs encontró la que se considera la primera prueba del origen orgánico del petróleo, la similitud entre las moléculas de clorofila y una molécula orgánica encontrada tanto en los sedimentos como en los crudos, denominada porfirina (Durand 2003). Posteriores estudios ofrecieron nuevas evidencias que demostraron el indiscutible origen biogénico del petróleo como son, el hallazgo de hidrocarburos con actividad óptica (Oakwood y col. 1952), la presencia de nuevos biomarcadores (Eglinton y Calvin 1967) o una proporción del isótopo ^{13}C similar a la que presentan los organismos vivos presente en diferentes crudos (Craig 1953).

Hoy en día se cree que el petróleo se formó a partir de restos de microorganismos, como algas o plancton, que se fueron acumulando en el fondo de lagos o mares y que, junto con otros materiales inorgánicos, dieron lugar a la formación de rocas sedimentarias, denominadas rocas madre. Tras un largo periodo de maduración, que tuvo lugar a elevadas temperaturas, la materia orgánica presente en dicha roca madre evolucionó hasta dar lugar a la formación de los hidrocarburos.

1.1.2 La formación del petróleo

Las rocas madre son rocas sedimentarias compuestas por una mezcla de agua y materia orgánica e inorgánica cuya formación tiene lugar en las cuencas sedimentarias. Las características y el contenido de materia orgánica final en dicha roca madre dependerá de la velocidad a la que la sedimentación tiene lugar así como de las condiciones, en presencia o ausencia de oxígeno y/o azufre, del medio en el que sucede.

En las cuencas sedimentarias con el paso del tiempo se va produciendo el soterramiento de las capas más antiguas como consecuencia de la continua deposición de nuevos sedimentos. La temperatura a la que se encuentran las distintas capas varía en función de la profundidad a la que están soterradas. El gradiente de temperatura es de unos 30 °C por kilómetro de media, sin que se lleguen a superar en ningún caso los 200 °C. Este aumento gradual en la temperatura en función de la profundidad, y por tanto del tiempo, provoca la pirolización de la materia orgánica presente en la roca madre. Un proceso que tiene lugar en tres etapas, diagénesis, catagénesis y metagénesis, que se distinguen en función de la profundidad, y por tanto de las condiciones de presión y temperatura, a las que se encuentre la roca madre.

Tras los primeros kilómetros de enterramiento, en condiciones de presión y temperatura suaves (<80 °C), se origina la primera de las etapas del proceso de pirólisis, la diagénesis. A estas profundidades existen todavía microorganismos tanto aerobios como anaerobios capaces de consumir respectivamente el oxígeno y el nitrógeno presente en los sedimentos orgánicos y de incorporar el azufre que se encuentre en el medio y que, finalmente, acabará formando parte de los hidrocarburos (Aizenshtat 1981). Además, bajo estas condiciones se produce la condensación de los restos orgánicos presentes en la roca sedimentaria, lo que da lugar a la formación de una masa amorfa de materia orgánica insoluble en disolventes orgánicos denominada querogeno (Durand, Nicaise y col. 1980).

Se han realizado numerosos estudios con el fin de conocer la evolución del querogeno, ya que se supone que es una forma de determinar la cantidad de petróleo que se va a poder producir a partir del querogeno de partida (Pepper y Corvi 1995; Burnham y col. 1987; B. Tissot, Pelet y PH Ungerer 1987; Ungerer y col. 1984). Para ello, se han llevado a cabo reacciones de pirólisis de diferentes muestras de rocas madre extraídas de distintas localizaciones. Teniendo en cuenta que el proceso real al que es sometido el querogeno en las cuencas sedimentarias es muy largo en el tiempo pero a bajas temperaturas, la simulación en el laboratorio se ha llevado a cabo a mayores temperaturas pero

a tiempos más cortos. De los resultados extraídos de los diferentes estudios se ha podido llegar a la conclusión de que existen diferentes tipos de querogeno que se pueden clasificar en función de su disposición para producir petróleo y, por tanto, de la relación H/C que presentan, ya que se considera que a mayor contenido en hidrógeno del querogeno mayor capacidad de generación de petróleo (Behar y Vandenbroucke 1987).

Los querogenos tipo I serían aquellos a partir de los cuales es posible obtener la mayor cantidad de petróleo pero, desafortunadamente, raramente se encuentran en la naturaleza (Vandenbroucke y Largeau 2007). Se originan a partir de los restos orgánicos que se depositan en los fondos de lagos o lagunas. Son altamente alifáticos por lo que presentan una relación H/C elevada, superior a 1,5, con un bajo contenido en átomos de oxígeno, presentando valores para la relación O/C que se encuentran entre 0,03 y 0,1. La pirólisis de estos querogenos da como resultado hidrocarburos líquidos constituidos mayormente por alcanos con un número de átomos de carbono superior a 40.

Por otro lado, los querogenos tipo II, originados a partir de materia orgánica planctónica depositada en el fondo de mares u océanos, presentan un elevado número de estructuras cíclicas y anillos aromáticos, lo que hace disminuir su relación H/C hasta valores próximos a 1,3, y una elevada proporción de átomos de oxígeno en su composición lo que se traduce en un valor para la relación O/C próximo a 0,15. Al pirolizar se obtienen cadenas alifáticas con un número de carbono inferior a 25.

Los querogenos tipo III son aquellos que se originan principalmente a partir de restos orgánicos de vegetales que han sido arrastrados hasta las cuencas sedimentarias situadas en pantanos o llanuras costeras. El largo camino que recorren hasta que se produce su sedimentación hace que la mayor parte de estos restos orgánicos hayan sido digeridos por las bacterias presentes en el medio antes de ser soterrados. Por tanto, las rocas madres generadas a partir de ellos no contienen una gran cantidad de materia orgánica. Estos querogenos están formados predominantemente por estructuras aromáticas aunque también contienen cadenas largas de alcanos. Aunque la relación H/C que presentan estos querogenos es inferior a 0,8, recientes estudios han demostrado que mediante su pirólisis en condiciones severas es posible generar petróleo.

Además, existe un último tipo de querogenos cuya relación H/C es inferior a 0,5, por lo que a partir de ellos lo único posible de obtener es carbono. Se trata de los querogenos tipo IV, originados a partir de materia orgánica que ha sufrido un severo proceso de oxidación, lo que hace que estén formados principalmente por compuestos de carbono inorgánicos.

La siguiente etapa en el proceso de maduración de la materia orgánica, denominada catagénesis, tiene lugar a temperaturas comprendidas entre los 90 °C y los 175 °C. En dichas condiciones se produce la compactación de la matriz inorgánica de la roca madre como consecuencia de la pérdida de agua mientras que la materia orgánica sufre cambios más importantes. En este punto se inicia la degradación térmica del querogeno lo que da lugar a la formación de un fluido rico en hidrocarburos capaz de difundir hacia el exterior una vez alcanzado el umbral de saturación dentro de los poros de la matriz inorgánica, debido a la sobrepresión generada en los mismos (Werner y col. 1996), dejando como residuo un querogeno altamente aromático. Aunque en los estudios realizados a escala de laboratorio se ha encontrado una relación lineal entre la relación H/C del querogeno formado en la etapa anterior y la cantidad de petróleo producida en esta etapa, en las condiciones reales en las que tiene lugar esta etapa se considera que existen parámetros geológicos y termodinámicos que van a condicionar la naturaleza de los productos finales generados (Vandenbroucke 2003). El final de esta segunda etapa se alcanza cuando el residuo de querogeno que queda en la roca madre alcanza una relación H/C menor a 0,5, es decir, cuando ya no contienen más cadenas alifáticas susceptibles de ser craqueadas.

En las condiciones de temperatura a las que tiene lugar la etapa final, la meta-génesis, se produce la reorganización de la red aromática del residuo de querogeno generando una estructura de carbono puro. Este proceso ya no da lugar a la formación de más hidrocarburos líquidos aunque si es posible que se eliminen algunos heteroátomos o grupos metilo en forma de gases como metano, dióxido de carbono, nitrógeno molecular o ácido sulfhídrico.

1.1.3 La creación de los yacimientos petrolíferos

Una vez generados, el petróleo junto con el gas difunden a través de rocas permeables o porosas, piedras caliza o arenisca, y/o fallas. El desplazamiento de los hidrocarburos es consecuencia de la presencia de agua subterránea y tiene lugar hacia la dirección en la que encuentran menos resistencia, normalmente un camino ascendente bastante tortuoso. La presencia de agua hace que el movimiento de estos hidrocarburos, controlado por factores como la flotación y la hidrodinámica de fluidos de flujo, tenga lugar hasta encontrarse con una roca impermeable o con una permeabilidad tan baja, normalmente lutita o cúpulas formadas por rocas salinas, que el flujo de fluidos no es capaz de vencer la presión capilar requerida para seguir difundiendo por lo que empieza a acumularse. Esta acumulación puede ser el principio de un yacimiento de dimensiones económicamente significativas, o solo una pequeña acumulación local de hidrocarburos.

A la organización geométrica de distintos tipos de rocas ubicadas bajo la superficie terrestre que hacen posible la acumulación de cantidades importantes de líquidos, gases o ambos, se le denomina trampa (Biddle y Wielchowsky 1994). Como se muestra en las figuras 1.1 y 1.2, los principales componentes de las trampas son la roca almacén, cuya principal característica debe ser la de presentar poros o cavidades que se encuentren conectados entre sí y del tamaño adecuado para que permitan la entrada y almacenaje de los hidrocarburos, y la roca impermeable, denominada sello o tapa.

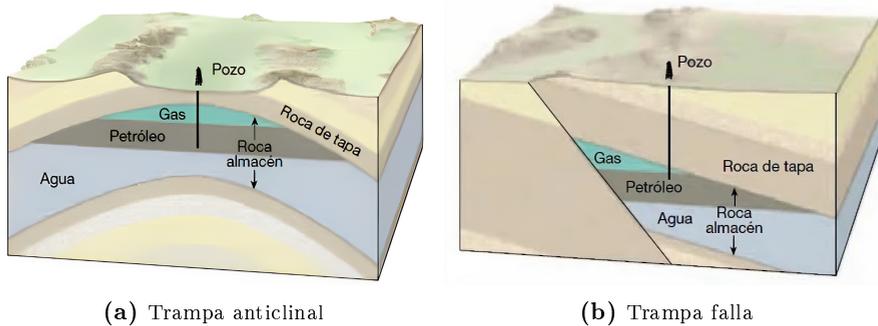


Figura 1.1: Trampas estructurales

Las trampas más comunes suelen estar formadas por la actividad tectónica, fallas o pliegues de las placas tectónicas y reciben el nombre de trampas estructurales (figura 1.1). Aunque también existen trampas menos comunes formadas a partir de patrones de depósito sedimentario que reciben el nombre de trampa estratigráfica (figura 1.2).

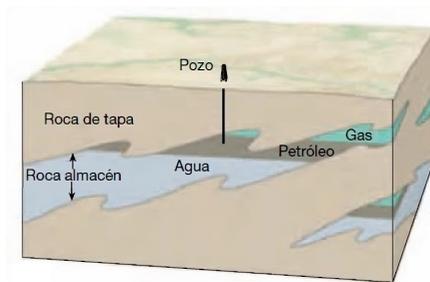


Figura 1.2: Trampa estratigráfica

Normalmente en estas trampas se encuentran tres tipos de *fluidos*, gas natural, petróleo y agua. La localización en la que se produce la acumulación de los

gases y líquidos dentro de la trampa dependerá de la fuerza que provoca el movimiento de los fluidos. Cuando la fuerza principal capaz de provocar el movimiento de los fluidos durante este proceso de difusión es la flotabilidad, la acumulación del petróleo y del gas para dar lugar a los reservorios petrolíferos, tiene lugar en la parte disponible más elevada de las trampas. Esto es debido a que tanto el petróleo como los gases presentan densidades menores a las del agua que los rodea. En condiciones hidrodinámicas, el flujo de agua que favorece el movimiento de los hidrocarburos puede pasar a través de la roca tapa, lo que hará de filtro para los hidrocarburos, o puede moverse en otras direcciones dentro de la roca reservorio, lo que hará que el petróleo junto con el gas o por separado, se acumulen en lugares diferentes a la parte más elevada de la trampa, como consecuencia del desplazamiento provocado por la fuerza del agua en movimiento.

Es necesario llevar a cabo diferentes estudios para conocer si la acumulación de los hidrocarburos, ya sea como gas o líquido, ha tenido lugar en unas cantidades tales que hacen económica y técnicamente viable la explotación del yacimiento para la obtención de combustibles fósiles.

1.2 Composición y clasificación del petróleo crudo

El petróleo se define como una fuente de energía fósil, al igual que el carbón y el gas natural. Pero, a diferencia del carbón y del petróleo de esquisto que necesitan ser procesados a elevadas temperaturas para generarlos, tanto el petróleo como el gas natural y las arenas bituminosas son una fuente natural de hidrocarburos (figura 1.3).

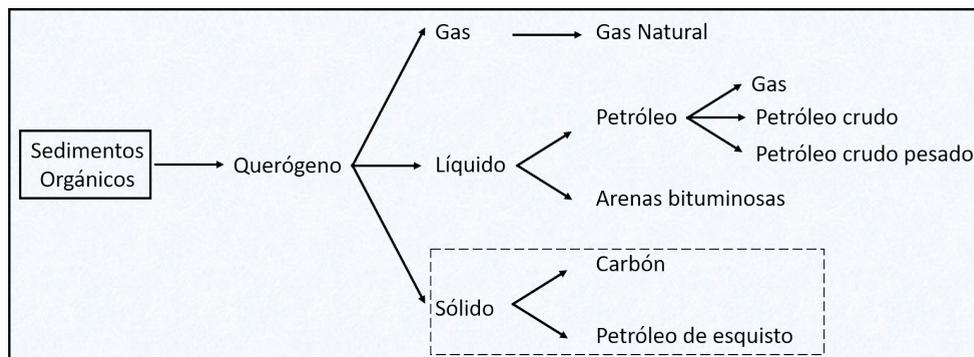


Figura 1.3: Clasificación de las fuentes naturales de hidrocarburos y de los sedimentos precursores de hidrocarburos (James G Speight 1997).

La composición química del petróleo crudo extraído al llevar a cabo la explotación petrolífera varía mucho de una explotación a otra e incluso, en un mismo pozo, se pueden obtener petróleos crudos con propiedades diferentes en función del nivel en el que se encuentre la extracción. Varios son los factores que van a determinar la composición del petróleo crudo, entre ellos están la materia sedimentaria y el entorno en el que se origina, el historial térmico de su roca madre y las condiciones en las que tiene lugar su difusión a través de la roca almacén y su acumulación, lo que va a condicionar los procesos de alteración que tienen lugar.

Los cambios en la composición que se pueden generar durante su migración desde la roca madre hasta las partes más superficiales del subsuelo donde se encuentran las trampas, son consecuencia del continuo descenso de temperatura y de las variaciones en la presión que experimentan los hidrocarburos, lo que puede ocasionar que el flujo de gas y de líquidos se divida y que migren por separado (Kuo 1997). Además, al entrar en contacto con el agua puede que parte de los compuestos más polares presentes en el petróleo interaccionen con ella y terminen formando parte de la fracción acuosa (Kuo 1994).

Una vez en la roca almacén, se pueden seguir produciendo reacciones que modifiquen la composición de los hidrocarburos. Si dentro de dicha roca el crudo se encuentra a temperaturas superiores a los 120 °C, pueden tener lugar reacciones redox en las que los hidrocarburos son oxidados hasta la formación de CO₂ y los sulfatos son reducidos a H₂S. Esta reacción es conocida como la reducción termoquímica del sulfato.

Continuando en su camino ascendente, si el petróleo llega a alcanzar una profundidad que se encuentra a una temperatura en la que sea posible la existencia de microorganismos vivos (<80 °C), es probable que se produzca la biodegradación de los hidrocarburos por dichos microorganismos. Esta biodegradación se traduce en la obtención de petróleos más pesados como consecuencia de la destrucción de los compuestos menos resistentes, como son los alcanos, y la formación de otros compuestos de mayor peso molecular, como las resinas y los asfaltenos (Eschard y A. Huc 2008).

Estas modificaciones hacen que existan cientos de crudos diferentes con composiciones muy variadas pero, de forma general, se puede decir que los petróleos crudos están formados principalmente por hidrocarburos además de otros compuestos orgánicos que contienen heteroátomos, como oxígeno, nitrógeno y azufre, compuestos organometálicos de níquel, vanadio y hierro, y algunas sales inorgánicas en suspensión, como demuestra el intervalo de valores obtenidos

para la composición elemental general de un crudo de petróleo que aparece en la tabla 1.4.

ELEMENTO	% en peso
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrógeno	10,0 - 14,0
Nitrógeno	0,1 - 2,0
Oxígeno	0,05 - 1,5
Azufre	0,05 - 6,0
Ni y V	<1000 ppm

Tabla 1.1: Composición elemental general del petróleo crudo (Long y Janies G Speight 1998).

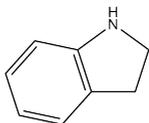
Los hidrocarburos presentes en los crudos se pueden dividir en dos grupos, los saturados, dentro de los que se encontrarían las parafinas, tanto lineales como ramificadas o cíclicas (naftenos), y los aromáticos, grupo que englobaría también los compuestos poliaromáticos. Dentro de los compuestos heteroatómicos estarían los compuestos nitrogenados, que se pueden dividir en básicos y no básicos (ver tabla 1.2), los oxigenados, que provienen principalmente de la oxidación de alguno de los compuestos hidrocarbonados o de la materia sedimentaria inicial, y los compuestos azufrados como los que se muestran en la tabla 1.3.

De los hidrocarburos que componen el crudo de petróleo en general se puede decir que entre un 15 % y un 20 % en peso se corresponden con *n*-alcanos desde el C5 hasta C40 átomos de carbono. Este porcentaje puede verse reducido si los crudos han sido sometidos a un proceso de biodegradación durante un largo periodo de tiempo. Los *n*-alcanos de cadenas largas, superiores a los 20 átomos de carbono, son los responsables del bajo punto de enturbiamiento que presentan algunos crudos. Tanto isoalcanos como cicloalcanos con menos de 10 átomos de carbono se han encontrado formando parte de los crudos. Entre los primeros también hay evidencias de compuestos con más de 25 átomos de carbono, como pueden ser algunos isoprenoides o el escualeno.

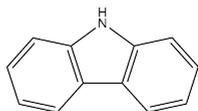
Debido a su baja estabilidad las olefinas se encuentran en muy poca abundancia entre los compuestos que forman los crudos del petróleo, aunque se han detectado hexenos, heptenos, octenos y algunas olefinas cíclicas.

Compuestos no básicos

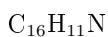
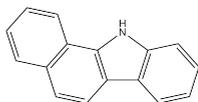
Pirrol



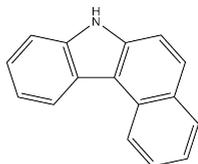
Indol



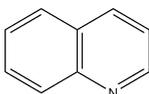
Carbazol



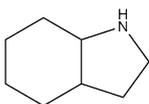
Benzocarbazol

Compuestos básicos

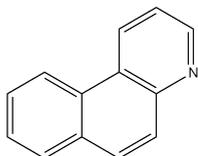
Piridina



Quinolina



Indolina



Benzoquinolina

Tabla 1.2: Clasificación de los compuestos nitrogenados encontrados en el petróleo crudo (James G Speight 1997).

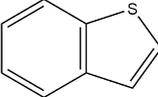
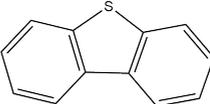
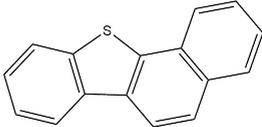
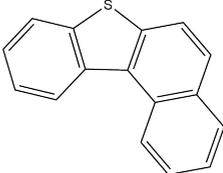
RSH	Tioles (mercaptanos)
RSR'	Sulfuros
	Sulfuros cíclicos
RSSR'	Disulfuros
	Tiofenos
	Benzotiofenos
	Dibenzotiofenos
	Naftobenzotiofenos
	

Tabla 1.3: Tipos de compuestos azufrados encontrados en el petróleo crudo (James G Speight 1997).

Entre los aromáticos se han detectado compuestos formados por hasta cuatro anillos aromáticos, tipo criseno. Los más abundantes de los aromáticos son los derivados alquilados del benceno, naftaleno y fenantreno. Los compuestos aromáticos son más abundantes en los crudos que han sufrido una evolución térmica, mientras que en los crudos más jóvenes o inmaduros, los naftenos aromáticos predominan sobre los aromáticos. Estos últimos suelen ser los hi-

drocarburos más abundantes entre las fracciones más pesadas, pudiendo llegar a estar formados por más de 5 anillos entre aromáticos y nafténicos.

Las resinas y los asfaltenos son los compuestos más pesados presentes dentro de los crudos. Se trata de complejas estructuras compuestas por varios anillos aromáticos y naftenoaromáticos con ramificaciones y heteroátomos (N, S, O) (figura 1.4). La diferencia entre ambos es que las resinas, menos polares, son solubles en alcanos ligeros, como el *n*-heptano, mientras que los asfaltenos precipitan. Los crudos pesados que han sufrido un continuo proceso de biodegradación pueden llegar a estar compuestos por entre un 25 % y un 60 % en peso de resinas y asfaltenos (B. Tissot, Pelet y PH Ungerer 1987).

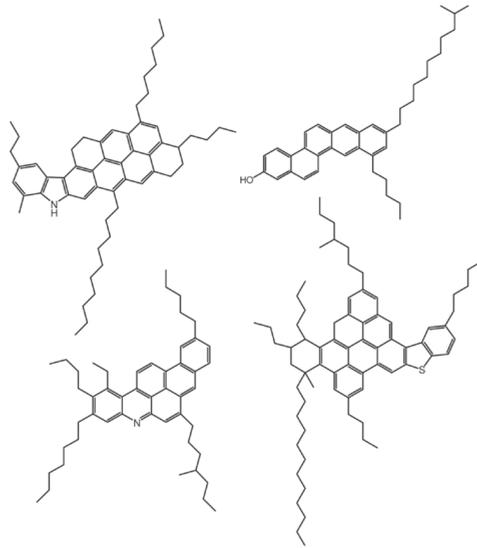


Figura 1.4: Ejemplo de estructuras moleculares de asfaltenos descritas por diferentes estudios (Mullins 2008).

1.2.1 Evaluación y clasificación del petróleo crudo

Como se ha visto, son muchos los factores que determinan la composición de los crudos del petróleo, lo que hace que existan infinidad de crudos de petróleo con composiciones muy variadas. A la hora de llevar a cabo tanto la explotación, como el transporte y el posterior procesado de un crudo, es importante conocer de antemano las cualidades que presenta el crudo en cuestión con el fin de poder llevar a cabo cada una de las etapas en las condiciones adecuadas.

Una de las formas de determinar la calidad de un crudo sin necesidad de conocer su composición molecular exacta es mediante la separación del mismo en fracciones en función del punto de ebullición de los compuestos que las conforman. Las fracciones más comunes en las que se dividen los crudos del petróleo son:

FRACCIÓN	Rango de puntos de ebullición
Nafta	P.eb.inicial - 216°C
Queroseno	160°C - 250°C
Gasóleo	216°C - 359°C
Gasóleo de vacío	359°C - 537°C
Residuo	>537°C

Tabla 1.4: Composición elemental general del petróleo crudo.

Como es lógico, la variedad y complejidad de las moléculas y por tanto, la aromaticidad, polaridad y el contenido en metales y heteroátomos, aumenta con el punto de ebullición como se muestra en la figura 1.5. En general un crudo que contiene mayoritariamente las fracciones nafta y queroseno, y que estará compuesto principalmente por parafinas lineales, ramificadas y/o cíclicas, se denomina crudo parafínico. Estos tipos de crudo suelen ser líquidos claros muy fluidos con muy bajos contenidos en azufre y heteroátomos. Aquellos crudos compuestos principalmente por las fracciones gasóleo se denominan crudos nafténicos, ya que están compuestos principalmente por parafinas cíclicas o naftenos. Los crudos más pesados son los denominados crudos asfálticos, formados principalmente por fracción residuo, en la que se condensan las resinas y los asfaltenos, lo que hace que su contenido en azufre, metales y demás heteroátomos sea muy elevado. Suelen ser sólidos negros a temperatura ambiente y presentan unas viscosidades muy elevadas.

Además de mediante fraccionamiento, otra manera de determinar la calidad de los crudos es mediante la medición de alguna de sus propiedades físicas. Esto resulta muy interesante ya que como se muestra en la figura 1.6, realizando una simple medida de la densidad, viscosidad y/o gravedad API es posible distinguir entre los crudos compuestos mayoritariamente por las fracciones más ligeras y, por tanto, de mayor calidad, también denominados crudos convencionales, de aquellos denominados pesados cuyos principales componentes se engloban dentro de las fracciones con los mayores puntos de ebullición, y de las arenas bituminosas (mezcla de arena y bitumen).

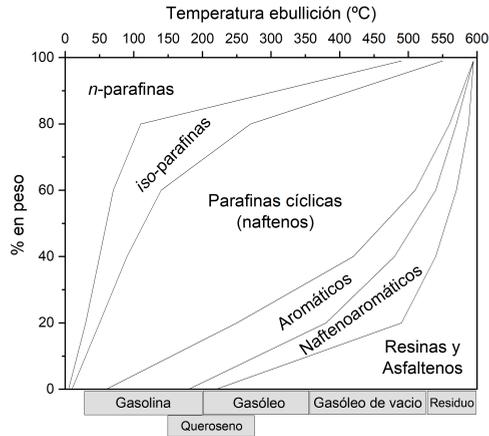


Figura 1.5: Composición de las fracciones separadas en función del punto de ebullición de los compuestos que las conforman (Behrenbruch y Dedigama 2007).

La viscosidad, con la que se determina la resistencia que presentan los líquidos a fluir, es una de las propiedades más utilizadas para valorar la calidad de los petróleos crudos. Se expresa generalmente en unidades de *stokes* o *poises* y los valores obtenidos pueden variar entre los varios *stokes* para los crudos más ligeros hasta los miles de *stokes* para los crudos más pesados. El valor de la viscosidad va a variar en función de la temperatura a la que se lleve a cabo la medida, por lo que, para poder tener valores comparativos se determinó como estándar el valor de la medida realizada a 40 °C. Como cabría esperar los crudos más aromáticos y con mayores concentraciones de moléculas más complejas, como las resinas y los asfaltenos, son los que presentan los mayores valores de viscosidad (Meyers 2002).

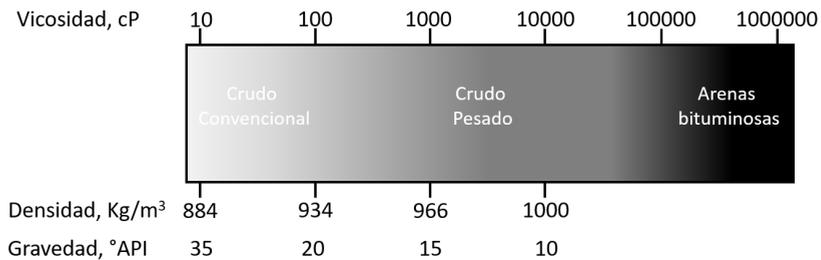


Figura 1.6: Clasificación de los crudos del petróleo en función de su viscosidad, densidad y grado API (James G Speight 2006).

Entre las propiedades más ampliamente utilizadas para determinar la calidad de un crudo se encuentra la densidad. Representa la cantidad de masa por unidad de volumen de un material a una temperatura determinada, en este caso 15 °C es la temperatura de referencia, y se expresa en gramos por centímetro cúbico. Durante los primeros años de la industria del petróleo la densidad fue muy utilizada para determinar la cantidad de gasolina y queroseno presentes en los crudos. Sin embargo, con los avances en esta industria se vio que para algunos tipos de crudos no existía una correcta correlación entre este valor y su composición obtenida mediante fraccionamiento (Simanzhenkov e Idem 2003). Es por ello por lo que se utiliza el grado o gravedad API que representa un valor más exacto para determinar la calidad de un crudo, y que se determina mediante la ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \quad \text{a } 15,6^{\circ}C \quad (1.1)$$

en la que GE significa gravedad específica (densidad de un compuesto relativa a la densidad del agua medida a 4°C) y de la que se puede extraer que existe una relación inversa entre la densidad y el grado API. Según esta ecuación, cuanto más denso, pesado, sea un crudo, menor será su grado API (Santos y col. 2014). Existe una clasificación de los crudos del petróleo en función de su gravedad API como se muestra en la tabla 1.5.

TIPO DE CRUDO	GRAVEDAD API	DENSIDAD (Kg cm ⁻³)
Extraligero	>39	<830
Ligero	>31,1 - 39	Entre 830 y 870
Intermedio	Entre 22,3 y 31,1	Entre 870 y 920
Pesado	Entre 22,3 y 10,0	Entre 920 y 1000
Extrapesado	<10,0	>1000

Tabla 1.5: Clasificación de los crudos de petróleo en función de su gravedad API.

Los crudos extraligeros prácticamente no requieren de ningún tipo de proceso de conversión dentro de la refinería, simplemente con una simple destilación se podrían conseguir las fracciones del corte deseado. Los crudos denominados convencionales, con los que se trabaja en las refinerías, son los que entrarían, atendiendo a la clasificación presentada en función de la gravedad API, dentro del rango de los petróleos intermedios y ligeros. Mientras que los crudos pesados y extrapesados, reciben el nombre de crudos no convencionales, ya que debido

a sus propiedades, existan muchos problemas para que puedan llegar a ser procesados en una refinería.

1.2.2 Propiedades de los crudos pesados y extrapesados

La complejidad y el análisis de los componentes de los crudos pesados y extrapesados es uno de los mayores inconvenientes a la hora de trabajar con ellos. En general, la composición de los crudos pesados y extrapesados suele determinarse mediante la división en compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, utilizando el método comúnmente conocido como S.A.R.A. (*Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM D4124*, s.f.). Los saturados están formados por hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos. Los aromáticos son compuestos formados por uno o dos anillos aromáticos que llevan unidos cadenas alifáticas. Las resinas y los asfaltenos son las fracciones en las que se encuentran los compuestos de mayor peso molecular cuya diferencia radica en la solubilidad (resinas) o no (asfaltenos) en alcanos ligeros (James G Speight 2006). La polaridad y el tamaño de las moléculas que conforman cada una de estas fracciones va en aumento al ir pasando de los saturados hasta los asfaltenos, siendo estos últimos donde se engloban las moléculas de mayor tamaño, más aromáticas, de mayor polaridad y en las que se encuentran el mayor número de heteroátomos y metales (Garaniya y col. 2018; Alotaibi y col. 2018). La presencia de este tipo de moléculas en un medio apolar como el que forman la mayoría de los compuestos del petróleo hace que los crudos no se encuentran en una disolución homogénea sino que sean un sistema coloidal en el que los asfaltenos se encuentran estabilizados en dicho medio apolar en la parte interna de las micelas formadas por las resinas (Alotaibi y col. 2018).

El porcentaje de cada una de estas fracciones dentro del petróleo es lo que marca la diferencia entre los crudos convencionales y los pesados o extrapesados. En los crudos pesados el porcentaje de compuestos saturados baja hasta menos de un 35 % en peso en comparación con el 57 % de los crudos convencionales, los aromáticos se encuentran entre el 30-40 % en peso, mientras que el contenido en resinas y asfaltenos se encuentra en valores comprendidos entre el 25 y el 60 % en peso a diferencia del 14 % en peso que representan cuando se trata de crudos convencionales (Welte y P. Tissot 1984; W. Wu y col. 2012; Islas-Flores, Buenrostro-Gonzalez y Lira-Galeana 2005; Minale, Merola y Carotenuto 2018).

Como consecuencia del elevado contenido en resinas y asfaltenos en los crudos pesados y extrapesados, su movilidad se ve muy reducida, lo que se traduce en

una elevada viscosidad. Además, el contenido en metales, níquel y vanadio, y heteroátomos se ve incrementado con respecto a los valores mostrados por los crudos convencionales, lo que complica su procesado (Rahimi y Gentzis 2006). Asimismo, estos tipos de crudos suelen tener una relación H/C muy baja, por lo que se necesita de procesos de mejora basados fundamentalmente en mejorar sus propiedades aumentando esta relación hidrógeno-carbono ya sea mediante la eliminación de carbono o la adición de hidrógeno (Alotaibi y col. 2018).

Estas características de los crudos no convencionales limitan su entrada en el mercado como consecuencia del elevado número de problemas que acarrea en primer lugar su transporte desde el punto en el que se encuentran los yacimientos y en segundo lugar su procesado en las refinerías. Pese a ello, la elevada demanda de hidrocarburos y la escasez de yacimientos de crudos convencionales, hacen necesaria la utilización de estos crudos pesados y extrapesados, por lo que se han ideado diferentes métodos para hacer su transporte viable desde un punto de vista económico y si es posible, mejorar alguna de sus propiedades.

1.3 El transporte de los crudos pesados y extrapesados

De entre todas las formas de transporte de hidrocarburos que existen, los oleoductos son el modo de transporte más eficiente desde el punto de vista económico y energético. Sin embargo, el transporte de los crudos pesados y extrapesados a través de los mismos está dificultado por problemas derivados de su escasa movilidad y del elevado contenido en asfaltenos que los componen, ya que tienden a depositarse en las paredes de los oleoductos provocando obstrucciones o incluso el bloqueo de las tuberías. Esto ocasiona que la demanda de energía requerida para bombear este tipo de petróleos sea tan elevada que resulte económicamente inviable. Con el fin de evitar este tipo de inconvenientes se han determinado una serie de especificaciones, muy relacionadas con su composición, que un crudo debe cumplir para que pueda ser transportado a través de un oleoducto. Pese a que existen ciertas discrepancias entre los datos que se han encontrado en la literatura, en general los valores requeridos para que un crudo sea susceptible de ser transportado a través de un oleoductos son un valor de viscosidad entre los 250 - 400 cSt a 40 °C (José AD Muñoz, Jorge Ancheyta y Luis C Castañeda 2016) y una densidad inferior a 0.94 g·cm⁻³, lo que significa que el valor del grado API debe ser igual o superior a 19 (Xing, De Crisci y J. Chen 2019; Xing, Alvarez-Majmutov y J. Chen 2019; Gholami y col. 2021; Gray 2019; Ng y col. 2021; Keesom y Gieseman 2018).

Existen dos formas de hacer que un crudo con las características de los no convencionales cumpla con estos requisitos, una en la que sin altera su composición se modifican las condiciones en las que se produce el transporte, y la segunda, en la que mediante un proceso de mejora *in-situ* se modifica su composición haciendo que cumpla con las especificaciones para que pueda ser transportado a través del oleoducto.

1.3.1 Métodos de transporte que no implican modificar la composición de los crudos

Los métodos que permiten el transporte de los crudos pesados y extrapesados a través de los oleoductos sin que sea necesario modificar su composición pueden ser divididos en dos categorías (figura 1.7), aquellos que facilitan su transporte disminuyendo la viscosidad de estos crudos, y los que se centran en reducir la fricción generada entre los crudos y las paredes de las tuberías.

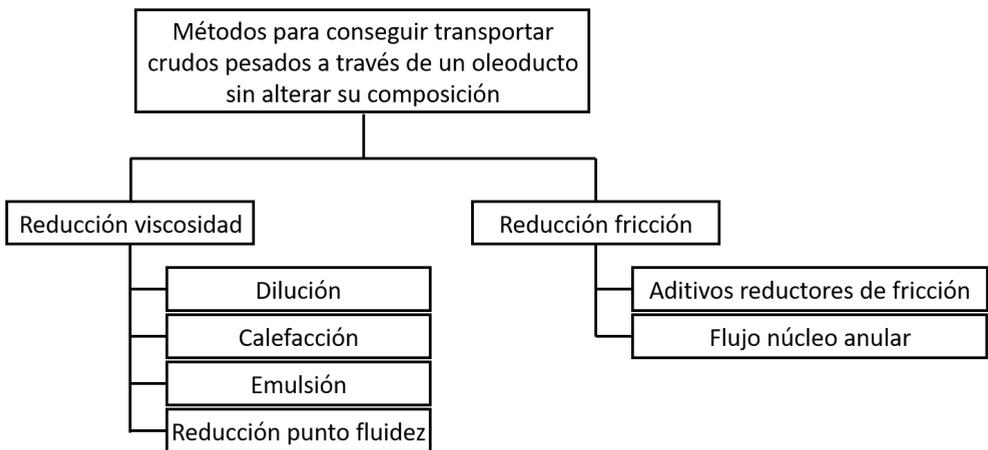


Figura 1.7: Esquema de métodos con los que se consigue mejorar la fluidez de los crudos pesados y facilitar su transporte a través del oleoducto sin modificar su composición.

1.3.1.1 Métodos para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extrapesados

1.3.1.1.1 Dilución de los crudos pesados y extrapesados

La dilución es uno de los métodos más viejos y utilizados para reducir la viscosidad de los crudos pesados y extrapesados. Consiste en la mezcla de este tipo

de crudos con otros hidrocarburos más ligeros como son los condensados que se obtienen durante la producción del gas natural, la nafta, otros crudos más ligeros o diferentes fracciones derivadas de los crudos o disolventes orgánicos (Urquhart 1986; Todd 1988; Hasan, Ghannam y Esmail 2010; Alomair y Almusallam 2013; Henaut 2007; Anhorn y Badakhshan 1994; Dehaghani y Badizad 2016; Gateau y col. 2004). Más recientemente se ha estudiado la utilización como diluyentes para reducir la viscosidad de los crudos pesados los productos o subproductos de algunos procesos como pueden ser los líquidos procedentes de la pirólisis de los plásticos o los disulfuro de alquilo obtenidos como subproductos de la oxidación de mercaptanos (Robert Peter Hodgkins 2020; Martínez-Narro y col. 2020).

Uno de los principales inconvenientes derivados de la utilización de disolvente para reducir la viscosidad de los crudos pesados es que normalmente los diluyentes se encuentran en una proporción que varía entre el 20-30 % en volumen en la mezcla final (Martínez-Palou, Lourdes Mosqueira y col. 2011), lo que conlleva una importante reducción en la capacidad de transporte del crudo. Además, cualquier cambio en la composición del crudo o en las condiciones de operación (temperatura, presión) puede afectar al ratio crudo-solvente, lo que puede provocar la precipitación de los asfalteos presentes en el crudo de partida lo que conlleva problemas de obstrucción y bloqueo de las cañerías. Sin olvidar que en algunas ocasiones el precio del solvente supera al del crudo por lo que es importante determinar exactamente la cantidad de disolvente requerida.

1.3.1.1.2 Calefacción del crudo y del oleoducto

El transporte de crudos pesados a través de oleoductos calefactados se viene realizando desde principios de los años 70 (Urquhart 1986; Santos y col. 2014). Este método se basa en la rápida disminución de la viscosidad del crudo que se produce al aumentar la temperatura, facilitando de este modo su transporte (Hart 2014). El efecto de la temperatura depende de la composición del crudo pero, de forma general, diferentes estudios han demostrado que con su aumento se favorece la dispersión de los agregados presentes en las fracciones más pesadas de los crudos, dificultando la formación de macromoléculas y mejorando de este modo su resistencia a fluir (Soliman 2019).

La aplicación de esta estrategia para el transporte de crudos pesados y extrapesados requiere de un considerable gasto energético y económico ya que, hay que tener en cuenta que este tipo de crudos tienen que ser precalentados antes de ser introducido en el oleoducto para que puedan fluir a través del mismo. Para ello, un reciente estudio realizado por Bo, Dergunov y Chelintsev ha de-

mostrado el uso de microondas sería aconsejable con el fin de abaratar costes (Bo, Dergunov y Chelintsev 2020). Además, durante el transporte a largas distancias se produce una pérdida de calor que debe ser compensada mediante la disposición de estaciones térmicas, el aislamiento de las cañerías o el empleo de un diseño adecuado que permita transformar la fuerza de fricción generada entre el crudo y las paredes de las tuberías en calor (Perry 2007). También hay que tener en cuenta los problemas derivados de la expansión y contracción de las tuberías provocadas por los cambios de temperatura, y la corrosión de las mismas (X. Wu y col. 2011; Saniere, Hénaut y Argillier 2004). Estas dificultades hacen que el desarrollo de una estrategia de estas características pueda resultar inviable en climas muy extremos o en entornos submarinos teniendo en cuenta el coste y la dificultad que conlleva (Todd 1988; Soliman 2019).

1.3.1.1.3 *Formación de emulsiones de crudo en agua*

La dispersión de los crudos pesados y extrapesados en agua, proceso conocido industrialmente con el nombre de Orimulsion, puede ser una buena alternativa a la dilución o la calefacción para reducir la viscosidad y facilitar el transporte de este tipo de crudos a través de los oleoductos, ya que, al trabajar con una fase continua que normalmente suele ser el agua se evitan los problemas de obstrucción o corrosión de las cañerías.

Por razones económicas es conveniente transportar la mayor cantidad de crudo posible con la menor cantidad de agua, aunque normalmente es necesario utilizar entre un 25 y un 30 % en peso de agua para alcanzar la viscosidad requerida.

Hay que tener en cuenta que las emulsiones no se forman de manera espontánea, por lo que se requiere de algún tipo de energía para generar las gotas de petróleo en el agua mediante cualquier proceso de agitación dinámica o estática (Soliman 2019). Además, la estabilidad de las emulsiones depende de varios parámetros como son el volumen y el pH del agua, la composición de los crudos, la temperatura... Por ello, para estabilizar las emulsiones se utilizan surfactantes, lo que incrementa el coste del proceso (R. Kumar y col. 2018; Vegad y Jana 2021; Zhang, X.-P. Chen y J.-y. Xu 2019; S. Kumar y col. 2021). Por otro lado, la recuperación del crudo requiere de la separación de las fases que forman la emulsión mediante el empleo de desemulsificantes, la aplicación de calor o la radiación de microondas (Fang y col. 1988; Kloila, Chang y Fang 1989; Martínez-Palou, Cerón-Camacho y col. 2013; Little y Patterson 1978; Zhou y col. 2009; Feng, Z. Xu y Masliyah 2009; Arnold y Stewart 1986). Sin

olvidar que tras esta separación el agua debe ser tratada para eliminar los posibles restos de contaminantes.

1.3.1.1.4 *Disminución del punto de fluidez*

El punto de fluidez de un crudo es la temperatura más baja a la que este puede fluir. Al bajar las temperaturas las parafinas de cadena larga que forman parte del crudo cristalizan impidiendo la movilidad de las moléculas que forman parte de dicho crudo y dificultando el transporte de los mismos a través del oleoducto. La cristalización es la primera etapa del fenómeno de precipitación de las parafinas o ceras, por tanto cualquier cambio en el mecanismo de cristalización afectará a su deposición. Existen compuestos químicos que se utilizan como aditivos para el transporte de crudos pesados y extrapesados y que interfieren en la nucleación, adsorción o solubilidad de las ceras dificultando el proceso de cristalización. Son los llamados depresores del punto de fluidez (PPD, del inglés *Pour Point Depressant*). Suelen ser polímeros anfipáticos, en los que la fracción apolar interacciona con las parafinas, mientras que la parte polar inhibe la formación de cristales de mayor tamaño, lo que impide su deposición y mejora la fluidez de los crudos (N. Li y col. 2018). Pero también existen los llamados copolímeros cristalino-amorfos, compuestos por dos partes apolares, una cristalina, normalmente polietileno, y una amorfa, generalmente polibuteno o polietilenopropileno, que no impiden la cristalización de las parafinas pero sí la formación de cristales de mayor tamaño mediante la creación de micelas (Yang y col. 2015).

Las principales desventajas del uso de los depresores del punto de fluidez es que encarecen el transporte de los crudos y que es necesario encontrar el depresor adecuado para el tipo de crudo con el que se va a trabajar ya que, debido a su composición, los depresores anfipáticos suelen ser muy selectivos y poco efectivos para todos los tipos de crudos (Sivakumar y col. 2018).

1.3.1.2 *Métodos de reducción de la fricción*

1.3.1.2.1 *Aditivos reductores de fricción*

El transporte de crudos a través de oleoductos tiene lugar principalmente mediante un régimen de flujo turbulento. Además, debido a la elevada viscosidad que presentan los crudos pesados y extrapesados mucha de la energía requerida para el transporte se pierde debido a la fricción generada entre el crudo y las paredes de las tuberías. Para minimizar estas pérdidas es posible utili-

zar aditivos químicos reductores de fricción (DRA, del inglés *Drag Reducing Agents*) con los que se consigue trabajar con una buena velocidad de fluido a un velocidad de bombeo constante.

Los agentes reductores de fricción pueden dividirse en tres grupos: surfactantes, fibras y polímeros. Los más utilizados son los polimeros y copolimeros de α -olefinas de elevado tamaño ya que la eficiencia de los DRAs en reducir la fricción depende de su tamaño, a mayor peso molecular del polímero mayor será su efecto (Nesyn y col. 2012).

Las principales dificultades que presenta el uso de agentes reductores de fricción son la tendencia de los mismos a separarse durante el almacenamiento de los crudos, los problemas de solubilidad en el petróleo crudo a transportar y la posible degradación que sufren al ser disuelto en los crudos (Wang y col. 2016). Además, determinar la dosis de aditivo justa para mantener constante la perdida de carga a través de la tubería no es fácil.

1.3.1.2.2 Transporte en flujo núcleo anular

En este método de transporte de crudos viscosos, una fina capa de agua actúa como lubricante rodeando al crudo y evitando su contacto directo con las paredes de la tubería (figura 1.8), disminuyendo la fricción y de este modo, la energía necesaria para su transporte. Normalmente se requieren cantidades de agua que van desde un 10 a un 30 % en volumen (Hart 2014).

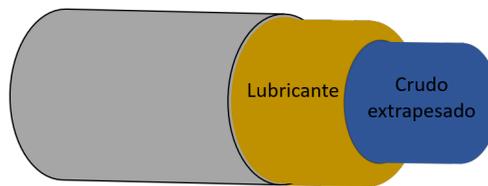


Figura 1.8: Imagen representativa del transporte de crudos pesados y extrapesados en flujo núcleo anular.

Conseguir que el flujo anular sea estable es una de las principales desventajas de este método de transporte, ya que, para ello, se requiere que ambas fases sean inmiscibles, con densidades similares y que no emulsionen (Soliman 2019). Además, esta estabilidad únicamente es posible de mantener en un rango de velocidades limitado (Oliemans y Ooms 1986). Por lo que es necesario conocer

estos límites en la velocidad para saber si esta tecnología sera económicamente factible en cada caso concreto.

El principal inconveniente del empleo de esta tecnología es que el crudo tiende a adherirse a las paredes de las cañerías, provocando restricciones o incluso el bloqueo de las mismas (Joseph 1997). Este tipo de dificultades pueden verse exageradas durante las paradas repentinas que se pueden producir durante el transporte dificultando el posterior arranque.

1.3.2 Procesos de mejora *in-situ* de crudos no convencionales

Los procesos de mejora *in-situ*, es decir, los que tienen lugar en el mismo lugar en el que se produce la extracción de los crudos pesados y extrapesados, se dividen en dos tipos en función de la ubicación en la que se llevan a cabo. Los denominados procesos de mejora *in-situ* son los que tienen lugar dentro del reservorio en el que se encuentra el crudo de petróleo antes de ser extraído a la superficie, también denominados procesos de recuperación mejorada (EOR, del inglés *Enhanced Oil Recovery*) ya que facilitan su extracción. Mientras los procesos de mejora *in-situ* en superficie, son los que modifican las propiedades de los crudos una vez han alcanzado la superficie.

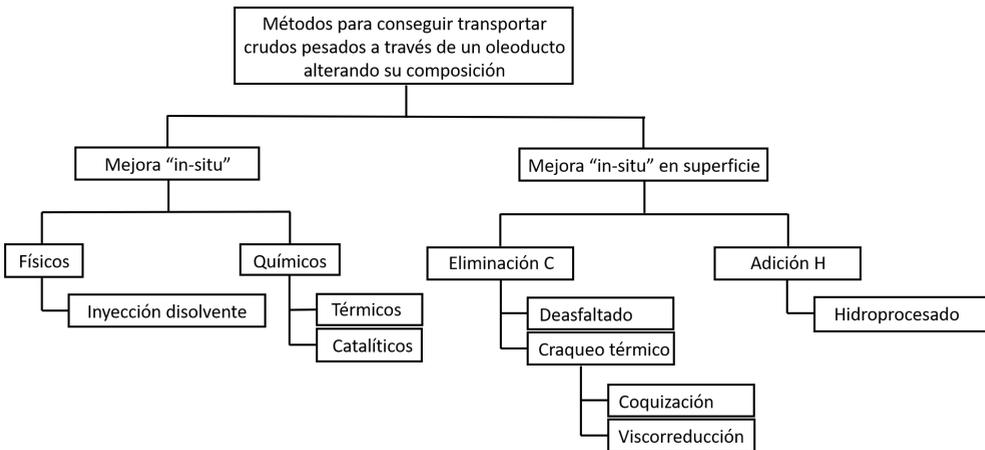


Figura 1.9: Esquema de procesos de mejora de las propiedades de los crudos no convencionales para que puedan ser transportados a través de un oleoducto.

1.3.2.1 Procesos de mejora *in-situ*

Debido a los problemas relacionados con la extracción y transporte de los crudos pesados y extrapesados se han ideado algunos procesos de mejora *in-situ*, es decir, en el mismo reservorio o en el pozo a través del cual se bombea el crudo, pero en ningún caso en la superficie terrestre.

Estos procesos de mejora *in-situ* se pueden dividir en físicos o en químicos. Los procesos físicos tienen la finalidad de separar el crudo en diferentes fracciones mediante deasfaltado. Los procesos químicos son aquellos con los que se consigue modificar molecularmente el crudo original. Entre estos últimos se pueden encontrar los procesos de craqueo térmico o de hidrogenación.

Entre los procesos físicos se encuentran los que consisten en la inyección de un disolvente, normalmente una parafina ligera en fase líquida (inyección cíclica del disolvente) o en fase gas (VAPEX), o una mezcla de disolvente con vapor de agua (Co-inyección de vapor y disolvente) en el reservorio, con lo que se consigue la precipitación de los asfaltenos. Se necesita un ratio disolvente a crudo de 2 a 1 para conseguir que el crudo extraído presente una viscosidad que lo haga susceptible de ser transportado a través de un oleoducto (A.-Y. Huc 2010).

Por otro lado, el proceso de “hydrovisbreaking” es un proceso químico de mejora *in-situ* que simula un proceso de viscorreducción pero llevado a cabo en las condiciones existentes en el reservorio. La energía requerida para que se produzcan las reacciones de craqueo térmico se consigue al quemar parte del hidrógeno que ha sido previamente inyectado junto con vapor de agua. El oxígeno necesario para llevar a cabo esta combustión se introduce junto con la mezcla de gases anterior. Los gases necesarios para realizar este proceso se consiguen tras la gasificación de la fracción residuo del crudo mejorado una vez extraído del yacimiento (Graue; 2000).

Otro proceso químico de mejora parcial *in-situ* de los crudos extrapesados es el denominado proceso THAI con el que es posible aumentar de 8 a 16 la gravedad API y eliminar el 90 % en peso del níquel y del vanadio junto con un 30-40 % en peso del azufre. Este proceso consiste en la combustión de parte del crudo que se encuentra en el reservorio mediante la inyección de vapor de agua y aire (Ameli, Alashkar y Hemmati-Sarapardeh 2018).

Así mismo, existen procesos de mejora *in-situ* con los que es posible reducir la viscosidad de los crudos mediante reacciones de hidrogenación tras la adición de un catalizador dentro del mismo reservorio (Maity, Ancheyta y Marroquín

2010). El inconveniente de estos procesos es la solubilidad del catalizador en el crudo en el caso de utilizar catalizador líquidos o, si el catalizador utilizado es un sólido, la posterior separación del mismo (Muraza y Galadima 2015).

El elevado número de inconvenientes que presentan estos procesos de mejora *in-situ* (el suministro de la energía requerida, los problemas ocasionados por la precipitación de los asfaltenos, los largos periodos de tiempo que se requieren y los problemas medioambientales que generan, además de su elevado coste y la dificultad de controlar las condiciones a las que las reacciones tienen lugar dentro del mismo pozo) dificultan en gran medida su aplicación (Y. Li y col. 2021).

1.3.2.2 Procesos de mejora *in-situ* en superficie

Los procesos de mejora *in-situ* en superficie son aquellos que tienen lugar en la superficie una vez el crudo ha sido extraído del yacimiento petrolífero. Se denominan procesos de mejora parcial ya que su principal objetivo es hacer de los crudos pesados y extrapesados crudos sintéticos transportables a través de los oleoductos sin la necesidad de adicionar ningún tipo de diluyente. Para ello, este tipo de procesos se centran principalmente en modificar ligeramente la composición de los crudos de petróleo mediante la eliminación o modificación de la fracción más pesada presente en los mismos y el aumento en el ratio hidrógeno carbono. De este modo se consigue obtener un crudo sintético menos denso y viscoso que el crudo de partida limitando al máximo la pérdida en el rendimiento a líquidos (Gray 2019).

Los procesos de mejora pueden dividirse en dos tipos, los de adición de hidrógeno, hidrocrackeo (HDC) e hidrotratamiento (HDT), y los de eliminación de carbono, que puede tener lugar mediante procesos térmicos, viscorreducción y coquización, o el deasfaltado con disolventes. La elección de uno u otro proceso o incluso la combinación de ambos, dependerá del contenido en asfaltenos y resinas en el crudo pesado a procesar, ya que son los compuestos que mayor influencia presentan sobre la viscosidad de los crudos. De manera general, como aparece reflejado en la figura 1.10, los procesos de eliminación de carbono son preferibles a los de adición de hidrógeno debido al menor coste y a la mayor facilidad de trabajo, pese al menor rendimiento a líquidos obtenidos (Luis C. Castañeda, José A.D. Muñoz y Jorge Ancheyta 2014).

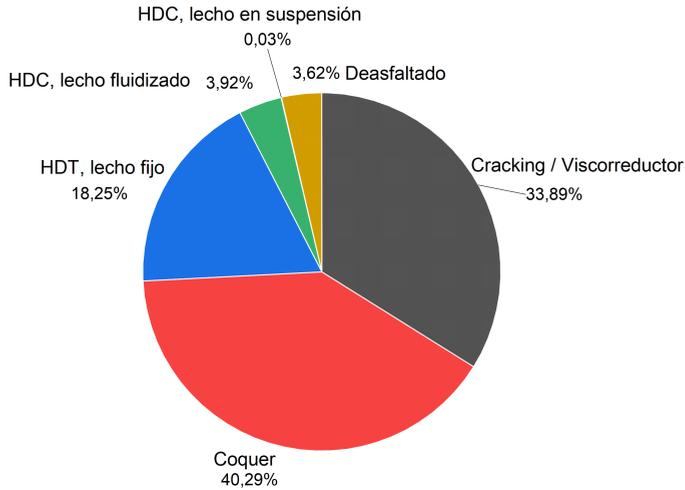


Figura 1.10: Distribución mundial de la utilización de los procesos de mejora *in-situ*. HDC: Hidrocrackeo, HDT: Hidrotratamiento (Luis C. Castañeda, José A.D. Muñoz y Jorge Ancheyta 2014).

1.3.2.2.1 Procesos de mejora mediante la adición de hidrógeno

Este tipo de procesos disminuyen la densidad de los crudos del petróleo al aumentar la relación H/C mediante la adición de hidrógeno. Estas reacciones de adición de hidrógeno tienen lugar a temperaturas, entre 350-500°C, y presiones de hidrógeno elevadas en presencia de un catalizador, lo que encarece notablemente el proceso.

Los procesos de adición de hidrógeno, hidroconversión o hidrotratamiento, se clasifican en función del reactor empleado, ya que las reacciones pueden tener lugar en reactores de lecho fijo, fluidizado, en suspensión o transportado. Las diferencias entre unos y otros dependen básicamente de la conversión que se pretende alcanzar y de las impurezas presentes en la carga de partida que pueden soportar (ver tabla 1.6).

La composición típica de los catalizadores utilizados en estos procesos consiste en una fase activa dispersa en un soporte con una superficie específica y una porosidad que se adapten al tamaño de las moléculas presentes en los crudos pesados y extrapesados. La fase activa suele estar formada por un 3-15 % en peso de un sulfuro de un metal del Grupo VIB y un 2-8 % en peso de otro

sulfuro de un metal del Grupo VIII, mientras la alúmina se utiliza generalmente como soporte. Uno de los principales problemas de la utilización de este tipo de catalizadores es la rápida desactivación que sufren debido a la elevada concentración de asfaltenos y de metales presentes en las cargas tan pesadas con las que se trabaja (Gualda y Kasztelan 1996; Wiwel, Zeuthen y Jacobsen 1991; Absi-Halabi, Stanislaus y Trimm 1991).

En comparación con los procesos de eliminación de carbono, la adición de hidrógeno da como resultado un alto rendimiento a productos líquidos de elevada calidad sin llegar a convertir el 100 % del crudo de petróleo alimentado. En contrapartida, su puesta en marcha requiere de una muy importante inversión inicial además de tener un coste de operación muy alto debido a las elevadas presiones de hidrógeno y al catalizador utilizado (Colyar 2009).

TIPO DE LECHO	Fijo	Transportado	Fluidizado	En suspensión
Máx. Ni+ V (ppm)	120 - 300	300 - 700	>700	>700
Tolerancia impurezas	Baja	Baja	Media	Alta
Conversión 550°C +	40	40	80	+90
Manejo de la unidad	Fácil	Difícil	Difícil	Difícil

Tabla 1.6: Características de los distintos tipos de reactores utilizados en los procesos de mejora mediante adición de hidrógeno (A.-Y. Huc 2010).

1.3.2.2.2 Procesos de mejora mediante la eliminación de carbono

Deasfaltado El deasfaltado con disolvente (SDA, del inglés *Solvent DeAsphalting*), proceso de eliminación de carbono, consiste en poner en contacto el petróleo crudo con un disolvente que provoque la precipitación de los asfaltenos. Los disolventes utilizados son alcanos ligeros como el propano, butano, pentano y hexano. El rendimiento a crudo deasfaltado y el grado de eliminación de asfaltenos depende del disolvente utilizado, ya que los disolventes de mayor tamaño molecular aumentan el rendimiento a crudo deasfaltado pero disminuyen su calidad, mientras que los de menor tamaño favorecen la precipitación de los asfaltenos aunque reducen la cantidad de crudo deasfaltado final (Ng 1997). Una vez ha tenido lugar la separación mediante precipitación de los asfaltenos, se recupera el disolvente mediante destilación. Esta etapa requiere de un elevado gasto energético para poder recuperar todo el disolvente, además el precio de los disolventes así como el ratio disolvente a crudo son elevados, normalmente 5:1, lo que encarece considerablemente el proceso de deasfaltado

(Hamidi Zirasefi y col. 2016). Otro de los problemas derivados de este proceso es la elevada cantidad de asfaltenos generada.

Craqueo térmico Mediante los procesos de mejora que implican la eliminación de carbono siguiendo procesos térmicos, parte de los asfaltenos es transformado en destilados medios mientras que la otra fracción es eliminada, junto con la mayor parte de los metales, como residuo sólido, o coque. Los principales procesos de mejora que implican la eliminación de carbono mediante procesos térmicos son la coquización y la viscorreducción.

El proceso de coquización esta diseñado para obtener la máxima conversión por lo que tiene lugar a elevadas temperaturas y tiempos de residencia del gas en el reactor en ausencia de un sólido de intercambio de calor. En esta condiciones los crudo extrapesado se convierten principalmente en coque y gases. Pese a que presenta la ventaja de que los líquidos producidos no necesitan de la adición de diluyentes para que puedan ser transportados a través del oleoducto, uno de los principales inconvenientes de la utilización de este tipo de procesos es que el rendimiento a líquidos suele ser bajo, ya que con estos tipos de alimentos tan pesados, la mayoría de los compuestos que los forman suelen reaccionar mediante reacciones de condensación para dar lugar a la formación de coque (Furimsky 2007).

Existen tres procesos de coquización, el *delayed coking*, el *flexicoking* y el *fluid coking*. El *delayed coking* tiene lugar a temperaturas que van de los 480°C a los 515°C. El proceso consiste en alimentar, con la ayuda de vapor de agua, el crudo a un reactor que se encuentra a una presión de entre 1 a 4 bar. El tiempo de residencia del crudo en el reactor es de unos 2 minutos. El rendimiento a coque obtenido es de un 18-30 % en peso, dependiendo de la carga. Tras este tiempo el coque queda almacenado en el reactor. Los reactores están diseñados para tener el volumen requerido que permita acumular la cantidad de coque que se genera durante el proceso, por lo que el reactor tarda en llenarse de coque entre 10 y 24 horas. Para poder trabajar de forma continua se necesitan por lo menos dos reactores de coquización en paralelo, así, mientras se elimina el coque de un reactor en el otro se pueden seguir llevando a cabo las reacciones de craqueo. El principal inconveniente de este proceso es el gasto que requiere su montaje, los problemas derivados del taponamiento de los reactores debido a la acumulación del coque y el bajo rendimiento y calidad del crudo sintético que se obtiene (Elliott y McGrath 2009; L. Castañeda, J. Muñoz y Ancheyta 2012).

El *flexicoking* utiliza el coque generado durante el proceso como sólido de intercambio de calor en un reactor de lecho transportado por el que se

hace pasar el alimento. La reacción de craqueo tiene lugar a una temperatura de 565°C. Pese a este aumento en la temperatura los rendimientos a líquidos obtenidos son similares a los que se obtienen con el *delayed coking*. El principal inconveniente es el elevado coste de su puesta en marcha provocado por la mayor complejidad del proceso ya que en este caso el coque que no se utiliza pasa a un gasificador donde reacciona con aire y vapor de agua para producir un fuel gas limpio (Furimsky 2000).

El *fluid coking* es una versión simplificada del anterior ya que utiliza el reactor de lecho fluidizado con coque como material de intercambio de calor como el *flexicoking*, pero el coque que no utiliza no es enviado a un gasificador. En este caso aproximadamente el 20-25 % del coque generado se quema para obtener la energía necesaria que requiere el proceso. El resto es eliminado, lo que abarata considerablemente el proceso. Pese a ello, los líquidos producidos, en torno a un 70-75 % en peso de la carga, siguen siendo de baja calidad (Rana y col. 2007).

A diferencia de estos tres procesos de coquización detallados mediante el proceso de viscorreducción no se busca la conversión completa del petróleo crudo, por lo que tiene lugar a temperaturas más suaves, 455-510°C, y tiempos de contacto cortos (entre varios segundos y minutos), lo que incrementa la selectividad a productos líquidos (J. Speight 2012). Esta forma de operar en condiciones suaves hace que sea uno de los procesos de conversión térmica más económicos.

Como se muestra en la figura 1.11 el crudo pasa por una primera etapa de precalentamiento tras la cual es enviado a un horno en el que se calienta hasta la temperatura a la que va a tener lugar el craqueo. El material craqueado es enfriado rápidamente a la salida del reactor para evitar que tengan lugar reacciones secundarias que den lugar a una reducción en el rendimiento a líquidos y posteriormente es dirigido a un separador donde se produce la separación de las diferentes fracciones.

Se ha observado que los líquidos más pesados obtenidos tras este proceso tienen tendencia a flocular, lo que afecta a su almacenamiento (A.-Y. Huc 2010).

El inconveniente de este proceso de viscorreducción es la acumulación de coque que se produce en las paredes del horno en el que tienen lugar las reacciones de craqueo. Por tanto, cada cierto tiempo es necesario que el horno deje de estar operativo para llevar a cabo labores de mantenimiento. Estos trabajos consisten en hacer pasar agua o un flujo de vapor de agua y aire a presión para extraer el coque depositado sobre las paredes del horno, lo que genera una gran

cantidad de agua cargada de coque que tiene que ser tratada y limpiada antes de volver a ser utilizada (James G Speight 2013).

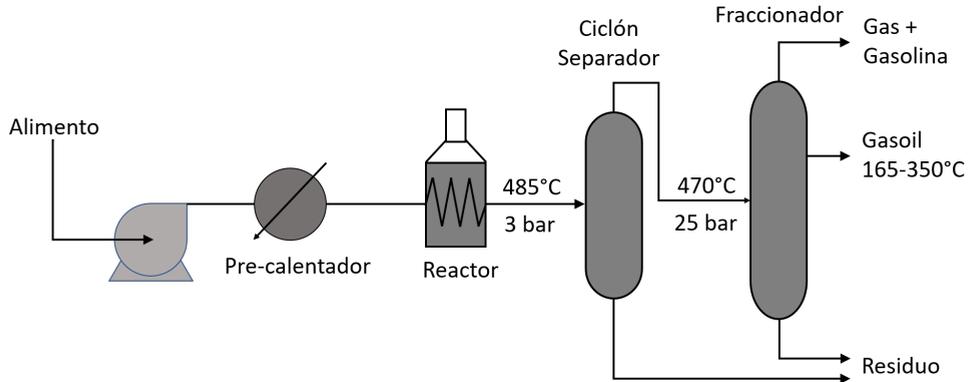


Figura 1.11: Esquema del proceso de viscorreducción (A.-Y. Huc 2010)

En todos estos casos en los que los procesos de mejora parcial tiene lugar mediante craqueo térmico se sigue un mecanismo de reacción radicalario. Es por tanto evidente que el contenido en olefinas será elevado en los líquidos generados tras cada uno de estos procesos de mejora parcial. Este hecho hará necesario que los crudos sintéticos generados por estos medios tengan que ser hidrotratados antes de ser sometidos a cualquier proceso térmico dentro de una refinería.

Bibliografía

- Absi-Halabi, M, A Stanislaus y DL Trimm (1991). “Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils”. En: *Applied catalysis* 72.2, págs. 193-215 (vid. pág. 28).
- Aizenshtat, Z (1981). “The geochemical sulfur enrichment of recent organic matter by polysulfides in the Solar Lake”. En: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, págs. 279-288 (vid. pág. 4).
- Alomair, Osamah A y Abdulwahab S Almusallam (2013). “Heavy crude oil viscosity reduction and the impact of asphaltene precipitation”. En: *Energy & fuels* 27.12, págs. 7267-7276 (vid. pág. 20).
- Alotaibi, Faisal M y col. (2018). “Enhancing the production of light olefins from heavy crude oils: Turning challenges into opportunities”. En: *Catalysis Today* 317, págs. 86-98 (vid. págs. 17, 18).
- Ameli, Forough, Ali Alashkar y Abdolhossein Hemmati-Sarapardeh (2018). “Chapter Five - Thermal Recovery Processes”. En: *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*. Ed. por Alireza Bahadori. Gulf Professional Publishing, págs. 139-186. ISBN: 978-0-12-813027-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813027-8.00005-9> (vid. pág. 25).

- Anhorn, JL y A Badakhshan (1994). "MTBE: a carrier for heavy oil transportation and viscosity mixing rule applicability". En: *Journal of Canadian Petroleum Technology* 33.04 (vid. pág. 20).
- Arnold, Ken y Maurice Stewart (1986). "Surface production operations, Vol. 1". En: *Houston, TX: Gulf* (vid. pág. 21).
- Behar, F y M Vandembroucke (1987). "Chemical modeling of kerogen". En: *Org. Geochem.:(United Kingdom)* 11.1 (vid. pág. 5).
- Behrenbruch, Peter y Thivanka Dedigama (2007). "Classification and characterisation of crude oils based on distillation properties". En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 57.1-2, págs. 166-180 (vid. pág. 15).
- Biddle, Kevin T y Charles C Wielchowsky (1994). "Hydrocarbon Traps: Chapter 13: Part III. Processes". En: (vid. pág. 7).
- Bo, Cao, VS Dergunov y SN Chelintsev (2020). "Application of Microwave Technology for the Treatment of Commercial Heavy Oils for Pumping in Trunk Pipelines". En: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 56.4, págs. 580-587 (vid. págs. 20, 21).
- Burnham, Alan K y col. (1987). "Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters". En: *Energy & Fuels* 1.6, págs. 452-458 (vid. pág. 4).
- Castañeda, LC, JAD Muñoz y J Ancheyta (2012). "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum". En: *Fuel* 100, págs. 110-127 (vid. pág. 29).
- Castañeda, Luis C., José A.D. Muñoz y Jorge Ancheyta (2014). "Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils". En: *Catalysis Today* 220-222, págs. 248-273. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.016 (vid. págs. 26, 27).
- Colyar, JIM (2009). "Has the time for partial upgrading of heavy oil and bitumen arrived?" En: *Petroleum technology quarterly* 14.5, págs. 43-56 (vid. pág. 28).

- Craig, Harmon (1953). "The geochemistry of the stable carbon isotopes". En: *Geochimica et cosmochimica acta* 3.2-3, págs. 53-92 (vid. pág. 3).
- Dehaghani, Amir Hossein Saeedi y Mohammad Hasan Badizad (2016). "Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha". En: *Petroleum* 2.4, págs. 415-424 (vid. pág. 20).
- Durand, Bernard (2003). "A history of organic geochemistry". En: *Oil & gas science and technology* 58.2, págs. 203-231 (vid. pág. 3).
- Durand, Bernard, Geneviève Nicaise y col. (1980). *Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Editions technip (vid. pág. 4).
- Eglinton, Geoffrey y Melvin Calvin (1967). "Chemical fossils". En: *Scientific American* 216.1, págs. 32-43 (vid. pág. 3).
- Elliott, John y Michael McGrath (2009). "Cost Effective Conversion of Heavy Residues". En: *Hydrocarbon engineering* 14.3 (vid. pág. 29).
- Eschard, R y AY Huc (2008). "Habitat of biodegraded heavy oils: industrial implications". En: *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP* 63.5, págs. 587-607 (vid. pág. 9).
- Fang, CS y col. (1988). "Microwave demulsification". En: *Chemical Engineering Communications* 73.1, págs. 227-239 (vid. pág. 21).
- Feng, Xianhua, Zhenghe Xu y Jacob Masliyah (2009). "Biodegradable polymer for demulsification of water-in-bitumen emulsions". En: *Energy & Fuels* 23.1, págs. 451-456 (vid. pág. 21).
- Furimsky, Edward (2000). "Characterization of cokes from fluid/flexi-coking of heavy feeds". En: *Fuel processing technology* 67.3, págs. 205-230 (vid. pág. 30).
- "Chapter 14 Carbon-rejecting processes" (2007). En: *Catalyst for Upgrading Heavy Petroleum Feeds*. Ed. por Edward Furimsky. Vol. 169. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, págs. 335-343. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80235-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80235-7) (vid. pág. 29).

- Garaniya, Vikram y col. (2018). “Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil”. En: *Fuel* 227, págs. 67-78 (vid. pág. 17).
- Gateau, P y col. (2004). “Heavy oil dilution”. En: *Oil & gas science and technology* 59.5, págs. 503-509 (vid. pág. 20).
- Gholami, Rahman y col. (2021). “Understanding bitumen partial upgrading through process modelling and simulation”. En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 99.1, págs. 222-234 (vid. pág. 18).
- Glasby, Geoffrey P (2006). “Abiogenic origin of hydrocarbons: An historical overview”. En: *Resource Geology* 56.1, págs. 83-96 (vid. pág. 3).
- Gold, Thomas (1985). “The origin of natural gas and petroleum, and the prognosis for future supplies”. En: *Annual Review of Energy* 10.1, págs. 53-77 (vid. pág. 2).
- Gold, Thomas y Steven Soter (1982). “Abiogenic methane and the origin of petroleum”. En: *Energy Exploration & Exploitation* 1.2, págs. 89-104 (vid. pág. 2).
- Graue; Armand A. Gregoli; Daniel P. Rimmer; Dennis J. (2000). “Upgrading and recovery of heavy crude oils and natural bitumens by in situ hydrovisbreaking”. US6016867A (vid. pág. 25).
- Gray, Murray R (2019). “Fundamentals of partial upgrading of bitumen”. En: *Energy & Fuels* 33.8, págs. 6843-6856 (vid. págs. 18, 26).
- Gualda, Géraldine y Slavik Kasztelan (1996). “Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts”. En: *Journal of Catalysis* 161.1, págs. 319-337 (vid. pág. 28).
- Hamidi Zirasefi, Mohammad y col. (2016). “Improvement of the thermal cracking product quality of heavy vacuum residue using solvent deasphalting pretreatment”. En: *Energy & Fuels* 30.12, págs. 10322-10329 (vid. pág. 29).
- Hart, Abarasi (2014). “A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines”. En: *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 4.3, págs. 327-336 (vid. págs. 20, 23).

-
- Hasan, Shadi W, Mamdouh T Ghannam y Nabil Esmail (2010). "Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation". En: *Fuel* 89.5, págs. 1095-1100 (vid. pág. 20).
- Henaut, Alain Forestiere; Jean-Philippe Heraud; Jean-Francois Argillier; Isabelle (2007). "Method of Optimizing Heavy Crude Transportation by Incorporation Under Pressure of Dimethyl Ether". US2007295642A1 (vid. pág. 20).
- Höök, Mikael y col. (2010). "Development of oil formation theories and their importance for peak oil". En: *Marine and Petroleum Geology* 27.9, págs. 1995-2004 (vid. págs. 1, 3).
- Huc, Alain-Yves (2010). "Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview". En: (vid. págs. 25, 28, 30, 31).
- Islas-Flores, CA, E Buenrostro-Gonzalez y C Lira-Galeana (2005). "Comparisons between open column chromatography and HPLC SARA fractionations in petroleum". En: *Energy & fuels* 19.5, págs. 2080-2088 (vid. pág. 17).
- Joseph, Daniel D (1997). "Lubricated pipelining". En: *Powder technology* 94.3, págs. 211-215 (vid. pág. 24).
- Keesom, B y J Gieseman (2018). "Bitumen Partial Upgrading 2018 Whitepaper-AM0401A". En: *Alberta Innovates* 6, págs. 1-158 (vid. pág. 18).
- Kenney, J.F. (1996). "Considerations about recent predictions of impending shortages of petroleum evaluated from the perspective of modern petroleum science." En: *Energy World* 240, págs. 16-18 (vid. pág. 3).
- Kenney, JF y col. (2002). "The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum". En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99.17, págs. 10976-10981 (vid. pág. 2).

- Kloila, WJ, BKL Chang y CS Fang (1989). “Oil Recovery and Waste Reduction by Microwave Radiation”. En: *Environmental Progress ENVPDI* 8.4 (vid. pág. 21).
- Kumar, Ravindra y col. (2018). “Application of naturally extracted surfactant from *Madhuca longifolia* to improve the flow properties of heavy crude oil through horizontal pipeline”. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 168, págs. 178-189 (vid. pág. 21).
- Kumar, Sunil y col. (2021). “A facile and economical configuration for continuous generation and separation of oil in water emulsions”. En: *Separation and Purification Technology* 256, pág. 117849 (vid. pág. 21).
- Kuo, Lung-Chuan (1994). “An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing”. En: *Organic Geochemistry* 21.5, págs. 465-479 (vid. pág. 9).
- (1997). “Gas exsolution during fluid migration and its relation to overpressure and petroleum accumulation”. En: *Marine and Petroleum Geology* 14.3, págs. 221-229 (vid. pág. 9).
- Li, Na y col. (2018). “Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil”. En: *Journal of Dispersion Science and Technology* 39.8, págs. 1165-1171 (vid. pág. 22).
- Li, Yibo y col. (2021). “A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil”. En: *Petroleum* 7.2, págs. 117-122 (vid. pág. 26).
- Little, Ralph C y Robert L Patterson (1978). “Breaking emulsions in Navy bilge collection and treatment systems”. En: *Environmental Science & Technology* 12.5, págs. 584-590 (vid. pág. 21).
- Long, Robert B y Janies G Speight (1998). “The composition of petroleum”. En: *Petroleum chemistry and refining*, págs. 1-38 (vid. pág. 10).
- Maity, SK, J Ancheyta y G Marroquín (2010). “Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: a review”. En: *Energy & Fuels* 24.5, págs. 2809-2816 (vid. pág. 25).

- Martínez-Narro, Gerardo y col. (2020). “Heavy crude oil viscosity reduction by dilution with hydrocarbons obtained via pyrolysis of polypropylene and polystyrene”. En: *Petroleum Science and Technology* 38.8, págs. 651-658 (vid. pág. 20).
- Martínez-Palou, Rafael, Ricardo Cerón-Camacho y col. (2013). “Demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions: A comparative study between microwave and thermal heating”. En: *Fuel* 113, págs. 407-414 (vid. pág. 21).
- Martínez-Palou, Rafael, María de Lourdes Mosqueira y col. (2011). “Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review”. En: *Journal of petroleum science and engineering* 75.3-4, págs. 274-282 (vid. pág. 20).
- Meyers, Robert A (2002). *Encyclopedia of physical science and technology*. Academic (vid. pág. 15).
- Minale, Mario, Maria C Merola y Claudia Carotenuto (2018). “Effect of solvents on the microstructure aggregation of a heavy crude oil”. En: *Fuel Processing Technology* 177, págs. 299-308 (vid. pág. 17).
- Mullins, Oliver C (2008). “Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics”. En: *Spe Journal* 13.01, págs. 48-57 (vid. pág. 13).
- Muñoz, José AD, Jorge Ancheyta y Luis C Castañeda (2016). “Required viscosity values to ensure proper transportation of crude oil by pipeline”. En: *Energy & Fuels* 30.11, págs. 8850-8854 (vid. pág. 18).
- Muraza, Oki y Ahmad Galadima (2015). “Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development”. En: *Fuel* 157, págs. 219-231 (vid. pág. 26).
- Nesyn, GV y col. (2012). “Polymer drag-reducing agents for transportation of hydrocarbon liquids: Mechanism of action, estimation of efficiency, and features of production”. En: *Polymer Science Series A* 54.1, págs. 61-67 (vid. pág. 23).

- Ng, Siau H (1997). “Nonconventional residuum upgrading by solvent deasphalting and fluid catalytic cracking”. En: *Energy & fuels* 11.6, págs. 1127-1136 (vid. pág. 28).
- Ng, Siau H y col. (2021). “Preliminary Assessment of a Strategy for Processing Oil Sands Bitumen to Reduce Carbon Footprint”. En: *Energy & Fuels* (vid. pág. 18).
- Oakwood, Thomas y col. (1952). “Optical activity of petroleum”. En: *Industrial & Engineering Chemistry* 44.11, págs. 2568-2570 (vid. pág. 3).
- Oliemans, RVA y Gijsbert Ooms (1986). “Core-annular flow of oil and water”. En: *Multiphase science and technology* 2.1-4 (vid. pág. 23).
- Pepper, Andrew S y Peter J Corvi (1995). “Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen”. En: *Marine and petroleum geology* 12.3, págs. 291-319 (vid. pág. 4).
- Perry, Glen F. (2007). “Method of shear heating of heavy oil transmission pipelines.” 2524542 (vid. pág. 21).
- Porfirev, VB (1974). “Inorganic origin of petroleum”. En: *AAPG Bulletin* 58.1, págs. 3-33 (vid. pág. 2).
- Rahimi, Parviz M y Thomas Gentzis (2006). “The chemistry of bitumen and heavy oil processing”. En: *Practical advances in petroleum processing*. Springer, págs. 597-634 (vid. pág. 18).
- Rana, Mohan S y col. (2007). “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua”. En: *Fuel* 86.9, págs. 1216-1231 (vid. pág. 30).
- Robert Peter Hodgkins, Omer Refa Koseoglu (2020). “Method to improve the efficiency of pipeline transportation heavy oils”. 2020/0332202 A1 (vid. pág. 20).
- Robinson, Robert (1966). “The origins of petroleum”. En: *Nature* 212.5068, págs. 1291-1295 (vid. pág. 3).

-
- Saniere, A, I Hénaut y JF Argillier (2004). “Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge”. En: *Oil & gas science and technology* 59.5, págs. 455-466 (vid. pág. 21).
- Santos, RGd y col. (2014). “An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods”. En: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31.3, págs. 571-590 (vid. págs. 16, 20).
- Simanzhenkov, Vasily y Raphael Idem (2003). *Crude oil chemistry*. Crc Press (vid. pág. 16).
- Sivakumar, P y col. (2018). “Flow improvers for assured flow of crude oil in midstream pipeline-A review”. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 164, págs. 24-30 (vid. pág. 22).
- Soliman, Emad (2019). “Flow of heavy oils at low temperatures: potential challenges and solutions”. En: *Processing of Heavy Crude Oils-Challenges and Opportunities*. IntechOpen (vid. págs. 20, 21, 23).
- Speight, J.G. (2012). “Visbreaking: A technology of the past and the future”. En: *Scientia Iranica* 19.3, págs. 569-573. ISSN: 1026-3098. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.12.014> (vid. pág. 30).
- Speight, James G (1997). *Petroleum chemistry and refining*. CRC Press (vid. págs. 8, 11, 12).
- (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press (vid. págs. 15, 17).
- (2013). *Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies*. Gulf Professional Publishing (vid. pág. 31).
- Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM D4124*. (s.f.) (vid. pág. 17).
- Tissot, BP, R Pelet y PH Ungerer (1987). “Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation”. En: *AAPG bulletin* 71.12, págs. 1445-1466 (vid. págs. 4, 13).

- Todd, CM (1988). “Downstream planning and innovation for heavy oil development- A producer’s perspective”. En: *Journal of Canadian Petroleum Technology* 27.01 (vid. págs. 20, 21).
- Ungerer, P y col. (1984). “Geological and geochemical models in oil exploration; principles and practical examples”. En: (vid. pág. 4).
- Urquhart, RD (1986). “Heavy oil transportation-present and future”. En: *Journal of Canadian Petroleum Technology* 25.02 (vid. pág. 20).
- Vandenbroucke, M (2003). “Kerogen: from types to models of chemical structure”. En: *Oil & gas science and technology* 58.2, págs. 243-269 (vid. pág. 6).
- Vandenbroucke, M y C Largeau (2007). “Kerogen origin, evolution and structure”. En: *Organic Geochemistry* 38.5, págs. 719-833 (vid. pág. 5).
- Vegad, Girish D y Arun Kumar Jana (2021). “Viscosity Reduction of Indian Heavy Crude Oil by Emulsification to O/W Emulsion Using Polysorbate-81”. En: *Journal of Surfactants and Detergents* 24.2, págs. 301-311 (vid. pág. 21).
- Walters, Clifford C (2006). “The origin of petroleum”. En: *Practical Advances in Petroleum Processing*. Springer, págs. 79-101 (vid. pág. 2).
- Wang, Zhihua y col. (2016). “The use of biobased surfactant obtained by enzymatic syntheses for wax deposition inhibition and drag reduction in crude oil pipelines”. En: *Catalysts* 6.5, pág. 61 (vid. pág. 23).
- Welte, DH y PB Tissot (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer (vid. pág. 17).
- Werner, A y col. (1996). “Thermodynamic properties of petroleum fluids during expulsion and migration from source rocks”. En: *Organic geochemistry* 24.10-11, págs. 1079-1095 (vid. pág. 6).
- Wiwel, Peter, Per Zeuthen y Andreas C Jacobsen (1991). “Initial coking and deactivation of hydrotreating catalysts by real feeds”. En: *Studies in surface science and catalysis*. Vol. 68. Elsevier, págs. 257-264 (vid. pág. 28).

- Wu, Wenhui y col. (2012). “Errors and repeatability in VSARA analysis of heavy oils”. En: *SPE Heavy Oil Conference Canada*. OnePetro (vid. pág. 17).
- Wu, Xiaonan y col. (2011). “Study on the Heavy Oil Pipeline Heating Transportation in Fengcheng Oilfield”. En: *ICPTT 2011: Sustainable Solutions For Water, Sewer, Gas, And Oil Pipelines*, págs. 756-771 (vid. pág. 21).
- Xing, Tingyong, Anton Alvarez-Majmutov y Jinwen Chen (2019). “Bitumen partial upgrading by mild hydroprocessing in a fixed-bed reactor”. En: *Fuel* 235, págs. 696-702 (vid. pág. 18).
- Xing, Tingyong, Antonio G De Crisci y Jinwen Chen (2019). “Hydrocracking of Fischer-Tropsch wax and its mixtures with heavy vacuum gas oil”. En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 97, págs. 1515-1524 (vid. pág. 18).
- Yang, Fei y col. (2015). “Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review”. En: *Journal of Dispersion Science and Technology* 36.2, págs. 213-225 (vid. pág. 22).
- Zhang, Jian, Xiao-Ping Chen y Jing-yu Xu (2019). “Rheological characteristics of unstable heavy crude oil-water dispersed mixtures”. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 182, pág. 106299 (vid. pág. 21).
- Zhou, Yan Bo y col. (2009). “Modified resin coalescer for oil-in-water emulsion treatment: effect of operating conditions on oil removal performance”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.3, págs. 1660-1664 (vid. pág. 21).

Capítulo 2

Objetivos y alcance de la tesis

El objetivo de la presente tesis doctoral consiste en el desarrollo de un proceso de mejora parcial *in-situ* en superficie de crudos extrapesados económico y fácil de implantar en las inmediaciones del pozo petrolífero. Con dicho proceso se pretende conseguir la producción de un crudo sintético que cumpla con las especificaciones necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto. Estas condiciones son una gravedad API de 19, una viscosidad menor a los 300 cSt y que sea estable con respecto a la precipitación de los asfaltenos.

Con el desarrollo de este proceso se pretenden evitar los problemas derivados de la generación de subproductos, como pueden ser la acumulación de coque y de grandes cantidades de agua contaminada, como ocurre con la utilización de otros procesos de mejora *in-situ*. Es por ello por lo que se ha pensado en llevar a cabo este proceso de mejora en un reactor de lecho transportado, como los utilizados en los procesos de FCC. La elección de este tipo de reactor se debe a que, en ellos, el coque producido queda sobre el sólido de transferencia de calor utilizado y es eliminado mediante calcinación durante la etapa de regeneración del sólido.

Por lo tanto, se pretende desarrollar un proceso de mejora *in-situ* de eliminación de carbono mediante el craqueo térmico de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado, con el que se busca conseguir eliminar en forma

de coque una parte de los compuestos más pesados presentes en este tipo de crudos mientras la otra es convertida en hidrocarburos más ligeros. De este modo sería posible aumentar el ratio H/C del crudo sintético final. Además, las propiedades de este crudo final mejorarían al verse incrementada la concentración de hidrocarburos con menores puntos de ebullición, que presentan una densidad y viscosidad menor, limitando, por otro lado, la pérdida en el rendimiento a productos líquidos.

Para poder llevar a cabo el estudio a escala de laboratorio se va a utilizar una unidad *Micro-Downer*. Dicha unidad consta de un reactor de lecho transportado descendente con la que es posible llevar a cabo reacciones de craqueo en condiciones análogas a las que tienen lugar en los reactores tipo FCC. Por lo tanto, permite obtener resultados a escala de laboratorio muy similares a los generados en una unidad industrial de craqueo catalítico en lecho transportado.

Otra de las finalidades de esta tesis doctoral consiste en encontrar las condiciones de reacción adecuadas para llevar a cabo este procesado del crudo extrapesado en el reactor de lecho transportado descendente. Estas condiciones de operación deben ser aquellas en las que se consiga craquear las fracciones más pesadas de este crudo extrapesado, responsables de los elevados valores de densidad y viscosidad que presentan, mientras se limita por otro lado la producción de gases y la formación de coque, responsables de la bajada en el rendimiento a líquidos finales.

Llevar a cabo estas reacciones de craqueo en un reactor de lecho transportado descendente, como el que pretende ser utilizado en este proceso de mejora parcial *in-situ*, requiere el empleo de un sólido de intercambio de calor. Es por ello por lo que el tercer objetivo de la presente tesis doctoral consiste en encontrar un material con el que no se consiga encarecer el proceso, por lo que se busca un sólido económico y abundante. Además, teniendo en cuenta las características de la carga con la que se va a trabajar, y la intención de limitar al máximo el rendimiento a coque y gases, se hace necesario buscar un tipo de material con la actividad catalítica, si se estima se considera necesaria, adecuada para dicho fin.

Procedimiento experimental

3.1 Caracterización de los materiales utilizados como sólidos de intercambio de calor

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada sobre un sólido sobre el que se hace incidir un haz monocromático de rayos X en un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ($\approx 1\text{Å}$) es del mismo orden de magnitud del espacio interplanar que presentan la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad en la estructura cristalina de la muestra. Teniendo en cuenta que, por tanto, cada fase cristalina va a presentar un diagrama de difracción característico, esta técnica se utiliza para determinar la cristalinidad, el grado de pureza y la identidad de muestras sólidas cristalinas.

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para determinar la cristalinidad así como la estructura cristalina de alguno de los materiales utilizados como sólidos de intercambio de calor. Las medidas han sido realizadas en un difractómetro Cubix equipado con un detector de X´Celerator ambos de PA-

Nalytical. Para llevar a cabo las medidas se ha utilizado la radiación K_{α} del Cu ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA.

3.1.2 Adsorción volumétrica de nitrógeno. Propiedades texturales

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 a baja temperatura (77 K) es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando distintos modelos matemáticos. Estas isotermas han sido medidas en un equipo ASAP 2420 de Micromeritics. Antes de realizar las medidas la muestra, unos 200 mg, es sometida a un proceso de desgasificación a 400 °C durante 24 horas.

La determinación de la superficie específica se realizó utilizando el modelo matemático de Brunauer, Emmet y Teller, más comúnmente conocido como modelo B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller 1938). Este modelo asume las hipótesis de que la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa y que las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas, despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas. La expresión matemática descrita para el modelo se corresponde con la ecuación 3.1.

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (3.1)$$

donde, V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P , P_0 es la presión de saturación, V_m es el volumen de la monocapa de adsorbato y C es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción. La representación de esta ecuación es una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores de V_m y C . Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

El área y volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el *método de la curva t*, más conocido como *t-plot*, desarrollado por Boer y col. (Lippens, Linsen y De Boer 1964), y que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro t , que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. El modelo utilizado habitualmente para obtener el valor de t (en Angstrom) es el desarrollado por Harkins y Jura (Harkins y Jura 1944). Este modelo se define con la ecuación 3.2, donde P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación.

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log \left(\frac{P}{P_0} \right)} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

Por último, la distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro), se puede determinar a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno, ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda, conocido más comúnmente como método B.J.H. (Barrett, Joyner y Halenda 1951).

3.1.3 Medida de la acidez mediante análisis infrarrojo con piridina como molécula sonda

Esta técnica se basa en las vibraciones y rotaciones moleculares que se producen por la absorción de radiación en la región del infrarrojo del espectro electromagnético. La región normal de un espectro infrarrojo se encuentra entre los números de onda 4000 y 400 cm^{-1} . Muchos grupos funcionales que forman parte de las moléculas orgánicas presentan bandas de adsorción en regiones definidas del espectro IR, lo que hace que sea una técnica muy utilizada para la identificación de estos grupos funcionales. Debido a su sencillez, rapidez y fiabilidad es una técnica ampliamente utilizada aunque hay que tener en cuenta que únicamente las moléculas cuyo momento dipolar cambia durante los movimientos de rotación y vibración, es decir, aquellas moléculas que no presenten centro de simetría, pueden adsorber radiación IR (Society, Tyner y Francis 2016).

En el campo de la catálisis heterogénea esta muy expandido el empleo de una molécula sonda, como puede ser la piridina, que reacciona con los centros ácidos presentes en la superficie del catalizador alterando el espectro IR, generando información sobre la acidez de los catalizadores sólidos. Además, la interacción de la piridina con el sólido a analizar depende del centro ácido con el que reaccione, y por tanto, con esta técnica es posible distinguir entre los centros ácidos tipo Lewis y los tipo Brönsted. Cuando la piridina, molécula básica, interacciona con un centro que presenta una acidez tipo Brönsted se genera el ión piridinio (HPy^+), mientras que con los centros ácidos tipo Lewis se genera

la especie Py:L, ambos fácilmente detectables por las bandas que generan en el espectro infrarrojo, el primero a 1555 cm^{-1} y el segundo a 1450 cm^{-1} .

La concentración de los centros de acidez Lewis y Brönsted en el catalizador puede ser calculada siguiendo la metodología propuesta por Emeis a partir de la integral de las señales de absorbancia a 1555 y 1450 cm^{-1} como se muestra en las ecuaciones:

$$C(L) = 1,42 \cdot A(L) \cdot r^2 \cdot w^{-1} \quad (3.3)$$

$$C(B) = 1,88 \cdot A(B) \cdot r^2 \cdot w^{-1} \quad (3.4)$$

en las que $C(L)$ y $C(B)$ son la concentración de centros ácidos tipo Lewis y Brönsted, respectivamente, expresados en mmol de piridina por gramo de muestra ($\text{mmol Pyr} \cdot \text{g}^{-1}$); r es el radio de la pastilla de muestra, en centímetros, y w el peso de la misma, en miligramos; $A(L)$ y $B(L)$ son la integral de las señales de adsorbancia en el espectro IR de la piridina coordinada con los centros ácidos Lewis y Brönsted, respectivamente (Emeis 1993).

Además, es posible obtener una distribución de la fuerza ácida que presentan los diferentes tipos de centros ácidos si se estudia la desorción de la piridina a diferentes temperaturas, teniendo en cuenta que a mayor temperatura de desorción, mayor es la fuerza ácida del centro.

Para llevar a cabo las medidas de espectrometría infrarroja utilizando piridina como molécula sonda con los sólidos empleados en esta tesis doctoral, unos 10 mg de muestra han sido prensados en forma de pastilla y tratados a vacío (10^{-2} Pa) a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Tras este tratamiento una corriente de vapor de piridina (650 Pa) a temperatura ambiente se introduce en la celda en la que se encuentra la muestra. La desorción de la piridina tiene lugar a vacío durante 1 hora a la temperatura requerida ($150\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ o $350\text{ }^\circ\text{C}$), tras lo cual la muestra se deja enfriar hasta que, una vez alcanzada la temperatura ambiente, se procede a la obtención del espectro infrarrojo en un espectrofotómetro Nicolet Is-10 Thermo FT.

3.1.4 *Análisis termogravimétrico (ATG)*

La técnica del análisis termogravimétrico consiste en monitorizar las variaciones en el peso de la muestra a caracterizar en función del tiempo o de la temperatura, mientras dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. De este modo es posible determinar si las variaciones de temperatura provocan cambios físicos (transiciones de fase, adsorción, absorción o desorción) o químicos (quimisorción, descomposición térmica, oxidación o reducción) en los materiales.

En este caso particular el análisis termogravimétrico se ha utilizado para comprobar si con el aumento de la temperatura se observan cambios en el peso de una muestra sólida de caolín. Estas variaciones podrían ser indicativas de modificaciones en la estructura de dicho caolín. Este hecho podría significar que la actividad catalítica del caolín en cada reacción variaría en función de la temperatura a la que hubiera sido sometida la muestra durante los diferentes ciclos de reacción y regeneración que tienen lugar en la unidad MDU.

Para realizar el análisis termogravimétrico se ha utilizado un equipo modelo STA 449 F3 Jupiter de NETZSCH. Los experimentos se llevan a cabo con un corriente de nitrógeno de $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de aire seco de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a una velocidad de calentamiento de $25 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta alcanzar los 1200°C .

3.1.5 *Análisis químico mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)*

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es un método espectral utilizado para determinar de manera muy precisa la composición elemental de las muestras.

Esta técnica se basa en la radiación emitida cuando un átomo o ión excitado se relaja a su estado fundamental. Para excitar la muestra a analizar se utiliza un plasma de alta energía. La longitud de onda de la radiación emitida por los electrones excitados al pasar a un estado fundamental de menor energía es específica de cada elemento (análisis cualitativo). La intensidad de la radiación emitida proporciona datos para el análisis cuantitativo de los diferentes elementos que componen la muestra.

Para llevar a cabo esta técnica las muestras sólidas deben disgregarse previamente. Para ello 20 mg del sólido a analizar se introducen en 1 cm^3 de una disolución compuesta por HNO_3 , HF y HCl en una relación volumétrica 1:1:3. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo iCAP PRO de Thermoscientific.

3.1.6 Test de Microactividad (MAT)

El test de microactividad es un proceso normalizado (*Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. ASTM D3907. s.f.*) que se puso en funcionamiento para obtener de una forma rápida y sencilla información sobre la actividad relativa de catalizadores de craqueo, pero no es capaz de predecir la actividad real que presentará un catalizador en una unidad de craqueo industrial, por lo que se utiliza como herramienta de comparación y selección entre diferentes catalizadores de craqueo catalítico.

Esta técnica se ha utilizado en el presente trabajo de investigación para asegurar que tras someter a un catalizador tipo FCC a un severo proceso de desactivación se obtiene un material completamente inerte desde el punto de vista catalítico. Para ello se comparan los resultados del test de microactividad obtenidos con un catalizador de FCC inertizado con los de un sólido inerte como es el carburo de silicio.

En la figura 3.1 se presenta el esquema de una unidad MAT, desarrollada en el instituto (A. Corma, Prieto y F. Melo 1990; Corma y Martínez-Triguero 1994) con la que es posible llevar a cabo de forma automática 8 reacciones a diferentes temperaturas y relaciones catalizador a carga. Como se muestra, la reacción de craqueo tiene lugar en un reactor de lecho fijo en el que se encuentra el catalizador, y a través del cual se hace pasar un caudal de alimento que se ajustará en función de la relación catalizador a carga con la que se desee llevar a cabo la reacción.

En una unidad MAT los tiempos de contacto entre el sólido y el alimento son superiores a los de una planta industrial, lo que provoca una sobreestimación de la capacidad de los catalizadores para producir gases y coque como consecuencia del aumento en las reacciones de craqueo consecutivas. El incremento en el rendimiento a coque también se ve favorecido al trabajar con presiones parciales de hidrocarburos superiores a las que se dan en una planta industrial, lo que favorece las reacciones bimoleculares como la transferencia de hidrógenos, aumentando el rendimiento a aromáticos y coque, y disminuyendo la selectividad a olefinas. Además, la coquización del catalizador aumenta con el tiempo de reacción, con lo que la actividad catalítica con la que se encuentra la carga al entrar en contacto con el catalizador dependerá del punto de la reacción en la que se encuentre y por tanto, la conversión y la selectividad a los diferentes productos variarán a lo largo de todo el proceso. Por otro lado, hay que tener en cuenta que se pueden seguir produciendo reacciones durante la etapa de separación que tiene lugar durante 15 minutos una vez finalizada la reacción, ya que dicha etapa de separación mediante arrastre con nitrógeno no es tan

eficaz como la que se produce en una unidad industrial o en otras unidades de craqueo a escala de laboratorio como es el *Micro-Downer* (Sedran 1994).

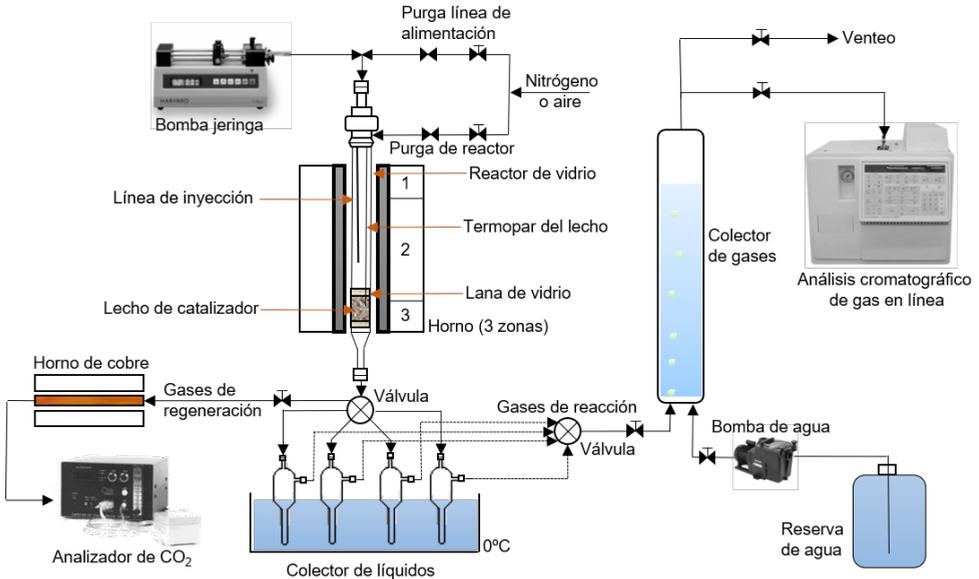


Figura 3.1: Esquema simplificado de la unidad de test de Microactividad automático.

3.2 El equipo de lecho transportado descendente (MDU)

Para el estudio del desarrollo de un proceso de mejora *in-situ* de un crudo extrapesado se va a utilizar una unidad *Micro-Downer* (MDU, del inglés *Micro-Downer Unit*), un equipo a escala de laboratorio que permite simular procesos que tienen lugar en un reactor de lecho transportado tipo FCC y cuyo esquema aparece representado en la figura 3.2 (Avelino Corma, Laurent Sauvanaud y Francisco Melo 2003). Con este equipo es posible llevar a cabo reacciones de craqueo con un tiempo de residencia muy corto del gas en el reactor y, por tanto, se generan resultados muy similares a los que se obtendrían en un proceso a escala industrial (Corma, Martínez y col. 2002).

Como se puede observar en la figura 3.2 la unidad se compone principalmente de seis secciones: el depósito de catalizador, con un sistema que permite regular el flujo del mismo; el circuito de alimentación de la carga, con una bomba de inyección modificada para poder trabajar con cargas extrapesadas y la línea de

precalentamiento de la carga; el inyector; el reactor, cuyas dimensiones pueden ser modificadas para conseguir trabajar a diferentes tiempos de residencia del gas en el reactor; el separador y los sistemas de recogida de productos en fase líquida y gas.

Durante toda la reacción se simula un régimen de estado estacionario en el cual se está alimentando continuamente carga y catalizador fresco. El punto de encuentro entre ambos tiene lugar unos milímetros por debajo de la zona de inyección. Antes de entrar en contacto con el catalizador el alimento ha sido precalentado a una temperatura de 250°C, para facilitar el bombeo del crudo extrapesado, y dispersado con la ayuda de dos flujos de nitrógeno de 500 ml·min⁻¹ cada uno. El primero de estos flujos se introduce junto con la carga mientras que el segundo ayuda a su dispersión en el punto de inyección.

El arrastre del catalizador hacia la zona de inyección también tiene lugar con la ayuda de un tercer flujo de nitrógeno de 300 ml·min⁻¹ que lo mantiene fluidizado en el depósito de catalizador durante la etapa de precalentamiento, homogeneizando la temperatura a la que se encuentra (Corma, Martínez y col. 2002). La temperatura de precalentamiento del sólido será aquella que permita llevar a cabo la reacción a la temperatura deseada compensando la pérdida energética provocada por las reacciones de craqueo, endotérmicas, y por la vaporización de la carga alimentada, ya que el choque térmico que se produce entre los hidrocarburos, a menor temperatura, y el catalizador precalentado es determinante para que se produzca la correcta vaporización de la alimentación (Corma y Sauvanaud 2013).

La etapa de separación tras la reacción es fundamental, ya que la rapidez de esta etapa evita que tengan lugar reacciones de craqueo secundario que aumentan el rendimiento a productos no deseados, como gases secos (H₂, C₁ y C₂). Por ello, una vez llegan al separador el catalizador y los productos de reacción se encuentran con un flujo de 1500 ml·min⁻¹ que facilita la salida de estos últimos hacia la zona de recogida así como la desorción de las moléculas más pesadas que hayan podido quedar retenidas dentro de la red porosa del catalizador. Este flujo de nitrógeno se mantiene durante 60 segundos tras el fin de la reacción para asegurar la correcta separación de todos los productos. Tras esta etapa de separación el catalizador se regenera mediante la combustión del coque que ha quedado depositado haciendo pasar un flujo de aire a 580°C por el mismo separador. La etapa de regeneración finaliza cuando no se detecta dióxido de carbono en los gases a la salida del regenerador, medida que se realiza con un analizador de dióxido de carbono modelo 906 de Quantek Instruments.

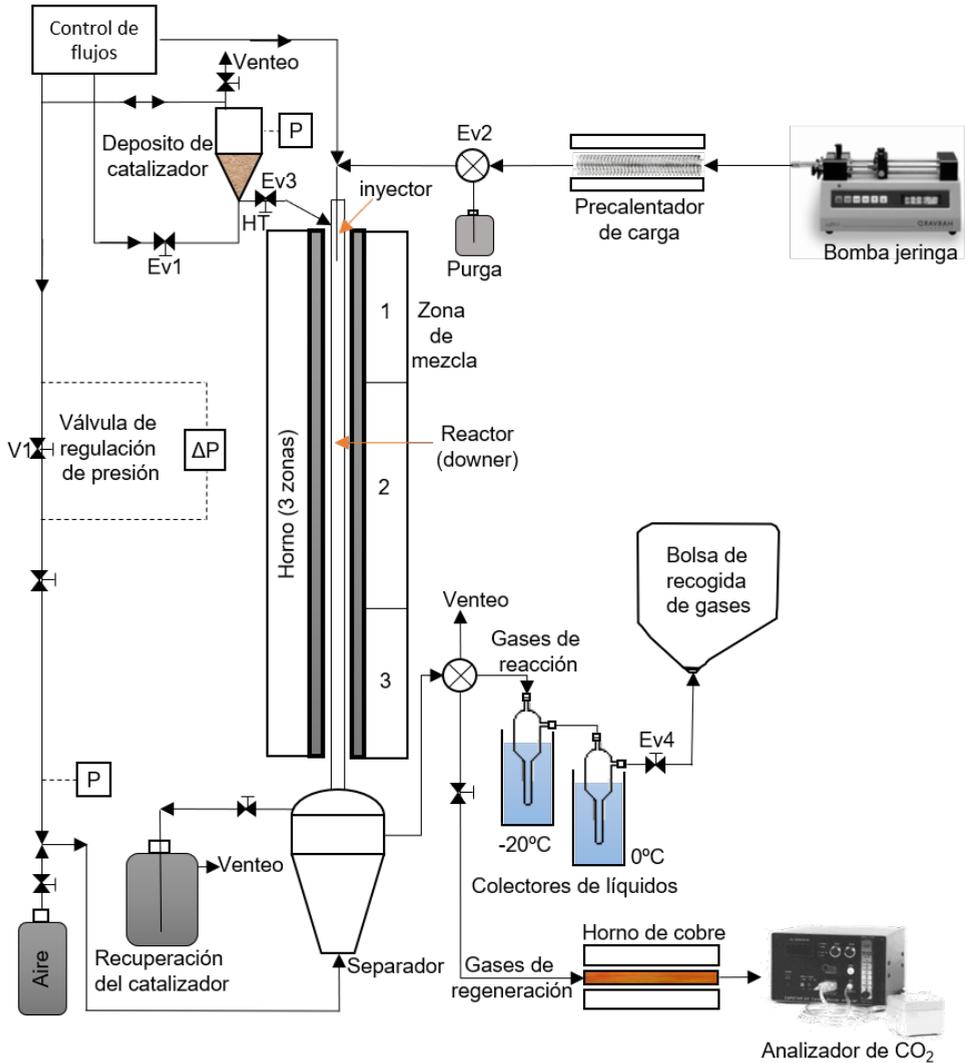


Figura 3.2: Esquema simplificado del reactor de lecho transportado descendente.

Debido a los continuos ciclos de reacción y regeneración que se producen en las unidades MDU el catalizador se encuentra en continuo movimiento, primero durante la fluidización que tiene lugar durante la etapa de precalentamiento, posteriormente durante la reacción y finalmente durante la etapa de separación, en la que también se encuentra fluidizado. Esto hace que el catalizador utilizado

deba tener una distribución del tamaño de partícula adecuada para su correcta fluidización, así como de unas buenas propiedades mecánicas que lo hagan resistente a la fricción y que impidan la pérdida de gran parte del catalizador por la formación de finos (Boerefijn, Gudde y Ghadiri 2000).

3.2.1 *Análisis de productos y balance de materia*

Tras cada una de las reacciones llevadas a cabo en la unidad MDU se obtienen productos en tres estados diferentes: gases (almacenados en una bolsa de recogida de gases), líquidos (recogidos en las trampas de condensación) y sólidos (coque) sobre el catalizador.

La cuantificación y el análisis de cada una de estas tres fracciones nos permite obtener el balance detallado así como los diferentes rendimientos a cada una de las distintas fracciones obtenidas tras cada reacción de craqueo.

3.2.1.1 *Análisis de los gases mediante cromatografía gaseosa*

El análisis de los gases de reacción se realiza en un cromatógrafo VARIAN 3800. La muestra de gases se reparte entre los 3 bucles de 0,25 cm³ conectados en serie desde donde se inyectan a cada una de las tres líneas de detección (dos TCDs, *Thermal Conductivity Detector*, y un FID, *Flame Ionization Detector*) que conforman el cromatógrafo .

El primer TCD nos permite analizar el hidrógeno generado durante la reacción utilizando argón como gas portador. En esta línea de detección la muestra se separa inicialmente en dos fracciones utilizando una columna Hayesep R de 0,6 metros. La primera fracción más ligera, que contiene el hidrógeno, se introduce en una columna empaquetada con un tamiz molecular 5A de 1,8 metros para su separación del resto de compuestos. La fracción más pesada que no llega a salir de la columna Hayesep R es eliminada mediante la inversión del flujo en la columna a través del venteo.

El segundo detector TCD se utiliza para analizar el nitrógeno utilizado como patrón interno durante la reacción. En esta línea se utiliza helio como gas portador. Con una columna tamiz molecular 13X de 0,7 m se consiguen separar O₂, N₂, CH₄ y CO. Para impedir la entrada de compuestos más pesados que el monóxido de carbono en esta tamiz molecular, la muestra se hace pasar previamente por una Hayesep A de 3 metros y, tras la salida de los compuestos hasta el CO de esta primera columna, la columna de tamiz molecular es by-paseada con lo que el resto de compuestos más pesados, como el CO₂, presentes

en la muestra a analizar son enviados directamente al TCD para poder ser detectados.

La detección de los hidrocarburos presentes en la muestra de gases se realiza empleando un detector FID al que llegan tras ser separados en una columna capilar alumina PLOT de 50 metros, utilizando helio como gas portador. Sobre esta columna se lleva a cabo la separación de los hidrocarburos de C_1 a C_5 , mientras que la fracción de hidrocarburos C_{6+} son retenidos previamente en una columna empaquetada Chrompak P-AW de la que, tras la inversión del flujo en la columna, son enviados directamente al detector FID en el que se cuantifican como un único grupo.

Tras la detección mediante cromatografía gaseosa de los compuestos que forman la muestra de gases, se obtiene la composición de la misma utilizando los factores de respuesta determinados experimentalmente para cada uno de los compuestos que aparecen en el cromatograma. Conociendo el porcentaje de cada uno de estos compuestos dentro de la muestra de gases y el volumen total de nitrógeno recogido durante cada reacción, es posible calcular el peso de cada hidrocarburo o grupo de hidrocarburos que componen la fase gaseosa de la reacción, así como la cantidad de gases total generada.

Existe una fracción de hidrocarburos, la superior a C_4 (es decir, los C_5 y los C_{6+}), que deberían ser recogidos como líquidos tras cada reacción ya que forman parte de la fracción gasolina. Sin embargo, debido al bajo punto de ebullición que presentan no se consigue su completa condensación en las trampas de recogida de líquidos y una parte de ellos terminan siendo arrastrada y recogida en forma de vapor junto con los gases de reacción. Tras la cuantificación mediante cromatografía gaseosa de esta fracción de gasolina ligera, la cantidad correspondiente a dicha fracción de hidrocarburos es añadida, en el balance de materia, a la fracción de gasolina que ha sido recogida en fase líquida.

3.2.1.2 Análisis de la fracción gasolina en gases mediante cromatografía gaseosa. Análisis PIONA

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral el análisis PIONA de las muestras gaseosas se llevó a cabo para obtener la gravedad específica de la fracción de gasolina que, como se ha comentado en el apartado anterior, no se ha conseguido condensar y recoger como líquido en las trampas de condensación y que es recogida en forma de vapor durante las diferentes reacciones llevadas a cabo en el equipo MDU. La composición PIONA, acrónimo de parafinas, *iso*-parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, de esta fracción de gasolina vaporizada se determina mediante cromatografía gaseosa empleando el programa

DHA de Varian. Con dicho programa es posible obtener la concentración en peso y/o volumen y la relación de moles de los componentes de la gasolina y sus derivados, lo que permite calcular el número de octano, el contenido en hidrógeno y carbono, la densidad promedio y la presión de vapor de dicha fracción (*Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography* s.f.).

El desarrollo del método de análisis PIONA consiste en la correcta identificación de todas las señales que aparecen en el cromatograma en función del tiempo de retención al que aparecen dichas señales en relación al tiempo de retención al que aparecen las señales de unos compuestos denominados de referencia. Para ello, se requiere la correcta identificación de las señales correspondientes a los compuestos de referencia y de la modificación del tiempo de retención al que aparecen dichas señales en el cromatograma obtenido para cada muestra analizada. Teniendo en cuenta el tiempo de retención de las señales de los compuestos de referencia para cada una de las muestras y la relación entre estos tiempos y los tiempos de retención de cada uno de los compuestos que forman parte de la fracción gasolina y que se encuentra tabulados en una tabla de identificación, el programa informático realiza la identificación e integración de cada una de las señales del cromatograma.

Para llevar a cabo este análisis en el laboratorio se ha utilizado un cromatograma VARIAN 3900 equipado con un detector FID y una columna CP-Sil PONA CB de 100 metros de Agilent Technologies, utilizando helio como gas portador. Tras la cuantificación de esta fracción, realizada también mediante cromatografía gaseosa tal y como se ha explicado en el apartado 3.2.1.1, y con el valor de gravedad específica obtenido mediante este método PIONA, es posible corregir alguna de las propiedades de los crudos sintéticos obtenidos tras cada reacción, lo que permite obtener unos resultados más próximos a los valores reales que se obtendrían si la reacción tuviera lugar en una planta industrial. Los valores de la gravedad específica y de la cantidad de gasolina recogida como vapor junto con los productos gaseosos tras cada reacción llevada a cabo en la unidad MDU aparecen tabulados en el anexo 7.

3.2.1.3 Análisis de los líquidos mediante destilación simulada. ASTM D2887

La cuantificación de los productos líquidos obtenidos tras cada reacción se realiza por pesada de las trampas de condensación situadas a la salida del reactor de lecho transportado descendente y se analizan siguiendo el protocolo de destilación simulada detallado en el método ASTM D2887 (*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM D2887. s.f.*). Para realizar dicho análisis se utiliza un cromatógrafo Varian 3800 compuesto por un detector FID y una columna capilar Restek MXT-2887 de 10 metros cuya fase estacionaria es la metil silicona Crossbond[®]. Según se especifica en la norma ASTM D2887, la inyección de la muestra se realiza *on-column* y se sigue el programa de temperatura mostrado en la figura 3.3.

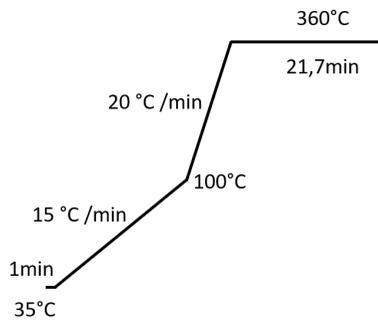


Figura 3.3: Programa de temperatura seguido para llevar a cabo el análisis de destilación simulada.

Fracción	Número de átomos de C	Temperatura de ebullición °C
Gasolina	5 - 12	Hasta 216,1
Destilados medios ligeros	13 - 20	216,1 - 359
Destilados medios pesados	21 - 43	359 - 537
Residuo	>43	>537

Tabla 3.1: Definición de las diferentes fracciones utilizadas en el análisis mediante destilación simulada.

Con esto se asegura la buena reproducibilidad del análisis y por tanto la correcta agrupación de los productos líquidos en diferentes fracciones en función de su temperatura de ebullición.

La definición de las fracciones utilizadas en esta tesis doctoral aparece detallada en la tabla 3.1.

3.2.1.4 *Análisis del coque sobre el catalizador*

La cuantificación del contenido de coque que ha quedado depositado sobre el catalizador tras cada reacción se realiza mediante la determinación, con la ayuda de un detector infrarrojo Modelo 906 de Quantek instruments, del volumen de CO₂ presente en los gases que se generan tras la combustión de los productos orgánicos que quedan en el catalizador tras la etapa de separación. Antes de llegar al detector el flujo de gases de combustión pasa a través de un horno de cobre a 300°C con el que se asegura la completa oxidación del CO a CO₂ y se evitan así problemas en la cuantificación del coque.

La cantidad de coque se calcula mediante la ecuación:

$$\text{Masa de coque} = (\text{g de CO}_2) \cdot \frac{12}{44} \cdot 1,06 \quad (3.5)$$

en la que se tiene en cuenta el 6 % en peso de hidrógeno que se estima forma parte del coque.

3.2.1.5 *Balance de materia*

El balance de materia se calcula a partir de los valores obtenidos tras la cuantificación de los productos recogidos:

$$\text{Balance (\% peso)} = \frac{(m_{\text{Gases}} + m_{\text{Líquidos}} + m_{\text{Coque}})}{m_{\text{Total carga alimentada}}} \quad (3.6)$$

Únicamente se consideran las reacciones cuyos balances de materia presentan valores dentro del rango de 100 ± 5 % en peso.

El rendimiento en peso a cada uno de los productos, Y_i , se calcula teniendo en cuenta la masa total de productos recogida tras cada reacción (ecuación 3.7),

$$Y_i = \frac{m_{\text{producto } i}}{\sum m_{\text{productos}}} \quad (3.7)$$

mientras que el rendimiento a las diferentes fracciones de líquidos, Y_{fracc} , separadas en función de su punto de ebullición, que componen los crudos sintéticos se calculan en relación al total de productos líquidos obtenidos tras cada reacción (ecuación 3.8).

$$Y_{fracc} = \frac{m_{\text{fracción } i}}{m_{\text{Total productos líquidos}}} \quad (3.8)$$

3.3 Caracterización de los productos líquidos

3.3.1 Medida de la densidad. ASTM D5002

Un densímetro modelo DMA 4500 M de Anton Paar se ha utilizado para medir la densidad y obtener la gravedad específica con la que estimar la gravedad API de las muestras de crudo y crudos sintéticos obtenidos. El procedimiento seguido es el que se detalla en la norma ASTM D5002 (*Standard Test Method for Determination of Density in Crude Oils by Digital Analyzer. ASTM D5002*. 1990). Así, la muestra es introducida en un tubo en forma de U, teniendo la precaución de que no queden burbujas de aire que puedan interferir en la medida. Este tubo de borosilicato, que presenta una frecuencia de vibración característica cuando se encuentra vacío, se hace vibrar junto con la muestra a la temperatura a la que va a ser llevada a cabo la medida, en este caso se ha utilizado la temperatura estándar de 15°C, por lo que su frecuencia de vibración variará en función de la densidad de la muestra que contenga. La relación entre la frecuencia de vibración del tubo en forma de U vacío y la que presenta cuando se ha introducido la muestra se utiliza para determinar la densidad de la muestra que contiene, según la ecuación que se muestra a continuación:

$$\text{Densidad} = KA \cdot Q^2 \cdot f_1 - KB \cdot f_2 \quad (3.9)$$

en la que KA y KB son constantes que dependen del equipo de medida, Q es la relación entre el periodo de oscilación del tubo en forma de U y el periodo de oscilación del oscilador de referencia y f_1 y f_2 son factores de corrección de la temperatura, viscosidad y linealidad.

La gravedad específica de cada muestra se obtiene al dividir la densidad medida para cada una de ellas entre la densidad del agua a 4°C. A partir de esta se calcula la gravedad API según se muestra en la ecuación 3.10, en la que GE hace referencia a la gravedad específica anteriormente mencionada.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{GE} - 131,5 \quad \text{a } 15,6^{\circ}C \quad (3.10)$$

3.3.2 Medida de la viscosidad. ASTM D445

La medida de la viscosidad de las muestras líquidas se realiza utilizando un viscosímetro de vidrio (flujo inverso) de Cannon como el que se muestra en la figura 3.4.

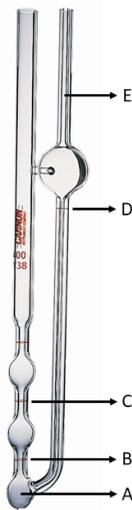


Figura 3.4: Imagen de un viscosímetro de vidrio opaco (flujo inverso).

La muestra se introduce por succión a través del tubo E hasta llegar a la marca D, tras lo cual se voltea el viscosímetro y se introduce en un baño transparente para viscosidad modelo ME-16G de Julado utilizando silicona como medio líquido, lo que nos permite realizar las medidas hasta un valor máximo de 200°C. Las medidas se realizaron a 40°C.

La muestra se deja difundir hasta llegar al ensanchamiento marcado como A en la figura. En este punto el tubo E se tapona y la muestra se deja homogeneizar a la temperatura a la que va a realizar la medida durante unos 15 minutos. Tras este periodo de tiempo se elimina el tapón del tubo E y con la ayuda de un cronómetro se mide el tiempo que tarda la muestra en difundir desde la marca B hasta la C (*Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (incl. Calculation of Dynamic Viscosity)*. ASTM D445. 2021).

La viscosidad cinemática se obtiene al multiplicar este tiempo en segundos por la constante del viscosímetro, en $\text{cSt}\cdot\text{s}^{-1}$, a la temperatura a la que se ha realizado la medida. Esta constante viene dada por la compañía Cannon y varía en función de las dimensiones del capilar interno del viscosímetro utilizado.

Tamaño del viscosímetro	Rango de viscosidades (cSt)	Constante ($\text{cSt}\cdot\text{s}^{-1}$)
50	0,8 - 4	0,004047
100	3 - 15	0,01719
200	20 - 100	0,1086
350	100 - 500	0,4913

Tabla 3.2: Tamaños, rango de viscosidades óptimo y constantes de los viscosímetros utilizados.

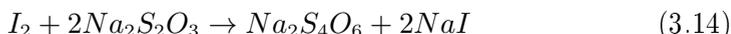
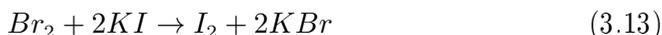
La elección de un tamaño de viscosímetro u otro se realiza en función de la viscosidad que se espera obtener para la muestra a analizar. En la tabla 3.2 aparecen los tamaños de los viscosímetros utilizados en las medidas realizadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral junto a los rangos de viscosidades óptimos de medida y las constantes proporcionadas por la empresa Cannon para cada uno de ellos.

3.3.3 Número de Bromo. ASTM D1159

El contenido en olefinas de una mezcla de hidrocarburos se puede estimar tras hacer reaccionar la muestra con un exceso de bromo generado *in-situ* (*Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration*. ASTM D1159. s.f.). Tras la reacción de halogenación de las olefinas, la cuantificación mediante titulación del restante de bromo no reaccionado nos permite conocer el contenido en olefinas en la muestra problema.

La reacción entre el bromo no reaccionado y una cantidad conocida de yoduro potásico genera yodo molecular, cuya valoración frente a una disolución normalizada de tiosulfato sódico 0,1N nos permite conocer la cantidad exacta del bromo que no ha reaccionado.

La secuencia de reacciones que tienen lugar y que permiten obtener el contenido en olefinas de la muestra original aparece detallado a continuación.



El número de bromo, definido como los gramos de bromo que reaccionan con 100 gramos de muestra, se calcula mediante la ecuación

$$\text{Número de bromo} = \frac{(V_{Br-BrO_3} \cdot N_{Br-BrO_3}) - (V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}) \cdot 7,992}{m_{muestra}} \quad (3.15)$$

en la que el volumen de las disoluciones de bromo y tiosulfato sódico se expresan en mililitros y la masa de muestra en gramos (Johnson y Clark 1947).

Cuanto mayor sea el número de bromo obtenido, mayor será el contenido en olefinas de la muestra analizada.

La dificultad de llevar a cabo la reacción de halogenación de olefinas con impedimento estérico y la posibilidad de que el bromo reaccione con moléculas de antraceno o sus derivados presentes en la muestra a analizar, pueden provocar desviaciones en el valor de la medida del número de bromo. Además, mediante esta metodología no es posible distinguir entre olefinas y diolefinas conjugadas, por lo que para estimar el contenido en estas últimas se requiere de la implementación del método para determinar el valor de dieno.

3.3.4 Valor de dieno. Método UOP 326-82

Mediante el desarrollo de este método UOP 326-82 (UOP LLC 2017) es posible determinar el contenido en diolefinas conjugadas en mezclas de hidrocarburos. El procedimiento consiste en añadir una cantidad conocida de anhídrido maleico a la mezcla de hidrocarburos y dejar que se produzca la reacción Diels-Alder con los dienos conjugados presentes en el medio. La cantidad de anhídrido maleico que queda sin reaccionar, obtenida mediante valoración frente a hidróxido sódico tras la hidrolización del mismo, nos permite obtener un valor de los dienos presentes en la muestra de partida. Para limitar los posibles errores experimentales que nos generen desviaciones en el valor de dieno final obtenido respecto al contenido real de dienos conjugados en la muestra, se lleva a cabo la valoración de un blanco en las mismas condiciones en las que se ha realizado el análisis de la muestra problema, y el valor de dicha valoración se utiliza en el cálculos del valor de dieno.

Hay que tener en cuenta que la cuantificación del contenido en dienos de la muestra mediante esta técnica no es del todo exacta ya que puede que algunas olefinas conjugadas más impedidas estericamente queden sin reaccionar y que algunos compuestos, como el antraceno y sus derivados y algunos vinil aromáticos, pueden reaccionar con el anhídrido maleico como si de dienos se tratara.

El valor de dieno se define como el número de gramos de iodo, equivalente a los gramos de anhídrido maleico (teniendo en cuenta que según las estequiometrías de las reacciones 2 átomos de iodo equivalen a un mol de anhídrido maleico), que reaccionan con 100 g de muestra, y se calcula según la ecuación:

$$\text{Valor de dieno} = \frac{(V_{NaOHblanco} - V_{NaOHmuestra}) \cdot M_{NaOH}}{m_{muestra} \cdot 1000} \cdot M(I) \quad (3.16)$$

en la que el volumen de hidróxido sódico se expresa en mililitros y la masa de la muestra en gramos.

Un mayor contenido en diolefinas conjugadas en la muestra analizada se verá reflejado en un mayor valor de dieno.

3.3.5 Medida de los insolubles en *n*-heptano. ASTM D3279

Esta medida nos permite conocer el porcentaje en peso de asfaltenos presentes en un crudo.

El procedimiento seguido, detallado en la norma ASTM 3279 (*Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. ASTM D3279*. 2012), consiste en dispersar una cantidad conocida de crudo en un exceso de *n*-heptano y mantenerlo en agitación a reflujo a la temperatura de ebullición del heptano. De este modo se consigue que los asfaltenos, por definición conocidos como la fracción del crudo insoluble en disolventes parafínicos, precipiten. La cantidad de insolubles en *n*-heptano se determina por pesada tras filtrar la mezcla de crudo y *n*-heptano sobre un filtro de peso conocido. El contenido en insolubles en *n*-heptano se expresa en tanto por cien respecto a la cantidad de muestra líquida inicial.

3.3.6 Medida del residuo de carbón de Conradson. ASTM D4530

La medida del residuo de carbón de Conradson de un crudo es un indicador de la tendencia a formar coque que tiene el crudo analizado cuando es sometido a un proceso térmico a elevadas temperaturas (*Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). ASTM D4530*. 2020). La medida se realiza utilizando un *Micro carbon residue tester* modelo MCRT-160 de PAC. La muestra es pesada junto al vial con la que es introducida dentro del equipo para ser sometida a un proceso de pirólisis a 500°C en atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos. El porcentaje de residuo de carbón que queda en el vial al finalizar el procedimiento con respecto al peso del crudo inicial, determinado por pesada del vial antes y tras el proceso de pirólisis, es el valor del residuo de carbón de Conradson de la muestra.

3.3.7 Medida de la estabilidad. ASTM D7157

Para conocer si se producirán problemas de estabilidad provocados por la floculación de los asfaltenos presentes en los líquidos obtenidos y en el crudo de partida se ha realizado una versión manual del procedimiento detallado en la norma ASTM D7157 (*Standard Test Method for determination of intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection). ASTM D7157*. 2018). En lugar de trabajar con un analizador óptico se realizó el test visual que consiste en observar si aparece un círculo concéntrico al dispersar una gota de la disolución problema sobre un papel de filtro (Carnahan y col. 1999; *Standard*

Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test. ASTM D4740. 2020; Guzmán y col. 2017).

Para llevar a cabo este método se ha utilizado *orto*-xileno como disolvente aromático e *iso*-octano como disolvente parafínico. En lugar de disolver la muestra con el disolvente aromático e ir añadiendo poco a poco el disolvente parafínico, en este caso, y con el fin de agilizar la medida, se han preparado mezclas de los crudos a analizar con 3 disoluciones con distintas proporciones de *orto*-xileno a *iso*-octano en las que el contenido en disolvente aromático es máximo sin llegar a ser el 100 % en volumen, esto es, 70/30 vol/vol, 80/20 vol/vol y 90/10 vol/vol. ya que si en dichas disoluciones, las menos agresivas para provocar la desestabilización de los asfaltenos presentes en el crudo, se observa la floculación de los mismos, no cabe duda de que los líquidos analizados son inestables.

El test se realiza tomando 2 g de muestra de productos líquidos y disolviéndolos en 12 ml de cada una de las tres disoluciones con distintas proporciones de *orto*-xileno e *iso*-octano (70/30 vol/vol, 80/20 vol/vol y 90/10 vol/vol). Con la ayuda de una pipeta pasteur se toma una pequeña alícuota de la disolución anteriormente preparada y se deja caer una gota de la misma que se expande circularmente sobre un papel de filtro de calidad Whatman #2. El papel de filtro se deja secar durante 30 minutos a temperatura ambiente. Si pasado este tiempo la muestra presenta un color uniforme y regular, no se ha producido la floculación de los asfaltenos, por lo que los líquidos son estables. Si por el contrario la gota se ha expandido formando dos círculos concéntricos, uno interno más oscuro y otro más claro externo, ha tenido lugar la floculación de los asfaltenos, lo que indica que el líquido analizado es inestable y que pueden producirse problemas durante su transporte, almacenamiento o procesado provocados por la precipitación de los asfaltenos que contienen.

3.3.8 Contenido en metales (Ni y V). ED-XRF

La fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (FRX-ED) es una técnica analítica no destructiva, simple y precisa con la que es posible determinar la composición elemental de una gran variedad de materiales. Su fundamento teórico esta basado en el hecho de que la energía que libera un electrón, mediante la emisión de un fotón de rayos X, al pasar de un orbital atómico de mayor energía a otro de energía inferior, más cercano al núcleo atómico, es igual al gradiente energético entre ambos orbitales. Es esta diferencia de energía, característica para cada elemento en particular, la que se utiliza en FRX para determinar los elementos que componen la muestra. Para que el movimiento de este electrón tenga lugar previamente la muestra debe haber sido irradiada,

utilizando una fuente de fotones de rayos X, con la energía suficiente capaz de provocar la salida de uno de los electrones que se encuentran en uno de los orbitales de menor energía, liberando un espacio que será ocupado por el electrón situado en un orbital superior (Worsfold y col. 2019).

En el caso que nos ocupa esta técnica ha sido utilizada para determinar el contenido en metales, níquel y vanadio, del crudo extrapesado de partida y de las muestras líquidas obtenidas tras el craqueo del mismo. El equipo utilizado ha sido un Minipal 4 de PANalytical equipado con un tubo de fluorescencia de rayos X con ánodo de Rh y un detector de deriva de silicio. El análisis de muestra se realiza a vacío durante 100 segundos. Los rayos X son emitidos desde el tubo de rayos X hacia la muestra y la radiación fluorescente emitida por la misma es difractada por cristales hacia los detectores, que miden la intensidad de la radiación en una determinada posición angular.

La correcta cuantificación de cada uno de estos elementos, níquel y vanadio, en las muestras de crudos sintéticos se realiza por interpolación en una recta de calibrado generada tras el análisis de patrones de mezclas de distintas cantidades de metales en diésel.

3.4 Destilación a vacío. ASTM D1160

La destilación a vacío es una técnica que se ha utilizado en numerosas ocasiones a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación para conseguir separar tanto el crudo extrapesado de partida como los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado de este crudo extrapesado, en diferentes fracciones de líquidos en función del punto de ebullición de los compuestos que las componen.

El montaje de la destilación es el que se muestra en la figura 3.5. Siguiendo el procedimiento detallado en la norma ASTM D1160 (*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160*. 2006), para llevar a cabo la destilación se utiliza una columna plateada con refrigerante de un solo plato teórico de vidrafoc (Ref. 912-A/2).

La muestra a destilar se introduce en un matraz de destilación de 500 ml de vidrafoc (Ref. 912-A/4). La densidad de la muestra es la que condiciona la cantidad a utilizar por cada destilación, ya que por norma general el volumen de muestra no debe superar el tercio del volumen del recipiente de destilación. Este matraz de destilación contiene una vaina en un lateral que llega hasta la parte más profunda del centro del mismo a través de la cual se introduce el

termopar que se utiliza para controlar la temperatura de la muestra de líquidos a destilar.

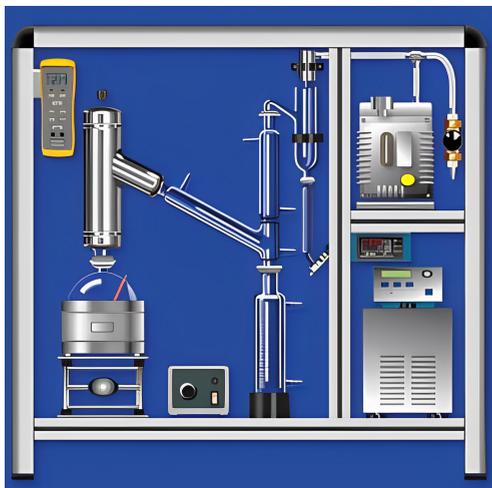


Figura 3.5: Esquema simplificado del montaje utilizado para realizar la destilación.

Durante la destilación es muy importante realizar una correcta lectura de la temperatura a la que se encuentran los vapores que salen de la columna de destilación, es decir, la temperatura en la cabeza de dicha columna, ya que este es el valor que nos va a marcar en que punto de la destilación nos encontramos y si se debe continuar aplicando calor a la muestra de crudo a destilar para seguir generando vapores o si por el contrario ya se ha alcanzado la temperatura de ebullición del punto de corte deseado. Por ello, es imprescindible situar correctamente el termopar con el que se mide la temperatura de estos vapores que llegan a la cabeza de la columna de destilación en el centro de dicha columna y $3\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ por debajo del cruce entre el final de esta y el inicio de la línea de salida de los vapores.

La presión de vacío de 10 mbar, a la que se llevan a cabo todas las destilaciones realizadas, se controla utilizando una bomba de membrana modelo PC 3001 vario select de vacuubrand. El punto final de la destilación es aquel en el que la temperatura de los vapores a 10 mbar es igual a la temperatura de corte deseada en condiciones de presión atmosférica. La correspondencia entre la temperatura a presión atmosférica y la temperatura a la presión de vacío de 10 mbar se obtiene con la ayuda de un nomograma presión-temperatura.

Es posible utilizar un sistema refrigeración recirculado para ayudar en la condensación de las fracciones de hidrocarburos más ligeras y evitar perder parte de la misma por evaporación.

3.5 Propiedades del crudo extrapesado

Las características del crudo extrapesado con el que se va a trabajar aparecen detalladas en la tabla 3.3.

Densidad (15°C, g/cm³)		1,017
Gravedad API		7,6
Viscosidad (100°C, cSt)		498
Metales (ppm)	V	252
	Ni	82
CCR (% peso)		17,6
Insolubles n-heptano (% peso)		15,4
<i>Fracciones Destilación (% peso)</i>		
Gasóleo (216°C - 359°C)		15
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)		40
Residuo (>537 °C)		45

Tabla 3.3: Propiedades del crudo.

Como se deduce del valor de la gravedad API que presenta (<10°) se trata de un crudo extrapesado. De los cortes obtenidos tras llevar a cabo la destilación a vacío siguiendo el protocolo detallado en la norma ASTM D1160 se llega a la misma conclusión ya que casi el 50 % del crudo lo forman compuestos que se encuentran dentro del rango de los residuos. Recordemos que, como se vio en la introducción, es en esta fracción en la que se concentran la mayor parte de las resinas y los asfaltenos que contienen los crudos de petróleo, por tanto era de esperar que este crudo contuviera un elevado contenido en asfaltenos (15,4 % en peso de insolubles en *n*-heptano). Esto a su vez explica tanto el gran contenido en metales, Ni y V, que presenta, ya que las moléculas de asfaltenos concentran la mayoría de metales presentes en el crudo, como el elevado valor para el residuo de carbón de Conradson obtenido.

La medida de la viscosidad se realizó a 100°C por los problemas de movilidad que presenta el crudo y que generaban errores al realizar la medida a menor temperatura. Pese a ello, conociendo los cortes obtenidos por destilación y sabiendo que a menor temperatura mayor viscosidad, es posible asegurar que

el valor a 40°C distará mucho de los 300 cSt requeridos para que pueda ser transportado a través del oleoducto.

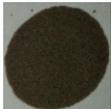
Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano (<i>vol/vol</i>)		
70/30	80/20	90/10
		

Tabla 3.4: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad del petróleo crudo extrapesado.

En cuanto a la estabilidad del crudo, sabiendo que todos sus componentes se encuentran en la naturaleza en un estado de equilibrio, no se espera otra cosa sino que no se produzca la floculación de los asfaltenos, y que por tanto se trate de un crudo estable, como así lo demuestran las imágenes tomadas tras la realización del test de estabilidad y que aparecen en la tabla 3.4.

3.6 Condiciones de operación para llevar a cabo el proceso de mejora del crudo extrapesado

Las variables a tener en cuenta a la hora de llevar a cabo las reacciones en el equipo de lecho transportado “Micro-Downer” son la temperatura de la reacción, la relación catalizador a carga y el tiempo de residencia.

Para poder determinar cuales serán las mejores condiciones de operación con las que obtener el mayor rendimiento a crudo sintético que cumpla con las propiedades necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto, se van a elegir tres valores para cada una de las variables mencionadas anteriormente y se diseña una secuencia de reacciones a realizar. Cada una de estas reacciones tendrá lugar con una combinación de condiciones diferentes, lo que nos permitirá conocer el efecto de los diferentes valores elegidos para cada una de estas variables sobre el rendimiento a crudo sintético y las propiedades del mismo. Además, los resultados obtenidos tras llevar a cabo esta secuencia de reacciones, nos indicarán si es necesario modificar alguno de los valores elegidos para cada una de estas tres variables con el fin de alcanzar los resultados deseados.

El valor de la temperatura de reacción mínima se ha elegido teniendo en cuenta que la temperatura a la que tienen lugar las reacciones de craqueo catalítico en los reactores de lecho transportado se encuentra entre los 510-550°C (Young 1993), que según Wang y col. los mayores rendimientos a líquidos en los procesos de craqueo catalítico de las fracciones residuo se obtienen al trabajar en las condiciones de menor temperatura de reacción, en su caso 500°C (Wang y col. 2009), y que las temperaturas a las que se llevan a cabo las reacciones de craqueo catalítico de las fracciones residuo se encuentran entre los 465-510°C, (Speight s.f.). Por tanto, ya que en el caso que nos ocupa la actividad catalítica del sólido será baja o nula y con el fin de evitar problemas de vaporización de las fracciones más pesadas, se ha elegido una temperatura mínima de 510°C. La elección de una temperatura máxima de 580°C se basa en el hecho de que en este caso se va tratar de reacciones de craqueo térmico y no de craqueo catalítico, por lo que, probablemente, se requiera de un mayor aporte energético para que se produzca la conversión de las moléculas de mayor tamaño (Sadeghbeigi 2020), intentando evitar, por otro lado, la pérdida de rendimiento a líquidos por el aumento en la generación de gases que se produce al trabajar a mayores temperaturas. Además, se estudiará también el proceso a una temperatura intermedia entre la máxima y la mínima, 545°C, lo que nos permitirá conocer cuales son los resultados que se obtienen en el caso de trabajar en unas condiciones de conversión intermedias.

La principal ventaja de la utilización de un reactor de lecho transportado descendente es el menor tiempo de residencia de los gases dentro del reactor que se puede tener frente a uno tipo "Riser". Esta reducción en el tiempo de residencia puede limitar el rendimiento a gases en el caso de que las reacciones tengan que ser llevadas a cabo en las condiciones de mayor temperatura de reacción, por lo que, para comprobar este efecto se ha decidido trabajar con el menor tiempo de residencia posible en un reactor de lecho transportado descendente, 0,3 segundos. El valor máximo del tiempo de residencia para llevar a cabo el procesado del crudo extrapesado se ha establecido en 2,2 segundos, similar a los tiempos de residencia de las reacciones de craqueo catalítico en los reactores tipo "Riser" y que varía entre los 2- 3 segundos (Sadeghbeigi 2020; Avidan 1993). El valor medio entre el máximo y el mínimo, 1,25 s, se ha elegido como tiempo de residencia intermedio.

A lo largo de los experimentos se intenta mantener la velocidad de alimentación del crudo constante, $7 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, para que las condiciones hidrodinámicas en la zona de inyección varíen poco de un ensayo a otro, por lo que para trabajar a los tiempos de residencia propuestos ha sido necesario llevar a cabo las reacciones en reactores de dimensiones diferentes, como se muestra en la tabla 3.5. Sin

embargo, para minimizar los cambios de reactor, se ha decidido conservar el reactor de mayor longitud y diámetro interno (110cm x 12,5mm) para llevar a cabo la reacción a un tiempo de residencia de 1,25 s, aunque para ello sea necesario modificar el caudal de crudo alimentado a $12 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. Además, para poder acumular la suficiente cantidad de crudo sintético con el que llevar a cabo todas las medidas de sus propiedades, el tiempo de reacción total se ha mantenido en 255 segundos para las reacciones llevadas a cabo a tiempos de residencia de 0,3 s y 2,2 s, y en 150 s para las que se llevan a cabo a un tiempo de residencia de 1,25 s (aproximadamente 30 g de crudo inyectados). En todos los casos tras unos pocos segundos de reacción, entre 10 y 20 segundos, se alcanza un régimen estacionario en el que las temperaturas se mantienen estables hasta el final de la reacción pese a que continuamente se esta inyectando crudo y sólido.

$T_{\text{reacción}}$ (°C)	$t_{\text{residencia}}$ (s)	CTO ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Tamaño reactor L x D (cm x mm)	$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	Alimento ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	Sólido ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)
510	0,3	8	33 x 9	660	7	56
510	0,3	12	33 x 9	610	7	84
580	0,3	12	33 x 9	695	7	84
580	0,3	20	33 x 9	650	7	140
510	2,2	8	110 x 12,5	660	7	56
510	2,2	12	110 x 12,5	610	7	84
580	2,2	12	110 x 12,5	695	7	84
580	2,2	20	110 x 12,5	650	7	140
545	1,25	12	110 x 12,5	650	12	144

Tabla 3.5: Esquema de combinaciones de condiciones de operación a seguir para llevar a cabo las reacciones en la unidad MDU.

El caudal de crudo condiciona el caudal de sólido que debe ser alimentado al reactor. Además, el rango de relación catalizador a carga (CTO, del inglés *Catalyst To Oil*) debe adaptarse a cada temperatura de reacción, ya que la relación CTO y la temperatura de reacción están estrechamente relacionados con la temperatura de regeneración. Durante los procesos a escala industrial esta última temperatura se encuentra generalmente entre los 650°C y los 750°C , y nunca por debajo de los 600°C , con el fin de mantener el balance energético del proceso global. Por lo tanto, para desarrollar un proceso con posibilidades de ser escalado a nivel industrial y que, en dicho supuesto, la temperatura de regeneración se mantuviera por encima de los 600°C , se ha decidido llevar a cabo las reacciones a tres relaciones sólido a carga diferentes: $8 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, $12 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. La elección de uno u otro dependerá de la temperatura a

la cual tiene lugar la reacción para que en todos los casos la temperatura de regeneración varíe entre los 610°C y los 695°C, como se muestra en la tabla 3.5.

Finalmente, el diseño del conjunto de combinaciones de condiciones de operación que se propone para llevar a cabo las reacciones con cada uno de los sólidos de intercambio de calor utilizados para el estudio del proceso de mejora de un crudo extrapesado, queda reducido a las 9 combinaciones de valores, para las 3 variables de operación, que aparecen detalladas en la tabla 3.5.

Bibliografía

- Avidan, Amos A (1993). “Origin, development and scope of FCC catalysis”.
En: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 76. Elsevier, págs. 1-39
(vid. pág. 72).
- Barrett, Elliott P, Leslie G Joyner y Paul P Halenda (1951). “The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms”. En: *Journal of the American Chemical Society* 73.1, págs. 373-380 (vid. pág. 49).
- Boerefijn, R, NJ Gudde y M Ghadiri (2000). “A review of attrition of fluid cracking catalyst particles”. En: *Advanced Powder Technology* 11.2, págs. 145-174 (vid. pág. 56).
- Brunauer, Stephen, Paul Hugh Emmett y Edward Teller (1938). “Adsorption of gases in multimolecular layers”. En: *Journal of the American chemical society* 60.2, págs. 309-319 (vid. pág. 48).
- Carnahan, Norman F y col. (1999). “Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils”. En: *Energy & Fuels* 13.2, págs. 309-314 (vid. pág. 66).
- Corma, A, C Martínez y col. (2002). “A new continuous laboratory reactor for the study of catalytic cracking”. En: *Applied Catalysis A: General* 232.1-2, págs. 247-263 (vid. págs. 53, 54).

- Corma, A y J Martínez-Triguero (1994). “Kinetics of gasoil cracking and catalyst decay on SAPO-37 and USY molecular sieves”. En: *Applied Catalysis A: General* 118.2, págs. 153-162 (vid. pág. 52).
- Corma, A y L Sauvanaud (2013). “FCC testing at bench scale New units, new processes, new feeds”. En: *Catalysis today* 218, págs. 107-114 (vid. pág. 54).
- Corma, A., J. Prieto y F. Melo (1990). “Computerized unit for the study and evaluation of FCC catalysts”. WO90/12317 (vid. pág. 52).
- Corma, Avelino, Laurent Sauvanaud y Francisco Melo (2003). “Test unit for studying catalysts in reactions involving a short contact time between the catalyst and the reagents”. Pat. 03/043726 (vid. pág. 53).
- Emeis, CA (1993). “Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts”. En: *Journal of Catalysis* 141.2, págs. 347-354 (vid. pág. 50).
- Guzmán, Roque y col. (2017). “Methods for determining asphaltene stability in crude oils”. En: *Fuel* 188, págs. 530-543 (vid. pág. 67).
- Harkins, William D y George Jura (1944). “Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid”. En: *Journal of the American Chemical Society* 66.8, págs. 1366-1373 (vid. pág. 48).
- Johnson, Herbert L y Richard A Clark (1947). “Determination of bromine number of olefinic hydrocarbons”. En: *Analytical Chemistry* 19.11, págs. 869-872 (vid. pág. 64).
- Lippens, BC, BG Linsen y JH De Boer (1964). “Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen, apparatus and calculation.” En: *Journal of Catalysis* 3.1, págs. 32-37 (vid. pág. 48).
- Sadeghbeigi, Reza (2020). *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Butterworth-Heinemann (vid. pág. 72).

- Sedran, Ulises A (1994). "Laboratory testing of FCC catalysts and hydrogen transfer properties evaluation". En: *Catalysis Reviews* 36.3, págs. 405-431 (vid. pág. 53).
- Society, American Chemical, Tom Tyner y James Francis (2016). *ACS Reagent Chemicals: Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials*. ACS Publications (vid. pág. 49).
- Speight, James G. (s.f.). "Encyclopedia of Chemical Processing". En: ed. por Sunggyu Lee. Taylor & Francis Group. Cap. Resid Conversion, págs. 2655-2662 (vid. pág. 72).
- Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM D2887.* (s.f.) (vid. pág. 59).
- Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration. ASTM D1159.* (s.f.) (vid. pág. 63).
- Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test. ASTM D4740.* (2020) (vid. pág. 66).
- Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). ASTM D4530.* (2020) (vid. pág. 66).
- Standard Test Method for Determination of Density in Crude Oils by Digital Analyzer. ASTM D5002.* (1990) (vid. pág. 61).
- Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography* (s.f.) (vid. pág. 58).
- Standard Test Method for determination of intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection). ASTM D7157.* (2018) (vid. pág. 66).
- Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160.* (2006) (vid. pág. 68).

- Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (incl. Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM D445.* (2021) (vid. pág. 63).
- Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. ASTM D3279.* (2012) (vid. pág. 66).
- Standard Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test. ASTM D3907.* (s.f.) (vid. pág. 52).
- UOP LLC, A Honeywell Company (2017). “UOP326-82, Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction” (vid. pág. 65).
- Wang, Gang y col. (2009). “Study of optimal reaction conditions and a modified residue catalytic cracking process for maximizing liquid products”. En: *Industrial & engineering chemistry research* 48.7, págs. 3308-3316 (vid. pág. 72).
- Worsfold, Paul y col. (2019). *Encyclopedia of analytical science.* Elsevier (vid. pág. 68).
- Young, George W (1993). “Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory”. En: *Studies in Surface Science and Catalysis.* Vol. 76. Elsevier, págs. 257-292 (vid. pág. 72).

Capítulo 4

Estudio de diferentes sólidos para el craqueo térmico de crudos extrapesados

En este capítulo se pretende realizar un estudio sobre cual sería el mejor sólido de intercambio de calor a utilizar para llevar a cabo el proceso de mejora de un crudo extrapesado en un equipo de lecho transportado descendente.

Para la búsqueda del sólido adecuado hay que tener en cuenta que el proceso que se desea desarrollar es un proceso de mejora parcial *in-situ* con el que obtener un crudo sintético que cumpla con las propiedades necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto. No se trata de un proceso de acabado ni de revalorización. Además, se pretende que el proceso sea lo más económico posible. Por lo tanto se trata de buscar un sólido económicamente asequible y abundante.

Por otro lado, como se ha visto en la introducción, todos los procesos de mejora tienen lugar mediante reacciones de craqueo térmico, salvo aquellos en los que se trabaja en presencia de hidrógeno. Esto es debido a las propiedades de las cargas que se van a procesar. La elevada concentración de metales que presentan los crudos pesados y extrapesados provoca una rápida e irreversible

desactivación del catalizador, por envenenamiento con dichos metales (Vogt y Weckhuysen 2015). Además, las moléculas de mayor tamaño presentes en la carga tienden a bloquear los poros de los catalizadores, lo que incapacita a los centros activos que se encuentren dentro de dichos poros, o a quedar adsorbidas sobre los centros activos presentes en las superficies de los catalizadores desactivándolos y produciendo un elevado rendimiento a coque y gases secos (Hart 2021; Jiménez-García y col. 2013; Cerqueira y col. 2008).

Por lo tanto, el sólido que se busca debe presentar una actividad catalítica nula o cuasi nula. De este modo se evitará la pérdida de rendimiento a productos líquidos por el aumento en la selectividad a coque que se obtiene al trabajar con productos líquidos con una elevada proporción de compuestos que entran dentro del rango de la fracción residuo. Este hecho también condiciona la estructura que debe presentar el sólido utilizado, ya que para evitar problemas difusionales se requiere trabajar con un catalizador con la porosidad adecuada.

Además, como se ha visto en el capítulo 3, el hecho de que las reacciones vayan a ser llevadas a cabo a escala de laboratorio en una unidad MDU, y al igual que ocurriría si el proceso fuera llevado a cabo en un reactor de este tipo a escala industrial, implica que el sólido de intercambio de calor que vaya a ser utilizado debe presentar una morfología que permita su correcta fluidización y movilidad dentro del reactor, así como una buena resistencia mecánica, que minimice su pérdida por la formación de polvo.

En conclusión, los criterios seguidos a la hora de elegir el sólido de intercambio de calor son: bajo coste, que presente muy poca o nula actividad catalítica, baja porosidad, que este disponible en forma de partícula fluidizable y que presente una adecuada resistencia mecánica.

4.1 Sólido inerte

4.1.1 Introducción

El hecho de encontrar un sólido de bajo coste con características de nula actividad y estructura amorfa, como pueden ser el cuarzo o el carburo de silicio, no supone un problema, el factor limitante en este caso ha sido el hecho de encontrar este tipo de materiales con la morfología adecuada (figura 4.1a).

El tipo de partículas requeridas para lograr la correcta fluidización del material dentro de la unidad MDU sería posible conseguirlas mediante el método de secado por pulverización, pero desafortunadamente no se dispone del equipa-

miento adecuado para llevar a cabo dicha metodología. Es por ello por lo que finalmente se ha decidido inertizar completamente un catalizador de equilibrio utilizado en los procesos de craqueo catalítico en lecho transportado (FCC) y que ya presenta la morfología (figura 4.1b) y la resistencia mecánica deseada.

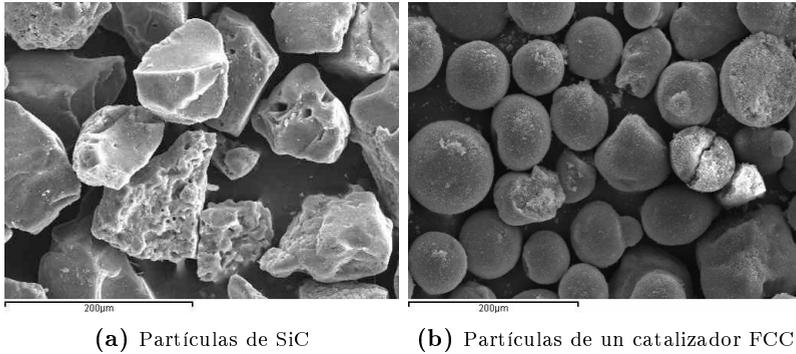


Figura 4.1: Comparación entre la morfología de las partículas del carburo de silicio y un catalizador FCC.

Los catalizadores de FCC consisten en partículas microséricas porosas compuestas principalmente por zeolita Y, una matriz (Al_2O_3 , caolín) y un aglomerante (sílice, sílice-alúmina) (Woltermann, Magee y Griffith 1993). Debido a la presencia de esta zeolita Y, en su forma REY o USY, de algunas matrices que pueden ser activas y de otros aditivos que puedan estar formando parte de este tipo de catalizadores, estos catalizadores muestran una actividad que debe ser destruida para que puedan ser utilizados como sólidos inertes en el proceso a estudiar. Por supuesto, para una aplicación industrial se podrían utilizar sólidos semejantes pero que no contienen zeolita Y.

Para proceder a la desactivación del catalizador de FCC es necesario destruir su estructura cristalina. Para ello, se sabe que los tratamientos hidrotermales son la mejor forma de extraer el aluminio de la red cristalina de las zeolitas, lo que ocasiona la reducción de su cristalinidad. En un estudio presentado por Meyers, Fleisch y Marshall se muestra como tras el tratamiento hidrotermal a 850°C durante 5 horas la pérdida de cristalinidad es del 100 % para la zeolita REY y del 88 % para la USY (Meyers, Fleisch y Marshall 1986). Sin embargo, en los catalizadores de FCC, para conseguir la destrucción total de la estructura zeolítica este tratamiento tiene que ser llevado en condiciones más severas, ya que de lo contrario los átomos de silicio que pueden estar presentes en la matriz, en forma de especies volátiles $\text{Si}(\text{OH})_4$, pueden reemplazar a los átomos

de aluminio extraídos de la red zeolítica, impidiendo el colapso de la misma (Gelin y Gueguen 1988).

Con el fin de ayudar en el proceso de destrucción del catalizador de FCC mediante tratamientos hidrotermales es posible utilizar un agente sinterizante como puede ser el sodio. El sodio desactiva a los catalizadores de FCC mediante el envenenamiento de los centros ácidos, la sinterización de las matrices y la destrucción de la estructura zeolítica. Durante el tratamiento con vapor de agua a elevadas temperaturas, el sodio reacciona con esta última dando lugar a la formación de hidróxido sódico. Esta es una etapa determinante ya que a elevadas temperaturas y en presencia de vapor de agua se produce la ionización del hidróxido sódico formado en la etapa anterior y es este anión OH^- el que ataca a los enlaces Si-O dando lugar a la formación de silicato sódico y destruyendo la estructura (Xu, X. Liu y Madon 2002). Según Xu, X. Liu y Madon la disponibilidad del anión OH^- es fundamental para que se produzca la destrucción de la estructura zeolítica, por tanto, la sal de sodio utilizada como precursor de este último elemento es fundamental, ya que cuanto más fácil sea su hidrólisis mayor disponibilidad del hidróxido de sodio susceptible de ser ionizado.

Además, la cantidad de sodio utilizada debe ser superior al 1 % en peso del catalizador de FCC, ya que, según el estudio llevado a cabo por Zhao y Cheng, en cantidades inferiores, tras el tratamiento hidrotermal durante 4 horas a 815 °C, el sodio destruye principalmente la matriz del catalizador dejando intacta la estructura del componente zeolítico (Zhao y Cheng 1995). En el artículo presentado por Xu, X. Liu y Madon se observa como con cantidades de sodio superiores al 3 % en peso y tras un tratamiento hidrotermal a 790 °C durante 4 horas, la destrucción de la zeolita USY es total.

4.1.2 Obtención y caracterización del sólido inerte

Así pues, teniendo todos estos aspectos en consideración, la inertización del catalizador de FCC se llevó a cabo mediante el tratamiento hidrotermal a 850°C durante 10 horas en una atmósfera con un 100 % de vapor de agua (ver figura 4.2), tras la impregnación a volumen de poro del catalizador con un 5 % en peso de sodio, utilizando el bicarbonato sódico como precursor.

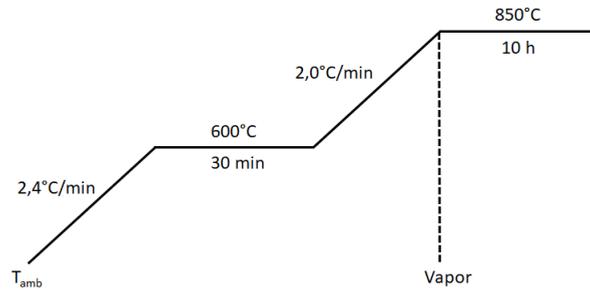


Figura 4.2: Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico en mufla del catalizador de equilibrio de FCC impregnado con un 5% en peso de sodio.

Antes de llevar a cabo las reacciones en la unidad MDU se ha comprobado que la inertización llevada a cabo a dado como resultado la obtención de un sólido inerte con el que poder llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico. Para ello, se ha comprobado mediante las técnicas de infrarrojo con piridina como molécula sonda, y la adsorción de nitrógeno que las propiedades ácidas y texturales del sólido obtenido se corresponden con la de un sólido inerte. Los resultados aparecen en la tabla 4.1.

Catalizador	Ecat FCC	Inertizado
<i>Propiedades texturales</i>		
Superficie específica (m ² /g)	126,4	0,6
Superficie de microporo (m ² /g)	108,4	0,4
Superficie externa (m ² /g)	18,0	0,2
<i>Propiedades ácidas</i>		
Acidez total (mmolPy/g)	62	≈ 0
Acidez Lewis (mmolPy/g)	36	≈ 0
Acidez Brönsted (mmolPy/g)	26	≈ 0

Tabla 4.1: Comparación de las propiedades texturales y ácidas del catalizador de FCC de referencia y del obtenido tras el tratamiento de inertización.

Como se muestra en dicha tabla la destrucción de la estructura del catalizador ha sido prácticamente completa, como se puede deducir de los valores residuales de superficie específica y de microporo que presenta el catalizador inertizado o sólido inerte. Además, como muestran los resultados del análisis de infrarrojo con piridina, mediante este tratamiento se han eliminado por completo los centros ácidos sobre los que pudiera tener lugar cualquier reacción de craqueo catalítico.

Pese a que estos resultados ya demuestran la destrucción completa del catalizador, para asegurar que la porosidad residual que se observa en el sólido inerte no tendrá efecto en las reacciones de craqueo térmico que van a ser llevadas a cabo en el equipo MDU, con este mismo catalizador se ha llevado a cabo un test de microactividad (MAT) y se han comparado los resultados con los obtenidos al utilizar como catalizador un sólido inerte con una porosidad nula como el carburo de silicio.

La reacción se ha llevado a cabo a 580 °C, durante un tiempo de 30 segundos y a diferentes relaciones de sólido a carga, 2, 4 y 6 g·g⁻¹. El alimento utilizado para llevar a cabo las reacciones ha sido un gasoil de vacío estándar utilizado como alimento en los procesos de FCC industriales.

La comparación de los resultados obtenidos con el carburo de silicio y con el sólido inertizado aparecen representados en la figura 4.3.

Las tendencias en los rendimientos a los diferentes productos así como la conversión (suma de los rendimientos a gases, gasolina, diésel y coque) son muy similares independientemente del sólido sobre el que ha tenido lugar la reacción de craqueo térmico. Con ello se puede concluir que la porosidad residual presente en el sólido inerte elegido para llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico de un crudo extrapesado en el equipo de lecho transportado descendente, no afectará en absoluto a los resultados que se vayan a obtener. Si esto es así, con el procedimiento de desactivación propuesto es posible producir un sólido completamente inerte a partir de un catalizador de equilibrio de FCC que presenta la morfología necesaria para permitir su correcta fluidización y por tanto adecuado para llevar a cabo las reacciones en un reactor de lecho transportado.

4.1.3 Estudio preliminar sobre influencia del fraccionamiento del crudo extrapesado antes de ser craqueado

Con el objetivo de maximizar el rendimiento a productos líquidos que cumplen con las especificaciones para poder ser transportados a través de un oleoducto (gravedad API inferior a 19 y viscosidad inferior a 300 cSt), se ha estudiado el efecto que tendría el fraccionar, en una primera etapa, el crudo extrapesado. De este modo se podría procesar únicamente la fracción de líquidos que necesita ser craqueada, es decir, aquella que presenta puntos de ebullición superior a 359°C. De esta manera se reduciría la pérdida de crudo sintético al eliminarse las reacciones de craqueo que darían lugar a la formación de gases a partir de los líquidos ligeros, con puntos de ebullición inferior a 359°C, que ya cumplen

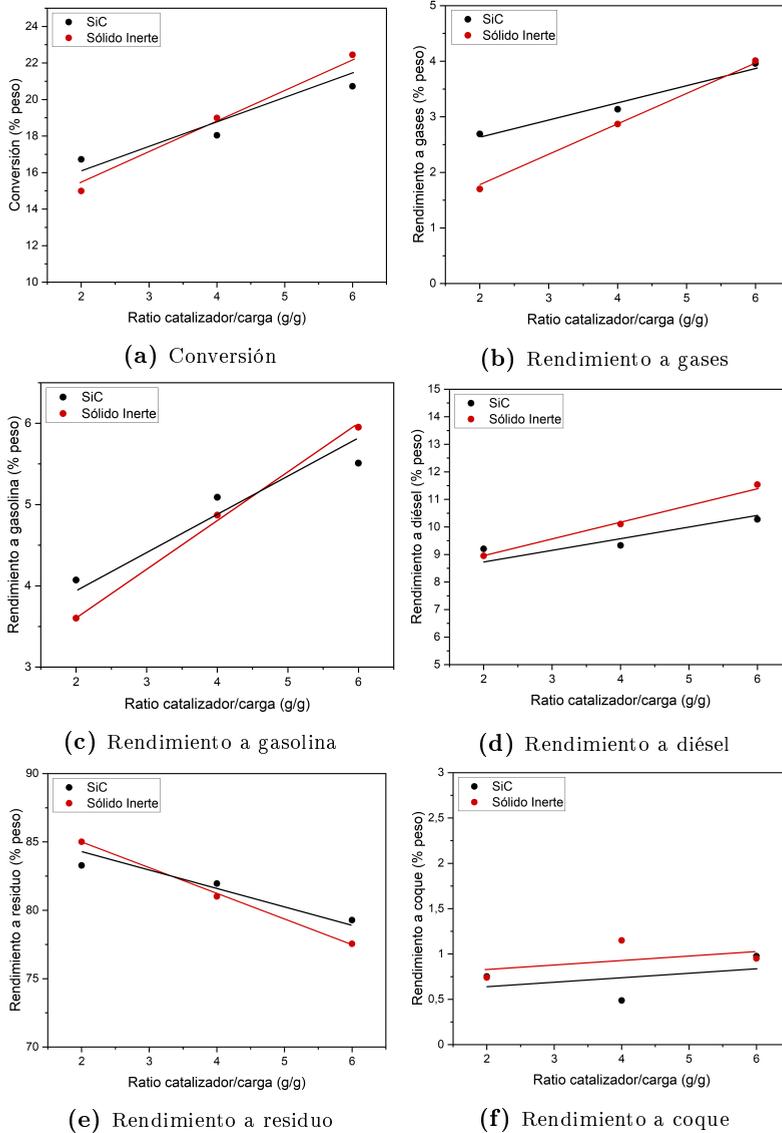


Figura 4.3: Comparación de los resultados obtenidos al llevar a cabo el craqueo de un gasoil de vacío en una unidad MAT utilizando el carburo de silicio y un sólido inertizado.

con las propiedades necesarias para poder ser transportados a través de un oleoducto y que pueden servir como diluyentes de los crudos sintéticos más pesados, que se obtengan tras el procesado de la fracción de líquidos más pesada.

El fraccionamiento inicial del crudo extrapesado ha sido llevado a cabo mediante destilación a vacío según lo establecido en la norma ASTM-D1160. De este modo se ha obtenido alrededor de un 16 % en peso de productos ligeros (<359 °C), lo que concuerda con el 15 % en peso de fracción diésel presente en el crudo extrapesado como se ha visto en el capítulo 3 en el que se detallan las propiedades de dicho crudo.

Del análisis de destilación simulada por cromatografía gaseosa de esta fracción ligera se sabe que aproximadamente un 10 % en peso de la misma forma parte de la fracción gasolina (C₅ - 216°C) mientras que el 90 % en peso restante se encuentra dentro del rango de los destilados medios ligeros (216 °C - 359 °C) (ver figura 4.4a) sin que se observen compuestos con puntos de ebullición superior a la temperatura de 359 °C. Esto significa que todos los compuestos que pertenecen a las fracciones de gasoil de vacío y residuo están formando parte de la ahora denominada fracción pesada.

Tras la etapa de destilación inicial, la fracción pesada del crudo ha sido procesada en el equipo de lecho transportado descendente utilizando el sólido inerte, caracterizado en el apartado 4.1.2, como sólido de intercambio de calor. La reacción ha tenido lugar a 580 °C, un tiempo de residencia de 0,3 segundos y una relación catalizador a carga de 20 g·g⁻¹. Las condiciones han sido elegidas para favorecer el craqueo de las fracciones más pesadas (temperatura de reacción elevada), pero intentando limitar al mismo tiempo las reacciones secundarias que aumentarían la producción de gases (tiempo de residencia corto). Al tratarse de un proceso de craqueo térmico utilizando un sólido de transferencia de calor completamente inerte no se espera que el ratio sólido a carga tenga influencia alguna sobre los resultados (Corma, Melo y Sauvanaud 2005), sin embargo, para limitar el efecto del choque térmico que podría provocar un ligero incremento en la producción de gases se ha decidido trabajar con una relación sólido a carga de 20. Los rendimientos obtenidos tras esta reacción aparecen en la tabla 4.2.

Lo primero que se debe mencionar es que es posible convertir más del 50 % en peso de esta fracción de líquidos pesada, reduciéndose en más de un 70 % el contenido en fracción residuo y en más de 10 puntos el contenido en gasoil de vacío en los líquidos finales. Pese al buen rendimiento a productos líquidos obtenido, cerca del 66 % en peso, no se ha logrado limitar la producción de

<i>Conversión (% en peso)</i> ¹	54,1
<i>Rendimientos</i>	<i>% en peso</i>
Gases	8,7
Líquidos	65,9
Gasolina (C₅-216°C)	9,3
Gasóleo (216°C-359°C)	10,7
Gasóleo de vacío (359°C-537°C)	34,7
Residuo (>537°C)	11,2
Coque	25,4

¹ Sumatorio de los rendimientos a gases, gasolina, gasóleo y coque.

Tabla 4.2: Rendimientos obtenidos tras el craqueo de la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 359°C que componen el crudo extrapesado.

gases (aproximadamente un 9 % en peso) y el rendimiento a coque es 4 puntos superior al valor obtenido al realizar la medida del residuo de carbón de Conradson de la carga de partida, un 20,8 % en peso.

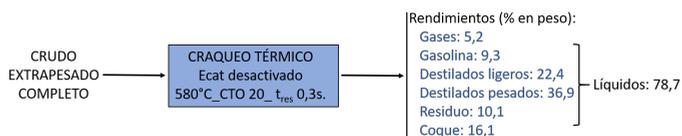
Para valorar si con estos resultados resulta beneficiosa la opción de fraccionar el crudo extrapesado en una etapa inicial, se necesita estudiar, mediante cálculos teóricos, los resultados finales que se obtendrían al añadir, a los productos de reacción, la fracción de líquidos ligeros presentes en el crudo extrapesado inicial y separada durante la destilación. Además, estos resultados estimados se van a comparar con los generados al procesar el crudo extrapesado completo en las mismas condiciones de reacción en las que ha tenido lugar el craqueo de la mencionada fracción pesada. De este modo se podrá determinar si con una etapa previa de fraccionamiento se consiguen mejoras con respecto al rendimiento a crudo sintético producido al limitar el craqueo de las fracciones más ligeras presentes en el crudo extrapesado.

Los resultados obtenidos en ambos casos aparecen representados en la figura 4.4.

La comparación de los resultados muestra como al craquear la fracción pesada por separado se reduce en cerca de un 10 % el rendimiento final a líquidos con respecto al valor obtenido mediante el procesado del crudo extrapesado completo. Este resultado es consecuencia del elevado rendimiento a coque (21,4 %



(a) Rendimientos obtenidos tras la destilación del crudo extrapesado, el craqueo térmico de la fracción pesada y la adición de la fracción ligera.



(b) Rendimientos obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado.

Figura 4.4: Rendimientos obtenidos tras la destilación del crudo extrapesado, el craqueo térmico de la fracción pesada y la adición de la fracción ligera (Opción a) comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado (Opción b).

en peso) junto con la gran producción de productos gaseosos (7,3 % en peso) que se genera durante el craqueo de la fracción de líquidos pesados.

Estos elevados rendimientos a coque y gases obtenidos al craquear la fracción pesada de líquidos por separado pueden estar provocados por el aumento en la presión parcial de los hidrocarburos de mayor peso molecular, lo que facilita que tengan lugar reacciones bimoleculares entre ellos generando moléculas tan pesadas que terminan dando lugar a la formación de coque.

Tras este estudio preliminar es posible deducir que el aumento en el coste del proceso que supone la adición de una etapa previa de fraccionamiento del crudo extrapesado no se verá compensado, en ningún caso, con el aumento en el rendimiento a crudo sintético obtenido al craquear por separado la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a 537 °C que lo componen. Aunque se modificarán las condiciones de operación con las que se ha llevado a cabo el craqueo de la fracción de líquidos pesada, con el procesado del crudo extrapesado en las mismas condiciones se seguirían obteniendo mayores rendimientos a crudos sintéticos ya que, los resultados expuestos en este apartado indican que no se produce una pérdida en el rendimiento a líquidos finales por la formación de gases a partir del craqueo de las fracciones más ligeras y que el efecto de dilución que estas fracciones ejercen sobre las más pesadas durante el craqueo del crudo completo limitan en gran medida la producción de gases y coque,

aumentando por tanto el rendimiento a crudo sintético final. Es por ello por lo que se ha decidido continuar con la búsqueda del sólido y las condiciones de operación adecuadas para el procesado de una carga extrapesada trabajando con el crudo extrapesado completo.

4.1.4 Rendimientos obtenidos al procesar el crudo completo

Para llevar a cabo el estudio del procesado del crudo extrapesado completo en el equipo de lecho transportado descendente bajo diferentes condiciones de operación se ha seguido la secuencia de reacciones presentada en el capítulo 3. Los resultados que se han obtenido aparecen representados en las figuras 4.5 y 4.6.

Como cabría esperar, ya que se está trabajando en condiciones de craqueo térmico, el rendimiento a coque en todas las reacciones se encuentra en torno a un 16-17 % en peso (ver figura 4.5), similar al residuo de carbono de Conradson de la carga (17,6 % en peso).

Al igual que en las reacciones de craqueo térmico de cargas convencionales (Corma, Melo y Sauvanaud 2005), las variaciones en la relación sólido a carga manteniendo el resto de parámetros de reacción constantes no suponen cambios en los rendimientos a los diferentes productos. El choque térmico, que es mayor a menor relación catalizador a carga, no parece tener ningún efecto, lo que indica que se está produciendo una correcta vaporización de la carga en el punto de inyección.

El rendimiento a líquidos obtenido varía entre un 81 % en peso en las condiciones de reacción más suaves y un 73 % en peso, obtenido al llevar a cabo la reacción en las condiciones de mayor temperatura y tiempo de residencia, en las que, como cabría esperar al trabajar en condiciones de máxima conversión, el rendimiento a gases es máximo (10,3 % en peso), mientras que este valor baja hasta el 2,1 % en peso en las condiciones menos severas (Figura 4.6).

El efecto del aumento en la temperatura de reacción sobre los rendimientos a gases se hace evidente si se comparan las reacciones llevadas a cabo a un mismo tiempo de residencia. Con el aumento de la temperatura se favorecen las reacciones de craqueo térmico lo que provoca un aumento en los rendimientos tanto a gases secos como a gases licuados del petróleo (GLP). Este aumento en el rendimiento a gases se traduce en una disminución en el rendimiento a productos líquidos, que puede llegar a ser de hasta 6 puntos, cuando se trabaja a temperaturas de reacción de 580 °C en lugar de a 510 °C. Por tanto, para

alcanzar el objetivo de obtener el mayor rendimiento a productos líquidos lo más adecuado es llevar a cabo las reacciones a la menor temperatura posible.

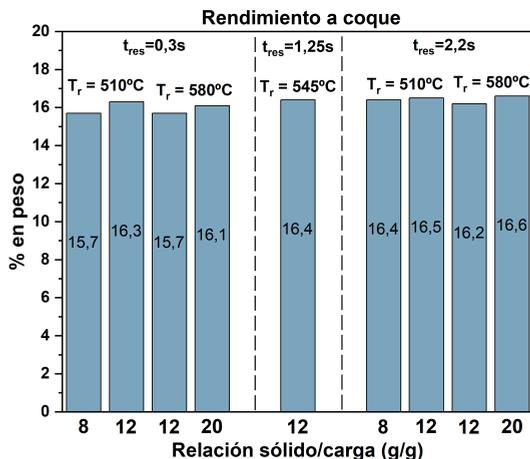


Figura 4.5: Rendimientos a coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de reacción utilizando como sólido de intercambio de calor un catalizador de equilibrio completamente desactivado.

Cuando la reacción se lleva a cabo a la misma temperatura, el efecto del aumento del tiempo de residencia del gas en el reactor se hace más evidente si la reacción tiene lugar a 580 °C. Parece ser que cuando la reacción tiene lugar a 510 °C, el efecto del aumento en el tiempo de residencia del gas en el reactor se encuentra más limitado al no aportar la energía suficiente para superar las barreras de energías de activación requeridas para dar lugar a un mayor número de reacciones de craqueo. Esta es la razón por la que no se observan prácticamente diferencias en los rendimientos a gases y líquidos al trabajar a la mínima temperatura pero a diferentes tiempos de residencia. Por el contrario, si se aumenta el tiempo de residencia en condiciones de mayor temperatura, se esta suministrando la energía suficiente para que puedan producirse reacciones de craqueo primario y secundario que favorecerán la producción de productos gaseosos.

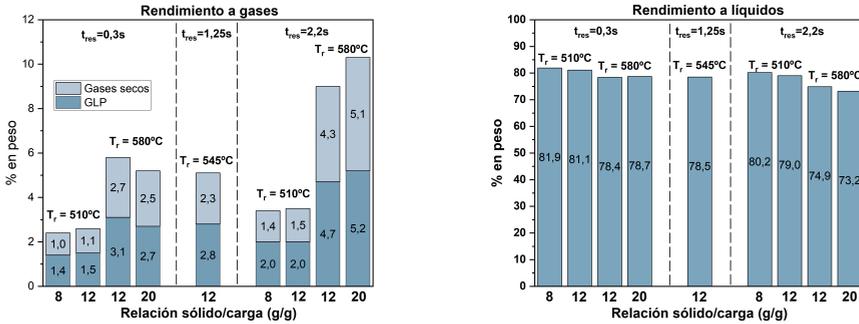


Figura 4.6: Rendimientos a gases y líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de reacción utilizando como sólido de intercambio de calor un material inerte.

Es importante recalcar que debido a la naturaleza térmica del proceso los productos generados tendrán un carácter bastante olefinico, tal y como se puede extraer de los elevados valores para el índice de transferencia de hidrógeno (HTI, definido como el ratio *iso*-buteno a *iso*-butano) calculados y que aparecen en la tabla 4.3. Un elevado índice HTI indica una baja producción de reacciones de transferencia de hidrógeno, lo que conlleva la obtención de un gran número de moléculas insaturadas en los productos. Según los índices HTI, y como cabría esperar, la presencia de olefinas en los productos se ve favorecida a temperaturas y tiempos de residencia elevados.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
HTI (<i>iC4</i> = /<i>iC4</i>)	3,8	4,0	6,7	6,6	5,2	4,4	4,2	8,7	8,4

Tabla 4.3: Índice de transferencia de hidrógeno (HTI, ratio *iso*-buteno a *iso*-butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con el sólido inerte.

Es importante considerar la olefinicidad de los productos ya que los compuestos insaturados pueden, mediante reacciones de oligomerización, dar lugar a la formación de compuestos no volátiles de elevado peso molecular, generalmente llamados gomas, y llegar a formar depósitos insolubles. Este fenómeno puede acarrear problemas si se pretende almacenar el crudo sintético durante un largo periodo de tiempo. Por lo que, para evitar problemas de inestabilidad a largo

plazo, lo más beneficioso sería operar en condiciones en las que el HTI es menor y que coincide con las reacciones llevadas a cabo a la menor temperatura, 510 °C.

De los resultados obtenidos hasta el momento se puede deducir que las condiciones de menor temperatura de reacción (510 °C) y menor tiempo de residencia, 0,3 s, son las más indicadas para obtener el mayor rendimiento a líquidos con el menor contenido en compuestos insaturados. El siguiente paso consistirá en comprobar si los líquidos obtenidos en estas condiciones cumplen con los requisitos para que puedan ser transportados a través de un oleoducto.

4.1.5 Propiedades del crudo sintético producido

La caracterización de los crudos sintéticos generados tras las 9 reacciones de craqueo térmico llevadas a cabo con el crudo completo se ha realizado siguiendo los protocolos explicados en el capítulo 3. Como también se detalla en ese capítulo, los resultados obtenidos tras realizar las mediciones han sido corregidos (excepto la viscosidad y el test de estabilidad) teniendo en cuenta la fracción gasolina vaporizada que se recoge en la fracción gas (tabla 1, Anexo A). En la tabla 4.4, aparecen los resultados de dichas mediciones y cálculos.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
Densidad (15°C, g/cm³)	0,947	0,947	0,948	0,950	0,942	0,944	0,942	0,947	0,940
Gravedad API	17,9	18,0	17,8	17,5	18,7	18,5	18,7	18,0	19,0
Viscosidad (40°C, cSt)¹	53	50	37	40	33	45	37	23	15
Metales (ppm)									
V	24	21	32	29	20	22	18	33	20
Ni	4	4	6	7	5	5	4	8	5
CCR (% peso)	2,9	3,0	4,8	5,0	3,5	3,1	3,1	6,2	5,4
Insolubles n-heptano (% peso)	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,4
Fracciones Destilación Simulada (% peso)									
Gasolina (<216°C)	8	8	12	12	12	9	10	16	19
Gasóleo (216°C - 359°C)	27	27	28	28	29	27	28	30	30
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)	51	51	46	47	49	51	50	42	41
Residuo (>537 °C)	15	15	13	13	11	13	12	12	10

¹ Sin corregir teniendo en cuenta la fracción de gasolina recogida en fase gas.

Tabla 4.4: Propiedades de los crudos sintéticos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU.

Las propiedades de los líquidos obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en cualquiera de las condiciones de reacción estudiadas mejoran respecto al crudo de partida (tabla 3.3), como lo demuestran la subida de como mínimo 10 puntos en la gravedad API respecto al crudo de partida (17,6° API),

la reducción de la viscosidad, pasando de un valor de 498 cSt medidos a 100 °C del crudo extrapesado original a valores comprendidos entre los 15 - 50 cSt a 40 °C en los crudos sintéticos generados, y la eliminación de la mayor parte de los metales (250 ppm de V y 82 ppm de Ni en el crudo extrapesado inicial, y entre 20 y 30 ppm de V y de 4 a 8 ppm de Ni en el crudo sintético). Todos estos valores vienen avalados por los resultados obtenidos mediante destilación simulada que muestran una bajada de entorno al 50-65 % de la fracción residuo (45 % en peso de fracción residuo en el crudo extrapesado), que conlleva un aumento de incluso el doble del valor inicial de la fracción diésel (15 % en peso en el crudo extrapesado) y la aparición de compuestos que entran dentro del rango de la gasolina. Debe tenerse en cuenta que este tipo de compuestos no existían en el crudo extrapesado original. La fracción de gasoil de vacío se mantiene prácticamente igual que en el crudo inicial (40 % en peso) al llevar a cabo las reacciones a mayor temperatura (545°C y 580°C), probablemente porque las cinéticas de su formación a partir del craqueo de la fracción residuo y de su craqueo para generar gases, gasolina y diésel se encuentran equilibradas. Cuando las reacciones tienen lugar a 510°C se produce un aumento en esta fracción, que puede alcanzar los 10 puntos, con respecto a la que presenta el crudo original. Esto es debido a que el craqueo de las moléculas de menor tamaño está menos favorecido a menores temperaturas que el de las más pesadas, en las que existe una mayor proporción de enlace C-C secundarios y terciarios que requieren menor energía para su rotura.

Pese a esta mejora en los crudos sintéticos obtenidos con respecto al crudo extrapesado inicial, los crudos sintéticos generados en las condiciones de reacción con las que se obtiene el mayor rendimiento a líquidos (81,9 % en peso), es decir, temperatura de reacción de 510 °C, un tiempo de residencia de 0,3 s y una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹, no cumplen con las especificaciones de densidad (0,94 g·cm⁻³) y gravedad API (19°) necesarios para que puedan ser transportados a través de un oleoducto. Los únicos líquidos que presentan una gravedad API igual a 19°, son aquellos que cuentan con la mayor proporción de gasolina en su composición, corte que presenta una densidad media que se encuentra en torno a 0,7 - 0,8 g·cm⁻³, y que se han obtenido tras la reacción llevada a cabo a 580°C, un tiempo de residencia de 2,2 s y una relación catalizador a carga de 20 g·g⁻¹, en las que se obtiene un rendimiento a líquidos del 73,2 % en peso, muy inferior al anterior.

Respecto a la viscosidad, otra de las propiedades requeridas para que el crudo pueda ser transportado a través del oleoducto, cabe destacar que en todos los casos los líquidos presentan unos valores muy por debajo de los 300 cSt requeridos para que el crudo pueda ser transportado a través del oleoducto

(Muñoz, Ancheyta y Castañeda 2016). Es importante mencionar que el valor de esta propiedad no ha podido ser corregido teniendo en cuenta la cantidad de gasolina que se obtiene junto a los productos gaseosos, al no existir un relación lineal entre composición del crudo y medida de la viscosidad. Pese a ello, y teniendo en cuenta que esta fracción gasolina actuaría como diluyente de los crudos sintéticos recogidos como consecuencia de su carácter extraligero, se espera que el valor de la viscosidad real que se obtendría tras analizar los líquidos recogidos en una planta industrial sería incluso inferior al obtenido para los líquidos recogidos tras las reacciones llevadas a cabo en el equipo MDU.

Parece que el proceso de mejora mediante el craqueo térmico del crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado utilizando un sólido de intercambio de calor sirve, además, como proceso de “limpieza”, como se deduce al observar la enorme reducción en el contenido en metales en los líquidos obtenidos en todas las condiciones de reacción estudiadas. Es posible obtener crudos sintéticos que tienen entre 18 y 33 ppm de vanadio y 4 y 8 ppm de níquel, lo que se corresponde con una eliminación del orden del 90-95 % en peso del vanadio y del 93-96 % en peso del níquel (tabla 4.5). Esta bajada en el contenido en metales se encuentra estrechamente ligada con la enorme reducción en el contenido en asfaltenos (insolubles en *n*-heptano) conseguido, ya que como se vio en el capítulo 1, la mayoría de los metales se encuentran formando parte de las moléculas de asfaltenos, las cuales durante el procesado quedan depositadas sobre el sólido de transferencia de calor dando lugar a la formación de coque.

Condiciones de reacción			% peso vanadio	% peso níquel
T (°C)	$t_{residencia}$	CTO	eliminado	eliminado
510	0,3	8	92	96
510	0,3	12	93	96
580	0,3	8	90	94
580	0,3	12	91	93
545	1,2	12	94	96
510	2,2	8	93	95
510	2,2	12	95	96
580	2,2	12	91	93
580	2,2	20	94	96

Tabla 4.5: Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.

Un dato que resulta interesante al observar los datos presentados en la tabla 4.4 es el valor del residuo de carbón de Conradson. El valor de esta medida

está relacionado con el contenido en asfaltenos de la carga y por tanto, con el contenido en insolubles en *n*-heptano. En este caso los valores de residuo de carbón de Conradson difieren bastante del valor de insolubles en *n*-heptano. Esto hace sospechar que el contenido en compuestos insaturados de los productos líquidos obtenidos, y en particular el contenido en diolefinas, produce una desviación al alza de la medida ASTM del residuo de carbón de Conradson debido a la posibilidad de que se produzcan reacciones de polimerización entre ellas durante la rampa de temperatura a la cual se somete la muestra durante la prueba de determinación del residuo de carbón de Conradson y que se asemeja mucho a un proceso de pirólisis lenta (Yui 1999). Por tanto, el valor del residuo de carbón de Conradson obtenido no es concluyente y la mejor opción es observar el valor de insolubles en *n*-heptano para hacerse una idea sobre la tendencia a la producción de coque que presentan los crudos sintéticos al ser procesados a elevadas temperaturas.

Según indican los valores en insolubles en *n*-heptano obtenidos se han eliminado la mayor parte de los asfaltenos presentes inicialmente en el crudo de partida (15,4 % en peso, tabla 3.3). Pese a ello en todos los casos tenemos una fracción de sólidos superior al 0,2 % en peso, por lo que se ha realizado el test de estabilidad para comprobar si en cantidades tan bajas como las que se encuentran en estos productos líquidos, los asfaltenos tienden a flocular. En la tabla 4.6 aparecen las imágenes tomadas tras las pruebas de estabilidad realizadas. Como se puede ver en todos los casos se produce la floculación de los asfaltenos, lo que es un indicativo de la falta de estabilidad de los líquidos generados. Esto es debido a que cuando se lleva a cabo el procesado de un crudo su composición química se modifica, lo que hace que se rompa el equilibrio en el que se encuentran las moléculas y que mantienen en suspensión a los asfaltenos. La floculación de los asfaltenos puede deberse a dos factores, uno sería el aumento de la concentración de hidrocarburos más ligeros en los que se sabe que son insolubles y por otro lado estaría la reducción en el contenido en resinas que mantienen estos asfaltenos estabilizados mediante la formación de micelas.

Por tanto, se puede concluir que pese a la gran mejora con respecto al crudo extrapesado inicial que presentan los crudos sintéticos obtenidos tras las reacciones de craqueo en el equipo MDU con un catalizador inerte en todas las condiciones de operación estudiadas, todos los líquidos generados aunque cumplen con la condición de presentar una viscosidad por debajo de los 300cSt, no logran alcanzar el valor de gravedad específica de 19°, salvo los que se recogieron tras llevar a cabo la reacción de craqueo en unas condiciones en las que se obtiene uno de los menores rendimientos a líquidos, un 73 % en peso.

Además, todos los crudos sintéticos obtenidos son inestables con respecto a la floculación de los asfaltenos, lo que podría ocasionar problemas de obstrucción y taponamiento durante su transporte a través de los oleoductos.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano									
70/30 (vol/vol)									
80/20 (vol/vol)									
90/10 (vol/vol)									

Tabla 4.6: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones en el equipo MDU.

Una de las posibles opciones que nos permitirían reducir la densidad de los crudos sintéticos obtenidos en las condiciones de reacción menos severas, en las que se obtiene el mejor rendimiento a productos líquidos, sería la incorporación de acidez en el sólido de intercambio de calor utilizado. De este modo se favorecería el craqueo de las moléculas más pesadas presentes en la carga de partida y se incrementaría el rendimiento a hidrocarburos más ligeros, con el consiguiente beneficio en lo referente a la densidad que ello supone. Sin embargo, la utilización de un sólido catalíticamente activo no parece una buena alternativa. Como consecuencia de las propiedades extrapesadas del crudo de partida se produciría una rápida desactivación del catalizador catalíticamente activo, al mismo tiempo que se favorecería la obtención de un elevado rendimiento a coque limitando la producción de crudo sintético. Por ello, para intentar mejorar el rendimiento a productos líquidos que cumplen con las especificaciones de densidad requeridas, en las condiciones de reacción más suaves, se ha pensado en utilizar como sólido de intercambio de calor una matriz inerte de las que forman parte de los catalizadores de FCC convencionales. Se sabe que estas matrices pese a no presentar centros activos tienen una estructura que facilita la difusión de las moléculas más pesadas hacia los poros de las zeolitas, de menor tamaño. Dentro de esta estructura, en las matrices inactivas, se podría

dar un efecto confinamiento que podría favorecer el craqueo de las moléculas más pesadas. Este efecto de confinamiento que se da en los poros presentes en las redes cristalinas de los catalizadores ha sido muy estudiado en el caso de las zeolitas, donde se ha visto que las selectividades a los diferentes productos varían en función del tamaño de poro del catalizador cuando la reacción es llevada a cabo con zeolitas con igual fuerza ácida pero distinto tamaño de poro (Corma, Miguel y Orchilles 1994). Esto se debe a la influencia que el tamaño de poro ejerce sobre los estados de transición de las reacciones, modificando las barreras de energía de activación requeridas para la formación de uno u otro producto y por tanto, favoreciendo unas reacciones frente a otras (Clark, Sierka y Sauer 2004; Jones, Zones e Iglesia 2014; Fu y col. 2018).

Para evaluar esta hipótesis de que el efecto de confinamiento observado en las zeolitas se podría dar también en las matrices de los catalizadores de FCC, en la siguiente sección se va estudiar el impacto que tiene sobre el crudo sintético final el utilizar una matriz inactiva, el caolín, como sólido de intercambio de calor en el proceso de mejora *in-situ* de un crudo extrapesado.

4.2 Matriz de un catalizador de craqueo catalítico. El caolín.

4.2.1 Introducción

La ventajas de la utilización del caolín como catalizador en los procesos de craqueo catalítico ya fueron presentadas en los años 50 por D. Beyler y en ese mismo artículo se mencionaba la gran extensión de los depósitos de los que se extrae y la estabilidad en cuanto a la composición química del mismo (D. Beyler 1957). Con el paso de los años y el desarrollo de nuevos catalizadores para los procesos de FCC, el caolín ha pasado a formar parte de estos como matriz inactiva con capacidad para dotar a estos materiales de una mayor resistencia mecánica, buena estabilidad térmica, una mejor tolerancia frente a la contaminación por metales, con la que se consigue reducir el rendimiento a coque (Rong y Xiao 2002; Mahgoub y Al-Khattaf 2005; Velthoen y col. 2020).

El termino caolín hace referencia tanto a una roca como a un mineral. Como mineral se refiere al grupo de minerales formado por la caolinita, dickita, nacrita, y halloysita. Como roca significa que está formada por kaolinita y otros minerales del grupo del caolín. La composición química del caolín consta de un 35-45 % en peso de Al_2O_3 , un 45-55 % en peso de SiO_2 , un 0-2 % en peso de Fe_2O_3 y aproximadamente un 1-10 % en peso de otros óxidos como pueden ser

los de sodio, calcio o magnesio, entre otros (He, Makovicky y Osbaeck 1994; Zheng y col. 2005; Rong y Xiao 2002).

De los grupos de minerales mencionados anteriormente la caolinita es la que se encuentra en la naturaleza, y por tanto la que forma parte del caolín, en una mayor proporción. Se trata de un aluminosilicato hidratado cuya composición química es de un 40 % en peso de Al_2O_3 , un 46 % en peso de SiO_2 y un 14 % en peso de H_2O . La estructura de la caolinita (figura 4.7) consta de una capa de tetraedros de sílice superpuesta sobre otra capa de octaedros de alúmina unidas mediante grupos hidroxilos (Haydn H Murray 2006). Esta estructura hace que las sustituciones de Al o Si por otros elementos sea muy limitada, y que por tanto, las capas de sílice y alúmina se encuentren prácticamente libres de carga. Por tanto, la estructura de la caolinita presenta una muy baja capacidad de intercambio y muy baja capacidad de adsorción y absorción. Debido a la elevada estabilidad que presenta su estructura, para que pueda ser utilizada como catalizador o como precursor para la síntesis de zeolitas, la kaolinita debe ser activada mediante tratamientos químicos, térmicos, mecánicos o una combinación de varios (D. Beyler 1957).

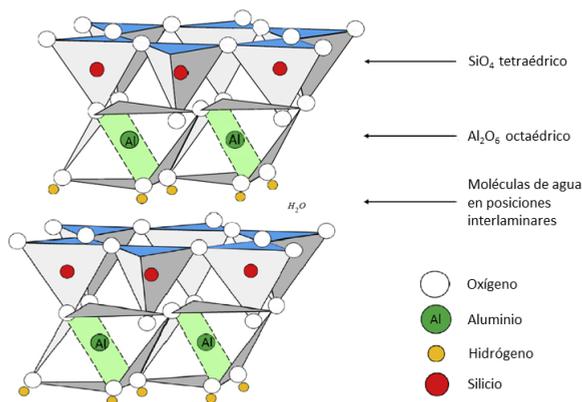


Figura 4.7: Estructura de la caolinita (Valapa y col. 2017).

Varios estudios se han llevado a cabo sobre la activación de la caolinita, y por ende del caolín, mediante tratamientos térmicos. Se sabe que la destrucción del caolín mediante tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 550 °C se lleva a cabo mediante la deshidroxilación del mismo (figura 4.8), lo que genera una vacante en la estructura y da lugar a la formación de un material más reactivo denominado metacaolín, que consiste en una mezcla amorfa de sílice y alúmina (Liew, Heah, Kamarudin y col. 2016). La destrucción de la

estructura del caolín aumenta con la temperatura hasta una temperatura de calcinación de 950°C , a partir de la cual empieza a detectarse la formación de una nueva estructura cristalina denominada mullita (He, Makovicky y Osbaeck 1994; Schneider y Komarneni 2006; C. Liu y col. 2004) cuya estructura consiste en cadenas de átomos de aluminio octaédrico paralelas al eje c entre los que se entrecruzan átomos de sílice o aluminio en coordinación tetraédrica.

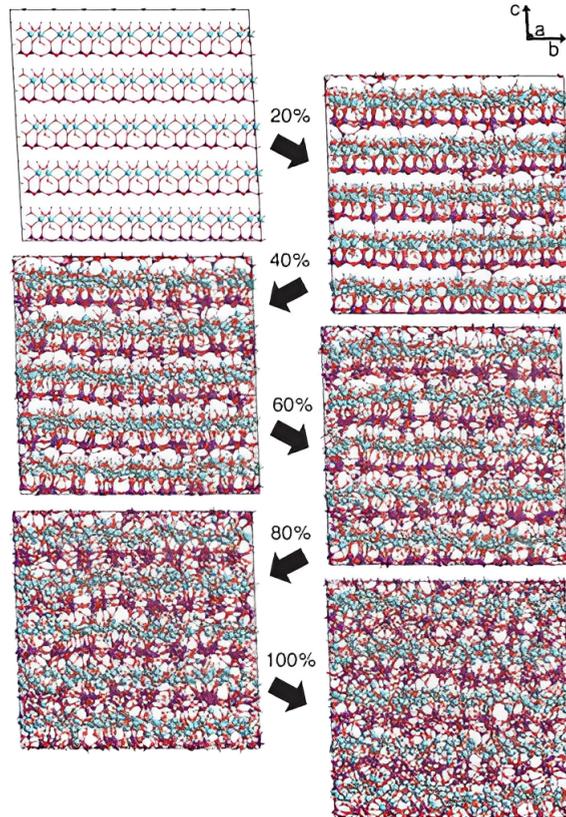


Figura 4.8: Efecto del proceso de deshidroxilación sobre la estructura cristalina de la caolinita (esquina superior izquierda) (Sperinck y col. 2011).

Por tanto, el número de centros ácidos presentes en la superficie del caolín, así como sus propiedades texturales, variarán en función del grado de deshidratación alcanzado, lo que a su vez depende de la temperatura a la que ha sido sometida la muestra. De hecho, se conoce que el caolín seco puede catalizar reacciones químicas en las que es necesario la presencia de centros ácidos

mientras que la presencia de agua en la caolinita normalmente inhibe o retarda dichas reacciones (Solomon y H. Murray 1972). La mayor proporción de centros ácidos parece encontrarse en las muestras de caolín que han sido calcinadas a una temperatura de unos 800°C. A partir de esta temperatura la densidad de centros activos empieza a descender hasta alcanzar valores inferiores a los mostrados por el caolín de partida para las muestras que han sido calcinadas a un temperatura igual o superior a 950°C (Macedo y col. 1994).

En nuestro caso, en el que no buscamos la presencia de centros ácidos, activos para llevar a cabo las reacciones de craqueo, ni una porosidad muy elevada para evitar los problemas difusionales que se pueden generar al trabajar con moléculas de gran tamaño, vamos utilizar como sólido de intercambio de calor una muestra comercial de caolín que ha sido estabilizada mediante tratamiento térmico a una temperatura superior a los 950°C, seguido de tratamiento ácido. De este modo nos aseguramos que no se producen cambios en su estructura que puedan derivar en modificaciones en cuanto a sus propiedades ácidas o texturales con los diferentes ciclos de reacción regeneración a los que va a ser sometido, y en los que se pueden alcanzar temperaturas próximas a los 800 °C, lo que podría llevarnos a malinterpretar los resultados obtenidos.

4.2.2 Caracterización del caolín

La caracterización del caolín se ha llevado a cabo utilizando alguna de las técnicas explicada en el capítulo 3.

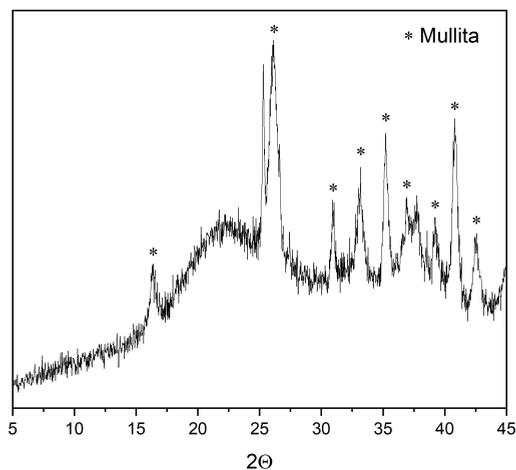


Figura 4.9: Patrón de DRX del caolín.

Como muestra el patrón de difracción de rayos X (ver figura 4.9) obtenido para el caolín que se va a utilizar como sólido de intercambio de calor, el contenido en material amorfo es el predominante, pero se observan picos de difracción que se corresponden con el mineral mullita.

Catalizador	Inertizado
<i>Propiedades texturales</i>	
Superficie específica (m ² /g)	9,1
Superficie de microporo (m ² /g)	1,8
Superficie externa (m ² /g)	7,3
<i>Propiedades ácidas</i>	
Acidez total (mmolPy/g)	≈ 0
Acidez Lewis (mmolPy/g)	≈ 0
Acidez Brønsted (mmolPy/g)	≈ 0

Tabla 4.7: Propiedades texturales y ácidas del caolín.

Aunque como se muestra en el patrón de DRX la mayor parte del caolín se encuentra como material amorfo, la presencia de esta pequeña cantidad de mullita es lo que otorga al caolín las propiedades texturales que aparecen resumidas en la tabla 4.7. Estas propiedades de baja área de microporo y de superficies externa y específica sirven para comprobar el efecto que el confinamiento puede tener sobre el craqueo térmico de crudos extrapesados.

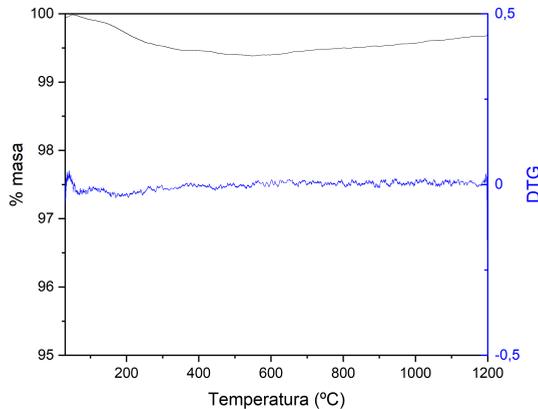


Figura 4.10: Resultado del análisis termogravimétrico del caolín.

Como aparece también reflejado en la tabla 4.7 la acidez del caolín es nula, además mediante un análisis termogravimétrico (ver figura 4.10) hemos co-

roborado que durante los continuos ciclos de precalentamiento, reacción y regeneración no se produce ninguna modificación en la estructura debida a la pérdida de alguna molécula de agua que pueda dar lugar a la formación de centros ácidos, por lo que las propiedades tanto ácidas como texturales del caolín se mantienen constantes, independientemente de los ciclos de reacción y regeneración a los que sea sometido.

4.2.3 Estudio de la reacción de craqueo del crudo en presencia del caolín activado

Este caolín ya caracterizado se ha utilizado como sólido de intercambio de calor para llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente en el rango de condiciones que aparece expuesto en el esquema de reacciones presentado en el capítulo 3 y que también se han utilizado en el apartado anterior con el sólido obtenido a partir de un catalizador de FCC de equilibrio. En las figuras 4.11 y 4.12 se representan, respectivamente, los rendimientos a líquidos y a gases, y a coque obtenidos.

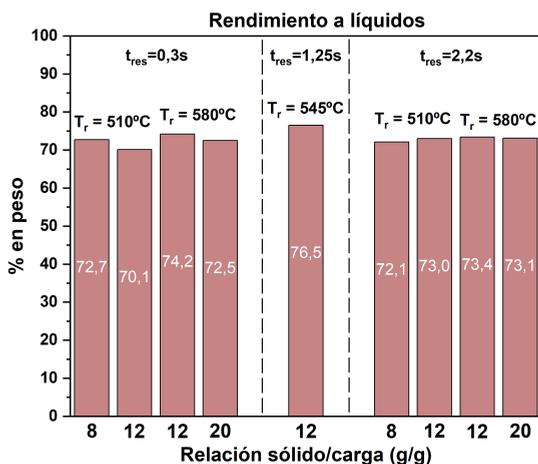


Figura 4.11: Rendimientos a productos líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín.

Lo primero que cabe destacar es el elevado rendimiento a coque (23-25 % en peso) que se obtiene cuando la reacción tiene lugar a 510 °C, independientemente

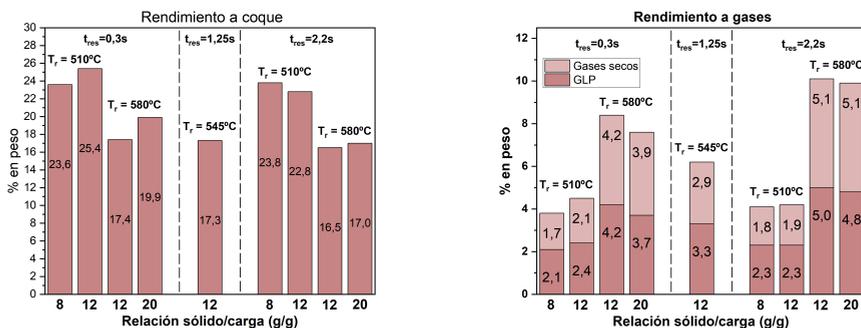


Figura 4.12: Rendimientos a gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín.

del tiempo de residencia o de la relación sólido a carga, y que es muy superior al residuo de carbón de Conradson de la carga (17,6 % en peso) y al obtenido con el sólido inerte (próximo al 17 % en peso). Este hecho se puede explicar teniendo en cuenta las propiedades texturales del caolín y el carácter extrapesado de la carga procesada. En condiciones de baja conversión, obtenidas a la mínima temperatura de reacción estudiada, puede que parte de la carga no se consiga vaporizar completamente y penetren en los poros presentes en la estructura del caolín por capilaridad. También, puede que en estas condiciones de menor temperatura de reacción, algunas moléculas presentes en la carga queden fisorbidas en la estructura porosa de la arcilla natural, ampliamente utilizada como adsorbente, ya que como se sabe, la fisorción es un fenómeno que se ve favorecido al reducirse la temperatura. Sea cual sea el fenómeno que provoca la retención de parte de la carga sobre el sólido de intercambio de calor, se observa como, una vez en el separador, no se consigue desorber completamente estas moléculas y acaban siendo quemadas durante la etapa de regeneración y contabilizadas como coque en lugar de como productos líquidos. Dicha hipótesis se ve respaldada por el hecho de que, durante las reacciones llevadas a cabo a baja temperatura, se observan una cantidad importante y anormal de vapores al inicio de la etapa de regeneración. A partir de una temperatura de reacción de 545 °C no se observa un incremento importante en el rendimiento a coque debido a este fenómeno, obteniéndose por tanto rendimientos a coque similares al valor del residuo de carbón de Conradson de la carga.

El hecho de que a bajas temperaturas existan problemas de desorción de las moléculas más pesadas junto con el correspondiente incremento en el rendimiento a productos gaseosos que se obtiene al aumentar la temperatura de

reacción hasta los 580 °C hacen que el rendimiento a productos líquidos se mantenga estable, entre el 70 y el 74 % en peso, en todas las condiciones de reacción estudiadas excepto en las condiciones de severidad intermedia (temperatura de reacción de 545 °C, tiempo de residencia de 1,25 s y una relación sólido a carga de 12 g·g⁻¹), con las que se consigue alcanzar un 76,5 % en peso de productos líquidos (Figura 4.11). Por tanto, por ahora el efecto del confinamiento no parece ser ventajoso teniendo en cuenta el efecto negativo sobre el rendimiento a líquidos.

4.2.4 Propiedades de los crudos sintéticos obtenidos con el caolín

Con el fin de determinar el efecto que la presencia de porosidad residual tiene sobre las propiedades de los crudos sintéticos obtenidos, estos han sido analizados mediante diferentes técnicas siguiendo los protocolos detallados en el capítulo 3 y, como también se explica en dicho capítulo y de la misma manera que en el apartado anterior, todas las propiedades excepto la viscosidad y el test de estabilidad, se han corregido teniendo en cuenta la fracción de gasolina vaporizada que se recoge junto con los gases de reacción (tabla 2, Anexo A). Los valores obtenidos aparecen resumidos en la tabla 4.8.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
Densidad (15°C, g/cm ³)	0,934	0,931	0,930	0,928	0,937	0,935	0,934	0,937	0,936
Gravedad API	19,9	20,4	20,6	20,9	19,5	19,8	20,0	19,6	19,7
Viscosidad (40°C, cSt) ¹	24	19	12	10	19	24	21	12	11
Metales (ppm)									
V	11	10	10	9	10	10	10	10	9
Ni	1	2	0	1	1	2	0	2	0
CCR (% peso)	2,0	2,0	3,1	2,8	3,1	2,2	2,2	5,0	4,7
Insolubles n-heptano (% peso)	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
<i>Fraciones Destilación Simulada (% peso)</i>									
Gasolina (<216°C)	11	13	18	19	14	13	13	22	21
Gasóleo (216°C - 359°C)	30	32	34	36	31	31	31	33	34
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)	50	48	43	41	46	49	48	39	39
Residuo (>537 °C)	9	7	5	4	9	8	8	6	6

¹ Sin corregir teniendo en cuenta a la fracción de gasolina recogida en fase gas.

Tabla 4.8: Propiedades de los crudos sintéticos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU con el caolín como sólido de transferencia de calor.

Lo primero que hay que resaltar es que el valor de gravedad API *corregido* calculado para todos los líquidos es superior a 19°, lo que significa que en todo el rango de condiciones de reacción estudiado utilizando el caolín como sólido de

intercambio de calor, el crudo sintético producido cumple las especificaciones de gravedad API necesarias para que pueda ser transportado a través del oleoducto. Además, los valores de viscosidad medidos y que no se han corregido teniendo en cuenta la fracción de gasolina no condensada, que actuará como diluyente reduciendo todavía más la viscosidad, están muy por debajo de los 300 cSt requeridos.

La composición de los crudos sintéticos obtenida mediante destilación simulada muestra como en el caso de utilizar un sólido con una porosidad reducida como es el caolín que se emplea en este estudio, es posible reducir entre un 80 y un 90 % la cantidad de fracción residuo que forma parte de los líquidos finales con respecto al valor inicial presentado por el crudo extrapesado (45 % en peso). Esta gran reducción en el contenido de residuo tiene un efecto “*limpieza*” sobre los crudos sintéticos obtenidos con respecto al crudo extrapesado original que se traduce en la eliminación de casi la totalidad del níquel y el 97 % en peso del vanadio presentes inicialmente (250 ppm de V y 82 ppm de Ni), lo que limitará los problemas derivados de la presencia de metales durante los posteriores procesos de mejora o refinamiento a los que puedan ser sometidos estos crudos (ver tabla 4.9).

Condiciones de reacción			% peso vanadio	% peso níquel
T (°C)	$t_{residencia}$	CTO	eliminado	eliminado
510	0,3	8	97	99
510	0,3	12	97	99
580	0,3	12	97	100
580	0,3	20	97	99
545	1,2	12	97	99
510	2,2	8	97	99
510	2,2	12	97	100
580	2,2	12	97	98
580	2,2	20	97	100

Tabla 4.9: Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.

Además, esta gran reducción en el contenido en metales y en la fracción residuo está relacionada con la eliminación de prácticamente la totalidad de los asfaltenos presentes en el crudo de partida (17,6 % en peso) quedando en valores en torno al 0,1-0,2 % en peso para los crudos sintéticos obtenidos al utilizar el caolín como sólido de intercambio de calor. Sin embargo, la floculación de esta pequeña cantidad de asfaltenos sigue generando la inestabilidad de los líqui-

dos, como muestran las imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad y que aparecen en la tabla 4.10. Esta falta de estabilidad de los líquidos puede estar provocada por la aparición de hidrocarburos más ligeros que se encuentran dentro del rango de la gasolina (ver tabla 4.8), como demuestran los análisis de destilación simulada, y en los que se sabe que los asfaltenos son insolubles. De esta manera se favorecería la precipitación de asfaltenos aunque su presencia en la composición de los crudos sintéticos obtenidos se haya reducido hasta valores inferiores al 0,5 % en peso.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano									
70/30 (vol/vol)									
80/20 (vol/vol)									
90/10 (vol/vol)									

Tabla 4.10: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones con el caolín.

Los reducidos valores de contenido en asfaltenos obtenidos contrastan con los valores de residuo de carbón de Conradson que presentan las muestra líquidas, pese a que ambas medidas están relacionadas. Esto puede deberse, como ya se ha comentado en el apartado anterior, a la presencia de compuestos insaturados en los líquidos finales que se han generado a través de un proceso de craqueo térmico con un elevado índice de transferencia de hidrógeno como se muestra en la tabla 4.11.

Por tanto, como resumen de este apartado podemos decir que en el caso de utilizar el caolín, un sólido con una estructura porosa residual, para llevar a cabo el craqueo térmico de un crudo extrapesado, en todas las condiciones de reacción estudiadas se obtienen crudos sintéticos con unos valores de gravedad API, y por tanto de densidad, y de viscosidad que los hacen aptos para que puedan ser transportados a través de un oleoducto. Teniendo en cuenta que esto se da en todas las condiciones de operación, las elegidas para llevar a cabo la reacción serán aquellas en las que se obtenga el mayor rendimiento a

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
HTI (<i>iC4</i> = /<i>iC4</i>)	4,4	4,9	6,1	6,1	5,9	5,1	5,0	7,7	7,9

Tabla 4.11: Índice de transferencia de hidrógeno (ITH, ratio *iso*-buteno a *iso*-butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con caolín.

productos líquidos, lo que tiene lugar a una temperatura de 545 °C, 1,25 s de tiempo de residencia y una relación catalizador a carga de 12 g·g⁻¹, con las que se consigue rendimiento a productos líquidos del 76,5 % en peso.

Para conocer si la opción del solido inerte, obtenido a partir de un catalizador de FCC de equilibrio, es mejor que la utilización del caolín como sólido de intercambio de calor, o viceversa, pasaremos a comparar los resultados obtenidos en ambos casos en el apartado siguiente.

4.3 Comparación de los resultados obtenidos con los diferentes sólidos de intercambio de calor estudiados

Al comparar los rendimientos a productos líquidos obtenidos con el sólido inerte y con los generados al utilizar el caolín como sólido de intercambio de calor (figura 4.13a) se observa como, en aquellas condiciones de reacción en las que al trabajar con el caolín existen menos problemas de desorción de las moléculas más pesadas (545°C y 580°C, independientemente de los tiempos de residencia y del CTO) y en las que el rendimiento a coque está prácticamente limitado al valor del residuo de carbón de Conradson de la carga (17,6 % en peso, figura 4.13b), el rendimiento a líquidos es similar con los dos sólidos estudiados.

Por otro lado, si se comparan las propiedades de los líquidos obtenidos con ambos sólidos (figura 4.14) se observa como en todas las condiciones de reacción estudiadas, las propiedades de los líquidos obtenidos cuando se trabaja con el caolín son mejores que las obtenidas con el catalizador de equilibrio completamente desactivado. Con el primero se consiguen productos líquidos que en todos los casos presentan una gravedad API superior a 19 (ver figura 4.14a), condición indispensable para que puedan ser transportados a través de un oleoducto, pudiendo llegar a conseguir un rendimiento de un 77 % en peso de productos líquidos que cumplen la normativa. Sin embargo, con el sólido inerte únicamente es posible obtener un 73 % en peso de productos líquidos

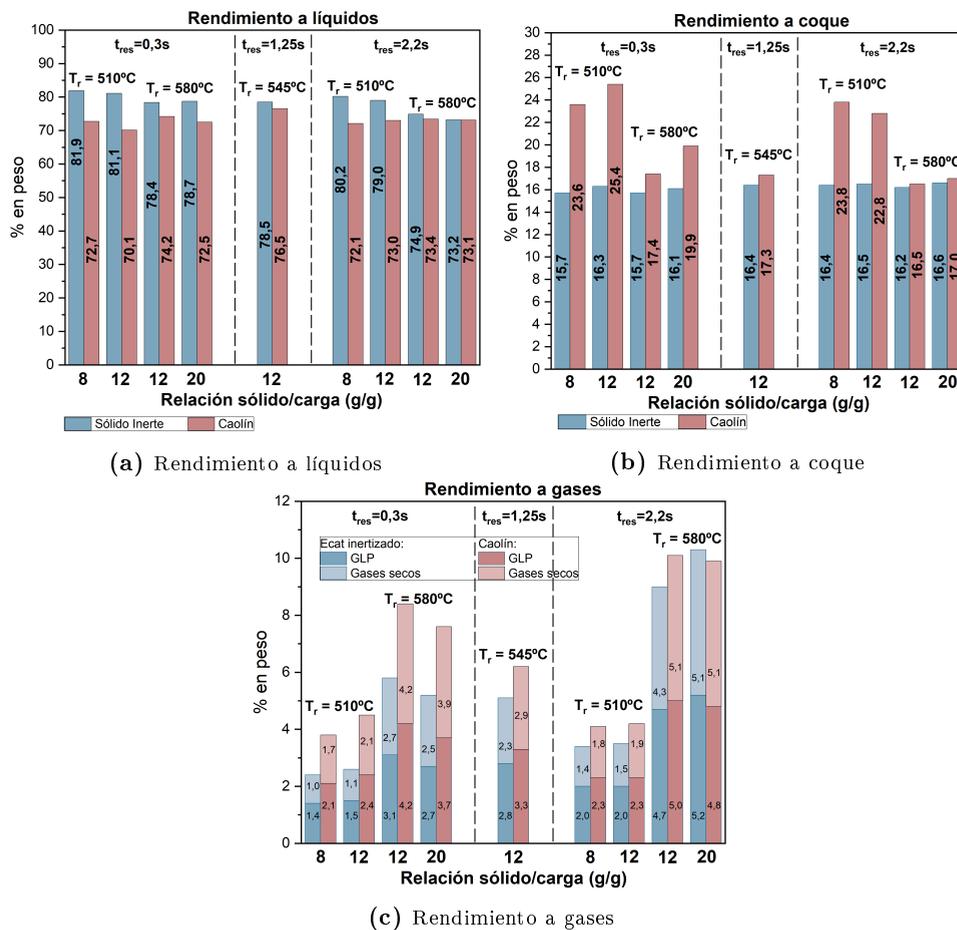


Figura 4.13: Comparación de los rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín o el sólido inerte.

que cumplen dicha condición. Además, las condiciones de reacción en las cuales se obtienen dichos líquidos con el sólido inerte son las más severas de todas las estudiadas, lo que implica un aumento considerable del gasto (consumo) energético del proceso.

Además, como se extrae de la figura 4.14b, la viscosidad no corregida teniendo en cuenta la gasolina ligera recogida junto a los gases de reacción de los líquidos producidos tras llevar a cabo la reacción con el caolín (los valores varían entre los 24 y los 10 cSt) es de 2 a 3 veces inferior a la de los productos líquidos recogidos cuando las reacciones son llevadas a cabo con el sólido inerte (valores entre los 53 y los 15 cSt), lo que haría más económico el transporte de los primeros a través de un oleoducto reduciendo el consumo energético requerido para su bombeo. Sin embargo, es importante resaltar que, con ambos sólidos y en todas las condiciones estudiadas los valores obtenidos para la viscosidad se encuentran muy por debajo del valor límite necesario para tratarse de líquidos que puedan ser transportados a través del oleoducto, esto es 300 cSt.

Comentar que el contenido en metales, tanto de níquel como de vanadio, de los líquidos generados son muy inferiores al procesar el crudo extrapesado con el caolín, obteniéndose líquidos con menos de 10 ppm de vanadio y del orden de 1 ppm de níquel (ver figuras 4.14c y 4.14d), lo que facilita el posterior procesamiento de estos crudos en una refinería convencional.

Por último, indicar que como consecuencia de estar llevando a cabo reacciones a tan elevada temperatura, se espera un elevado contenido en olefinas en los productos de reacción, tal y como indica el elevado valor del índice de transferencia de hidrógeno calculado para las reacciones llevadas a cabo con ambos sólidos (ver figura 4.14e). Pese a ello, en las condiciones en las que es posible obtener el máximo rendimiento a productos líquidos que cumplen con el valor de gravedad necesario para que puedan ser transportados a través del oleoducto, en el caso del sólido inerte el valor del HTI llega a ser de 8,4, mientras que en el caso del caolín se queda en un valor de 5,9, lo que se traduce en un menor contenido en compuestos insaturados en los crudos sintéticos obtenidos al poder trabajar en unas condiciones de craqueo térmico más suaves, y por tanto, se puede esperar una mayor estabilidad durante el almacenamiento de los líquidos obtenidos con el caolín.

Todas estas mejoras en las propiedades de los crudos sintéticos obtenidos al utilizar el caolín, con el que existe un pequeño efecto de confinamiento, con respecto a los generados al trabajar con el sólido inerte están relacionadas con la mejora en la composición de los líquidos obtenidos con el primero respecto al segundo. Con la arcilla natural se obtiene una mayor concentración de

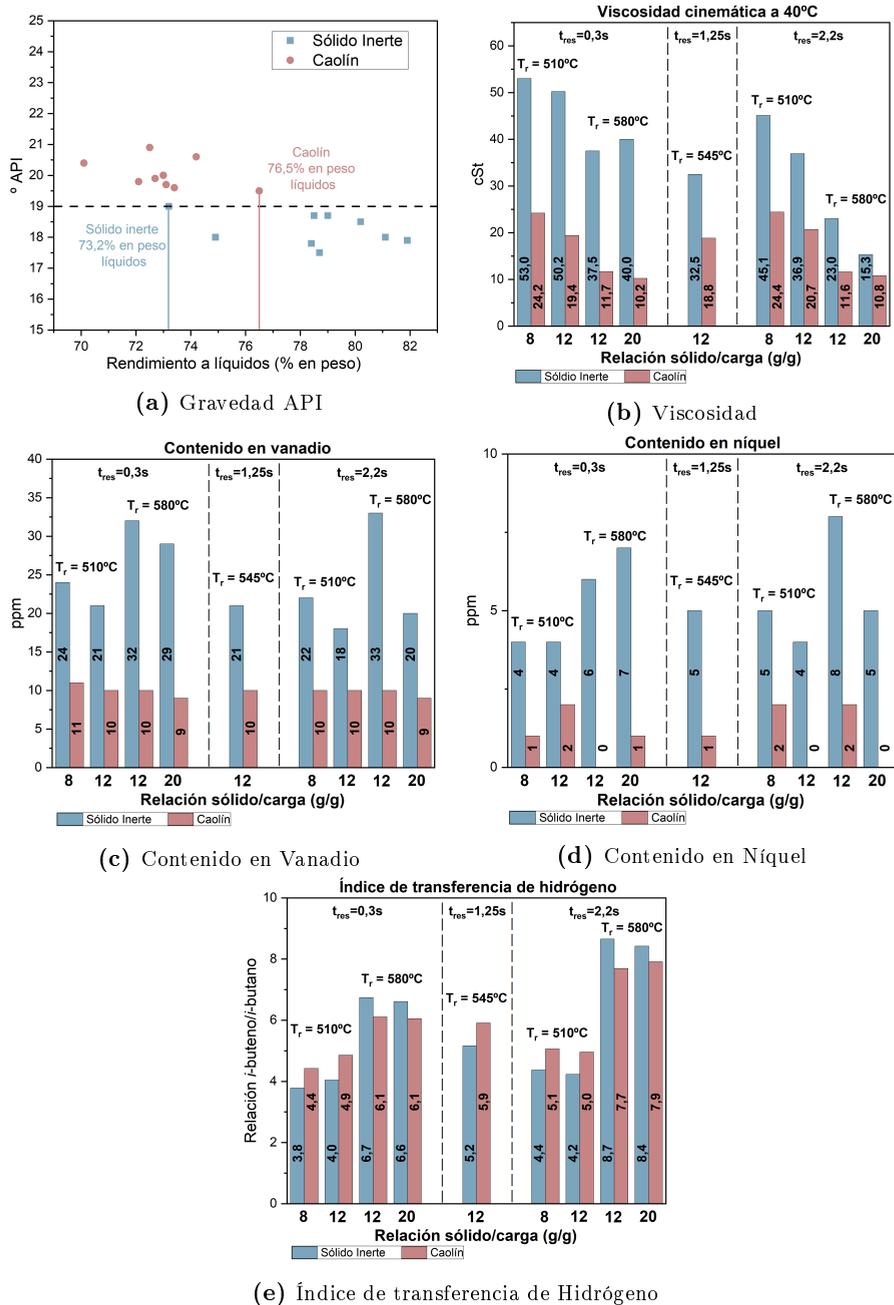


Figura 4.14: Comparación de las propiedades de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones en diferentes condiciones con el sólido inerte o el caolín.

compuestos que pertenecen a las fracciones más ligeras, gasolina y diesel, en detrimento de las más pesadas, gasoil de vacío y residuo, en todas las condiciones de operación (ver tabla 4.12), con el consiguiente beneficio que esto representa para las posteriores etapas de procesado a las que pudiera ser sometido en una refinería.

T reacción (°C)	510	510	580	580	545	510	510	580	580
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	1,25	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g g ⁻¹)	8	12	12	20	12	8	12	12	20
Sólido Inerte	<i>% en peso</i>								
Gasolina (<216°C)	8	8	12	12	12	9	10	16	19
Gasóleo (216°C - 359°C)	27	27	28	28	29	27	28	30	30
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)	51	51	46	47	49	51	50	42	41
Residuo (>537 °C)	15	15	13	13	11	13	12	12	10
Caolín	<i>% en peso</i>								
Gasolina (<216°C)	11	13	18	19	14	13	13	22	21
Gasóleo (216°C - 359°C)	30	32	34	36	31	31	31	33	34
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)	50	48	43	41	46	49	48	39	39
Residuo (>537 °C)	9	7	5	4	9	8	8	6	6

Tabla 4.12: Comparación de la composición de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado en el equipo MDU a diferentes condiciones de operación utilizando el caolín o un sólido inerte.

Las mejoras en cuanto a las propiedades de los productos líquidos junto con el mayor rendimiento a crudo sintético en unas condiciones de operación más suaves obtenidos con el caolín con respecto al sólido inerte, hacen pensar en la posibilidad de aumentar todavía más el rendimiento a productos líquidos que se generan con la arcilla natural si se consiguen limitar los problemas de desorción de las moléculas más pesadas que se han observado al llevar a cabo las reacciones a 510 °C. En efecto, estos problemas provocan un aumento en el rendimiento a coque de hasta 8 puntos con respecto al residuo de carbón de Conradson de la carga (17,6 % en peso), lo que a su vez ocasiona una reducción en el rendimiento a líquidos de aproximadamente el mismo valor. Como ya se ha explicado anteriormente, a partir de una temperatura de 545 °C estos problemas de desorción desaparecen. Por lo tanto, la idea sería comprobar si es posible trabajar a una temperatura comprendida entre los 510 y los 545 °C en la que se reduzcan los problemas con la desorción de las moléculas de mayor tamaño presentes en el crudo extrapesado. De este modo además, se reduciría el contenido en compuestos insaturados presentes en el crudo sintético final, ya que como se ha estado viendo hasta el momento, el índice de transferencia de hidrógeno aumenta con la temperatura a la cual tiene lugar la reacción de craqueo térmico, como consecuencia del aumento de las reacciones radicalarias.

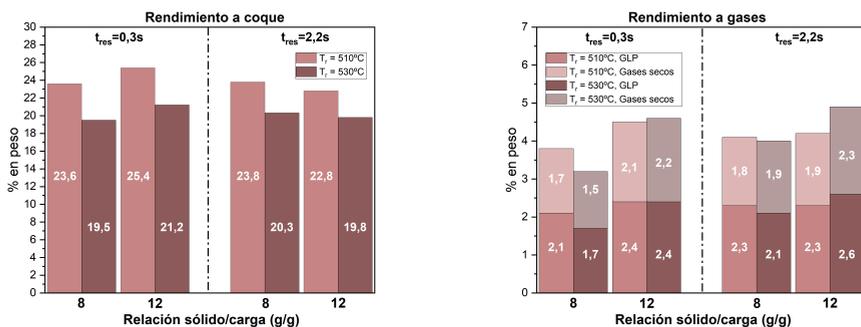
4.4 Caolín: Mejora de las condiciones de reacción

La temperatura elegida para estudiar la posibilidad de mejorar el rendimiento a productos líquidos eliminando los problemas de desorción encontrados con el caolín es de 530°C, ligeramente superior a la media de 510 y 545°C, mientras que los tiempos de residencia se han mantenido en 0,3 y 2,2 s y la relación sólido a carga en 8 y 12 g·g⁻¹. Los rendimientos a líquidos, gases y coque que se han obtenido y su comparación con los que se obtuvieron a 510°C aparecen representados en la figura 4.15.

Como se muestra en las gráficas, al aumentar la temperatura mínima de reacción hasta los 530°C y reducir los problemas de desorción de las moléculas más pesadas presentes en el crudo extrapesado los rendimientos a coque, pese a ser todavía superiores al residuo de carbón de Conradson de la carga (17,6 % en peso), disminuyen en unos 4 puntos con respecto a los que se habían obtenido al llevar a cabo las reacciones a una temperatura inferior (Figura 4.15a). Este efecto, junto con el hecho de que no se observen diferencias significativas en el rendimiento a los productos gaseosos generados pese al ligero aumento en la temperatura (figura 4.15b), se traducen en un aumento en el rendimiento a productos líquidos, que puede llegar a alcanzar un máximo del 77,4 % en peso en las condiciones de reacción menos severas (tiempo de residencia de 0,3 s y relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹) (figura 4.15c).

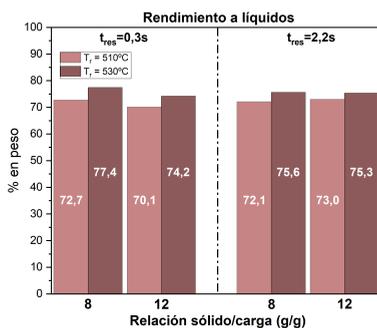
En lo referente a la composición de los crudos sintéticos generados (tabla 4.13), el aumento en el rendimiento a líquidos derivado de la eliminación de los problemas de desorción al aumentar la temperatura mínima de reacción hasta los 530 °C no se traduce en un aumento en la proporción de la fracción más pesada, fracción residuo (>537 °C), como se podría esperar. Con el aumento de la temperatura de reacción en 20 °C, se consigue un ligero aumento (1 %) en la fracción diésel (216 °C - 359 °C) como consecuencia de la disminución del mismo orden observada en la fracción residuo. Al aumentar el tiempo de residencia del gas en el reactor y pasar de los de 0,3 s a los 2,2 s, este aumento y reducción de las fracciones diésel y residuo respectivamente se hace más evidente, hasta que en las condiciones de mayor severidad (2,2 s de tiempo de residencia y CTO de 12 g·g⁻¹) este aumento en la fracción diésel va acompañado de un incremento de dos puntos en la fracción de líquidos más ligera, fracción gasolina, y de una reducción de la fracción de gasoil de vacío del mismo orden, como consecuencia del aumento de las reacciones de craqueo secundario.

Si comparamos las propiedades corregidas teniendo en cuenta la fracción de gasolina que ha sido recogida en forma de vapor en la fracción gaseosa (tabla 3, Anexo A) de los líquidos obtenidos a 510 °C con los recogidos a 530 °C



(a) Rendimiento a coque.

(b) Rendimiento a gases.



(c) Rendimiento a líquidos.

Figura 4.15: Comparativa rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos a $510^\circ C$ y $530^\circ C$ tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU con el caolín.

T reacción (°C)	510	530	510	530	510	530	510	530
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	8	12	12	8	8	12	12
<i>Fracciones Destilación Simulada (% peso)</i>								
Gasolina (<216°C)	11	11	13	13	12	13	13	15
Gasóleo (216°C - 359°C)	30	31	32	33	31	33	31	35
Gasóleo de vacío (359°C - 537°C)	50	50	48	48	49	48	48	46
Residuo (>537 °C)	9	8	7	6	8	6	8	4

Tabla 4.13: Fracciones de los crudos sintéticos obtenidas mediante destilación simulada tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU.

(ver tabla 4.14), se observa como para todas las condiciones de reacción, la densidad sigue manteniéndose por debajo de los 0,94 g·cm⁻³, lo que implica que la gravedad API presenta un valor superior a 19, el contenido en insolubles en *n*-heptano entre 0,1 y 0,3 % en peso y la eliminación de los metales continua siendo del 97 % en peso para el vanadio y entre el 99 y el 100 % en peso para el níquel (tabla 4.15).

T reacción (°C)	510	530	510	530	510	530	510	530
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	8	12	12	8	8	12	12
Densidad (g/cm ³)	0,934	0,939	0,931	0,930	0,935	0,936	0,934	0,921
Gravedad API	19,9	19,3	20,4	20,6	19,8	19,7	20,0	20,7
Viscosidad (cSt)	24	25	19	15	24	19	21	13
% CCR (% en peso)	2,0	2,1	2,0	1,9	2,2	2,3	2,2	2,1
Insolubles <i>n</i> -heptano (% en peso)	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3
Vanadio (ppm)	11	9	10	10	10	10	10	10
Níquel (ppm)	1	1	2	1	2	0	0	0

Tabla 4.14: Comparación de las propiedades de los crudos sintéticos obtenidos al llevar a cabo las reacciones de craqueo en el equipo MDU con el caolín a 510°C y a 530°C.

Además, pese al aumento en 20°C en la temperatura de reacción, los cambios en el índice de transferencia de hidrógeno son de menos de un punto para las condiciones de reacción más suaves (tabla 4.16), en las que se obtiene el mayor rendimiento a crudo sintético a 530°C, de lo que se deduce que el contenido en compuestos insaturados no se verá muy influenciado por este cambio de temperatura en dichas condiciones (530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹).

Sin embargo, y al igual que en los anteriores apartados, pese a la reducción de prácticamente la totalidad de los asfaltenos presentes en la carga de partida (17,6 % en peso), los crudos sintéticos generados a 530 °C siguen siendo líqui-

Condiciones de reacción			% peso vanadio eliminado	% peso níquel eliminado
T (°C)	$t_{residencia}$	CTO		
530	0,3	8	97	99
530	0,3	12	97	99
530	2,2	8	97	100
530	2,2	12	97	100

Tabla 4.15: Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.

T reacción (°C)	510	530	510	530	510	530	510	530
t residencia (s)	0,3	0,3	0,3	0,3	2,2	2,2	2,2	2,2
CTO (g·g ⁻¹)	8	8	12	12	8	8	12	12
HTI ($iC4 = /iC4$)	4,4	5,0	4,9	5,3	5,1	6,2	5,0	5,7

Tabla 4.16: Comparación del índice de transferencia de hidrógeno (ITH, ratio *iso*-buteno a *iso*-butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con caolín a 510°C y 530°C .

dos inestables como consecuencia de la tendencia a flocular de los asfaltenos residuales presentes en su composición, como se muestra en la tabla 4.17.

Pese a que la eliminación de los problemas de desorción no es completa a 530°C, no se considera un aumento en la temperatura mínima de reacción hasta los 545 °C ya que, viendo que no se observan cambios en los rendimientos a productos gaseosos con los cambios de tiempo de residencia y/o relación sólido a carga a la temperatura de 530 °C (ver figura 4.15b), si se aumentara la temperatura hasta los 545 °C, pero se bajara el CTO a 8 g·g⁻¹ y el tiempo de residencia a 0,3 s, se esperaría obtener el mismo rendimiento a gases que los obtenidos a 545 °C, CTO a 12 g·g⁻¹ y el tiempo de residencia a 1,25 s (ver figura 4.12), es decir, en torno al 6 % en peso. Este valor es tres puntos superior al obtenido a 530°C, 3 % en peso. Por tanto, con el aumento en la temperatura de reacción hasta los 545 °C se generaría una pérdida en el rendimiento a crudo sintético de entorno a tres puntos, mientras que con la eliminación de los problemas de desorción conseguiríamos aumentar el rendimiento a líquidos en únicamente dos puntos, ya que pasaríamos de un rendimiento a coque del 19 al 17 % en peso, lo que no implica ninguna mejora en el rendimiento al crudo sintético final. Además, el aumento de la temperatura hasta los 545 °C no conlleva una mejora en las

Ratio	Condiciones de reacción			
	530°C	530°C	530°C	530°C
<i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano	0,3 s	0,3 s	2,2 s	2,2 s
	8g·g ⁻¹	12g·g ⁻¹	8g·g ⁻¹	12g·g ⁻¹
70/30 (vol/vol)				
80/20 (vol/vol)				
90/10 (vol/vol)				

Tabla 4.17: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad a los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones a 530°C.

propiedades (eliminación del contenido en asfaltenos) de los crudos sintéticos que los haga susceptibles de ser transportados a través de un oleoducto.

Por lo tanto, se concluye que la temperatura mínima de 530 °C, con la que se consigue limitar los problemas de desorción sin aumentar la producción de gases, es la adecuada para obtener el mayor rendimiento a productos líquidos con un sólido que presenta una cristalinidad muy reducida. Este aumento en la temperatura mínima ha provocado que el rendimiento a productos líquidos haya pasado de ser del 72,7 que se obtenía a 510°C al 77,4 % en peso a 530°C en las condiciones de menor tiempo de resistencia y relación catalizador a carga estudiados (0,3 s y 8 g·g⁻¹, respectivamente). Además, es importante recalcar que cuando se trabajaba con una temperatura mínima de 510°C, las condiciones en las que se obtenía el mayor rendimiento a líquidos, 76,5 % en peso, son las que se corresponden con una temperatura de 545 °C, 12 g·g⁻¹ de relación sólido a carga y un tiempo de residencia de 1,25 s. Por tanto, con el aumento de la temperatura mínima a 530°C, no solo conseguimos aumentar en prácticamente un punto el rendimiento a crudo sintético final, sino que además, conseguimos un proceso más económico, al reducir la severidad del mismo.

Sin embargo, cabe recordar que pese a todas estas mejoras logradas, la estabilidad de los crudos sintéticos obtenidos con respecto a la floculación de los asfaltenos continua siendo un problema, ya que lo que se pretende es conseguir líquidos que puedan ser transportables a través de un oleoducto, y por lo tanto, se requiere que sean líquidos estables. Por ello, el próximo capítulo se va a

dedicar a estudiar a fondo las posibles mejoras que se pueden introducir en el proceso para conseguir el mayor rendimiento a productos líquidos estables.

4.5 Conclusiones del capítulo

- Ha sido posible llevar a cabo el craqueo de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente en unas condiciones que han permitido limitar la producción de coque al valor del residuo de carbón de Conradson de la carga de partida.
- En comparación con el procesado directo del crudo extrapesado completo, si se lleva a cabo una etapa previa de fraccionamiento del crudo extrapesado y se procesan en un reactor de lecho transportado descendente únicamente la fracción correspondiente a los líquidos con puntos de ebullición superior a los 357 °C, no se obtiene ningún beneficio adicional con respecto al rendimiento a crudo sintético final.
- A través del procesado de un crudo extrapesado, independientemente del sólido de intercambio de calor utilizado, se consigue eliminar gran parte de la fracción residuo presente en la carga inicial. El proceso propuesto conlleva pues un efecto de “*limpieza*” que se traduce en la eliminación de más del 97 % en peso de los metales, níquel y vanadio, así como en la reducción en la tendencia a la formación de coque (residuo de carbón de Conradson) si el crudo sintético es sometido a algún proceso a elevadas temperaturas, con respecto al crudo extrapesado de partida, lo que facilita, sin ninguna duda, la entrada y el aprovechamiento de este tipo de crudos en una refinería convencional.
- Con la utilización de un material inerte y amorfo como sólido de intercambio de calor es posible obtener un buen rendimiento a productos líquidos, un 73 % en peso, que cumple con las especificaciones de densidad y viscosidad para poder ser transportado a través de un oleoducto. Sin embargo, la utilización como sólido de intercambio de calor de un material con un cierto grado de porosidad en su estructura cristalina, el caolín, genera un efecto de confinamiento que favorece las reacciones de craqueo permitiendo obtener un mayor rendimiento a crudos sintéticos menos denso y viscoso y en unas condiciones de reacción más suaves que si se utiliza como sólido de intercambio de calor un material completamente inerte.
- Al utilizar como sólido de intercambio de calor un material con un cierto grado de porosidad en su estructura cristalina, como es el caolín, se

observan problemas de desorción de las moléculas más pesadas que provocan que el rendimiento a coque obtenido sea superior al valor del residuo de carbón de Conradson de la carga de partida. Dicho fenómeno debe limitarse al máximo ya que conlleva una importante penalización en el rendimiento final a crudo sintético.

- Ha sido posible obtener un rendimiento de un 77 % en peso a crudo sintético que cumple con las especificaciones de densidad y viscosidad necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto al llevar a cabo el procesado de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente tipo FCC con el caolín como sólido de intercambio de calor a 530 °C, 0,3 s de tiempo de residencia y una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹.
- Pese a la reducción en el contenido en fracción residuo obtenido tras el procesado del crudo extrapesado, en todas las condiciones de operación estudiadas, no ha sido posible obtener un crudo sintético estable con respecto a la precipitación de los asfaltenos.

Bibliografía

- Cerqueira, HS y col. (2008). “Deactivation of FCC catalysts”. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 292.1-2, págs. 1-13 (vid. pág. 80).
- Clark, Louis A, Marek Sierka y Joachim Sauer (2004). “Computational elucidation of the transition state shape selectivity phenomenon”. En: *Journal of the American Chemical Society* 126.3, págs. 936-947 (vid. pág. 97).
- Corma, Avelino, Francisco V. Melo y Laurent Sauvanaud (2005). “Kinetic and decay cracking model for a MicroDowner unit”. En: *Applied Catalysis A: General* 287.1, págs. 34-46. ISSN: 0926-860X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.032> (vid. págs. 86, 89).
- Corma, Avelino, Pablo J Miguel y Antonio V Orchilles (1994). “The role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer”. En: *Journal of catalysis* 145.1, págs. 171-180 (vid. pág. 97).
- D. Beyler J. D. Maerker, J. W. Schall (1957). “Cat cracking with kaolin catalyst”. En: *The oil and gas journal*, págs. 95-97 (vid. págs. 97, 98).
- Fu, Jia y col. (2018). “Mechanistic insights into the pore confinement effect on bimolecular and monomolecular cracking mechanisms of n-octane over HY and HZSM-5 zeolites: A DFT study”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.23, págs. 12222-12230 (vid. pág. 97).

- Gelin, Patrick y Claude Gueguen (1988). “Hydrothermal modifications of matrix-embedded Y-faujasite and offretite zeolites”. En: *Applied catalysis* 38.2, págs. 225-233 (vid. pág. 82).
- Hart, Abarasi (2021). “Microstructural Investigation of Coke Deposition in Pelleted Catalyst during Downhole Catalytic Upgrading of Heavy Crude Oil Using Porosimetry and X-ray Computed Tomography”. En: *Catalysis Letters* 151.6, págs. 1788-1795 (vid. pág. 80).
- He, Changling, Emil Makovicky y Bjarne Osbaeck (1994). “Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin”. En: *Applied Clay Science* 9.3, págs. 165-187 (vid. págs. 98, 99).
- Jiménez-García, Gladys y col. (2013). “Catalyst activity decay due to pore blockage during catalytic cracking of hydrocarbons”. En: *Fuel* 110, págs. 89-98 (vid. pág. 80).
- Jones, Andrew J, Stacey I Zones y Enrique Iglesia (2014). “Implications of transition state confinement within small voids for acid catalysis”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.31, págs. 17787-17800 (vid. pág. 97).
- Liew, Yun-Ming, Cheng-Yong Heah, Hussin Kamarudin y col. (2016). “Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review”. En: *Progress in Materials Science* 83, págs. 595-629 (vid. pág. 98).
- Liu, Conghua y col. (2004). “Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts”. En: *Applied Catalysis A: General* 257.2, págs. 145-150 (vid. pág. 99).
- Macedo, JoséCarlos D y col. (1994). “NMR and acidity studies of dealuminated metakaolin and their correlation with cumene cracking”. En: *Applied clay science* 8.5, págs. 321-330 (vid. pág. 100).
- Mahgoub, KA y S Al-Khattaf (2005). “Catalytic cracking of hydrocarbons in a riser simulator: The effect of catalyst accessibility and acidity”. En: *Energy & fuels* 19.2, págs. 329-338 (vid. pág. 97).

- Meyers, BL, TH Fleisch y CL Marshall (1986). "Dealumination and aluminum ion migration in faujasites". En: *Applied Surface Science* 26.4, págs. 503-516 (vid. pág. 81).
- Muñoz, José AD, Jorge Ancheyta y Luis C Castañeda (2016). "Required viscosity values to ensure proper transportation of crude oil by pipeline". En: *Energy & Fuels* 30.11, págs. 8850-8854 (vid. pág. 94).
- Murray, Haydn H (2006). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier (vid. pág. 98).
- Rong, Tian-Jun y Jin-kai Xiao (2002). "The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals". En: *Materials Letters* 57.2, págs. 297-301 (vid. págs. 97, 98).
- Schneider, Hartmut y Sridhar Komarneni (2006). *Mullite*. John Wiley & Sons (vid. pág. 99).
- Solomon, DH y HH Murray (1972). "Acid-base interactions and the properties of kaolinite in non-aqueous media". En: *Clays and Clay Minerals* 20.3, págs. 135-141 (vid. pág. 100).
- Sperinck, Shani y col. (2011). "Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin a molecular dynamics study". En: *Journal of Materials Chemistry* 21.7, págs. 2118-2125 (vid. pág. 99).
- Valapa, Ravi Babu y col. (2017). "An overview of polymer-clay nanocomposites". En: *Clay-Polymer Nanocomposites*, págs. 29-81 (vid. pág. 98).
- Velthoen, Marjolein EZ y col. (2020). "Matrix Effects in a Fluid Catalytic Cracking Catalyst Particle: Influence on Structure, Acidity, and Accessibility". En: *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 26.52, pág. 11995 (vid. pág. 97).
- Vogt, Eelco TC y Bert M Weckhuysen (2015). "Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis". En: *Chemical Society Reviews* 44.20, págs. 7342-7370 (vid. pág. 80).

- Woltermann, Gerald M, John S Magee y Stephen D Griffith (1993). "Commercial preparation and characterization of FCC catalysts". En: *Studies in Surface Science and Catalysis* 76, págs. 105-144 (vid. pág. 81).
- Xu, Mingting, Xinsheng Liu y Rostam J Madon (2002). "Pathways for Y zeolite destruction: The role of sodium and vanadium". En: *Journal of Catalysis* 207.2, págs. 237-246 (vid. pág. 82).
- Yui, Sok (1999). "Removing diolefins from coker naphtha necessary before hydrotreating". En: *Oil & Gas Journal* 97.36, págs. 64, 66-68 (vid. pág. 95).
- Zhao, Xinjin y Wu-Cheng Cheng (1995). "Sodium deactivation of zeolite and matrix in fluid cracking catalyst". En: *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry* 40.3, págs. 406-411 (vid. pág. 82).
- Zheng, Shu-Qin y col. (2005). "Suzhou kaolin as a FCC catalyst". En: *Clay minerals* 40.3, págs. 303-310 (vid. pág. 98).

Mejora de la estabilidad del crudo sintético

5.1 Introducción

5.1.1 *Los asfaltenos*

Según se vio en el capítulo 1, los crudos son un sistema coloidal compuesto por cuatro tipos de hidrocarburos, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, que se distinguen en función de su solubilidad, polaridad y peso molecular. La fracción apolar la forman los saturados, dentro de los que se incluyen todos los tipos de parafinas, lineales, ramificadas o cíclicas. Los aromáticos son compuestos formados por uno o más anillos aromáticos. Las resinas, compuestos anfífilos de mayor tamaño que los saturados y los aromáticos, están formadas por compuestos policíclicos con varias ramificaciones, mientras que los asfaltenos son los compuestos más pesados y polares que forman parte de los crudos. Entre estos cuatro grupos la fracción de asfaltenos es la más relevante en cuanto a las propiedades físicas que presentan los crudos y la que más problemas genera a la hora de su transporte o procesado.

Por definición los asfaltenos se conocen como la fracción del crudo insoluble en disolventes parafínicos pero soluble en solventes aromáticos. Varios han sido los estudios llevados a cabo para determinar la estructura molecular de los asfaltenos (Artok y col. 1999; Shirokoff, Siddiqui y Ali 1997; Peng y col. 1999; Strausz y col. 1999). De todos ellos se extrae que el término asfaleno comprende una variedad de compuestos de elevado peso molecular formados por múltiples anillos aromáticos con varias ramificaciones y que pueden llegar a contener varios heteroátomos en su estructura.

5.1.2 Estabilidad y conversión de los asfaltenos

El contenido y la composición de la fracción de asfaltenos presentes en cada crudo depende del origen geológico de los mismos (Pacheco-Sanchez y Ali Mansoori 1998) aunque, en general, los crudos pesados y extrapesados son los que presentan la mayor proporción de asfaltenos en su composición, encontrándose valores que varían entre el 5 y el 30 % en peso del crudo total (Hinkle y col. 2008; Leyva y col. 2013). Debido a su baja relación H/C (elevada aromaticidad) y su elevado peso molecular los asfaltenos tienden a flocular en el medio apolar en el que se encuentran teniendo en cuenta la composición de los crudos. Esto hace que existan cuantiosos problemas relacionados con su precipitación y que, por tanto, se hayan realizado un gran número de estudios para determinar las condiciones en la que los asfaltenos se encuentran estabilizados y cual es el origen de la formación de dichos precipitados.

Aunque se conoce que pequeñas partículas de asfaltenos pueden encontrarse diluidas en los crudos, los resultados de los estudios llevados a cabo hasta la fecha sugieren que los asfaltenos así como otros compuestos polinucleares, como las resinas, presentes en los crudos de petróleo se encuentran formando agregados generando un sistema coloidal (Speight 1973; Minale, Merola y Carotenuto 2018) y que la estabilidad de la fracción de asfaltenos dentro de este sistema depende principalmente de la composición de estos últimos y también, aunque en menor proporción, de las condiciones de presión y temperatura a la que se encuentran los crudos (Sulaimon, De Castro y Vatsa 2020). Sin embargo, existe cierta controversia a la hora de explicar las interacciones que mantienen en suspensión a estos asfaltenos.

Una de las teorías sugiere que los asfaltenos estarían superpuestos unos sobre otros formando clusters en forma de islas, si las cadenas alifáticas que los componen se sitúan en los bordes (Mullins y col. 2012), o archipiélagos, si la unión entre varias moléculas de asfaltenos se produce a través de sus cadenas alifáticas (Law y col. 2019). Según esta teoría los asfaltenos se encontrarían

solvatados por el medio que los rodea, sin que las resinas jugaran ningún papel en la estabilización de los mismos. Por tanto, en este caso, el inicio de la floculación de los asfaltenos únicamente estaría provocado por un cambio físico o químico que alterara la interacción entre los clusters de asfaltenos y el medio que los rodea (Porte, Zhou y Lazzeri 2003). El punto débil de esta teoría radica en su incapacidad para explicar el hecho demostrado de que las resinas ayudan en la estabilización y solubilización de los asfaltenos.

En contrapartida, el modelo liofílico, presentado por primera vez por Pfeiffer y Saal (Pfeiffer y Saal 1940), sugiere que los asfaltenos se encuentran estabilizados en el medio apolar que los rodea mediante la formación de micelas junto a las resinas. Según esta teoría en el núcleo de dichas micelas se encontrarían los asfaltenos en cuya superficie estarían adsorbidas las resinas, menos aromáticas, ordenadas con su parte más apolar hacia el exterior y en contacto con el resto de compuestos que forman el crudo. En este caso, la estabilidad de los asfaltenos dependería básicamente de la interacción entre estos y las resinas presentes en el crudo (Ren, Wang y Zhang 2017; Carnahan y col. 1999). Por tanto, si como consecuencia de cualquier cambio físico o tratamiento químico la concentración de resinas en el medio disminuye hasta valores inferiores a los necesarios para mantener en suspensión a los asfaltenos, se producirá la agregación de estos últimos dando lugar a la formación de moléculas de mayor tamaño que terminarán precipitando. Esta última teoría se ve respaldada por el hecho de que se ha demostrado que existen más problemas derivados de la precipitación de los asfaltenos al trabajar con crudos ligeros que cuando se trabaja con crudos pesados. Esto es debido a que en los crudos pesados existe una mayor proporción de resinas capaces de estabilizar los asfaltenos (Alimohammadi y col. 2019).

Entre los tratamientos capaces de provocar modificaciones químicas que conlleven la precipitación de los asfaltenos se encuentran las reacciones de craqueo térmico, ya que alteran las propiedades de los asfaltenos haciéndolos menos estables y más fáciles de precipitar mientras que, por otro lado, aumentan el volumen de la fracción más ligera, que actúa como diluyente, lo que ayuda a desestabilizar a los asfaltenos que se encuentran en solución (Gray 2019).

La complejidad estructural de los asfaltenos hace muy complicado conocer la química de la conversión de los mismos. Pese a ello, existen estudios que demuestran que los asfaltenos además de producir coque son capaces de reaccionar dando lugar a otros compuestos de menor tamaño que pueden llegar a formar parte de las fracciones de líquidos y gases recogidos tras cada reacción. Según Wiehe, la fracción de asfaltenos que no se ha depositado sobre el catalizador dando lugar a la formación de coque, es una de las más reactivas

de las que conforman la fracción residuo (Wiehe 2008). Por otro lado, con el aumento de la conversión los asfaltenos se vuelven menos reactivos, ya que una vez producida la rotura de los enlaces entre los carbonos que mantienen unidas las ramificaciones, los núcleos poliaromáticos restantes son mucho más refractarios (Wiehe 1993).

En el caso que nos ocupa todo parece indicar que la estructura del remanente de asfaltenos que permanece en la fracción de líquidos recogida es muy refractaria y que las condiciones de craqueo térmico en las que se lleva a cabo el procesamiento del crudo extrapesado no son lo suficientemente severas para provocar su craqueo ni se dan en un tiempo suficiente para permitir su agregación con otras moléculas de asfaltenos lo que daría lugar a su precipitación en forma de coque sobre el catalizador. Sería por tanto interesante encontrar la forma de, mediante la utilización de un sólido de intercambio de calor que presentara una cierta actividad catalítica para el craqueo, o bien promover la adsorción de estas moléculas poliaromáticas de mayor tamaño para conseguir su eliminación en forma de coque, o bien convertir esta pequeña fracción de moléculas de asfalteno responsable de la inestabilidad de los crudos sintéticos obtenidos. Todo ello sin tener que modificar las condiciones de operación en las que, como se ha visto, se obtiene un buen rendimiento a productos líquidos. Para lograrlo, el sólido de intercambio de calor utilizado debería presentar un cierto grado de centros activos en su superficie y/o un relativamente elevado tamaño de poro a través de los cuales fuera posible la difusión de estas moléculas más pesadas para que pudieran llegar a los centros activos presentes en los canales. Estas características las presentan las matrices de los catalizadores de FCC. Entre ellas se encuentran las sílices, las aluminas y las sílice-alúminas, en orden de menor a mayor actividad. Debido a la actividad intermedia y moldeable que presentan los geles de sílice-alúmina son estos los que se cree serían adecuados para llevar a cabo la reacción de craqueo o la adsorción de los asfaltenos.

Antes del desarrollo de los catalizadores zeolíticos para FCC, los geles de sílice-alúmina se utilizaban como catalizadores de craqueo, por lo que han sido ampliamente estudiados (Scherzer 1989). Hoy en día estos geles de sílice-alúmina forman parte de los catalizadores de FCC como aditivos para el craqueo de fondo o como matrices activas.

Se sabe que los aditivos de craqueo de fondo tienen poca actividad catalítica como consecuencia de la baja densidad de centros ácidos que presentan en su estructura, lo que provoca que las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrógeno se reduzcan, con lo que disminuye el rendimiento a coque. Además, el tamaño de los poros, $\approx 100\text{Å}$, presentes en su estructura facilitan la entrada de las moléculas más pesadas (10 - 100Å) que forman parte de los crudos

haciendo que puedan llegar a los centros activos donde se dan las reacciones de craqueo catalítico. Se conoce que existen centros de acidez Brönsted y Lewis en su superficie y que el ratio entre uno y otro depende del contenido en alúmina.

Según se muestra en el trabajo realizado por Mathieu y col., los aditivos con actividad para el craqueo de fondo presentan una actividad mucho menor que los catalizadores de FCC convencionales y, como consecuencia de su baja concentración de centros ácidos, las reacciones que tienen lugar sobre estos aditivos siguen mecanismos mayormente radicalarios, es decir, reacciones de craqueo térmico. Pese a ello, muestran ser efectivos como promotores para el craqueo de las fracciones más pesadas presentes en los crudos (Mathieu y col. 2012). Es por ello por lo que se cree que sería interesante comprobar si la utilización como aditivo en el sólido de intercambio de calor de un material con estas características, nos permite aumentar la conversión y/o adsorción de los asfaltenos hasta poder eliminarlos por completo de los crudos sintéticos finales, con lo que conseguiríamos obtener líquidos estables respecto a la floculación de los asfaltenos, sin que con ello se produzca un importante incremento en el rendimiento a coque que nos limite la producción de crudo sintético.

5.2 Caracterización del aditivo con actividad para el craqueo de fondo

Para realizar este estudio se ha buscado una sílice-alúmina comercial de Intercat, el BCA105, utilizada como aditivo en los catalizadores de FCC, y que por tanto presenta una morfología adecuada para que pueda fluidizarse correctamente en el proceso de lecho transportado propuesto.

Antes de ser utilizado, se ha llevado a cabo la estabilización del aditivo mediante un proceso hidrotermal en mufla a 820 °C durante 5 horas en una atmósfera con un 100 % de vapor de agua (figura 5.1) para evitar modificaciones en su estructura y actividad durante los diferentes ciclos de reacción-regeneración al que se va a someter y que nos pudieran dar lugar a resultados erróneos.

Las propiedades texturales y la acidez del catalizador equilibrado (BCA_85) frente a las del aditivo de craqueo de fondo fresco aparecen en la tabla 5.3. La relación molar SiO_2 a Al_2O_3 del BCA es de 1, lo que se corresponde con una proporción de alúmina del 63 % en peso. Este porcentaje es muy superior al 12-30 % en peso que suelen presentar las matrices de sílice-alumina en los catalizadores de FCC. El mayor porcentaje de aluminio sobre el catalizador con actividad para el craqueo de fondo con respecto a las sílice-alúminas amorfas utilizadas como matrices inactivas en los catalizadores de FCC convencionales,

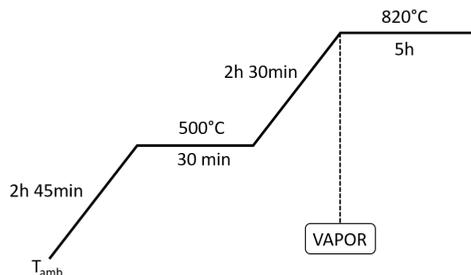


Figura 5.1: Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico en mufla del aditivo con actividad para el craqueo de fondo.

es lo que dota al BCA de cierta, aunque reducida, actividad catalítica. Con el aumento en el contenido de alúmina en las sílice-alúminas amorfas se consigue un aumento tanto de la acidez tipo Brönsted, atribuida a los grupos silanoles unidos mediante puentes de oxígeno a un átomo de aluminio en coordinación tetraédrica, como de la acidez tipo Lewis, relacionada con la presencia tanto de aluminio penta como tetracoordinado (Crépeau y col. 2006; Hensen y col. 2012). Pese a este aumento en la acidez de las sílices-alúminas con el aumento en el contenido en alúmina, como ya se ha adelantado en la introducción, y como se extrae de los valores de acidez mostrados en la tabla 5.3, este tipo de aditivos presentan una baja acidez con el fin de no promover la formación de coque. Además, estos centros activos en las sílices-alúminas amorfas, están distribuidos de forma aleatoria y lo suficientemente separados los unos de los otros, con lo que se consigue limitar las reacciones bimoleculares (Scherzer 1989).

Debido a la desaluminación que se produce durante el tratamiento hidrotérmico se destruye una parte de la estructura de la sílice-alúmina lo que se traduce en una disminución en su superficie específica. Esto conlleva el desplazamiento hacia valores de tamaños de poro ligeramente superiores como se muestra en la comparativa entre las distribuciones de tamaño de poro del aditivo fresco y el equilibrado (BCA_85) que aparecen en la figura 5.2.

La destrucción de parte de la estructura cristalina con el proceso de estabilización se produce una disminución en las propiedades ácidas de los sólidos obtenidos. Sin embargo, debido a los límites del método utilizado y a la baja concentración de centros ácidos del material de referencia, no es posible llegar a cuantificar con exactitud esta pérdida de acidez.

Catalizador	BCA fresco	BCA_85
<i>Análisis químico</i>		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	0,9	1
<i>Propiedades texturales</i>		
Superficie específica (m ² /g)	123	85
Volumen de microporo (m ² /g)	0	0
<i>Propiedades ácidas</i>		
Acidez total (μmolPy/g)	>1	≈ 1
Acidez Lewis (μmolPy/g)	>1	≈ 1
Acidez Brønsted (μmolPy/g)	≈ 0	≈ 0

Tabla 5.1: Comparación de las propiedades texturales y ácidas del aditivo con actividad para el craqueo de fondo fresco y equilibrado (BCA_85).

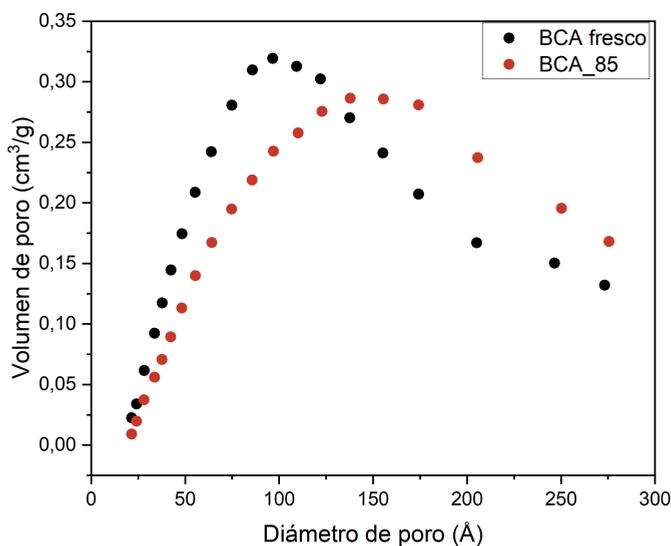


Figura 5.2: Distribución de tamaño de poro del aditivo con actividad para el craqueo de fondo equilibrado (BCA_85) y fresco.

Estas propiedades de baja acidez y tamaño de poro elevado que presenta el aditivo de craqueo de fondo equilibrado parecen adecuadas para poder comprobar el efecto sobre la conversión de los asfaltenos, y por tanto, sobre la

estabilidad de los crudos sintéticos finales, en el proceso de mejora de un crudo extrapesado, mientras se intenta mantener el rendimiento a líquidos finales en torno al 70-75 % en peso.

5.3 Estudio del efecto de la matriz con actividad para el craqueo de fondo como aditivo

Teniendo en cuenta que, como se ha visto en el capítulo anterior, con el caolín es con el sólido con el que se obtiene el mayor rendimiento a crudo sintético que presenta unos valores de densidad y viscosidad adecuados para su transporte a través del oleoducto, que el contenido en asfaltenos en dichos líquidos es inferior al 0,5 % en peso, y con el fin de limitar la producción de coque que se podría obtener al incorporar un cierto grado de acidez en el sólido de intercambio de calor, el efecto del empleo de un aditivo con actividad para el craqueo de fondo, a partir de ahora BCA (del inglés *Bottom Cracking Additive*), se ha estudiado mediante la preparación de dos mezclas físicas de caolín con un 5 y un 25 % en peso del aditivo equilibrado. Con estas preparaciones se han llevado a cabo las reacciones de procesado del crudo extrapesado a escala de laboratorio en la unidad MDU.

Con cada composición de sólidos (es decir, caolín con 5 % y 25 % en peso de BCA), se ha llevado a cabo 3 reacciones en el equipo de lecho transportado descendente. Con la intención de obtener el máximo de información realizando el menor número de reacciones posible, las condiciones de operación seleccionadas han sido las menos severas en las que se consiguen limitar los problemas difusionales observados en el capítulo anterior al trabajar con el caolín (530°C, 0,3 s y $8 \text{ g}_{cat} \cdot \text{g}_{crudo}^{-1}$), las condiciones intermedias (555°C, 1,25 s y $12 \text{ g}_{cat} \cdot \text{g}_{crudo}^{-1}$) y las máximas condiciones de temperatura (580°C), tiempo de residencia del gas (2,2 s) y relación catalizador a carga ($20 \text{ g}_{cat} \cdot \text{g}_{crudo}^{-1}$).

En la figura 5.3 y figura 5.4 aparecen detallados los rendimientos obtenidos para las diferentes condiciones de operación con los distintos sólidos estudiados.

Como se muestra en la figura 5.3 la adición de un aditivo con propiedades ácidas no conlleva un aumento significativo en el rendimiento a gases, salvo en las condiciones de menor severidad donde se llega a obtener un incremento de 1 punto con respecto al valor obtenido con el caolín cuando se trabaja con el catalizador con un 25 % en peso de aditivo de craqueo de fondo. Este resultado se debe probablemente a que a menores temperaturas de reacción la contribución de las reacciones de craqueo térmico son menores, con lo que el

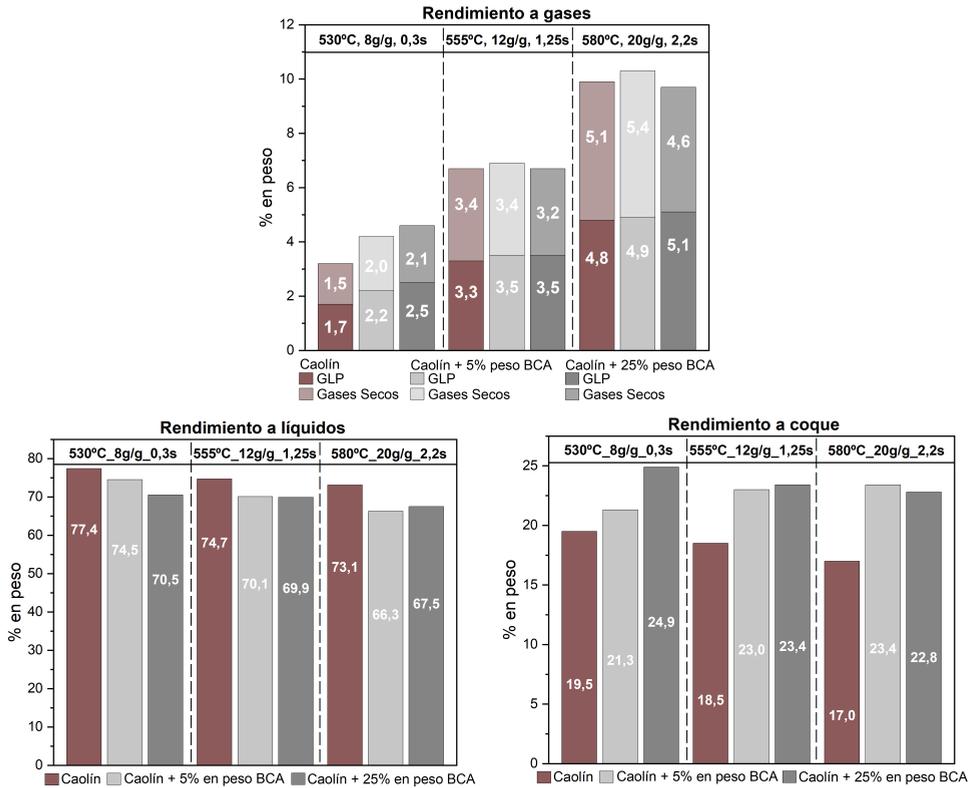


Figura 5.3: Rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando diferentes cantidades de un aditivo con actividad para el craqueo de fondo.

efecto de las reacciones de craqueo catalítico se hace más evidente, por lo que se produce un ligero aumento en el rendimiento a gases licuados del petróleo.

El rendimiento a coque obtenido con las mezclas de BCA y caolín es, en todas las condiciones de reacción estudiadas, superior al obtenido con el caolín puro (figura 5.3), tal y como se esperaba al trabajar con un sólido con cierto grado de acidez y una carga de partida extrapesada. Este aumento en el rendimiento a coque que se obtiene al añadir una cierta actividad catalítica al sólido de intercambio de calor hace que el rendimiento a crudo sintético final obtenido cuando se trabaja con el aditivo con actividad para el craqueo de moléculas más pesadas sea inferior al obtenido con el caolín en todas las condiciones de operación estudiadas, puesto que el rendimiento a gases no se ve prácticamente afectado.

Cuando la reacción tiene lugar a 530°C, el rendimiento a coque aumenta ligeramente con el contenido de BCA en el sólido. En cambio, y de manera inexplicable, este rendimiento a coque se mantiene constante al llevar a cabo las reacciones con el BCA como aditivo, independientemente de la cantidad del mismo presente en el sólido de transferencia de calor y de las condiciones de reacción, cuando la temperatura de reacción alcanza valores iguales o superiores a los 555°C, manteniéndose en todos los casos en el 23 % en peso.

Es evidente que el aumento en el rendimiento a coque con respecto al residuo de carbón de Conradson de la carga de partida (17,6 % en peso) obtenido al trabajar con un sólido con un cierto grado de acidez es debido a la eliminación, por adsorción, de parte de la fracción residuo presente en el crudo extrapesado inicial. Sin embargo, si se compara este aumento en el rendimiento a coque (figura 5.3) con la bajada en el rendimiento a fracción residuo (figura 5.4) provocados por la adición de BCA al sólido de intercambio de calor se observa como, en las condiciones en las que la reacción tiene lugar a la menor temperatura, 530°C, el orden de la bajada en el rendimiento a fracción residuo (de 2 a 4 puntos) con respecto al valor obtenido con el caolín concuerda perfectamente con el valor de la subida, mayor cuanto mayor es el grado de acidez presente en el sólido, en el rendimiento a coque (de 1 a 5 puntos). En estas condiciones de menor severidad, el resto de compuestos que forman parte del crudo de partida siguen craqueando según el esquema que se muestra en la figura 5.5, lo que hace que con el aumento de acidez sobre el sólido de intercambio de calor se observen mayores rendimiento a las fracciones ligeras de líquidos e incluso un leve aumento en la producción de gases.

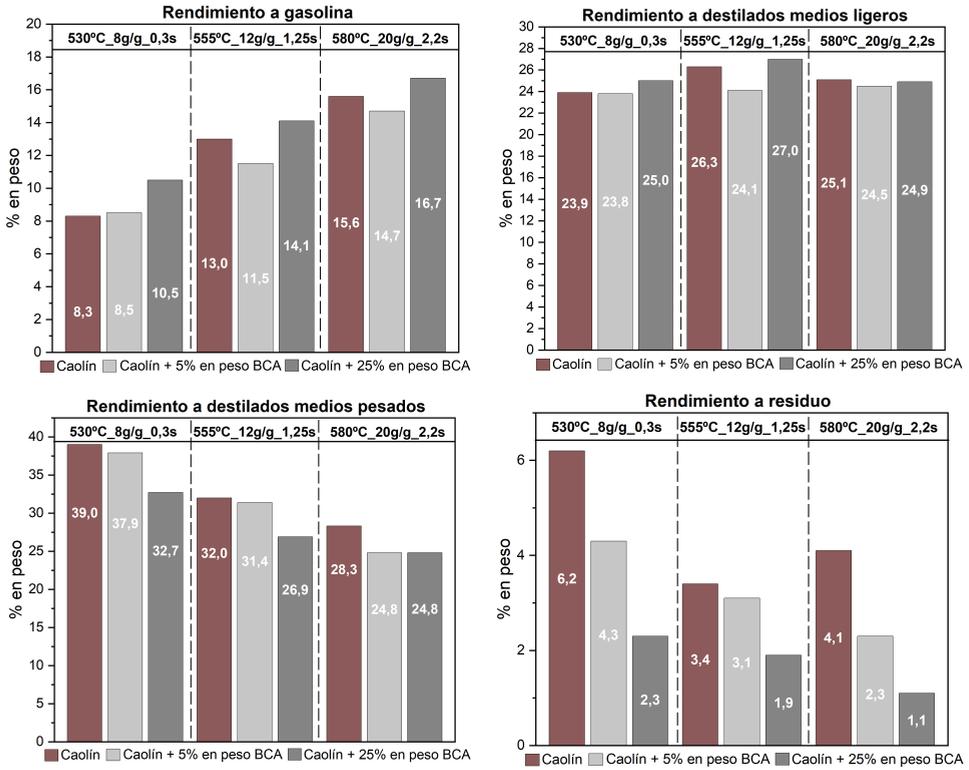


Figura 5.4: Rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando diferentes cantidades de un aditivo con actividad para el craqueo de moléculas pesadas.

Con el aumento de la severidad en las condiciones de operación, pese a que se sigue observando una reducción en el contenido en fracción residuo con respecto al obtenido con el caolín al añadir aditivo de craqueo de fondo (figura 5.4), el incremento en el rendimiento a coque obtenido es superior al valor de dicha reducción (figura 5.3). Esto nos indica que en presencia de un catalizador con un cierto grado de acidez, en estas condiciones más severas, algunos de los compuestos que forman parte de otras fracciones de líquidos diferentes a la de residuo, además de craquear, están reaccionando mediante reacciones de condensación para dar lugar a la formación de coque catalítico, provocando una mayor pérdida de crudo sintético, sin que por otro lado se observe un incremento en el rendimiento a gases obtenido con respecto a los resultados vistos con el caolín (figura 5.3).

Dentro de estas condiciones de mayor severidad, para una misma temperatura de reacción (555 °C o 580 °C) la presencia de una mayor proporción de aditivo con actividad para el craqueo de fondo promueve las reacciones de craqueo. Es posible llegar a dicha conclusión al comprobar que se obtiene el mismo rendimiento a coque y crudo sintético, pero un mayor rendimiento a líquidos con puntos de ebullición inferior a los 537 °C y un menor rendimiento a líquidos pesados (>537 °C) al trabajar con el caolín con un 25 % en peso de BCA en lugar de con el sólido con un 5 % en peso de BCA (figura 5.4).

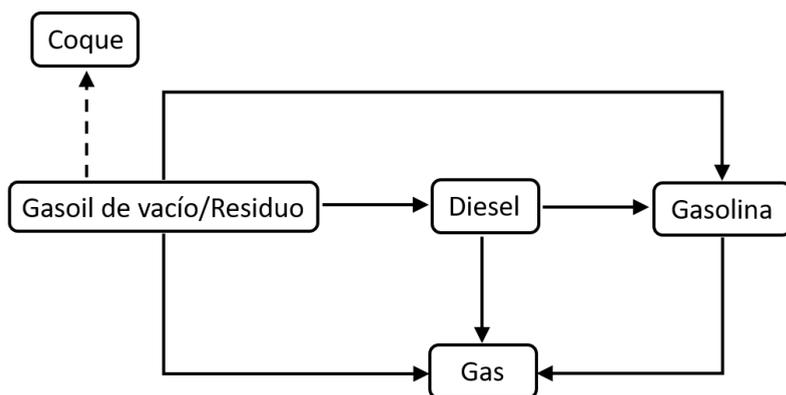


Figura 5.5: Esquema simplificado del mecanismo de la reacción de craqueo.

El objetivo de añadir un aditivo con las características del BCA era conseguir reducir mediante conversión o por eliminación en forma de coque la fracción de asfaltenos, responsables de la inestabilidad observada en los crudos sintéticos obtenidos al llevar a cabo el proceso de mejora de un crudo extrapesado utilizando caolín como sólido de intercambio de calor en una unidad MDU. Pese a que se ha conseguido eliminar parte de la fracción residuo de la que forman parte dichos asfaltenos, como se muestra en la tabla 5.2 en la que aparecen las imágenes de las pruebas del test de estabilidad realizado a los crudos sintéticos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones con el sólido compuesto por caolín con un 25 % en peso de BCA en las tres condiciones de operación estudiadas, se siguen obteniendo crudos sintéticos inestables con respecto a la floculación de los asfaltenos.

Por tanto, se puede concluir que cuando el procesado del crudo extrapesado tiene lugar en presencia de un aditivo con actividad para el craqueo de fondo en las condiciones de menor severidad (530 °C, 0,3 s y CTO de 8 g.g⁻¹), en las que el aumento en el rendimiento a coque es consecuencia de la reducción

Condiciones de reacción	Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano (vol/vol)		
	70/30	80/20	90/10
530°C_0,3s_8g·g ⁻¹			
555°C_1,2s_12g·g ⁻¹			
580°C_2,2s_20g·g ⁻¹			

Tabla 5.2: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado utilizando caolín con un 25 % en peso de BCA como sólido de intercambio de calor.

de la fracción residuo, se necesita de una mayor presencia de centros ácidos, es decir, una mayor cantidad de BCA, para conseguir una mayor eliminación de esta fracción residuo.

Por otro lado, con el aumento en la severidad y en presencia de BCA, se observa una mayor, aunque todavía insuficiente, eliminación de la fracción residuo. En dichas condiciones, esta bajada en el rendimiento a fracción residuo va acompañada de una reducción en el rendimiento a destilados medios pesados, lo que reduce el rendimiento a crudo sintético respecto al obtenido con el caolín. Pero, se ha observado como con el aumento del contenido en BCA sobre el sólido de intercambio de calor se favorecen las reacciones de craqueo que aumentan la producción de líquidos ligeros, gasolina y destilados medios ligeros, hasta niveles iguales o ligeramente superiores a los obtenidos con el caolín, sin que se observe un aumento en el rendimiento a coque con respecto al valor obtenido sobre el sólido con un menor porcentaje de BCA en su composición. Por tanto, es posible que en estas condiciones más severas, si se sigue aumentando la actividad del catalizador, se continúen favoreciendo las reacciones de craqueo mientras se sigue limitando la producción de coque, lo que nos generaría un aumento en el rendimiento a crudo sintético, todo ello acompañado de una mayor eliminación de la fracción residuo.

Como se puede comprobar, tras añadir 5 veces más BCA al sólido de intercambio de calor, en cualquiera de las tres condiciones de reacción estudiadas, se consigue únicamente una reducción del 50 % en peso de la fracción residuo (figura 5.4), lo que parece indicar que con el fin de eliminar el 100 % de la fracción

residuo es necesario la utilización del BCA puro como sólido de intercambio de calor.

Ahora bien, teniendo en cuenta los mayores rendimientos a coque obtenidos cuando el BCA es utilizado como aditivo junto al caolín, se sospecha que su actividad, aunque escasa, continua siendo demasiado elevada para el proceso de mejora que se pretende desarrollar y que al utilizarlo puro puede que se obtengan unos rendimientos a coque desproporcionados. Es por ello por lo que se ha contemplado la idea de preparar, a partir de este BCA, diferentes sólidos con varios niveles de desactivación, y por tanto de acidez, para comprobar si es posible maximizar el rendimiento a crudo sintético libre de asfaltenos limitando, al mismo tiempo, la producción de coque y gases.

5.4 Preparación y caracterización del aditivo con actividad para el craqueo de fondo a varios niveles de desactivación.

Como se muestra en la tabla 5.3 tras el tratamiento de estabilización el catalizador con actividad para el craqueo de moléculas más pesadas pasa de tener una área específica de $123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a una de $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BCA_85), por lo que se ha pensado en continuar desactivando el BCA hasta que presente un área específica de unos $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BCA_50) y una de unos $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BCA_15).

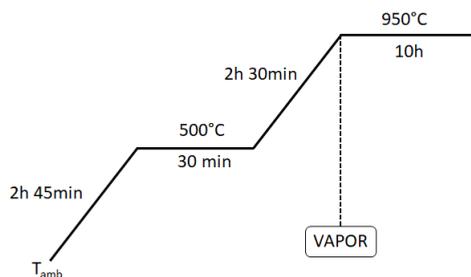


Figura 5.6: Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotermal en mufia del aditivo con actividad para el craqueo de fondo.

Para obtener el primero de ellos se impregnó con un 1 % en peso de sodio a volumen de poro del catalizador equilibrado, BCA_85. Se ha utilizado carbonato sódico (Na_2CO_3 , BioXtra $\geq 99,0\%$, Merck Life Science S.L.U) como precursor de sodio. Antes de ser sometido a un nuevo tratamiento hidrotermal a 950°C durante 10 horas (figura 5.6), la muestra impregnada con sodio se deja secar

a temperatura ambiente durante toda la noche. Al finalizar este proceso se obtiene un sólido (BCA_50) con una superficie específica de $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Posteriormente, impregnando a volumen de poro con un 1,5 % en peso de sodio el sólido con un superficie específica de $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y tratándolo hidrotermalmente a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas (figura 5.6), conseguimos un material con una superficie específica de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BCA_15).

El análisis químico, las propiedades texturales, obtenidas mediante adsorción volumétrica de nitrógeno, y ácidas, medidas utilizando la técnica de infrarrojo con piridina como molécula sonda, de los sólidos sometidos a los tres procesos de desactivación junto con las del aditivo de craqueo de fondo de referencia, aparecen en la tabla 5.3. Como cabría esperar, el someter a la muestra a diversos procesos de desactivación mediante tratamiento hidrotermal, no provoca modificaciones en su composición química. Debido a la desaluminación que se produce durante el tratamiento hidrotermal se destruye una parte de la estructura de la sílice-alúmina lo que se traduce en una disminución en su superficie específica. Esto conlleva el desplazamiento hacia valores de tamaños de poro ligeramente superiores dentro del rango de los macroporos ($20 - 500 \text{ \AA}$) como se muestra en la comparativa entre las distribuciones de tamaño de poro del aditivo de referencia y los recogidos tras los diferentes procesos de desactivación realizados que aparecen en la figura 5.7, hasta la práctica destrucción de la estructura porosa cuando se alcanzan valores de superficie específica de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Catalizador	BCA Referencia	BCA_85	BCA_50	BCA_15
<i>Análisis químico</i>				
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	0,9	1	0,9	0,9
<i>Propiedades texturales</i>				
Superficie específica (m^2/g)	123	85	53	15
Volumen de microporo (m^2/g)	0	0	0	0
<i>Propiedades ácidas</i>				
Acidez total ($\mu\text{molPy/g}$)	>1	≈ 1	<1	≈ 0
Acidez Lewis ($\mu\text{molPy/g}$)	>1	≈ 1	<1	≈ 0
Acidez Brønsted ($\mu\text{molPy/g}$)	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0

Tabla 5.3: Comparación de las propiedades texturales y ácidas del aditivo con actividad para el craqueo de fondo de referencia y los obtenidos tras los diferentes procesos de desactivación realizados.

Como ya se ha adelantado en el apartado 5.1, este tipo de aditivos presentan una baja acidez con el fin de no promover la formación de coque. Además,

la sinterización y destrucción de la estructura cristalina con el aumento en la severidad de los procesos de desactivación conlleva una disminución en las propiedades ácidas de los sólidos obtenidos. Sin embargo, debido a los límites del método utilizado y a la baja concentración de centros ácidos del material de referencia, no es posible llegar a cuantificar con exactitud esta pérdida de acidez.

Estas propiedades de diferente concentración de centros ácidos y porosidad que presentan los aditivos de craqueo de fondo desactivados generados permiten comprobar el efecto que tienen estas variables sobre la conversión de los asfaltenos, y por tanto, sobre la estabilidad de los crudos sintéticos finales, y el rendimiento a coque en el proceso de mejora de un crudo extrapesado bajo las diferentes condiciones de severidad estudiadas.

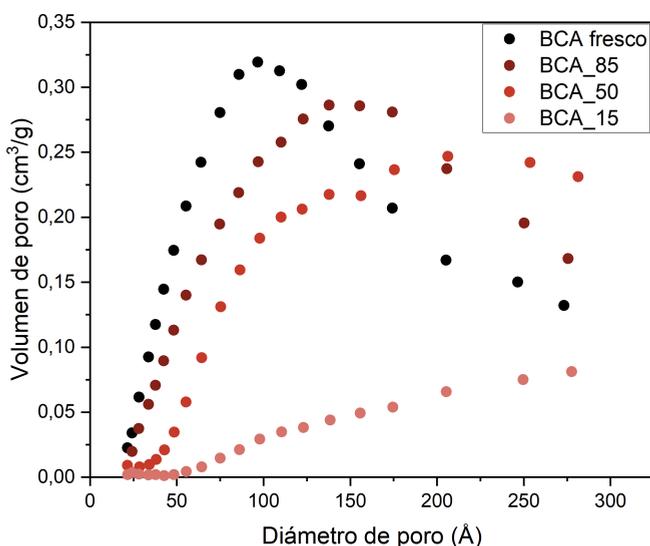


Figura 5.7: Distribución de tamaño de poro del aditivo con actividad para el craqueo de fondo de referencia y los obtenidos tras los diferentes procesos de desactivación.

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

Del mismo modo que en el apartado anterior en el que el BCA se utilizaba como aditivo, el testeo de los tres sólidos con actividad para el craqueo de fondo a varios niveles de desactivación (BCA_85, BCA_50, BCA_15) como materiales de intercambio de calor, se va a realizar en tres condiciones de operación diferentes. Estas condiciones son la de menor temperatura de reacción (530°C), menor tiempo de residencia (0,3 s) y menor relación catalizador a carga ($8 g_{cat} \cdot g_{crudo}^{-1}$), la que tiene lugar en las condiciones intermedias (555 °C, 1,25 s y $12 g_{cat} \cdot g_{crudo}^{-1}$) y la que opera en las máximas condiciones de temperatura (580 °C), tiempo de residencia del gas (2,2 s) y relación catalizador a carga ($20 g_{cat} \cdot g_{crudo}^{-1}$).

En las figuras 5.8 y 5.9 aparecen representados los resultados obtenidos.

Lo primero a destacar es que en todos los casos en los que se utiliza el BCA puro como sólido de intercambio de calor, independientemente del grado de desactivación del mismo, se obtienen rendimientos a crudos sintéticos inferiores a los obtenidos con el caolín. La disminución con respecto a los rendimientos a líquidos generados con el caolín es mayor a menor grado de desactivación del BCA y severidad en las condiciones de operación, observándose una diferencia de hasta 24 puntos con respecto al valor obtenido con el caolín al trabajar con el BCA_85 a 530 °C, un tiempo de residencia de 0,3 s y una relación catalizador a carga de $8 g_{cat} \cdot g_{crudo}^{-1}$. Esta importante bajada en la producción de líquidos es consecuencia del elevado rendimiento a coque obtenido con este catalizador en las condiciones mencionadas.

Como consecuencia de la mayor acidez presente en el catalizador BCA_85 el rendimiento a coque obtenido es en todos los casos superior al generado con el resto de los BCA empleados, BCA_50 y BCA_15. Con estos dos catalizadores, sometidos a un proceso de desactivación más severo, tras el cual prácticamente se ha destruido por completo su estructura, el aumento en el rendimiento a coque es similar independientemente del sólido empleado y se mantiene en torno a los 6 - 7 puntos por encima del obtenido con el caolín en todas las condiciones de reacción estudiadas. Con la destrucción de la estructura de la silice-alúmina al aumentar la severidad del tratamiento hidrotermal, la mayor parte del aluminio que se encontraba como aluminosilicato pasa a estar en forma de óxido o hidróxido. Estas *nuevas* especies de aluminio, pese a continuar siendo activas para las reacciones de craqueo, son más selectivas a la formación de coque (Otterstedt, Zhu y Sterte 1991). Esto provoca que, pese a la práctica-

mente nula acidez que se observa en los BCA más desactivados, el rendimiento a coque siga siendo superior al obtenido con el caolín.

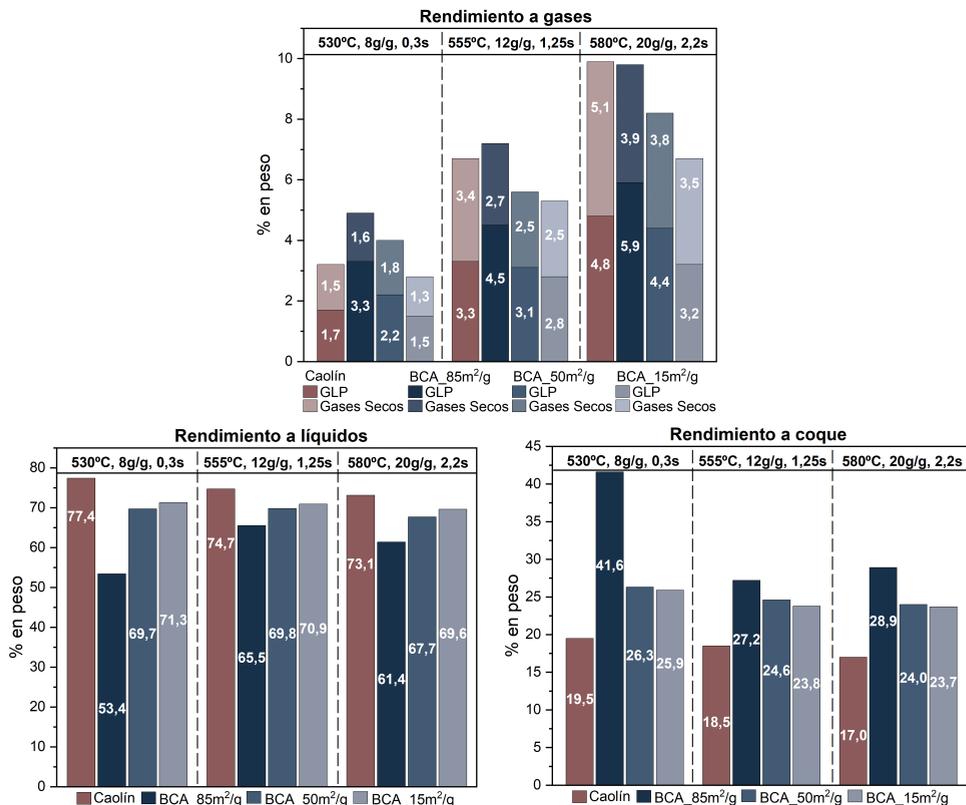


Figura 5.8: Rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando un catalizador con actividad para el craqueo de moléculas pesadas a diferentes niveles de desactivación.

El hecho de que con los BCA más desactivados se obtengan rendimientos a coque y gases inferiores a los obtenidos con el BCA_85, provoca que el rendimiento a crudo sintético sea superior al obtenido con el BCA_85 en las tres condiciones de operación estudiadas.

Como se ha comentado, el rendimiento a productos gaseosos disminuye al reducirse la presencia de centros ácidos en los sólidos de intercambio de calor utilizados (figura 5.8), parámetro que también afecta a la composición de los mismos. En el caso de las reacciones llevadas a cabo con el BCA_15 y el

BCA_50 en los que prácticamente no hay acidez y en los que por tanto todas las reacciones siguen un mecanismo mayormente radicalario, el ratio gases secos ($H_2 + C_1 + C_2$) a gases licuados del petróleo (GLP, $C_3 + C_4$) es prácticamente el mismo al obtenido con el caolín, como se muestra en la figura 5.8. En cambio, con el aumento de la contribución de las reacciones catalíticas que se produce sobre el catalizador BCA_85, la proporción de gases licuados del petróleo aumenta mientras que el rendimiento a gases secos se mantienen en los mismos valores que los obtenidos con el caolín.

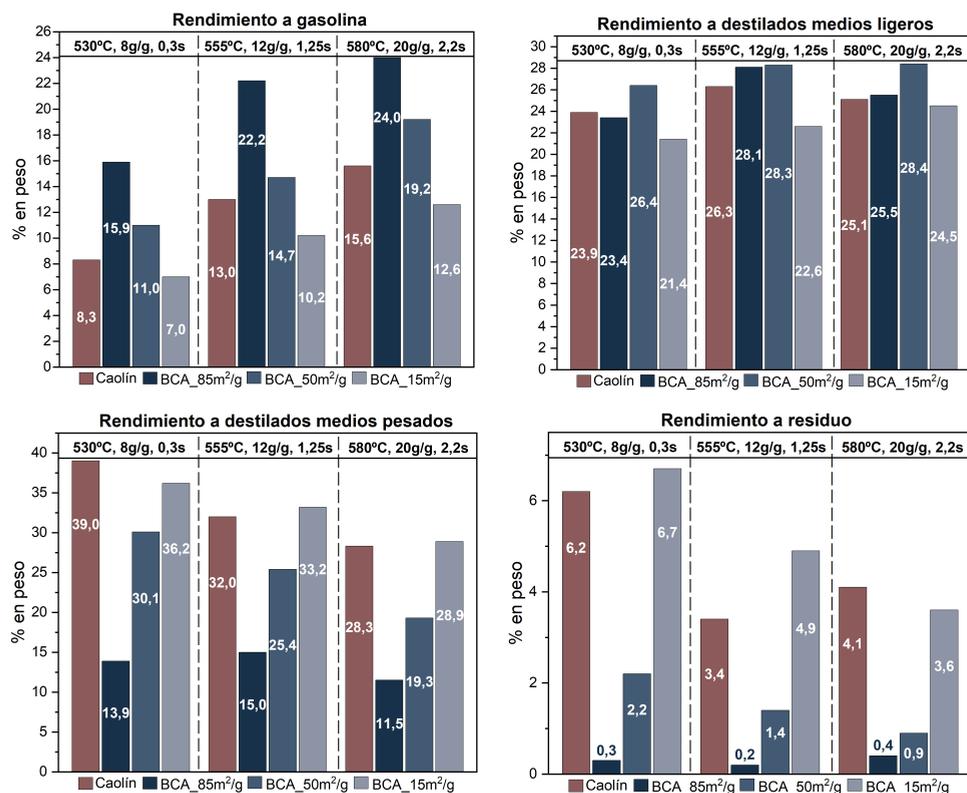


Figura 5.9: Rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando un catalizador con actividad para el craqueo de moléculas pesadas a diferentes niveles de desactivación en comparación con los obtenidos con el caolín.

En lo referente a la distribución de los rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos (figura 5.9) se observa como con el aumento de la actividad

en el BCA, el rendimiento a las fracciones más pesadas de líquidos, residuo y destilados medios pesados, disminuye, llegándose a obtener rendimientos a fracción residuo de un 0,2% en peso. Además, pese a que con el BCA_50 y BCA_15 se obtenga prácticamente el mismo rendimiento a coque, se encuentran importantes variaciones en los rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos. Con el aumento de la desactivación se obtienen mayores rendimientos a las fracciones de líquidos más pesadas en detrimento de las más ligeras como consecuencia de la menor contribución de las reacciones de craqueo catalítico.

El objetivo de utilizar el BCA como sólido de intercambio de calor a diferentes niveles de desactivación era conseguir alcanzar un nivel de acidez sobre el sólido de intercambio de calor que permitiera eliminar por completo la fracción residuo del crudo sintético final. Se pensaba que sería posible alcanzar un grado de acidez óptima que permitiera eliminar, mediante adsorción en dichos centros ácidos, las moléculas más pesadas de la fracción residuo responsables de la inestabilidad observada en los crudos sintéticos producidos, limitando, al mismo tiempo, las reacciones bimoleculares de adición en las que, como se ha visto en el apartado anterior cuando el BCA se ha utilizado como aditivo, se veían implicados otro tipo de compuestos que no forman parte de esta fracción residuo, mientras se intentaban favorecer las reacciones de craqueo. Desafortunadamente esto no ha sido posible y con los catalizadores sometidos a un proceso de desactivación más severo, BCA_50 y BCA_15, no se consigue una reducción en la fracción residuo más allá de la ya obtenida cuando el sólido de intercambio de calor estaba compuesto por caolín más un 25% en peso de BCA como aditivo. Mientras que, por otro lado, con el BCA_85 la eliminación de prácticamente la totalidad de la fracción residuo va acompañada de una importante reducción en el rendimiento a crudo sintético como consecuencia del importante aumento en el rendimiento a coque, lo que hace inviable su utilización como sólido de intercambio de calor. Además, pese a la gran reducción en el rendimiento a fracción residuo que se consigue en todas las condiciones de operación cuando se utiliza el BCA_85 como sólido de intercambio de calor, los crudos sintéticos generados siguen siendo inestables, como se muestra en la tabla 5.4, en la que aparecen las imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los líquidos producidos.

Hasta este momento pensábamos que la eliminación de la fracción residuo, ya sea mediante conversión o en forma de coque, permitiría la obtención de un crudo sintético estable, ya que los asfaltenos, responsables de dicha inestabilidad, se encuentran formando parte de esta fracción. Sin embargo, al ver los resultados del test de estabilidad de los crudos sintéticos en los que la fracción de residuo es prácticamente inexistente, parece importante asegurar que es es-

Condiciones de reacción	Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano (vol/vol)		
	70/30	80/20	90/10
530°C_0,3s_8g·g ⁻¹			
555°C_1,2s_12g·g ⁻¹			
580°C_2,2s_20g·g ⁻¹			

Tabla 5.4: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado utilizando el BCA_85 como sólido de intercambio de calor.

ta fracción la verdaderamente responsable de la inestabilidad de los líquidos generados tras el procesado del crudo extrapesado. Es por ello por lo que en el siguiente apartado se va a realizar un fraccionamiento de un crudo procesado para comprobar si efectivamente con la completa eliminación de la fracción residuo es posible obtener líquidos estables.

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

Al comprobar que la eliminación de prácticamente la totalidad de fracción residuo, y por tanto se considera que de los asfaltenos, no conlleva la producción de un crudo sintético estable, se ha decidido realizar un fraccionamiento del crudo pesado sintético obtenido para comprobar si con la eliminación de la fracción más pesada del mismo (compuestos con puntos de ebullición superior a los 537 °C) se obtiene una fracción de líquidos estable con respecto a la floculación de los asfaltenos.

Para llevar a cabo este fraccionamiento se han mezclado todos los productos líquidos inestables obtenidos de las reacciones que han sido descartadas por diferentes razones tras ser llevadas a cabo en el equipo de lecho transportado descendiente tanto con el caolín como con el catalizador inertizado. De este modo se han recopilado 200 gramos de crudo sintético inestable. La destilación se ha realizado siguiendo la norma ASTM-D1160 (*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*. ASTM D1160. 2006). Se ha llevado a cabo a una presión de vacío de 10 mbar hasta alcanzar una

temperatura en la cabeza de la columna de 345 °C, lo que corresponde a una temperatura de 540 °C a presión atmosférica. Para poder llegar a la temperatura requerida en la cabeza de la columna los productos líquidos que se encuentran en el balón situado en la parte baja de la columna se han calentado durante unos 50 minutos siguiendo una rampa de 10 °C·min⁻¹ hasta alcanzar los 370 °C. En la tabla 6.11 se detalla el balance de materia de la destilación.

Según este balance de materia tras la destilación se ha recuperado el 97% en peso de los hidrocarburos de partida, por lo que se ha llevado a cabo de forma exitosa.

	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	159,13	79,53	81,84
Fracción pesada (T eb.>537°C)	35,30	17,67	18,16
Balance de materia	194,43	97,30	100

Tabla 5.5: Balance de materia de la destilación del crudo extrapesado procesado.

Se ha realizado un análisis mediante destilación simulada de las diferentes fracciones obtenidas y del crudo pesado sintético inicial. Los resultados aparecen en la tabla 6.11 y en la figura 5.10 se representan las curvas TBP (del inglés *Temperature-Boiling Point*) tanto de la mezcla de crudos sintéticos de partida como de los diferentes cortes obtenidos tras la destilación.

	Crudo extrapesado procesado	Fracción ligera (T eb.<537°C)	Fracción pesada (T eb.>537°C)
T eb.inicial-216,1°C	11,0	15,7	0,5
216,1°C -359°C	32,9	38,1	0,7
359°C -537°C	47,0	46,1	39,1
537°C - T eb. final	9,2	0,2	59,1

Tabla 5.6: Distribución de puntos de ebullición de los diferentes productos líquidos.

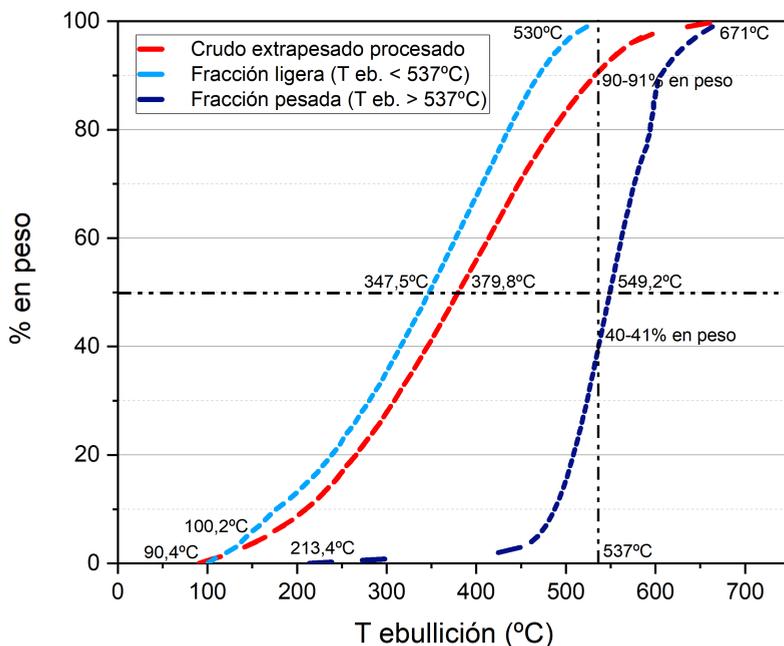


Figura 5.10: Curvas Temperatura-Punto de ebullición obtenidas mediante SIMDIS del crudo procesado y de las fracciones del mismo separadas por destilación a vacío.

Como se puede deducir de los resultados expuestos en la tabla 5.6, solo un 9-10 % en peso de la mezcla de crudo pesado procesado inicial corresponde a la fracción pesada. Un 18 % en peso de fracción pesada ha sido recuperada tras la destilación, según el balance de materia de la misma (Tabla 6.11). Por lo tanto, se puede concluir que una parte de los hidrocarburos con puntos de ebullición inferior a los 537°C continúa formando parte de la fracción pesada, como se muestra en la gráfica 5.10 en la que se distingue claramente como entre un 40 y un 41 % en peso de la fracción pesada está formada por hidrocarburos con punto de ebullición inferior a 537 °C. Esto es debido a los límites del procedimiento ASTM seguido, ya que se trabaja con una columna de destilación de un solo plato teórico.

Pese a ello, es importante recalcar que, como se observa en esta misma gráfica, ningún producto con punto de ebullición superior a 537°C se encuentra forman-

do parte de la fracción ligera, lo que nos permite valorar de forma adecuada la estabilidad de esta fracción. En la tabla 5.7 aparecen las fotografías realizadas tras llevar a cabo el test de estabilidad de la mezcla de crudo pesado procesado y de la fracción ligera del mismo. Como se puede observar, tras eliminar la fracción de líquidos compuesta por los hidrocarburos más pesados, de la que forman parte los asfaltenos, no se observan problemas de floculación de los mismos. Por tanto, se confirma que para evitar los problemas de estabilidad derivados de la precipitación de los asfaltenos presentes en el crudo sintético obtenido es necesaria la completa eliminación de los mismos.

Crudo extrapesado procesado			Fracción ligera (P.eb. ≤ 537°C) crudo extrapesado procesado		
Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano (vol/vol)					
70/30	80/20	90/10	70/30	80/20	90/10
					

Tabla 5.7: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado completo y de la fracción ligera de los mismos.

El hecho de que con la modificación de las propiedades del sólido utilizado como sólido de intercambio de calor no se consiga eliminar la fracción residuo responsable, como ha quedado demostrado, de la inestabilidad con respecto a la floculación de los asfaltenos que presentan los crudos sintéticos generados, nos obliga a buscar otro tipo de alternativas con las que conseguir eliminar por completo esta fracción de los líquidos finales recogidos sin que conlleve una importante reducción en el rendimiento final de los mismos.

5.7 Conclusiones del capítulo

- La utilización de un sólido con actividad para el craqueo de fondo, bien como aditivo junto al caolín o puro como sólido de intercambio de calor, permite reducir el contenido en residuo e incluso destilados medios pesados con respecto a los resultados obtenidos al trabajar con el caolín como sólido de intercambio de calor.

- Como consecuencia del tipo de carga con la que se está trabajando, un crudo extrapesado, la presencia de acidez, aunque residual, en el sólido de intercambio de calor utilizado, hace que esta reducción en las fracciones más pesadas de los líquidos sea consecuencia de las reacciones de adición bimoleculares en los centros activos del catalizador, lo que provoca un aumento en el rendimiento a coque por encima del valor del residuo de carbón de Conradson de la carga, junto con la correspondiente reducción en el rendimiento a líquidos.
- Pese a la importante reducción en el contenido en fracción residuo en los crudos sintéticos obtenidos cuando se utiliza como sólido de intercambio de calor un aditivo con actividad catalítica para el craqueo de fondo, no se consigue eliminar por completo la fracción de asfaltenos presentes en los mismos. Es por ello por lo que se continua produciendo la floculación de los asfaltenos en los líquidos finales recogidos, impidiendo que sean crudos sintéticos susceptibles de ser transportados a través de un oleoducto.
- Se ha demostrado que para obtener líquidos estables es necesario eliminar por completo la fracción residuo, compuesta por hidrocarburos con puntos de ebullición superior a los 537°C, presente en los crudos sintéticos finales.

Bibliografía

- Alimohammadi, S y col. (2019). “Investigation of asphaltene precipitation; an experimental and CPA EOS approaches”. En: *81st EAGE Conference and Exhibition 2019*. Vol. 2019. 1. European Association of Geoscientists & Engineers, págs. 1-5 (vid. pág. 125).
- Artok, Levent y col. (1999). “Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene”. En: *Energy & Fuels* 13.2, págs. 287-296 (vid. pág. 124).
- Carnahan, Norman F y col. (1999). “Properties of resins extracted from Boscan crude oil and their effect on the stability of asphaltenes in Boscan and Hamaca crude oils”. En: *Energy & Fuels* 13.2, págs. 309-314 (vid. pág. 125).
- Crépeau, G y col. (2006). “Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study”. En: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.31, págs. 15172-15185 (vid. pág. 128).
- Gray, Murray R (2019). “Fundamentals of partial upgrading of bitumen”. En: *Energy & Fuels* 33.8, págs. 6843-6856 (vid. pág. 125).
- Hensen, Emiel JM y col. (2012). “Acidity characterization of amorphous silica–alumina”. En: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.40, págs. 21416-21429 (vid. pág. 128).

- Hinkle, Amy y col. (2008). “Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world”. En: *Fuel* 87.13-14, págs. 3065-3070 (vid. pág. 124).
- Law, Jason C y col. (2019). “Catalogue of Plausible Molecular Models for the Molecular Dynamics of Asphaltenes and Resins Obtained from Quantitative Molecular Representation”. En: *Energy & Fuels* 33.10, págs. 9779-9795 (vid. pág. 124).
- Leyva, Carolina y col. (2013). “Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils”. En: *Fuel processing technology* 106, págs. 734-738 (vid. pág. 124).
- Mathieu, Yannick y col. (2012). “Single and combined effects of Bottom Cracking (BCA) and Propylene Booster (PBA) separate particles additives addition to a Fluid Catalytic Cracking (FCC) catalyst on the FCC product distribution and quality”. En: *Applied Catalysis A: General* 439, págs. 57-73 (vid. pág. 127).
- Minale, Mario, Maria C Merola y Claudia Carotenuto (2018). “Effect of solvents on the microstructure aggregation of a heavy crude oil”. En: *Fuel Processing Technology* 177, págs. 299-308 (vid. pág. 124).
- Mullins, Oliver C y col. (2012). “Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model”. En: *Energy & Fuels* 26.7, págs. 3986-4003 (vid. pág. 124).
- Otterstedt, J-E, Yan-Ming Zhu y Johan Sterte (1991). “Effects of matrix alumina-silica ratio on the performance of heavy oil cracking catalysts containing zeolite Y in matrices of amorphous silica-alumina”. En: *Applied catalysis* 70.1, págs. 43-52 (vid. pág. 139).
- Pacheco-Sanchez, Juan H y G Ali Mansoori (1998). “Prediction of the phase behavior of asphaltene micelle/aromatic hydrocarbon systems”. En: *Petroleum science and technology* 16.3-4, págs. 377-394 (vid. pág. 124).
- Peng, Pingan y col. (1999). “Ruthenium-ions-catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution”. En: *Energy & Fuels* 13.2, págs. 266-277 (vid. pág. 124).

-
- Pfeiffer, J Ph y RNJ Saal (1940). "Asphaltic bitumen as colloid system." En: *The Journal of Physical Chemistry* 44.2, págs. 139-149 (vid. pág. 125).
- Porte, Grégoire, Honggang Zhou y Véronique Lazzeri (2003). "Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation". En: *Langmuir* 19.1, págs. 40-47 (vid. pág. 125).
- Ren, Tao, Yanchun Wang y Guibin Zhang (2017). "Influence of the properties of resins on the interactions between asphaltenes and resins". En: *Petroleum Science and Technology* 35.14, págs. 1481-1486 (vid. pág. 125).
- Scherzer, Julius (1989). "Octane-enhancing, zeolitic FCC catalysts: scientific and technical aspects". En: *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 31.3, págs. 215-354 (vid. págs. 126, 128).
- Shirokoff, John W, Mohammad N Siddiqui y Mohammad F Ali (1997). "Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction". En: *Energy & Fuels* 11.3, págs. 561-565 (vid. pág. 124).
- Speight, David L. Mitchell; James G. (1973). "The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents". En: *Fuel* 52, págs. 149-152 (vid. pág. 124).
- Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160.* (2006) (vid. pág. 143).
- Strausz, Otto P y col. (1999). "Structural features of Boscan and Duri asphaltenes". En: *Energy & Fuels* 13.2, págs. 228-247 (vid. pág. 124).
- Sulaimon, Aliyu Adebayo, John Kevin Mendoza De Castro y Suyash Vatsa (2020). "New correlations and deposition envelopes for predicting asphaltene stability in crude oils". En: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 190, pág. 106782 (vid. pág. 124).
- Wiehe, Irwin A (1993). "A phase-separation kinetic model for coke formation". En: *Industrial & engineering chemistry research* 32.11, págs. 2447-2454 (vid. pág. 126).
- (2008). *Process chemistry of petroleum macromolecules*. CRC press (vid. págs. 125, 126).

Estudio de diferentes esquemas como proceso de mejora superficial *in-situ* de un crudo extrapesado

6.1 Introducción

Debido a la complejidad del procesado de los crudos pesados y extrapesados, en muchos procesos de mejora *in-situ* se requiere de la combinación de varias etapas para que los crudos sintéticos finales puedan cumplir con las especificaciones para poder ser transportados a través de un oleoducto (Oehr 2014). Un ejemplo de ello puede ser el proceso de viscorreducción (ver sección 1.3.2.2.2) tras el cual los crudos sintéticos generados son inestables como consecuencia de la floculación de los asfaltenos (Huc 2010; Maa 2005), por lo que, normalmente, se combina con una posterior etapa de deasfaltado (SDA, del inglés *Solvent Deasphalting*)(ver sección 1.3.2.2.2). En el caso del *delayed coking*(ver sección 1.3.2.2.2), otro de los procesos de mejora mediante eliminación e carbono, el deasfaltado de los crudos se realiza en una etapa previa para así conseguir,

al mismo tiempo, limitar el rendimiento a coque generado durante el proceso (Castañeda, Muñoz y Ancheyta 2012). Además, tras este tipo de procesos de mejora consistentes en la eliminación de carbono mediante tratamiento térmico, los líquidos finales suelen contener, todavía, un elevado contenido en heteroátomos, nitrógeno y azufre, así como metales (Ni y V) por lo que se requiere de un posterior proceso de purificación mediante hidrodensnitrógenación (HDN), hidrodensulfuración (HDS) o hidrodensmetalización (HDM), respectivamente (Rana y col. 2007).

Existen otros procesos de mejora mediante adición de hidrógeno (ver sección 1.3.2.2.1) en los que para aumentar el rendimiento a productos líquidos se lleva a cabo un reciclado de las fracciones de alimento que han quedado sin convertir pero realizando una etapa intermedia de deasfaltado para intentar limitar la producción de coque (Krasuk 1987), ya que se sabe que, aunque con el reciclado de las fracciones más pesadas de los productos se consiguen crudos sintéticos estables, como consecuencia de la eliminación de los asfaltenos en forma de coque y con los que además se elimina la mayor parte de los metales, el rendimiento a coque aumenta (Malladi 1987).

Parece pues que la combinación más exitosa con la que se consigue obtener el mayor rendimiento a crudos sintéticos estables con respecto a la precipitación de los asfaltenos es la que consiste en interponer una etapa de deasfaltado previa o posterior al proceso de mejora *in-situ* en cuestión. Sin embargo, como ya se ha visto en la introducción de esta tesis, los principales inconvenientes del deasfaltado son la gran cantidad de disolvente que se requiere, lo que encarece bastante el proceso, la energía que se necesita para llevar a cabo la posterior etapa de fraccionamiento del crudo deasfaltado y del disolvente y la gran cantidad de asfaltenos generados como subproductos. Es por ello por lo que, en el caso que nos ocupa, se pretende evitar introducir una etapa de deasfaltado, bien sea de los líquidos obtenidos o de los crudos extrapesados originales, con el fin de conseguir eliminar por completo los asfaltenos del crudo sintético final.

La opción más factible para obtener el mayor rendimiento a crudo sintético libre de fracción residuo (estable a la precipitación de asfaltenos), consiste en fraccionar el crudo sintético generado tras el procesado en un reactor de lecho transportado tipo FCC del crudo extrapesado original, para separar, y posteriormente intentar convertir, la fracción residuo presente en estos líquidos procesados.

En el apartado 4.1.3 del capítulo 4 de esta tesis doctoral se ha visto como tras el fraccionamiento del crudo extrapesado y el posterior procesado de los líquidos con puntos de ebullición superior a los 359°C, es posible eliminar cerca

del 70 % en peso de la fracción residuo presente en la carga de partida. También se ha comprobado que con el aumento durante la reacción de la presión parcial de las fracciones más pesadas de líquidos se favorecen las reacciones que dan lugar a la formación de coque, algo que en este caso nos favorecería ya que nos permitiría eliminar una mayor cantidad de asfaltenos. En este caso, además, no se pretende procesar la fracción de líquidos con un punto de ebullición superior a los 359°C, sino a los 537°C, lo que probablemente aumentaría todavía más el rendimiento a coque final del proceso mediante la eliminación de una fracción de líquidos que nos genera problemas.

Es cierto que en la reacción llevada a cabo en el apartado 4.1.3 la fracción de líquidos procesada es distinta, no solo en la composición de las fracciones que la conforman, sino también en el tipo de moléculas, ya que en este capítulo la fracción residuo que se pretende procesar proviene de unos líquidos que ya han sido craqueados y probablemente sea mucho más refractaria. Pero en el caso que nos ocupa el principal objetivo de intentar convertir esta fracción residuo es la de eliminarla del crudo sintético final, y para ello lo que se pretende es craquear lo que sea posible, aumentando así la producción de crudo sintético final, y eliminar el resto en forma de coque, lo que nos permitirá que estos líquidos finales sean estables.

El procesado de esta fracción residuo podría realizarse en un segundo reactor de lecho transportado descendente, lo que posibilitaría llevar a cabo la reacción en las condiciones idóneas que nos permitieran eliminar, si es posible, todos los asfaltenos presentes en esta carga.

Si con el craqueo de la fracción residuo de los líquidos procesados no se consiguiera eliminar la fracción de asfaltenos del crudo sintético final, de acuerdo con Krasuk sobre el reciclado de la fracción de alimento que queda sin convertir (Krasuk 1987), y adaptándola al caso que nos ocupa, se podría plantear la opción de recircular de nuevo al reactor de craqueo esta fracción más pesada de líquidos procesados en la que se encuentran los asfaltenos, lo que permitiría eliminarlos por completo del crudo sintético final.

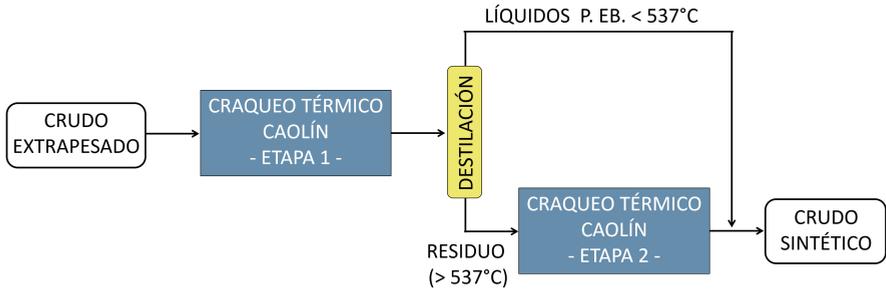
En la patente presentada por Krasuk se muestra que con el reciclado de la fracción de alimento que queda sin convertir, además de aumentar ligeramente el rendimiento a líquidos finales se consigue un aumento en el rendimiento a coque (Krasuk 1987). Sin embargo, como se ha demostrado con los resultados presentados hasta el momento, con el equipo de lecho transportado descendente, con el que es posible trabajar con tiempos de residencia de 300 milisegundos (0,3 segundos), el rendimiento a coque obtenidos al procesar un crudo extrapesado completo es prácticamente el residuo de carbón de Conradson de la carga

de partida, en el caso de que no existan problemas difusionales y en ausencia de actividad en el sólido de intercambio de calor utilizado. Por lo que, el reciclado de la fracción más pesada de los líquidos procesados no tiene por que suponer un aumento en el rendimiento a coque generado más allá del intrínseco de la carga de partida.

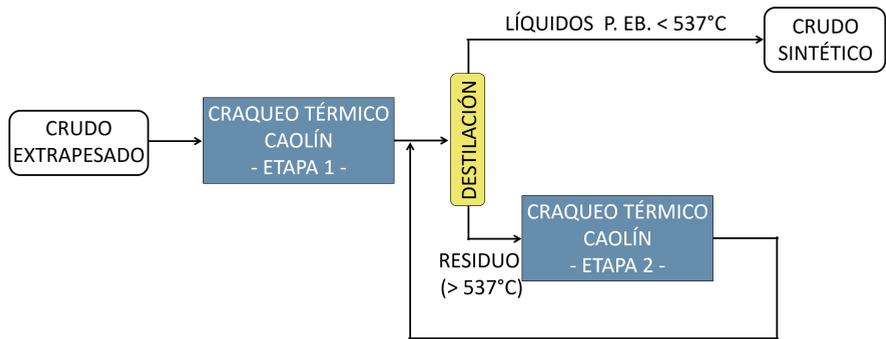
Sabiendo, por tanto, que el reciclado de la fracción de líquidos más pesada aumenta ligeramente el rendimiento a líquidos estables (Krasuk 1987) y que, de acuerdo con nuestro estudio, la unidad *Micro-Downer* permite limitar la producción de coque al carbón de Conradson de la carga de partida al trabajar con un crudo completo, la idea que se nos plantea es la de encontrar, si es posible, unas condiciones adecuadas para procesar esta fracción de líquidos más pesada en nuestra unidad *Micro-Downer* utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor, y obtener así el máximo rendimiento a productos líquidos estables. En función de las mejores condiciones de reacción encontradas, el esquema del proceso se podrá ir modificando hasta encontrar la opción más económica con la que conseguir el máximo beneficio en la operación.

6.2 Diferentes estrategias para el desarrollo del proceso de mejora *in-situ*

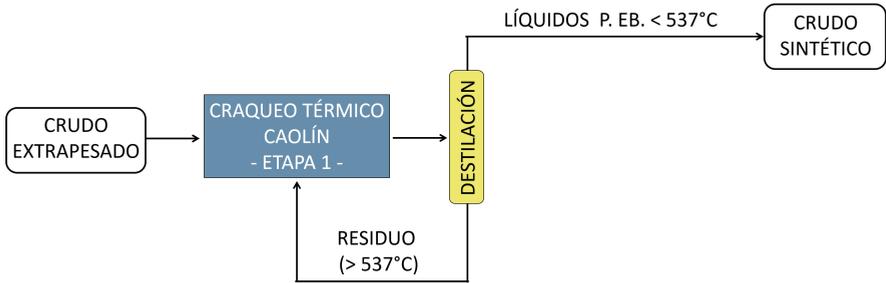
Como se ha visto en el capítulo anterior, con la eliminación de la fracción residuo ($>537^{\circ}\text{C}$) se pueden conseguir crudos sintéticos estables con respecto a la floculación de los asfaltenos. Sin embargo, la eliminación mediante destilación de esta fracción supondría una reducción significativa en el rendimiento final a productos líquidos. Para evitar esta pérdida en el rendimiento a crudo sintético, se han diseñado varias estrategias de proceso de mejora *in-situ* con el fin de intentar transformar parte de esta fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 537°C . De este modo sería posible obtener un mayor rendimiento a productos líquidos estables, sin la necesidad de incorporar ningún tipo de actividad catalítica sobre el sólido de intercambio de calor, ya que, como ha quedado evidenciado en el capítulo anterior, la introducción de centros ácidos en el catalizador tiene un efecto negativo sobre el rendimiento a crudo sintético final inestable. Las distintas propuestas de procesos que se van a estudiar aparecen esquematizadas en la figura 6.1.



(a) OPCIÓN 1: Dos reactores en serie sin reciclado.



(b) OPCIÓN 2: Dos reactores en serie con reciclado.



(c) OPCIÓN 3: Un reactor con reciclado de la fracción residuo.

Figura 6.1: Esquemas de los posibles procesos de mejora de crudos extrapesados.

Como se puede comprobar las dos primeras estrategias consisten en tratar de manera independiente en una segunda etapa, los hidrocarburos con puntos de ebullición superior a los 537°C recogidos durante la primera etapa de craqueo térmico del crudo extrapesado. Con estas dos estrategias, en las que se trabaja con dos reactores en serie, tendríamos la posibilidad de llevar a cabo el craqueo

del crudo completo y de la fracción pesada de líquidos procesados en condiciones de reacción diferentes. De este modo sería posible, si se considera necesario, procesar el crudo completo en unas condiciones más suaves, minimizando la conversión de las fracciones más ligeras y limitando la producción de gases, y la fracción pesada de líquidos procesados en unas condiciones más severas, en las que se podría obtener una mayor conversión de los asfaltenos. Los productos líquidos generados tras el craqueo de la fracción residuo se pueden mezclar con la fracción de líquidos más ligeros ($<537^{\circ}\text{C}$) obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado (figura 6.1a), o ser recirculados a la columna de destilación, con lo que se consigue reciclar la fracción residuo hasta su completa extinción (figura 6.1b). Una última opción más sencilla contempla la posibilidad de recircular la fracción residuo recogida durante la primera etapa para que sea de nuevo procesada junto con el crudo extrapesado. Con este último esquema se pretenden disminuir los costes del proceso, si se comprueba que no es necesario procesar en condiciones de reacción diferentes el crudo extrapesado y la fracción pesada obtenida tras el craqueo del mismo.

En todos los casos el craqueo térmico tiene lugar en un reactor de lecho transportado descendente utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor. Esto es así tras quedar demostrado que con el caolín es posible obtener un mayor rendimiento a crudo sintético que cumple con las especificaciones de densidad y viscosidad para poder ser transportado a través de un oleoducto. Por lo tanto, en el caso de los procesos cuyo esquema consta de dos reactores de craqueo, al llevar a cabo la reacción con el mismo sólido, se podría trabajar con un único regenerador, lo que también ayudará a minimizar el coste del proceso.

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos mediante cálculos matemáticos para cada uno de los esquemas de procesos de mejora *in-situ* a estudiar. Con estas estimaciones se pretende llegar a la conclusión de cual de las tres opciones es con la que se consigue el mayor rendimiento a productos líquidos estables. En este punto, se llevará a cabo de forma experimental en el laboratorio el estudio requerido para corroborar, o no, los resultados estimados.

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

Antes de empezar a realizar las estimaciones de los rendimientos que se espera obtener para cada uno de los esquemas de reacción propuestos se necesita conocer si es posible convertir una buena parte de la fracción residuo de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado o si, por el contrario, dicha

fracción residuo es tan refractaria que no es posible su posterior conversión en un reactor de lecho transportado descendente utilizando caolín como sólido de intercambio de calor. Si se demuestra que esta última opción es la que se produce, cualquiera de los esquemas de procesos de mejora *in-situ* propuestos en este apartado carecería de sentido, ya que no sería posible eliminar la fracción residuo de los crudos sintéticos finales mediante conversión (figura 6.1a), con lo que continuaría provocando su inestabilidad. Además, con los continuos ciclos de reciclado (figuras 6.1b y 6.1c) lo único que se conseguiría sería su continua acumulación dentro del sistema, lo que lo haría inviable.

Al igual que se ha hecho en el capítulo 5, el procesado de la fracción pesada se va a llevar a cabo en tres condiciones de operación diferentes. Estas tres condiciones son las de mayor (580 °C, 2,2 s y 20 g·g⁻¹) y menor (530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹) severidad y las condiciones del punto intermedio (555 °C, 1,2 s y 12 g·g⁻¹).

Para obtener una muestra representativa de una fracción pesada de líquidos procesados se han reunido todos los productos líquidos generados tras las reacciones llevadas a cabo en la unidad MDU. De este modo ha sido posible recopilar 480 gramos de líquidos procesados.

Destilación 1 (279,5 g)	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	222,04	79,44	81,93
Fracción pesada (T eb.>537°C)	48,96	17,52	18,07
Balance de materia	271,00	96,96	100,00
Destilación 2 (200,5 g)	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	160,19	79,90	81,89
Fracción pesada (T eb.>537°C)	35,42	17,67	18,11
Balance de materia	195,61	97,57	100,00

Tabla 6.1: Balance de materia de las destilaciones del crudo extrapesado procesado.

Con estos líquidos procesados, siguiendo el procedimiento detallado en la norma ASTM D1160, se han llevado a cabo dos destilaciones a vacío (10 mbar) hasta alcanzar una temperatura de 340 °C en la cabeza de la columna, lo que se corresponde con una temperatura de 540 °C a presión atmosférica. En la tabla 6.1 aparece detallado el balance de materia de las dos destilaciones realizadas.

Según los balances de materia, tras ambas destilaciones se ha conseguido recuperar cerca del 97 % en peso de los hidrocarburos de partida, por lo que se han llevado a cabo de forma exitosa. Además, como aparece reflejado en la tabla 6.2 en la que se muestra la distribución de productos por puntos de ebullición de las distintas fracciones del crudo extrapesado procesado obtenidos mediante destilación simulada, las dos fracciones de líquidos ligeros generadas se encuentran libres de compuestos con puntos de ebullición superior a los 537°C. Por otro lado, se ha conseguido concentrar la fracción residuo en la fracción de pesados obtenidos, pasando de cerca de 9 % en peso en los líquidos procesados iniciales a un 60 % en peso en esta fracción de pesados separada por destilación.

	Crudo extrapesado procesado	Fracción ligera Destilación 1 (T eb.<537°C)	Fracción ligera Destilación 2 (T eb.<537°C)	Fracción pesada (T eb.>537°C)
T eb.inicial - 216,1°C	9,4	15,7	15,5	0,1
216,1°C - 359°C	32,1	38,1	48,6	0,5
359°C - 537°C	49,7	46,1	35,3	40,3
537°C - T eb. final	8,8	0,2	0,6	59,2

Tabla 6.2: Distribución de puntos de ebullición de los diferentes productos líquidos obtenidos y del crudo extrapesado procesado inicial.

Tras valorar los resultados obtenidos de la destilación se ha proseguido con el estudio para comprobar la conveniencia o no del craqueo de la fracción residuo obtenida al procesar el crudo extrapesado. Para ello, la fracción de pesados pura, separada por destilación, ha sido craqueada en las tres condiciones de operación elegidas. En la tabla 6.3 aparecen tabulados los rendimientos obtenidos en las distintas condiciones en las que se ha llevado a cabo cada reacción.

Como se observa en los resultados expuestos en la tabla 6.3, utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor, es posible craquear la fracción de hidrocarburos con puntos de ebullición superior a los 537°C obtenida tras el procesado del crudo extrapesado, dando lugar a un rendimiento a líquidos que se encuentra entre el 67 y el 72 % en peso, con unos valores para el rendimiento a fracción residuo entre el 20 y el 9 % en peso en función de la severidad del proceso. El rendimiento a coque se mantiene estable, en torno al 23-24 % en peso, en todas las condiciones de reacción estudiadas. Parece ser entonces que, en este caso, pese a trabajar con una carga muy pesada y con un sólido de intercambio de calor con cierto grado de porosidad en su estructura cristalina, no existen problemas de desorción de las moléculas más pesadas. Es posible

que los hidrocarburos que forman esta fracción pesada presenten un tamaño tan elevado que no es posible su acceso dentro de la estructura porosa del caolín o que, por el contrario, al tratarse de líquidos ya procesados, las moléculas de mayor tamaño que generaban dichos problemas de desorción hayan sido previamente craqueadas, viendo reducido su tamaño y evitando así los problemas de desorción encontrados durante la etapa de separación al llevar a cabo las reacciones en el reactor de lecho transportado descendente con el crudo completo.

Alimento	Fracción pesada		
Temperatura reacción (°C)	530	555	580
Relación Sólido/Carga (g g ⁻¹)	8,0	12,0	20,0
Tiempo residencia (s)	0,30	1,25	2,20
<i>Rendimientos (% peso)</i>			
Gases	3,0	6,3	8,5
Líquidos	72,1	70,8	67,0
Gasolina (C ₅ -216°C)	3,8	6,4	10,3
Gasóleo (216°C-359°C)	6,8	9,8	13,7
Gasóleo de vacío (359°C-537°C)	41,2	39,3	33,9
Residuo (>537°C)	20,3	15,3	9,1
Coque	24,9	22,9	24,5

Tabla 6.3: Rendimientos de las reacciones llevadas a cabo con la fracción pesada de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación.

Hay que tener en cuenta que los rendimientos presentados en la tabla 6.3 se obtienen tras el procesado de una fracción pesada que esta compuesta por un 40 % en peso de hidrocarburos con puntos de ebullición inferior a los 537°C. En un proceso industrial, esta fracción de hidrocarburos que entran dentro de los destilados medios pesados no se encontrarían, o estarían presentes en una menor proporción, en la fracción de líquidos pesados a procesar, ya que el método de destilación sería mucho más eficiente, por lo que la fracción de líquidos pesados a craquear estaría compuesta casi al 100 % en peso de fracción residuo. Por lo tanto, lo realmente importante es conocer si es posible craquear esta fracción residuo presente en esta fracción pesada que ha sido procesada en el laboratorio. Para ello, a partir de los resultados presentados en la tabla 6.3, se han realizado estimaciones tomando como hipótesis que la fracción de líquidos pesados procesados que no pertenece a la fracción residuo, solo sufre reacciones de craqueo y, por tanto, no contribuye para nada en los rendimientos a coque y fracción residuo que se muestran en la tabla 6.3 (figura 6.2). Evidentemente esta

hipótesis no es cierta y realmente parte de esta fracción de destilados medios pesados puede sufrir reacciones de condensación dando lugar a la formación de coque. Por lo que, con las estimaciones realizadas siguiendo esta hipótesis, se obtendrá una sobrestimación del rendimiento a coque y una subestimación del rendimiento a líquidos que se obtienen al craquear la fracción residuo.

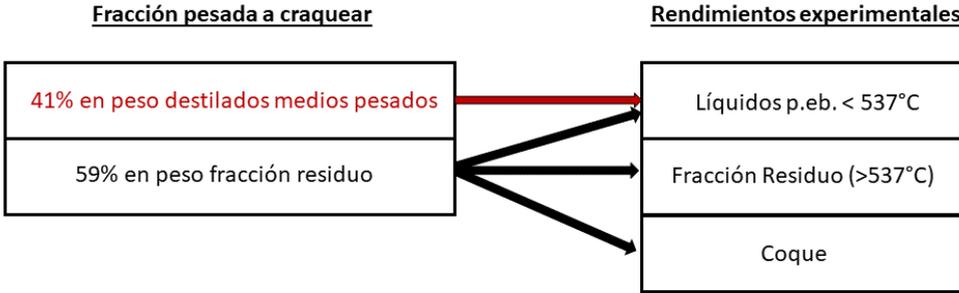


Figura 6.2: Esquematación de la hipótesis seguida para estimar los resultados del craqueo de la fracción residuo procesada.

Además, a la hora de realizar estos cálculos matemáticos no se va a tener en cuenta el rendimiento a productos gaseosos obtenidos tras el craqueo de la fracción pesada ya que es imposible conocer que parte de estos proviene del craqueo de los destilados medios pesados y cual se ha generado a partir del craqueo de la fracción residuo. Pese a ello, estos resultados nos permitirán hacer una valoración sobre si resulta factible la idea de craquear la fracción residuo obtenida tras el procesado del crudo extrapesado.

$$(\text{Liq.} < 537^{\circ}\text{C})_{\text{Res}} = [(\text{Liq.} < 537^{\circ}\text{C})_{\text{Pes}} - (\text{Liq.} < 537^{\circ}\text{C})_{\text{Al}}] \cdot \frac{100}{(\text{Residuo})_{\text{Al}}} \quad (6.1)$$

$$(\text{Liq.} > 537^{\circ}\text{C})_{\text{Res}} = (\text{Residuo})_{\text{Pes}} \cdot \frac{100}{(\text{Residuo})_{\text{Al}}} \quad (6.2)$$

$$(\text{Coque})_{\text{Res}} = (\text{Coque})_{\text{Pes}} \cdot \frac{100}{(\text{Residuo})_{\text{Al}}} \quad (6.3)$$

Por tanto, si se asume la hipótesis anterior (ver figura 6.2), los rendimientos a líquidos con puntos de ebullición inferior $((\text{Liq.} < 537^{\circ}\text{C})_{\text{Res}})$ y superior $((\text{Liq.} > 537^{\circ}\text{C})_{\text{Res}})$ a 537°C y el rendimiento a coque $((\text{Coque})_{\text{Res}})$ que se espe-

raría obtener si se procesara únicamente fracción residuo, se calculan a partir de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3, respectivamente.

En dichas ecuaciones los términos $(\text{Liq.} < 537^\circ\text{C})_{\text{Pes}}$, $(\text{Residuo})_{\text{Pes}}$ y $(\text{Coque})_{\text{Pes}}$ se refieren a los rendimientos en peso obtenidos experimentalmente tras el craqueo de la fracción pesada de los líquidos procesados para las fracciones de líquidos con puntos de ebullición superior a 537°C , residuo y coque, respectivamente, mientras que los valores de $(\text{Liq.} < 537^\circ\text{C})_{\text{Al}}$ y $(\text{Residuo})_{\text{Al}}$ son el porcentaje en peso de fracción de líquidos con puntos de ebullición inferior a 537°C y residuo, presentes en la carga alimentada.

	T eb.<537°C	T eb.>537°C	Coque
Composición fracción pesada ¹ (% peso)	40,9	59,1	0
Condiciones reacción	530°C - 0,30s - 8g·g⁻¹		
Rendimientos craqueo pesados ² (% peso)	54,8	20,3	24,9
Contribución fracción residuo ³ (% peso)	13,9	20,3	24,9
Rendimientos craqueo residuo puro⁴(% peso)	23,6	34,3	42,1
Condiciones reacción	555°C - 1,25s - 12g·g⁻¹		
Rendimientos craqueo pesados ² (% peso)	61,8	15,3	22,9
Contribución fracción residuo ³ (% peso)	20,9	15,3	22,9
Rendimientos craqueo residuo puro⁴(% peso)	35,4	25,9	38,7
Condiciones reacción	580°C - 2,20s - 20g·g⁻¹		
Rendimientos craqueo pesados ² (% peso)	66,4	9,1	24,5
Contribución fracción residuo ³ (% peso)	25,5	9,1	24,5
Rendimientos craqueo residuo puro⁴(% peso)	43,1	15,4	41,5

¹ Composición fracción pesada obtenida por destilación simulada.

² Rendimientos experimentales del craqueo de la fracción pesada obtenida por destilación.

³ Estimación de la contribución a los rendimientos de reacción de la fracción residuo presente en la fracción pesada tomando como hipótesis que los destilados medios pesados presentes en dicha fracción solo sufren reacciones de craqueo.

⁴ Rendimientos teóricos que se obtendrían si solo se alimentara fracción residuo.

Tabla 6.4: Estimación de los rendimientos a coque y líquidos con puntos de ebullición inferior y superior a 537°C que se obtendrían tras el craqueo de la fracción residuo pura.

Si estos cálculos se realizan tomando los resultados experimentales generados tras llevar a cabo el procesamiento de la fracción pesada en las tres condiciones de operación utilizadas (tabla 6.3), se consigue una aproximación a los resultados que se obtendrían si la carga pesada procesada en la unidad MDU hubiera estado compuesta únicamente por fracción residuo (tabla 6.4).

Según los resultados que aparecen representados en la figura 6.3, se estima que, en el peor de los escenarios, sería posible convertir entre un 66 % en peso y un 85 % en peso de fracción residuo, dando lugar a entre un 24 % y un 43 % en peso de hidrocarburos con puntos de ebullición inferior a los 537°C. Las tendencias observadas indican que, al aumentar la severidad de las condiciones en las que la reacción tiene lugar, aumenta el rendimiento a líquidos con puntos de ebullición inferior a 537°C a expensas del rendimiento a residuo no convertido mientras el rendimiento a coque parece mantenerse en torno al 40 % en peso en todas las condiciones de reacción.

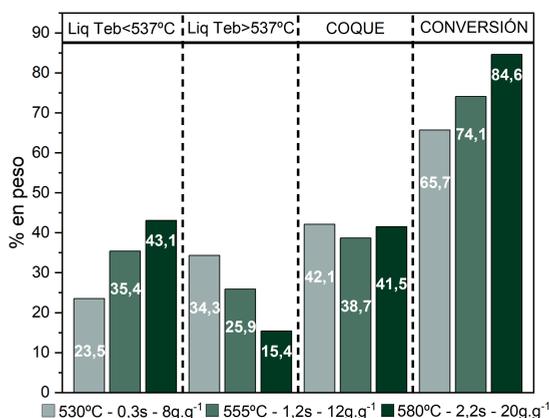


Figura 6.3: Conversión y rendimientos a productos líquidos y coque calculados para el caso en el que se llevara a cabo el procesado en el equipo de lecho transportado descendente de la fracción 100 % residuo de los líquidos obtenidos tras el craqueo del crudo extrapesado.

Pese a ello, todo parece indicar que la idea de fraccionar los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado y craquear la fracción llamada pesada, sigue teniendo sentido al analizar los resultados presentados y que indican que a partir del procesado de dicha fracción todavía es posible aumentar el rendimiento final a líquidos. Aunque a primera vista parece que las condiciones de mayor severidad son las más indicadas para maximizar el rendimiento a líquidos con puntos de ebullición inferior a 537°C a partir del craqueo de la fracción residuo, dichas condiciones son en las que se obtiene el mayor rendimiento a gases, con valores cercanos al 9 % en peso (ver tabla 6.3). Por lo tanto, será necesario conocer, para cada uno de los procesos propuestos, cual

es la combinación de condiciones de operación utilizadas en cada uno de los reactores de lecho transportado descendente, con la que se consigue maximizar el rendimiento a productos líquidos estables.

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

En el caso de este esquema de proceso de mejora *in-situ* en el que se trabaja con dos reactores de lecho transportado descendente en serie (ver figura 6.4), existe la posibilidad de poder llevar a cabo, en condiciones de operación diferentes, el procesamiento del crudo extrapesado completo y el craqueo de la fracción residuo obtenida tras el fraccionamiento de los líquidos acumulados en la primera etapa.

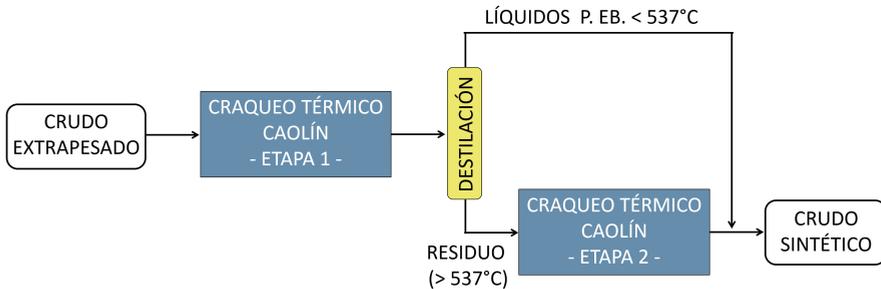


Figura 6.4: Esquema de proceso de mejora *in-situ* que consta de dos reactores en serie sin reciclado.

Como ya se ha comentado, el desarrollo de estos procesos está enfocado a obtener el mayor rendimiento a productos líquidos estables con respecto a la floculación de los asfaltenos. Para que esto se cumpla los crudos sintéticos recogidos al final de cada proceso deben estar libres de fracción residuo, como se demostró en el apartado 5.6 del capítulo 5. De los resultados obtenidos tras el craqueo de la fracción pesada de los líquidos ya procesados en el apartado anterior, se concluye que no es posible eliminar completamente esta fracción mediante el procesamiento de la misma y que, por tanto, en este esquema de proceso propuesto, parte de ella terminará formando parte de los líquidos finales y provocando su inestabilidad. Por otro lado, también es posible que la fracción residuo que quede sin convertir se encuentre libre de asfaltenos teniendo en cuenta que estamos hablando de una fracción de residuo ya procesada y que tras el craqueo del crudo extrapesado, con el caolín o con el sólido inerte, el máximo valor obtenido para el contenido en insolubles en *n*-heptano en dicha

fracción es del 0,5 % en peso. Con el fraccionamiento de los líquidos procesados se consigue concentrar en unas siete veces los asfaltenos que terminan formando parte de esta fracción de líquidos pesados procesados. Así pues, situándonos en el peor de los escenarios con respecto al contenido en insolubles en *n*-heptano presentes en la fracción de líquidos pesados procesados, la cantidad de asfaltenos en dicha fracción debe estar próxima al 3,5 % en peso. El rendimiento a coque obtenido al craquear esta fracción de líquidos en una unidad MDU se encuentra en torno al 24 % en peso en todas las condiciones de operación utilizadas, muy por encima de este valor teórico de asfaltenos que se estima están presentes en la carga de partida. Por lo tanto, parece interesante llegar a conocer teóricamente cual sería la composición aproximada de los líquidos que se obtendrían al final de este proceso, para poder preparar una mezcla representativa de los mismos con la que llevar a cabo un test de estabilidad que nos muestre si con este proceso de mejora *in-situ* sería posible la obtención de un crudo sintético estable.

Etapa 1 Procesado crudo extrapesado	Etapa 2 Procesado fracción residuo			Combinación
Caolín - 530°C - 0,30s - 8g·g ⁻¹	530°C	0,30s	8g·g ⁻¹	#01
	555°C	1,25s	12g·g ⁻¹	#02
	580°C	2,20s	20g·g ⁻¹	#03
Caolín - 555°C - 1,25s - 12g·g ⁻¹	530°C	0,30s	8g·g ⁻¹	#04
	555°C	1,25s	12g·g ⁻¹	#05
	580°C	2,20s	20g·g ⁻¹	#06
Caolín - 580°C - 2,20s - 20g·g ⁻¹	530°C	0,30s	8g·g ⁻¹	#07
	555°C	1,25s	12g·g ⁻¹	#08
	580°C	2,20s	20g·g ⁻¹	#09

Tabla 6.5: Combinación de condiciones de reacción para el proceso de mejora *in-situ* que consta de dos reactores en serie sin reciclado (Opción 1).

Para poder tener una idea general de cual será la mejor combinación de operaciones de reacción se han elegido las mismas condiciones para llevar cabo las reacciones en cada uno de los dos reactores. Estas son, aquellas en las que se obtiene el mayor rendimiento a productos líquidos, es decir, las más suaves (530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹), aquellas en las que se favorecen al máximo las reacciones de craqueo, las más severas (580°C, 2,2 s y 20 g·g⁻¹) y un punto intermedio entre ambas (555°C, 1,2 s y 12 g·g⁻¹). En la tabla 6.5 aparecen esquematiza-

das las 9 combinaciones de condiciones de reacción que se ha considerado más adecuadas para estudiar.

Las estimaciones necesarias para conocer cuales serían los rendimientos finales que se obtendrían tras el craqueo del crudo extrapesado mediante este proceso se van a realizar utilizando los rendimientos experimentales que se han obtenido tras craquear el crudo extrapesado en el reactor de lecho transportado descendente en las condiciones de operación correspondientes con el caolín como sólido de intercambio de calor, y que se mostraron en el capítulo 4, y los obtenidos en el apartado anterior al procesar en las mismas condiciones la fracción pesada obtenida por destilación. En la tabla 6.6 aparecen tabulados dichos rendimientos experimentales.

Alimento	Crudo extrapesado			Fracción pesada		
Temperatura reacción (°C)	530	555	580	530	555	580
Relación Sólido/Carga (g/g)	8,0	12,0	20,0	8,0	12,0	20,0
Tiempo residencia (s)	0,30	1,25	2,20	0,30	1,25	2,20
<i>Rendimientos (% peso)</i>						
Gases	3,2	6,7	9,9	3,0	6,3	8,5
Líquidos	77,4	74,7	73,1	72,1	70,8	67,0
Gasolina (C ₅ -216°C)	8,3	13,0	15,6	3,8	6,4	10,3
Gasóleo (216°C-359°C)	23,9	26,3	25,1	6,8	9,8	13,7
Gasóleo de vacío(359°C-537°C)	39,0	32,0	28,3	41,2	39,3	33,9
Residuo (>537°C)	6,2	3,4	4,1	20,3	15,3	9,1
Coque	19,5	18,5	17,0	24,9	22,9	24,5

Tabla 6.6: Rendimientos de las reacciones llevadas a cabo con el crudo extrapesado y la fracción pesada de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación.

Es importante remarcar, dado que se van a utilizar los resultados experimentales obtenidos en el apartado anterior, que los cálculos se realizan teniendo en cuenta la eficacia real de la destilación llevada a cabo en el laboratorio mediante la que se ha conseguido separar la fracción pesada. Esto significa que la fracción pesada a craquear estará compuesta por el 100 % de la fracción residuo más una parte (correspondiente al 41 % en peso del total de la fracción pesada) de los destilados medios pesados que se recogen a la salida del primer reactor.

En la figura 6.5 aparecen los resultados de los cálculos realizados para obtener los balances de materia de cada una de las etapas del proceso en función de las condiciones de operación en las que cada una de las etapas tiene lugar.

En la figura 6.6 aparece esquematizado un ejemplo de balance de materia global para este proceso llevado a cabo en las condiciones de reacción establecidas en la combinación n°01 de las que aparecen en la tabla 6.5.

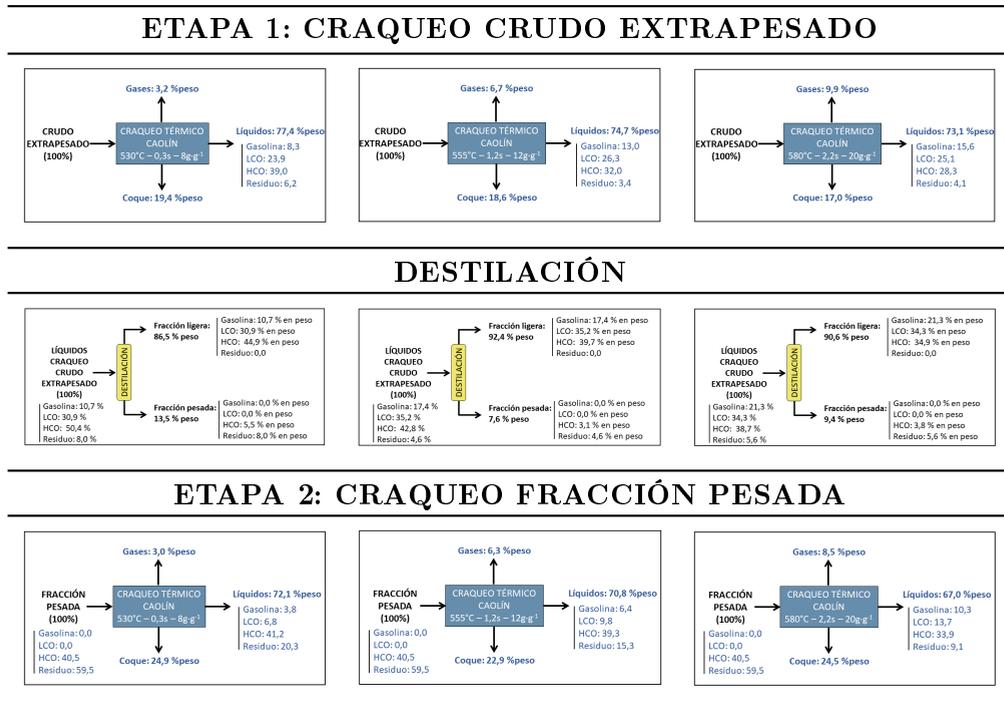


Figura 6.5: Balance de materia de las etapas del proceso en las diferentes condiciones de operación.

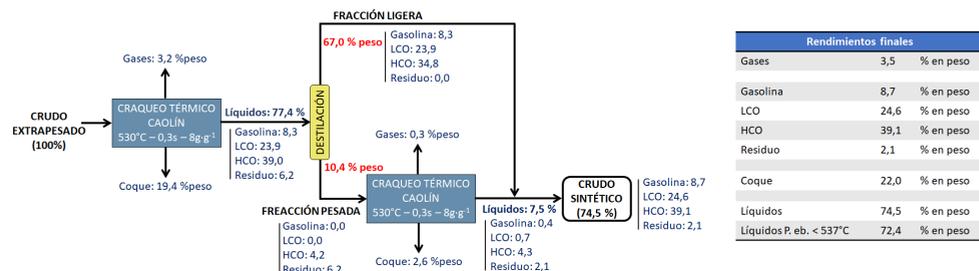


Figura 6.6: Ejemplo de balance materia del proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado en las condiciones de operación correspondientes a la combinación n°01 (tabla 6.5).

Realizando los mismos cálculos para las 9 combinaciones de condiciones experimentales posibles se obtienen los rendimientos estimados para cada una de ellas. Estos resultados aparecen representados en la figura 6.7, donde se comparan con los que se obtuvieron al llevar a cabo la reacción de craqueo térmico del crudo extrapesado, en un solo reactor de lecho transportado descendente con el caolín como sólido de intercambio de calor, en las mismas condiciones en las que tiene lugar el craqueo en el primer reactor del presente proceso. Las condiciones en las que tiene lugar la segunda etapa de craqueo aparecen detalladas al pie de la figura. Del mismo modo, en la figura 6.8 aparece representada la comparación entre las diferentes fracciones que componen los crudos sintéticos recogidos.

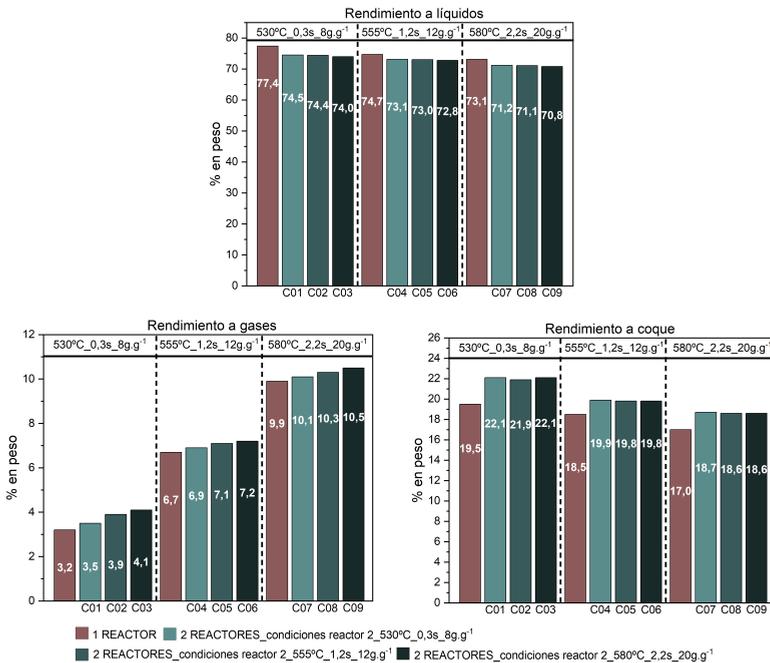


Figura 6.7: Rendimientos calculados para el proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.

Según estas estimaciones, en todas las combinaciones de operación estudiadas, el craqueo en un segundo reactor de la fracción residuo de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado conlleva un aumento de hasta 2

puntos en el rendimiento a coque junto con un ligero incremento, que puede llegar a ser de un punto, en el rendimiento a productos gaseosos, más acusado cuanto mayor es la severidad de la reacción de craqueo de la fracción pesada. Esto provoca que el rendimiento a líquidos sea ligeramente inferior al obtenido en el caso de trabajar con un solo reactor (figura 6.7). Sin embargo, según la composición teórica de los crudos sintéticos obtenidos (figura 6.8) se puede concluir que esta disminución en el rendimiento a crudo sintético es consecuencia de la eliminación, en forma de coque, de más de un 50 % de fracción residuo con respecto al valor que se obtiene cuando el crudo extrapesado se craquea en un único reactor. Además, se obtiene un incremento que varía de 1 a 3 puntos en el rendimiento al resto de fracciones de líquidos con puntos de ebullición inferior a los 537°C, los que se sabe no presentan problemas con respecto a la precipitación de los asfaltenos, como se demostró en el capítulo 5.

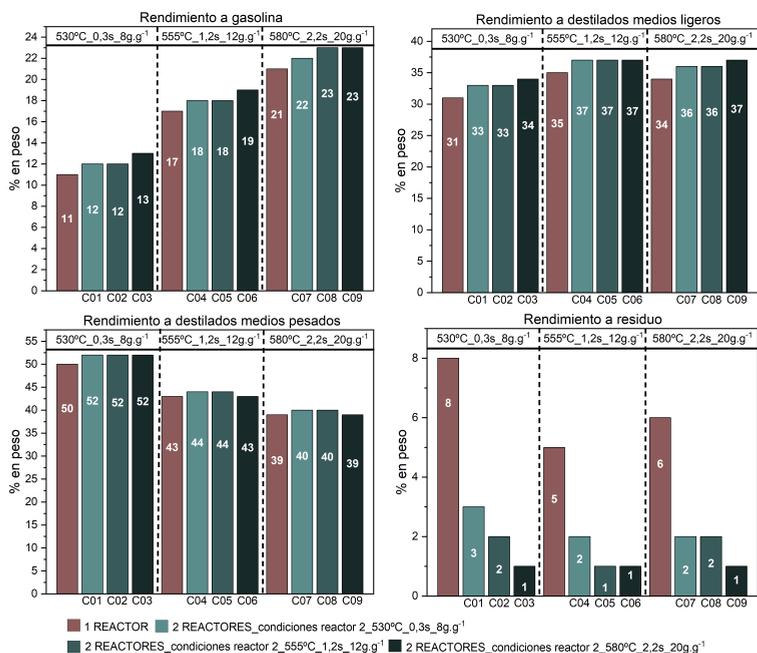


Figura 6.8: Composición relativa estimada de los crudos sintéticos generados tras el proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.

Las condiciones de operación en las que se obtiene el máximo rendimiento a productos líquidos, un 74 % en peso, son aquellas en las que tanto el craqueo

del crudo extrapesado como el de la fracción residuo que se obtiene tras el procesamiento del mismo tienen lugar en las condiciones más suaves (530°C, 0,3 segundos y 8 g·g⁻¹). La fracción residuo en los líquidos finales obtenidos en estas condiciones sería igual a un 3 % en peso (figura 6.8).

Como ya se ha comentado, la finalidad del proceso de mejora es obtener un crudo sintético estable con respecto a la precipitación de los asfaltenos, ya que se espera una ligera mejora en cuanto al resto de propiedades teniendo en cuenta la comparación en el rendimiento a residuo y el resto de fracciones más ligeras obtenidos respecto a los obtenidos al craquear el crudo completo en un único reactor de lecho transportado (figura 6.8). La estabilidad de los líquidos finales se ha determinado preparando dos mezclas físicas con las cantidades adecuadas de fracción ligera y de los líquidos obtenidos tras el craqueo de la fracción pesada, representativas del crudo sintético final. Dichas mezclas son las que se corresponden con el craqueo del crudo completo a 530°C o 580°C combinadas con el craqueo de la fracción pesada a 580°C, es decir, aquellas en las que se obtiene el menor rendimiento a fracción residuo. Como se observa en las imágenes que aparecen en la tabla 6.7 en ambos casos se produce la floculación de los asfaltenos.

COMBINACIÓN #03			COMBINACIÓN #09		
REACTOR 1: 530°C_0,3s_8g·g ⁻¹			REACTOR 1: 580°C_2,2s_20g·g ⁻¹		
REACTOR 2: 580°C_2,2s_20g·g ⁻¹			REACTOR 2: 580°C_2,2s_20g·g ⁻¹		
Ratio <i>o</i> -xileno/ <i>i</i> -octano (vol/vol)					
70/30	80/20	90/10	70/30	80/20	90/10
					

Tabla 6.7: Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad para la mezcla de líquidos obtenidos tras el procesamiento de la fracción pesada y la fracción ligera del crudo extrapesado procesado obtenida tras el fraccionamiento de la mezcla de líquidos recopilada de las reacciones que han sido desestimadas.

Pese a la gran reducción del contenido en fracción residuo, y por tanto, parece ser de asfaltenos, en el crudo sintético final que se obtendría al seguir este proceso de mejora *in-situ* no se trataría de un crudo estable. Todo parece indicar que, de acuerdo con lo expuesto en el artículo presentado por Gray (Gray 2019), la modificación en la composición de los líquidos generada por las reacciones de craqueo desestabiliza la pequeña cantidad de asfaltenos que puedan

quedar en los mismos, provocando su floculación. Estos resultados concuerdan con los mostrados en el capítulo 5, en el que se ha visto como incluso los crudos sintéticos con un contenido en fracción residuo inferior al 1% en peso, siguen siendo líquidos inestables con respecto a la floculación de los asfaltenos.

Así pues, según los resultados mostrados en este apartado, todo parece indicar que no es posible eliminar por completo los asfaltenos de la fracción residuo al procesar esta fracción en un segundo reactor de lecho transportado descendente y que, por tanto, para obtener un crudo sintético estable es necesaria la eliminación completa de la fracción residuo.

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

Al quedar demostrado que es necesario eliminar por completo la fracción residuo con el fin de obtener líquidos estables, en este segundo esquema de proceso de mejora *in-situ*, representado en la figura 6.9, se estudia la posibilidad de reciclar los líquidos que se obtienen tras el fraccionamiento de la fracción pesada del crudo procesado al punto anterior a la etapa de destilación. De este modo se espera obtener un crudo sintético con una composición libre de fracción residuo. Sin embargo, es necesario conocer si con los diferentes ciclos de reciclado se produce la acumulación de esta fracción residuo en el segundo reactor o si, por el contrario, continua craqueando para generar productos líquidos de interés, pudiéndose alcanzar un estado de equilibrio en el que la tasa de líquidos a reciclar se mantiene estable en el tiempo.

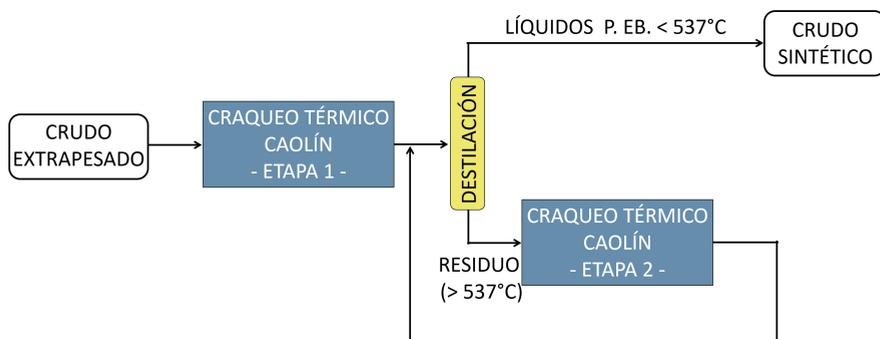


Figura 6.9: Esquema proceso de mejora *in-situ* que consta de dos reactores en serie con reciclado.

Etapa 1 Procesado crudo extrapesado	Etapa 2 Procesado fracción residuo	Combinación	% peso líquidos a reciclar
Caolín - 530°C - 0,30s - 8g·g ⁻¹	530°C - 0,30s - 8g·g ⁻¹	#01	11
	555°C - 1,25s - 12g·g ⁻¹	#02	10
	580°C - 2,20s - 20g·g ⁻¹	#03	8
Caolín - 555°C - 1,25s - 12g·g ⁻¹	530°C - 0,30s - 8g·g ⁻¹	#04	7
	555°C - 1,25s - 12g·g ⁻¹	#05	5
	580°C - 2,20s - 20g·g ⁻¹	#06	5
Caolín - 580°C - 2,20s - 20g·g ⁻¹	530°C - 0,30s - 8g·g ⁻¹	#07	8
	555°C - 1,25s - 12g·g ⁻¹	#08	7
	580°C - 2,20s - 20g·g ⁻¹	#09	6

Tabla 6.8: Estimación del porcentaje en peso de líquidos a reciclar una vez alcanzado el estado estacionario para el procesado del crudo extrapesado siguiendo el esquema que consta de dos reactores en serie con reciclado.

Del mismo modo que en el apartado anterior en el que se ha evaluado el proceso con dos reactores en serie sin reciclado, las reacciones que tienen lugar en cada uno de los dos reactores se van a estudiar en tres condiciones de operación diferentes. Por lo tanto existen, al igual que en el caso anterior, nueve posible combinaciones de condiciones de reacción para el proceso global con las que se pretende obtener el máximo rendimiento a productos líquidos (ver tabla 6.5).

Para el cálculo de los rendimientos finales que se obtendrían siguiendo el esquema con reciclado, se han utilizado, como en el apartado anterior, los resultados obtenidos tras llevar a cabo por separado la destilación (tabla 6.2) y las reacciones de craqueo del crudo extrapesado y de la fracción pesada del crudo procesado en las diferentes condiciones de operación elegidas (tabla 6.6).

Con el objetivo de conocer si, como ya se ha mencionado, con esta etapa de reciclado de los líquidos a la salida del segundo reactor se produce una acumulación de la fracción residuo o si, por el contrario, se consigue alcanzar un estado estacionario en el que el porcentaje de líquidos a reciclar se mantiene estable, se han realizado los siguientes cálculos matemáticos. Partiendo de los rendimientos experimentales obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado en las condiciones de reacción determinadas, se ha estimado que porcentaje del total de líquidos producidos conforman la fracción pesada que va a ser craqueada en el segundo reactor teniendo en cuenta la composición real de la fracción pesada obtenida tras la destilación llevada a cabo en el laboratorio (tabla 6.2). Conociendo la composición de esta nueva fracción pesada, los rendimientos a la salida de este segundo reactor se calculan teniendo en cuenta los rendimientos

experimentales obtenidos al craquear la fracción pesada en las condiciones de reacción adecuadas y ajustándolos al valor teórico de la nueva fracción pesada que se va a craquear en cada caso. De este modo se obtiene el porcentaje de líquidos que se van a reciclar a la torre de destilación, así como la composición de los mismos.

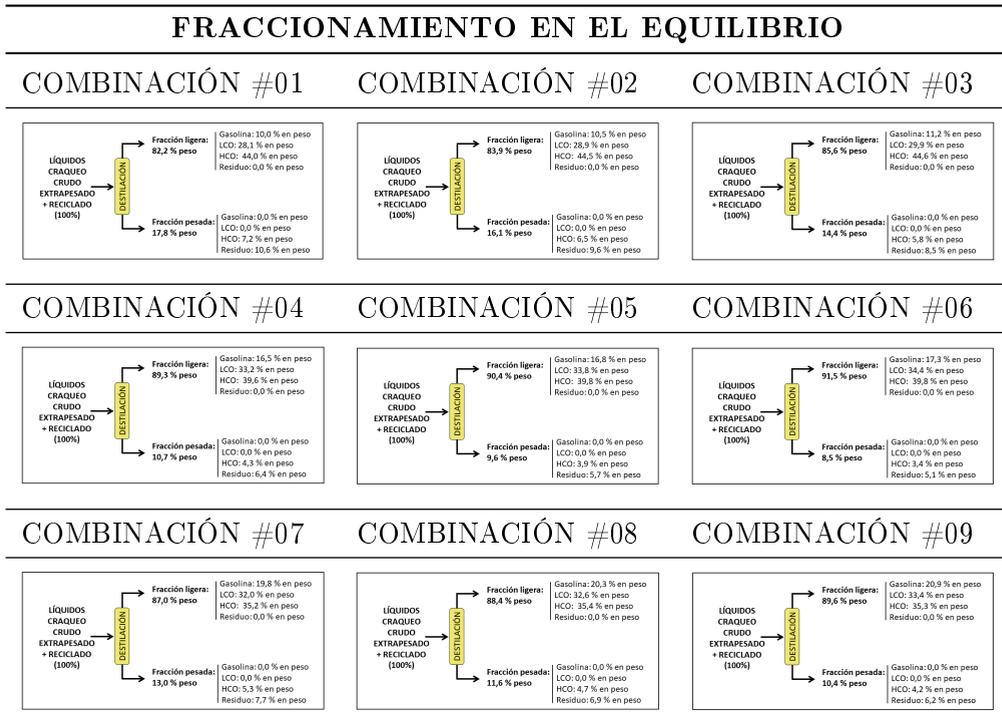


Figura 6.10: Balance de materia de las destilaciones cuando se alcanza el equilibrio en el proceso 2.

Una vez conocida la cantidad y la composición teórica de los líquidos a reciclar, los rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos que, se ha calculado, se obtienen a la salida del segundo reactor se suman a los rendimientos experimentales obtenidos al craquear el crudo extrapesado en el primer reactor en las condiciones seleccionadas. De este modo se consigue la nueva composición teórica de líquidos que entran dentro de la torre de destilación. Con esta nueva composición de líquidos se vuelven a repetir los cálculos para las etapas de destilación y de craqueo en el segundo reactor y se vuelve a obtener un nuevo porcentaje de líquidos a reciclar y una nueva composición de líquidos a

destilar. Estos mismos cálculos se repiten hasta que el porcentaje de líquidos a recircular a la torre de destilación se mantiene estable durante varios ciclos consecutivos.

Según los resultados obtenidos al realizar estos cálculos, y que aparecen detallados en la tabla 6.8, no se produce una acumulación gradual de la fracción de líquidos a destilar sino que, tras varios ciclos de destilación y craqueo de la fracción pesada, se alcanza un estado estacionario tras el que el porcentaje de líquidos a reciclar se mantiene estable.

El porcentaje máximo de líquidos a reciclar, el 11 % en peso, se obtienen con la combinación de condiciones de operación más suave en las que la reacción en ambos reactores tiene lugar a 530°C. Con el aumento en la severidad de dichas condiciones, el porcentaje de líquidos a reciclar va disminuyendo, llegando a ser, en la combinación de condiciones más severas, hasta un 50 % inferior que el valor teórico obtenido para las condiciones más suaves. Pese a tratarse de unos valores razonables para una tasa de reciclo, es importante tener este dato en consideración si se hace necesario escalar el proceso, ya que el volumen total de líquidos a procesar en el segundo reactor variaría en función de las condiciones de operación elegidas.

En la figura 6.10 se muestran los balances de la etapa de destilación en el estado estacionario calculados para cada una de las 9 combinaciones de condiciones de operación estudiadas. Los balances de las etapas de craqueo tanto en el primer como en el segundo reactor son los mismos que en el caso del proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado y que se han mostrado en la figura 6.5.

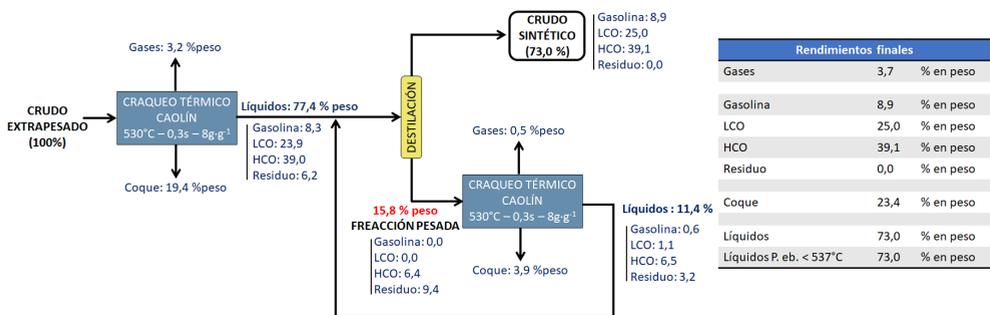


Figura 6.11: Ejemplo de balance materia del proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado en las condiciones de operación correspondientes a la combinación n°1 una vez alcanzado el equilibrio.

El balance global para el proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado llevado a cabo en las condiciones de operación más suaves en ambos reactores (combinación n°01, tabla 6.5) una vez alcanzado el equilibrio, ha sido calculado siguiendo los pasos previamente explicados y los resultados aparecen esquematizado en la figura 6.11.

Si se realizan los mismos cálculos que aparecen en el ejemplo de la figura 6.11 para las 9 combinaciones de condiciones de operación a estudiar se obtienen los rendimientos a gases, líquidos y coque que aparecen representados en la figura 6.12. En la figura 6.13 aparecen comparadas las composiciones de los crudos sintéticos estimadas para este proceso y la obtenida experimentalmente al craquear el crudo extrapesado en un único reactor de lecho transportado descendente (capítulo 4).

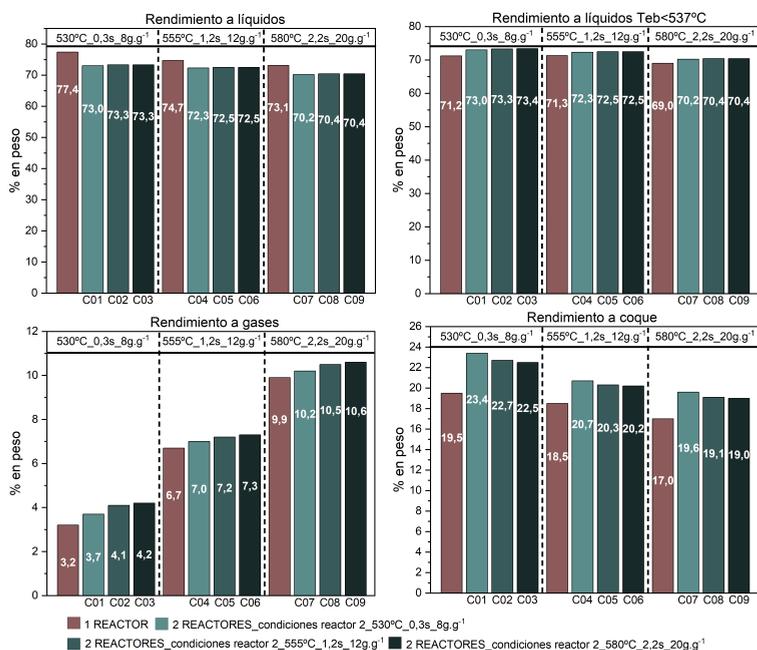


Figura 6.12: Rendimientos calculados para el proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado comparados con los obtenidos experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.

Como se muestra en la figura 6.12 se obtienen entre 3 y 4 puntos menos de rendimiento a crudo sintético tras el procesado del crudo extrapesado siguiendo este esquema en comparación con los obtenidos al craquear este mismo crudo en un único reactor de lecho transportado descendente. Esto se debe a que, al

igual que en el caso del proceso en el que no existía reciclado de los líquidos obtenidos a la salida del segundo reactor, el craqueo de la fracción pesada en un segundo reactor provoca un incremento en el rendimiento a coque y gases. Sin embargo, estos resultados se compensan al tener en cuenta que la proporción de líquidos estables, es decir, aquellos con puntos de ebullición inferior a los 537°C, es entre 1 y 2 puntos superior si se sigue el esquema propuesto en este proceso de mejora *in-situ*.

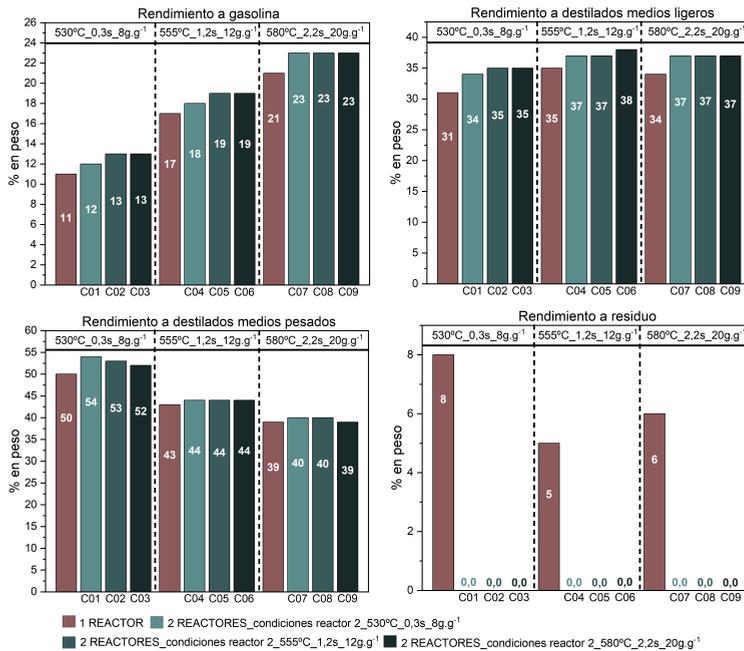


Figura 6.13: Composición estimada del crudo sintético obtenido tras el proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado en comparación con la obtenida experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.

Además, como se refleja en la comparativa de la composición de los crudos sintéticos que aparece en la figura 6.13, mediante el reciclado de los líquidos obtenidos a la salida del segundo reactor se consigue obtener un crudo sintético libre de fracción residuo. Esto quiere decir que, por primera vez, se han logrado obtener unos líquidos estables con respecto a la precipitación de los asfaltenos y que, por lo tanto, podrán ser transportados a través de un oleoducto.

Por otro lado, no parece que las condiciones de operación en el segundo reactor tengan un impacto importante en el rendimiento a líquidos totales o a la frac-

ción de líquidos con punto de ebullición inferior a los 537°C (figura 6.12) así como en la composición de los mismos (figura 6.13). Lo cual es indicativo de que podría ser posible trabajar con un único reactor de craqueo al que se reciclaría la fracción pesada, donde sería craqueada junto al crudo extrapesado en las mismas condiciones de operación, lo que permitiría reducir considerablemente los costes del proceso.

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

El último proceso a estudiar, cuyo esquema aparece representado en la figura 6.14, contempla la posibilidad de fraccionar los productos líquidos a la salida del primer reactor y recircular los hidrocarburos con puntos de ebullición superior a 537°C al mismo reactor del que proceden para volverlos a craquear junto con una nueva fracción de crudo extrapesado. De este modo se consigue abaratar el proceso ya que, como se ha visto, el procesado de la fracción pesada en unas condiciones diferentes a las que tiene lugar el craqueo del crudo extrapesado no suponen ningún beneficio adicional.

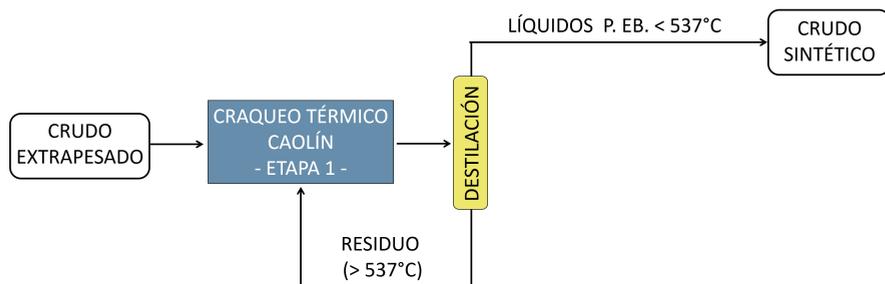
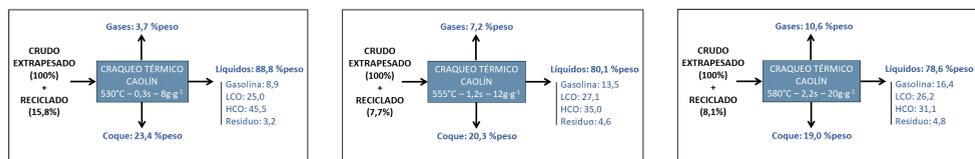


Figura 6.14: Esquema proceso de mejora *in-situ* que consta de un reactor con reciclado de la fracción residuo.

Para el computo de los rendimientos globales del proceso, al igual que en el proceso anterior, es necesario conocer la composición de la mezcla a craquear cuando la fracción de líquidos a reciclar se mantiene constante. Los datos necesarios para poder calcular estos valores siguiendo el esquema de este proceso que solo consta de un reactor de craqueo, son los mismos que se han utilizado en los dos casos anteriores, los rendimientos experimentales obtenidos al craquear el crudo extrapesado y la fracción pesada de los líquidos procesados en las condiciones de operación adecuadas, y que se muestran en la tabla 6.6, y la composición real de la fracción pesada obtenida por destilación de una mezcla representativa de los líquidos de reacción (ver tabla 6.2).

CRAQUEO CRUDO EXTRAPESADO + FRACCIÓN PESADA



DESTILACIÓN EN EL EQUILIBRIO

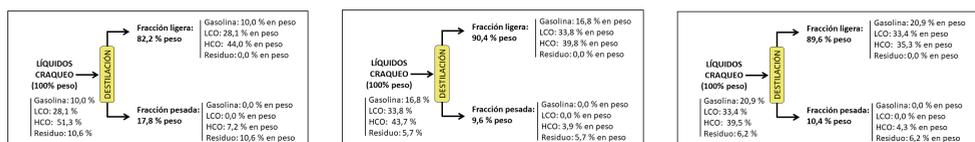


Figura 6.15: Balance de materia de la reacción de craqueo y la destilación una vez alcanzado el equilibrio

Hay que tener en cuenta que para estimar los resultados que se obtendrían tras el procesado del crudo extrapesado junto con la fracción pesada reciclada siguiendo este esquema de proceso de mejora *in-situ*, se ha tomado como hipótesis que el craqueo del crudo extrapesado no se ve afectado por la presencia de la fracción pesada reciclada, y viceversa. Esta hipótesis se basa en los resultados presentados por Karacan y Kok en los que se demuestra que cada una de las fracciones de un crudo reaccionan sin que exista interacción o sinergia entre sus componentes (Karacan y Kok 1997).

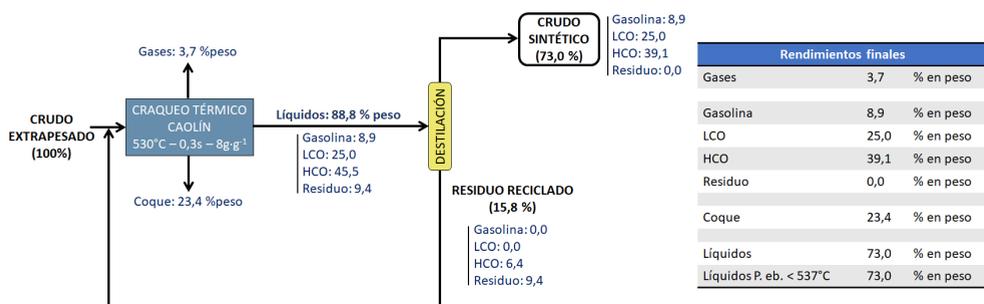


Figura 6.16: Ejemplo de balance de materia del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.

Entonces, para llevar a cabo los cálculos, al igual que en el caso del proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado visto en el apartado anterior, se han utilizado los rendimientos que se muestran en la tabla 6.6 obtenidos experimentalmente al craquear por separado el crudo extrapesado y la fracción pesada de los líquidos procesados en el laboratorio. Por lo tanto, tomando como válida esta hipótesis, los cálculos realizados para obtener el porcentaje de líquidos a reciclar una vez alcanzado el equilibrio y los rendimientos finales de este proceso de mejora, son exactamente los mismos que los que se han realizado para obtener los rendimientos teóricos del proceso anterior que constaba de dos reactores en serie con reciclado. Por consiguiente, los resultados teóricos para este proceso serán los mismos que se obtuvieron para el proceso anterior si las reacciones en ambos reactores se llevan a cabo en las mismas condiciones de operación, y coinciden con los rendimientos obtenidos para las combinaciones n°01, n°05 y n°09 de condiciones de operación (tabla 6.5).

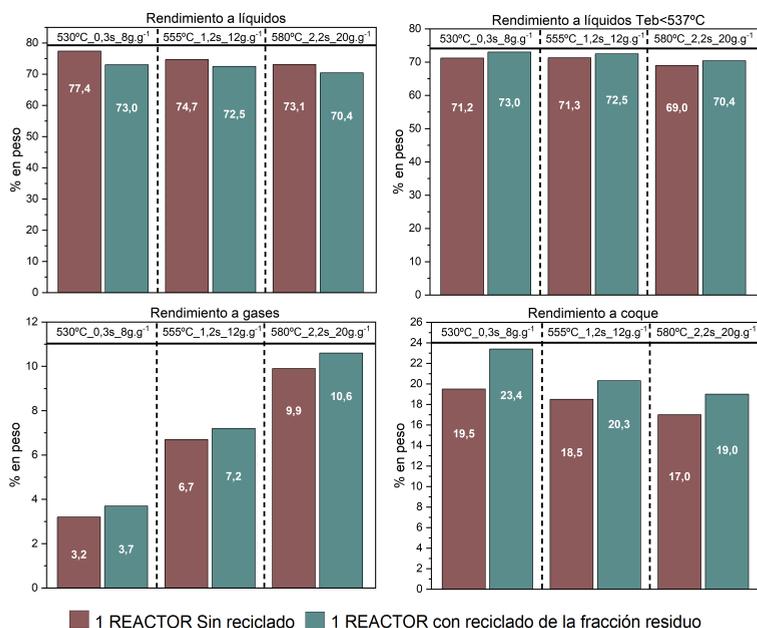


Figura 6.17: Comparación de los rendimientos obtenidos tras procesar el crudo extrapesado en un reactor sin reciclado y los calculados para el proceso que consta de un reactor con reciclado de la fracción residuo.

En la tabla 6.8 aparecen los porcentajes de fracción pesada a reciclar una vez alcanzado el equilibrio. Al igual que en el apartado anterior, cuando la reacción

de craqueo tiene lugar en las condiciones más suaves, el porcentaje de fracción a reciclar es prácticamente el doble que en el resto de casos, dato a tener en cuenta si se requiere trasladar el proceso a escala industrial.

En la figura 6.15 se muestra un resumen de los balances de las diferentes etapas del proceso 3 una vez se ha alcanzado el equilibrio en las tres condiciones de operación estudiadas.

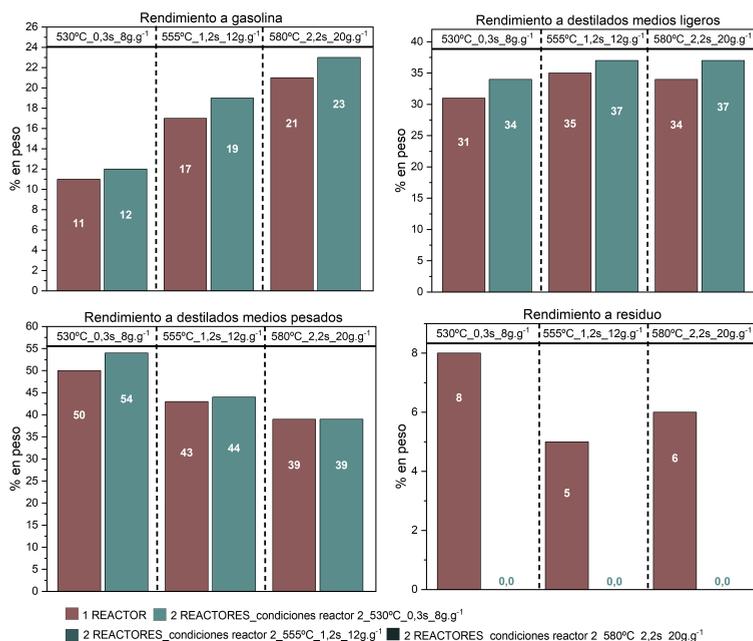


Figura 6.18: Composición estimada del crudo sintético obtenido tras el proceso que consta de un reactor con reciclado en comparación con la obtenida experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.

En la figura 6.16, aparece un ejemplo de los resultados obtenidos para el caso en el que la reacción de craqueo tiene lugar a 530°C, un tiempo de residencia de 0,3 s y una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹. Mientras que en la figura 6.17 se muestra la comparación entre los rendimientos a gases, líquidos y coque obtenidos en las diferentes condiciones de operación cuando se trabaja con el caolín como sólido de intercambio de calor en un reactor de lecho transportado descendente sin (rendimientos experimentales) y otro con (resultados teóricos) reciclado de la fracción residuo producida. La composición teórica de los crudos sintéticos que se recogerán al final de este proceso comparada con el valor

experimental obtenido tras el procesamiento del crudo extrapesado en el laboratorio se muestra representada en la figura 6.18.

Según la estimación realizada, en el caso de procesar el crudo extrapesado junto con la fracción de hidrocarburos pesados procesados en un único reactor de lecho descendente debería ser posible obtener un rendimiento a productos líquidos del 73 % en peso como valor máximo (figura 6.17). Dicho valor se alcanzaría si el reactor de craqueo operara en las condiciones de reacción más suaves, 530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹. En el caso de trabajar con un solo reactor sin que se produzca el reciclado de la fracción pesada generada durante la reacción de craqueo, el valor para este rendimiento a líquidos puede llegar a ser del 77 % en peso en las mismas condiciones de operación. Es importante recalcar que para lograr la obtención de un crudo sintético estable, es decir, libre de asfaltenos, y por tanto de fracción residuo, será necesario sacrificar parte del crudo sintético final. Si no se produce el reciclado de la fracción residuo, la eliminación de esta fracción residuo supondría la pérdida de 6 puntos en el rendimiento a crudo sintético final, con lo que finalmente se obtendría un 71 % en peso del mismo, mientras que con el reciclado de esta fracción residuo se consigue craquear parte de la misma haciendo que el rendimiento a líquidos estables, es decir, los que presentan un punto de ebullición inferior a los 537°C, suba hasta el 73 % en peso, como se muestra en la figura 6.17. Por lo tanto, según los resultados estimados, mediante este proceso de mejora *in-situ* se consigue aumentar en 2 puntos el rendimiento a productos líquidos estables, si la reacción de craqueo tiene lugar en las condiciones más suaves, esto es, una temperatura de reacción de 530°C, un tiempo de contacto de 0.3 segundos y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹.

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

El resumen de los resultados obtenidos tras el estudio realizado para valorar la factibilidad de un proceso de mejora de un crudo extrapesado que permita obtener el máximo rendimiento a un crudo sintético estable evitando el problema de precipitación de los asfaltenos, se muestra en la tabla 6.9.

Mediante el craqueo de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente en las condiciones de reacción más suaves de las estudiadas (530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹), utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor, es posible obtener un 77-75 % en peso de productos líquidos. Mediante el diseño de un proceso que consta de dos reactores en serie sin el reciclado de los líquidos recogidos tras el segundo reactor, este valor baja hasta el 74-75 %

PROCESO	MÁX. RTO. LIQ. TOTALES	MÁX. RTO. LIQ < 537°C	LÍQUIDOS ESTABLES
	77 % peso	71 % peso	NO
	74 % peso	73 % peso	NO
	73 % peso	73 % peso	SI
	73 % peso	73 % peso	SI

Tabla 6.9: Resumen comparativo de los resultados obtenidos.

en peso, mientras que si se produce el reciclado de estos líquidos el rendimiento a líquidos llega a ser del 73 % en peso. Este mismo valor es el que se obtiene si el procesado de la fracción de líquidos pesados proveniente del primer reactor de craqueo se lleva a cabo junto con el crudo extrapesado en el mismo reactor de lecho transportado descendente del que procede. En todos los casos los resultados mostrados se corresponden con los obtenidos en las condiciones de reacción que generan la mayor cantidad de crudo sintéticos. En todos los casos, estas condiciones son las de temperatura de 530°C, tiempo de residencia de 0,3 s y relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹, lo que implica trabajar en las condiciones más favorables desde el punto de vista energético, con el correspondiente impacto económico positivo en el proceso final.

El test de estabilidad realizado a unos líquidos semejantes a los que se obtendrían al llevar a cabo el procesado del crudo extrapesado siguiendo el esquema del proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado, demuestra que, como se vio en el capítulo 5, para conseguir crudos sintéticos estables es necesario eliminar por completo la fracción de hidrocarburos con puntos de ebullición igual o superior a 537°C. Por tanto, lo que realmente nos interesa conocer es el rendimiento a productos líquidos que presenten puntos de ebullición inferior a dicha temperatura. Para los tres procesos el valor se encuentra en torno al 73 %

en peso. En el caso más simple, en el que el crudo extrapesado sería procesado en un solo reactor de lecho transportado sin fraccionamiento ni reciclado, este valor baja hasta el 71 % en peso.

De los tres procesos estudiados, únicamente dos, el que consta de dos reactores en serie con reciclado de los líquidos a la salida del segundo reactor y el que consta de un único reactor al que se recircula la fracción pesada que se obtiene del mismo, cumplirían con el objetivo de obtener el máximo rendimiento a productos líquidos, y la solución del problema relacionado con la precipitación de los asfaltenos. De entre estos dos procesos, con los que se ha estimado se va a obtener el mismo rendimiento a productos líquidos con propiedades similares, la opción más económica, y la que parece por tanto más adecuada, sería la que consta de un solo reactor de lecho transportado descendente con reciclado.

Por lo tanto, basándonos en los resultados estimados, parece que es posible obtener mediante un proceso que consta de un solo reactor que opera en las condiciones más suaves de las estudiadas y al que se recicla la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 537°C, un buen rendimiento a crudo sintético (73 % en peso) libre de asfaltenos, que cumple con las características necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto.

Para poder corroborar estos resultados de manera experimental, en el siguiente apartado se van a llevar a cabo todas las reacciones y destilaciones, así como las pruebas analíticas requeridas para determinar si el crudo sintético cumpliría las especificaciones para poder ser transportado a través de un oleoducto.

6.3 Comprobación experimental de los resultados estimados para el proceso de mejora *in-situ* que consta de un reactor con reciclado.

En este apartado se busca corroborar los resultados teóricos presentados en el apartado anterior. El esquema del proceso consta de un solo reactor de craqueo al que se recicla la fracción pesada que se obtiene a la salida del mismo y que opera a una temperatura de reacción de 530 °C, un tiempo de residencia de 0,3 segundos y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹.

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

El primer paso ha consistido en confirmar los rendimientos obtenidos tras el craqueo de la mezcla formada por las proporciones adecuadas de crudo extrapesado y fracción pesada una vez alcanzado el estado estacionario. Aunque las estimaciones hechas en el apartado anterior están basadas en rendimientos de craqueo térmico de la fracción pesada determinados de manera experimental, el uso de residuos provenientes de reacciones que han sido llevadas a cabo en condiciones muy variadas y no solo a 530°C, una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹ y un tiempo de residencia de 0,3 s, hace que se requiera una comprobación experimental partiendo de una composición de fracción pesada similar a la que se obtendría en el proceso real.

	Promedio	σ
Rendimientos (% en peso)		
Gases	3,4	0,2
Líquidos	77,1	0,3
Gasolina (C₅ - 216°C)	8,4	0,5
Destilados medios ligeros (216°C-359°C)	24,7	0,6
Destilados medios pesados (359°C-537°C)	38,2	0,9
Residuo (>537°C)	5,8	0,3
Coque	19,5	0,2

Tabla 6.10: Promedio y desviación estándar de los rendimientos obtenidos tras llevara cabo las 9 reacciones del crudo extrapesado en el equipo de lecho transportado descendente.

Con el fin de recopilar la suficiente cantidad de líquidos para poder llevar a cabo la etapa de fraccionamiento se llevaron a cabo un total de 9 reacciones de craqueo del crudo extrapesado a 530°C, una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹ y un tiempo de residencia de 0,3 s utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor. En la tabla 6.10 se muestra el valor promedio de los rendimientos obtenidos de las 9 reacciones y los valores de la desviación estándar calculados.

Como se puede observar, no existe ningún problema de reproducibilidad a la hora de llevar a cabo las reacciones de craqueo en el reactor de lecho transportado descendente, lo que nos indica que los líquidos obtenidos tras cada una de estas 9 reacciones de craqueo tendrán una composición muy similar. Por tanto, es posible mezclarlos para disponer de una mayor cantidad de muestra representativa de los productos líquidos que se obtienen tras el procesado del crudo extrapesado. De este modo se han acumulado 163 g de líquidos.

	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	139,72	85,60	87,30
Fracción pesada (T eb.>537°C)	20,37	12,50	12,70
Balance de materia	160,09	98,10	100,00

Tabla 6.11: Balance de materia de la destilación del crudo extrapesado procesado a 530°C, 0,3 s y 8 g·g⁻¹.

La destilación de los mismos se ha llevado a cabo siguiendo el protocolo detallado en la norma ASTM D1160 (*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160*. 2006). En la tabla 6.11 aparece el balance de la destilación y en la tabla 6.12 los cortes de las diferentes fracciones obtenidas tras la misma y los del crudo extrapesado procesado de partida.

A pesar de que en la mezcla de partida solo un 7-8 % en peso del total de los líquidos corresponden a la fracción residuo (ver tabla 6.12), según el balance de materia de la destilación (ver tabla 6.11) se ha recogido un 12 % en peso de fracción pesada. Al igual que en las destilaciones realizadas con anterioridad, una parte de la fracción de destilados medios pesados se ha recogido como fracción pesada. Esto aparece reflejado en los resultados obtenidos mediante destilación simulada de dicha fracción pesada, en la que aproximadamente un 39 % del peso lo forman productos con puntos de ebullición que van de los 359°C a los 537°C. Los resultados obtenidos tras esta etapa de destilación son muy similares a los que se han utilizado para llevar a cabo los cálculos y por tanto, puede ser utilizada para continuar con la obtención de resultados experimentales.

	Crudo extrapesado procesado	Fracción ligera Destilación 1 (T eb.<537°C)	Fracción pesada (T eb.>537°C)
T eb.inicial - 216,1°C	8,7	6,4	0,1
216,1°C - 359°C	33,2	38,4	0,6
359°C - 537°C	50,6	53,8	42,1
537°C - T eb. final	7,5	1,4	57,2

Tabla 6.12: Distribución de puntos de ebullición de las diferentes de fracciones de líquidos obtenidas por destilación y del crudo extrapesado procesado inicial.

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

Con el procesado de esta fracción pesada se pretende verificar los rendimientos del craqueo de la misma utilizados para realizar las estimaciones en el apartado anterior. El procesado se ha llevado a cabo en el equipo de lecho transportado descendente en las mismas condiciones en las que se ha procesado el crudo extrapesado, esto es, 530°C, una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹ y un tiempo de residencia de 0,3 s. En la figura 6.19 aparece la comparación de los resultados obtenidos al craquear la fracción pesada recogida tras la destilación de la mezcla de productos líquidos recogidos de las reacciones de craqueo del crudo extrapesado llevadas a cabo en condiciones de operación variables, frente a los obtenidos al craquear la fracción pesada generada tras procesar el crudo extrapesado a 530°C, una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹ y un tiempo de residencia de 0,3 s.

Es posible observar pequeñas diferencias entre los resultados obtenidos tras el procesamiento de la fracción pesada generada a partir del craqueo del crudo extrapesado en las condiciones adecuadas y la que se obtiene tras el procesado del crudo a diferentes condiciones. Se observa una reducción de cuatro puntos en el rendimiento a coque cuando la fracción pesada craqueada proviene de un crudo extrapesado procesado únicamente a 530°C. Esto se puede explicar si se tiene en consideración que en el caso de la fracción pesada obtenida tras el craqueo del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación la temperatura media del craqueo de dicho crudo es superior a los 530°C, temperatura a la que se ha craqueado el crudo para obtener la fracción pesada actual. Este incremento en la temperatura media a la cual tiene lugar la reacción de craqueo puede provocar un aumento en el contenido en olefinas y diolefinas en los líquidos producidos. Por tanto, puede que la olefinidad, y por tanto la tendencia a la formación de coque, de la fracción pesada generada a partir del craqueo del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación sea superior a la que presenta la fracción pesada que se obtiene tras el craqueo de este mismo crudo a 530°C. Esta reducción en el rendimiento a coque conlleva un aumento en el rendimiento a líquidos cuando la fracción pesada proviene de un crudo que ha sido procesado a 530°C.

En cuanto a la composición de los productos líquidos, al procesar la nueva fracción pesada obtenida en las condiciones adecuadas se obtiene un aumento de dos puntos tanto en el rendimiento a residuo como a destilados medios ligeros. Pese a ello, no se espera que estas pequeñas diferencias supongan una gran modificación en los resultados que se han obtenido hasta el momento.

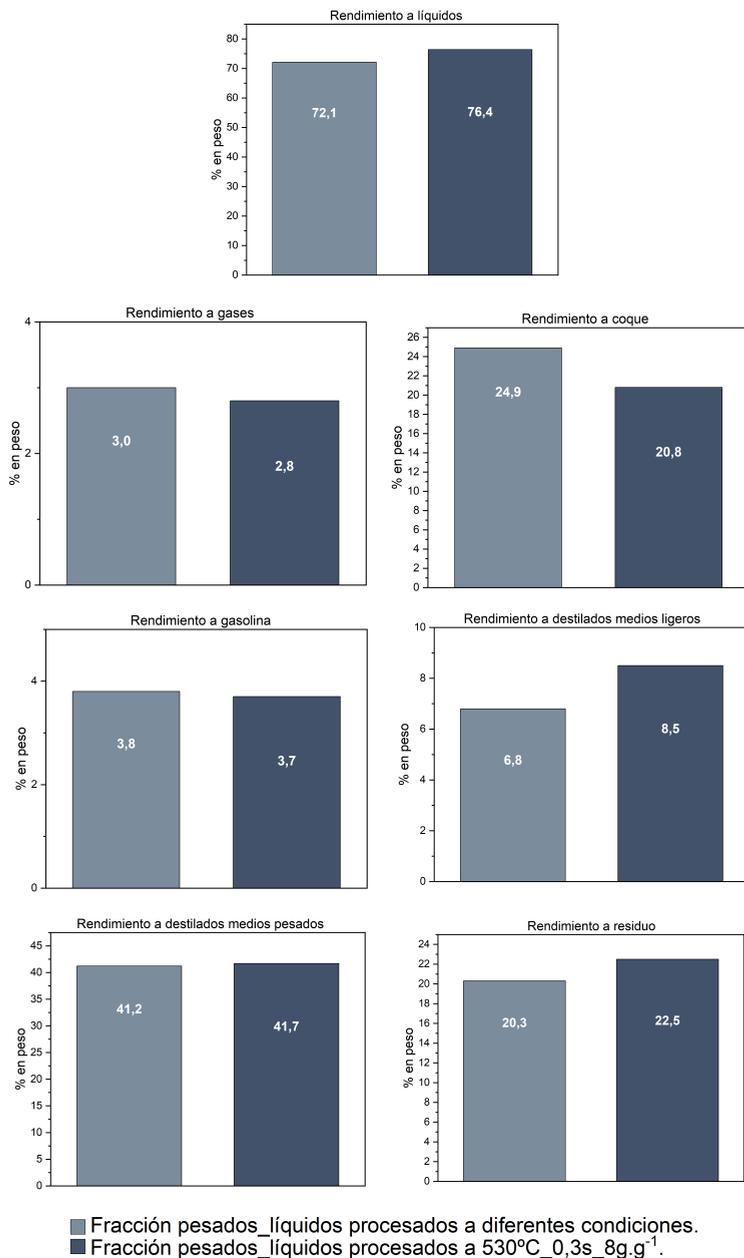


Figura 6.19: Comparación de los rendimientos obtenidos tras procesar la fracción pesada obtenida tras el craqueo del crudo extrapesado a 530°C, 8 g·g⁻¹ y 0,3 s a diferentes condiciones de reacción.

6.3.3 Cálculo de la fracción pesada a reciclar utilizando los nuevos rendimientos experimentales.

Con estos nuevos resultados derivados del craqueo de la fracción pesada se han vuelto a realizar los cálculos necesarios para ajustar, con mayor exactitud, la fracción de residuo a reciclar en las condiciones en las que ya se hubiese alcanzado el estado de equilibrio. Al igual que en los cálculos realizados anteriormente, para realizar esta estimación se supone que el crudo extrapesado y la fracción pesada craquean de forma independiente. Además, se tiene en cuenta la eficacia real de esta nueva destilación llevada a cabo en el laboratorio. Los cálculos se realizan de la misma manera a como se ha detallado en el apartado 6.2.4.

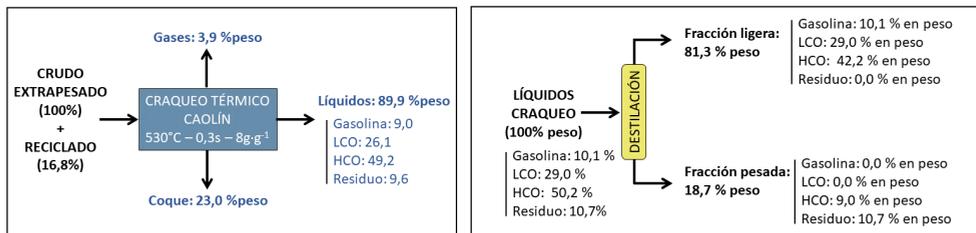


Figura 6.20: Balance de materia de las etapas del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.

En la figura 6.20 aparecen los balances de materia de las etapas que forman el proceso una vez alcanzado el equilibrio y en la figura 6.21 se muestra un ejemplo de balance global del proceso con los valores modificados teniendo en cuenta los resultados obtenidos al procesar la fracción pesada que viene de craquear el crudo extrapesado en las condiciones adecuadas.

A partir de los nuevos resultados se obtiene una fracción de residuo a reciclar ligeramente superior, pasando de un 15,6 % en peso a un 16,8 % en peso, sin que existan cambios significativos en los rendimientos finales a los diferentes productos del proceso.

Estos resultados nos muestran que las estimaciones hechas hasta el momento se ajustan bien a los resultados experimentales y, por consiguiente, será posible obtener, mediante este proceso de mejora *in-situ* un 73 % en peso de crudo sintético estable. En cualquier caso, y para poder corroborar completamente esta afirmación, se deben obtener los resultados experimentales de craqueo de la mezcla representativa que se tendría una vez alcanzado el estado estacionario.

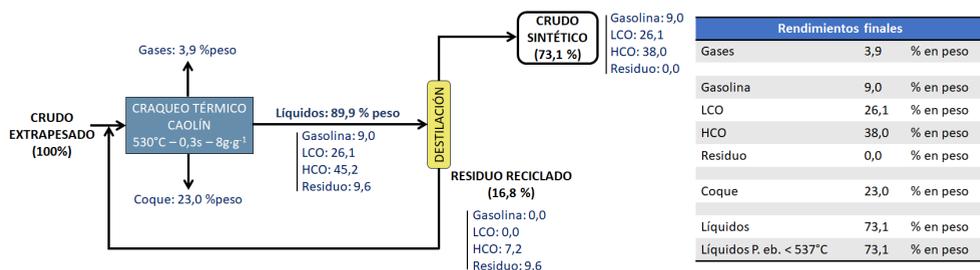


Figura 6.21: Ejemplo de balance de materia del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.

6.3.4 Obtención de la nueva mezcla de líquidos representativa del nuevo estado estacionario.

Para poder determinar de manera experimental los rendimientos de craqueo térmico de esta nueva mezcla representativa del sistema en el estado de equilibrio se necesita preparar una mezcla formada por un 100 % en peso de crudo extrapesado y un 16,8 % en peso de fracción pesada reciclada, o lo que es lo mismo, un 85,6 % en peso de crudo extrapesado y un 14,4 % en peso de fracción pesada reciclada. Por tanto, es necesario volver a reunir la suficiente cantidad de líquidos procedentes del procesamiento del crudo extrapesado a 530°C, un tiempo de residencia de 0,3 s y una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹. De esta manera podremos llevar a cabo el fraccionamiento de los mismos y disponer así, de la suficiente cantidad de fracción pesada con la que preparar la mezcla. Con este fin se han llevado a cabo un total de 14 reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en las condiciones anteriormente mencionadas utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor. En la tabla 6.13 se muestra la media de los rendimientos obtenidos y el valor de la desviación estándar calculado.

Como ya se ha comentado con anterioridad, las reacciones en el reactor de lecho transportado descendente son muy reproducibles, y en este caso concreto en el que se han recopilado los datos de 14 reacciones de craqueo iguales, no se observan tampoco desviaciones importantes en los rendimientos obtenidos. Por lo tanto, los productos líquidos obtenidos tras cada una de ellas pueden ser mezclados y se puede continuar con su fraccionamiento.

Siguiendo el procedimiento detallado en la norma ASTM D1160 ((*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160.* 2006)) se han llevado a cabo dos destilaciones con la mezcla de los líqui-

	Promedio	σ
Rendimientos (% en peso)		
Gases	3,5	0,2
Líquidos	77,0	0,2
Gasolina ($C_5 - 216^\circ C$)	8,4	0,2
Destilados medios ligeros ($216^\circ C-359^\circ C$)	24,8	0,7
Destilados medios pesados ($359^\circ C-537^\circ C$)	38,0	0,5
Residuo ($>537^\circ C$)	5,8	0,4
Coque	19,4	0,1

Tabla 6.13: Promedio y desviación estándar de los rendimientos obtenidos tras llevara cabo las 14 reacciones de craqueo del crudo extrapesado en el equipo de lecho transportado descendente.

<u>Destilación 1</u>	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	143,77	84,22	86,20
Fracción pesada (T eb.>537°C)	22,99	13,48	13,80
Balance de materia	166,76	97,70	100,00

<u>Destilación 2</u>	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Fracción ligera (T eb.<537°C)	78,18	81,62	82,98
Fracción pesada (T eb.>537°C)	16,03	16,74	17,02
Balance de materia	94,21	98,36	100,00

Tabla 6.14: Balance de materia de las destilaciones del crudo extrapesado procesado.

dos recogidos tras cada una de estas 14 reacciones. En la tabla 6.14 aparecen los balances de materia de ambas destilaciones y en la tabla 6.15 se encuentran los cortes obtenidos mediante destilación simulada de cada una de las fracciones pesadas obtenidas tras cada destilación así como de la fracción pesada final.

Al igual que en las destilaciones anteriores, en la fracción pesada recogida tras cada una de las dos destilaciones existe una parte de hidrocarburos con puntos de ebullición inferior a los $537^\circ C$ que entrarían dentro de los llamados destilados medios pesados (tabla 6.15). De la mezcla de estas dos fracciones pesadas, más una pequeña cantidad de la obtenida en la primera destilación de este mismo apartado (tabla 6.12), se obtiene la fracción de pesados final (tabla 6.15). Es importante mencionar que la distribución de productos obtenida con esta nueva fracción pesada es muy similar a la obtenida tras el procesado de la mezcla

	Fracción pesada Destilación 1 (T eb.>537°C)	Fracción pesada Destilación 2 (T eb.>537°C)	Fracción pesada final (T eb.>537°C)
T eb.inicial - 216,1°C	0,1	0,1	0,1
216,1°C - 359°C	0,8	0,2	0,7
359°C - 537°C	40,1	48,9	42,3
537°C - T eb. final	59,0	50,7	56,9

Tabla 6.15: Distribución de puntos de ebullición de las fracciones pesadas obtenidas.

de líquidos recogidos al craquear el crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de reacción y con la que se han realizado las estimaciones matemáticas en el apartado anterior de este mismo capítulo, por lo que se considera una muestra adecuada para poder seguir obteniendo resultados experimentales, y es la que se ha utilizado para preparar la nueva mezcla de fracción pesada y crudo extrapesado representativa del nuevo estado estacionario.

6.3.5 *Procesado de la nueva mezcla de líquidos representativa del nuevo estado estacionario.*

A partir del procesado de esta nueva mezcla representativa del estado de equilibrio se necesita generar la suficiente cantidad de líquidos con los que llevar a cabo una destilación tras la que se obtendrá el crudo sintético final. Por ello, con esta mezcla se han llevado a cabo siete reacciones de craqueo térmico en las condiciones de 530°C de temperatura de reacción, 0,3 s de tiempo de contacto y una relación caolín a carga de 8 g·g⁻¹. En la tabla 6.16 aparece el resumen de los rendimientos a los diferentes productos obtenidos.

Los rendimientos experimentales se han presentado normalizados teniendo en cuenta la composición del flujo de alimento una vez alcanzado el equilibrio y que se corresponde con un 100 % en peso de crudo extrapesado al que se le añaden los 16,8 % en peso de corriente de pesados que proviene de la destilación, es decir, normalizados a un 116,8 % en peso. De la comparación entre el promedio de los rendimientos obtenidos tras las siete reacciones llevadas a cabo con la mezcla de equilibrio y los resultados calculados anteriormente y que aparecen en las dos últimas filas de la tabla 6.16, se puede concluir que los resultados estimados son una muy buena aproximación a los resultados reales.

Se confirma, por tanto, que el craqueo térmico de la mezcla de equilibrio en las condiciones de reacción elegidas implica una pérdida de materia de un 4 %

Ensayo nº	Gases	Gasolina	Destilados medios ligeros	Destilados medios pesados	Residuo	Coque	Total
NORMALIZADO A 116,8% EN PESO							
1	4,2	8,4	25,5	46,4	8,7	23,6	116,8
2	3,8	8,1	25,0	46,2	10,0	23,7	116,8
3	4,4	8,2	25,7	45,9	9,3	23,3	116,8
4	4,5	8,1	25,9	45,8	8,7	23,8	116,8
5	4,2	8,4	26,2	46,1	8,9	23,0	116,8
6	4,1	8,9	26,2	46,0	9,1	22,5	116,8
7	4,1	8,5	25,8	46,5	9,2	22,6	116,8
Promedio experimental	4,2	8,4	25,8	46,1	9,1	23,2	116,8
Estimado	3,9	9,0	26,1	45,2	9,6	23,0	116,8

Tabla 6.16: Rendimientos experimentales obtenidos tras las reacciones de craqueo térmico de la mezcla de equilibrio.

en peso en forma de gas y de un 23 % en peso como coque, lo que se traduce en un rendimiento a productos líquidos que está en torno al 90 % en peso. De estos últimos, en torno al 10 % en peso lo componen compuestos que forman parte de la fracción residuo a recircular, mientras que el crudo sintético estable final se correspondería con el 80 % en peso de líquidos restantes.

6.3.6 Obtención del crudo sintético final

Tras estas siete reacciones ha sido posible acumular la suficiente cantidad de líquidos procesados cuyo fraccionamiento, siguiendo el protocolo detallado en la norma ASTM D1160, nos permitirá obtener por un lado la fracción de pesados que se recicla al reactor y por otro el crudo sintético final del proceso de mejora.

La destilación, como en los casos anteriores, se realizó a una presión de vacío de 10 mbar y se finalizó cuando la temperatura en la cabeza de la columna de destilación alcanzó los 355°C. En la tabla 6.17 aparece el balance de materia de la destilación y en la figura 6.22 aparecen los cortes obtenidos mediante destilación simulada de las dos fracciones resultantes de la etapa de fraccionamiento y la comparación con los valores estimados mediante cálculos teóricos.

Destilación (123,28 g)	Peso (g)	% en peso	% en peso normalizado
Crudo sintético (T eb.<537°C)	99,31	80,56	82,06
Pesados a reciclar (T eb.>537°C)	21,72	17,61	17,94
Balace de materia	121,03	98,17	100,00

Tabla 6.17: Balance de materia de las destilación de los líquidos procedentes del craqueo térmico de la mezcla de equilibrio.

Como ha ocurrido en destilaciones anteriores la fracción pesada a reciclar contiene entre un 40-41 % en peso de hidrocarburos que forman parte de los destilados medios pesados. Esto significa que el porcentaje de fracción pesada reciclada es ligeramente superior al que se obtendría en una planta industrial y las características del crudo sintético obtenido en nuestro caso serán algo mejores a las que se obtendrían en las condiciones en las que la etapa de fraccionamiento fueran más exactas, ya que parte de los hidrocarburos más pesados que forman la fracción de destilados pesados se reciclan junto a la fracción residuo y se vuelven a craquear junto al crudo extrapesado. Al igual que en las etapas anteriores, los resultados obtenidos experimentalmente son muy similares a los que se habían obtenido mediante cálculos teóricos, obteniéndose, según el balance global de la destilación, cerca de un 18 % en peso de fracción pesada y un rendimiento a fracción ligera, libre de asfaltenos, en torno al 82 % en peso (ver figura 6.22).

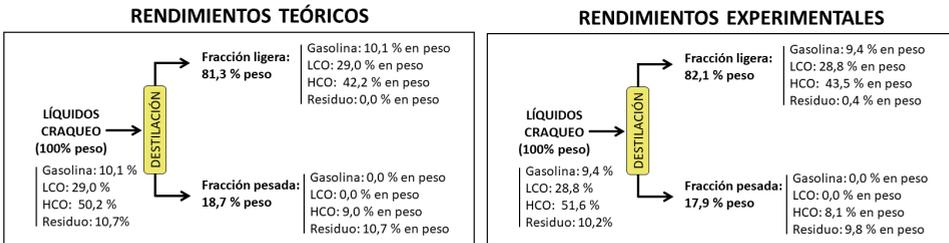


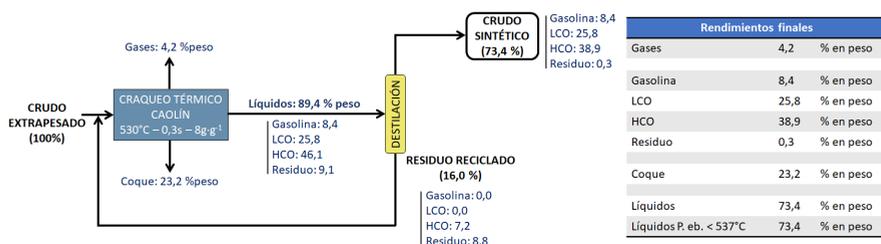
Figura 6.22: Comparación de los rendimientos estimados y los obtenidos experimentalmente para la destilación de los productos líquidos recogidos tras el procesado de la mezcla de equilibrio.

6.3.7 Balance de materia del proceso de mejora in-situ

Finalmente, recopilando todos los datos obtenidos experimentalmente es posible calcular el balance de materia completo del esquema de proceso de mejora de crudos extrapesados propuesto (ver figura 6.23), teniendo en cuenta los nuevos balances de materia de la etapa de craqueo térmico y de fraccionamiento generados.

Como era de esperar visto los resultados obtenidos hasta el momento, los rendimientos experimentales son muy similares a los estimados (ver figura 6.23). Por tanto, es posible afirmar que se puede conseguir un 73-74 % en peso de crudo sintético con una tasa de reciclado constante de un 16-17 % en peso de fracción pesada. El crudo sintético obtenido mediante este proceso estará compuesto por un 11-12 % en peso de gasolina, un 35-36 % en peso de destilados medios ligeros, un 52-53 % en peso de destilados medios pesados y prácticamente libre, 0,4-0,5 % en peso, de fracción residuo.

RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES



RENDIMIENTOS TEÓRICOS

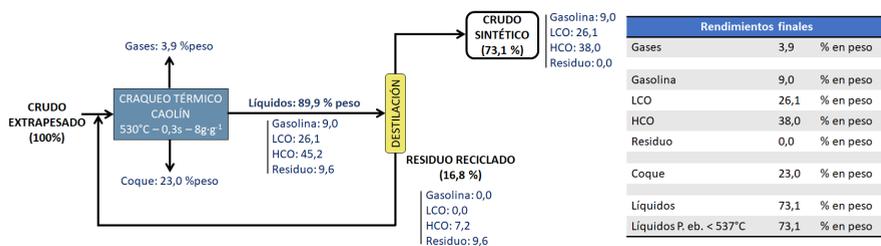


Figura 6.23: Comparación entre el balance de materia obtenido a partir de resultados experimentales y el estimado mediante cálculos matemáticos para el proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.

6.3.8 Propiedades del crudo sintético producido

Tras la confirmación de que las estimaciones realizadas son una muy buena aproximación de los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio y que, por lo tanto, mediante este proceso de mejora es posible obtener un buen rendimiento a crudo sintético, es necesario conocer si las propiedades de este crudo son las adecuadas para que pueda ser transportado a través de un oleoducto.

Durante las reacciones llevadas a cabo en el equipo de lecho transportado descendente en el laboratorio una parte de la fracción gasolina es arrastrada junto con los gases y recogida en forma de vapor en la fracción correspondiente a los gases. Las propiedades del crudo sintético final, excepto la viscosidad y el test de estabilidad, se han corregido teniendo en cuenta la cantidad exacta de gasolina que se recoge junto con los productos gaseosos y la densidad específica de la misma (tabla 4, anexo A).

En la tabla 6.18 se encuentran los valores de cada una de las medidas realizadas para conocer las propiedades del crudo sintético obtenido. El valor para la densidad medida a 15°C es de 0,9373 g·cm⁻³, lo que se corresponde con un valor para el grado API de 19,5, por lo tanto, se trataría de un crudo susceptible de ser transportado a través de un oleoducto teniendo en cuenta que el valor del grado API requerido es igual o superior a 19.

Como ya se sabe, el valor de la viscosidad no ha podido corregirse teniendo en cuenta la fracción de gasolina que se obtiene en forma de vapor. Pese a ello, se puede afirmar que el valor de la misma para el crudo sintético final estará muy por debajo de los 300cSt, valor límite para que pueda ser transportado a través de un oleoducto, ya que el valor medido para los líquidos recogidos a la salida del reactor es de 21 cSt.

Tras realizar el test de estabilidad, se confirma que la eliminación de la fracción residuo hace que se obtenga un crudo sintético estable con respecto a la floculación de los asfaltenos. Este hecho junto con los valores relativamente bajos de insolubles en *n*-heptano y de residuo de carbón de Conradson obtenidos, hacen que no se espere encontrar problemas derivados de la precipitación de los asfaltenos durante el transporte ni durante los posibles procesos de mejora a los que se podría someter el crudo sintético obtenido.

Un beneficio añadido a la obtención de un crudo sintético prácticamente libre de fracción residuo, como el que se consigue mediante este proceso de mejora *in-situ*, es que dicho crudo estará prácticamente libre de metales, como se puede comprobar en los resultados expuestos en la tabla 6.18. Sin embargo,

Tabla 6.18: Propiedades del crudo sintético obtenido a partir del procesado de un crudo extrapesado según el esquema de reacción del proceso de mejora número 3.

Densidad (g·cm ⁻³) (15°C)		0,9373
Grado API		19,5
Viscosidad ¹ (cSt) (40°C)		<21
Metales (ppm)	V	0,1
	Ni	0,8
%CCR (% peso)		0,6
Insolubles <i>n</i> -heptano ¹ (% peso)		0
Nº de bromo (u.a.)		43
Nº de dieno (u.a.)		6
Estabilidad ¹	70/30	
	80/20	
	90/10	

¹ Sin corregir teniendo en cuenta la fracción de gasolina recogida en forma de gas.

al tratarse de un crudo sintético obtenido a través de un proceso de craqueo térmico, y al igual que ocurre con otros procesos de mejora térmicos como el viscorreductor, el contenido en olefinas y dienos en el mismo, pese a que su producción se ha visto limitada al trabajar en condiciones de temperatura más suaves, podría suponer un problema debido a su tendencia a formar gomas con el tiempo, lo que acarrearía problemas de estabilidad durante su almacenamiento a medio/largo plazo (Kumar 1998; Nagpal y col. 1994).

Para comprobar el alcance de la presencia de compuestos insaturados, siguiendo los procedimientos detallados en la norma ASTM D1159 (*Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration. ASTM D1159. s.f.*) y en el método UOP-326 ((UOP LLC 2017)), respectivamente, se obtuvo un número de Br de 43 y un número de dieno de 6, valores que se encuentran dentro del rango de los obtenidos para los crudos sintéticos generados mediante otros procesos térmicos de mejora (Yui 1999; Marquez y Navarro 1995) y que indican que el crudo obtenido mediante este proceso, al igual que ocurre con el resto de crudos sintéticos generados a partir de procesos de mejora mediante eliminación de carbono a elevadas temperaturas, necesitará una etapa posterior de hidroprocesado que se llevará a cabo en la refinería a la que sea transportado el crudo sintético.

6.3.9 Comparación entre el proceso de craqueo en lecho transportado descendente y el *delayed coking*

Los resultados obtenidos con nuestro proceso de mejora se han comparado con los generados por la empresa Ecopetrol S.A. al procesar este mismo crudo extrapesado en una planta piloto de *delayed coking* (DC). Las condiciones de operación empleadas en el reactor de *Delayed coking* aparecen en la tabla 6.19 (Díaz y col. 2017) y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.20.

Temperatura de reacción	510 °C
Temperatura de la carga	370 °C
Caudal de alimentación de la carga	7 g·min ⁻¹
Presión	1 atm
Tiempo de reacción	12 horas
Longitud del reactor	569,2 mm
Diámetro del reactor	65 mm

Tabla 6.19: Condiciones de operación utilizadas en el reactor de *Delayed coking* (Díaz y col. 2017).

Se observa que los rendimientos a crudos sintéticos son similares en ambos casos, cerca del 73 % en peso, el rendimiento a gases en el proceso de *delayed coking* es prácticamente el doble al obtenido mediante el craqueo en un reactor de lecho transportado descendente debido al menor tiempo de residencia del gas en este último reactor (segundos frente a minutos) pese a la menor temperatura de reacción utilizada en el DC. Sorprendentemente, el rendimiento a coque obtenido es inferior a 1,5 veces el valor del residuo de carbón de Conradson de la carga (17,6 % en peso) que se suele obtener en el DC (Speight 2006), aunque este tipo de comportamientos ya se han visto en otros crudos extrapesados sometidos a un proceso de *delayed coking* (Carrillo y Corredor 2013).

Aunque en ambos casos los crudos sintéticos recopilados se encuentran libres de fracción residuo y por tanto de asfaltenos (insolubles en *n*-heptano), los líquidos obtenidos mediante DC presentan un mayor porcentaje de fracciones más ligeras, lo que se traduce en una menor densidad y un mayor grado API, que los obtenidos mediante craqueo en un reactor de lecho transportado descendente. Sin embargo, la calidad de los líquidos producidos en nuestro proceso de mejora *in-situ* es superior teniendo en cuenta la menor viscosidad y residuo de carbón de Conradson que presentan y que la mayor parte de los contaminantes, como los metales, han sido eliminados, mientras que durante el procesado en el *delayed coking* el 32 % en peso del vanadio y el 70 % en peso del níquel presentes en el alimento se mantienen en los líquidos finales.

	MDU	DC
<i>Rendimientos (% en peso)</i>		
Gases	4,2	8,3
Líquidos	73,4	72,7
Gasolina (C ₅ -216°C)	8,4	11,9
Gasóleo (216°C-359°C)	25,8	27,3
Gasóleo de vacío(359°C-537°C)	38,9	33,5
Residuo (>537°C)	0,3	0,0
Coque	23,2	19,0
<i>Propiedades de los crudos sintéticos</i>		
Densidad (g.cm ⁻³) (15°C)	0,9373	0,9279
Grado API	19,5	21
Viscosidad (cSt) (40°C)	<21	42
Metales (ppm)	V	79
	Ni	58
%CCR (% peso)	0,6	2,9
Insolubles <i>n</i> -heptano (% peso)	0,3	0,1

Tabla 6.20: Comparativa de rendimientos y propiedades de los crudos sintéticos generados mediante *delayed coking* (DC) y el proceso de craqueo diseñado (MDU).

6.4 Conclusiones del capítulo

- Es posible convertir hasta un 85 % en peso de una fracción de hidrocarburos tan pesada como es la fracción residuo de los líquidos obtenidos tras el procesado de un crudo extrapesado, en un equipo de lecho transportado descendente utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor, con una selectividad del 51 % en peso a hidrocarburos más ligeros .
- Se han conseguido realizar estimaciones sobre los resultados que pueden obtenerse si se llevaran a cabo las etapas propuestas en cada uno de los procesos ideados con el fin de obtener crudos sintéticos y, dichas estimaciones, predicen muy bien los resultados que se obtienen experimentalmente.
- Con el fraccionamiento de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado y el posterior procesado, en un segundo reactor tipo FCC, de la fracción residuo presente en los mismos, no es posible eliminar la fracción de asfaltenos del crudo sintético final, lo que los hace inestable con respecto a la precipitación de los asfaltenos.

- Es posible reciclar de nuevo al reactor de craqueo la fracción residuo presente en los líquidos procesados hasta su extinción, alcanzándose un estado estacionario en el que el porcentaje de líquidos con puntos de ebullición superior a los 537°C a reciclar se mantiene estable, sin que se produzca una acumulación de esta fracción de líquidos pesados en el reactor de craqueo.
- Mediante estimaciones teóricas se ha llegado a la conclusión de que para obtener el mayor rendimiento a crudo sintético no es necesario craquear la fracción residuo de los líquidos procesados en unas condiciones de reacción diferentes a las que tiene lugar el procesamiento del crudo extrapesado, esto es a 530°C, 0,3 segundos de tiempo de residencia y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹. Por lo tanto, el craqueo de ambas partes puede llevarse a cabo en un mismo reactor de lecho transportado descendente con el caolín como sólido de intercambio de calor.
- Si la fracción de residuo procesada es reciclada al reactor en el que se lleva a cabo el craqueo del crudo extrapesado, ambas partes continúan reaccionando de forma independiente sin que la presencia de una interfiera en el procesamiento de la otra.
- Ha sido posible desarrollar un proceso de mejora parcial *in-situ* de un crudo extrapesado utilizando un reactor de lecho transportado con diseño *MicroDowner* con caolín como sólido de intercambio de calor. Dicho proceso consta de una etapa de reciclado al reactor de craqueo de la fracción residuo presente en los líquidos procesados obtenidos a la salida del mismo. En las condiciones de operación de 530°C, 0,3 segundos y 8 g·g⁻¹, es posible obtener un rendimiento de un 73-74 % en peso de un crudo sintético compuesto por un 11-12 % en peso de gasolina, un 35-36 % en peso de destilados medios ligeros, un 52-53 % en peso de destilados medios pesados y menos de un 0,5 % en peso de fracción residuo.
- El crudo sintético final es estable con respecto a la precipitación de los asfaltenos, presenta una densidad de 0,9373 g·cm⁻³, lo que se corresponde con una gravedad API de 19,5, una viscosidad menor a 21 cSt y el valor del residuo de carbón de Conradson del mismo es de un 0,6 % en peso. Además, el contenido en metales, vanadio y níquel, se ha reducido de 252 ppm, presentes en el crudo extrapesado inicial, a 0,1 ppm en el caso del vanadio y de 82 ppm hasta 0,8 ppm en el caso del níquel. Todos estos valores hacen del crudo sintético un producto adecuado para poder ser transportado a través de un oleoducto desde el pozo de extracción hasta la refinería.

- Al estar producido mediante un proceso de craqueo térmico tanto el valor para el número de bromo, 43, como el del número de dienos, 6, indican la presencia de un número importante de compuestos insaturados en el crudo sintético final producido mediante este proceso de mejora *in-situ*. Estos valores de compuestos insaturados son similares a los obtenidos para los crudos sintéticos generados siguiendo otros procesos de mejora térmicos de eliminación de carbono. Por tanto, con el fin de obtener un producto estable con el paso del tiempo, y al igual que ocurre con otros procesos de mejora mediante tratamientos térmicos, es necesario someter a los líquidos producidos a un proceso de hidrotatamiento en la refinería y reducir así su contenido en olefinas y diolefinas.
- Tras el proceso de mejora desarrollado durante el transcurso de esta tesis doctoral es posible obtener un rendimiento a crudo sintético similar al que se obtendría al someter el mismo crudo extrapesado a un proceso de *Delayed Coking*. En ambos casos los crudos sintéticos presentarían los valores de densidad y viscosidad adecuados para que puedan ser transportados a través de un oleoducto. Sin embargo, un punto a favor del nuevo proceso desarrollado en la presente tesis doctoral es el hecho del efecto de *limpieza* que sobre el crudo sintético se produce, lo que facilitará enormemente su posterior procesado en una refinería. Dicho efecto provoca que la calidad de los líquidos producidos en nuestro proceso de mejora *in-situ* sea superior, teniendo en cuenta la menor viscosidad y residuo de carbón de Conradson que presentan, y que prácticamente la totalidad de los metales han sido eliminados junto con las moléculas precursoras de coque.

Bibliografía

- Carrillo, Jesús Alirio y Laura Milena Corredor (2013). “Upgrading of heavy crude oils: Castilla”. En: *Fuel processing technology* 109, págs. 156-162 (vid. pág. 198).
- Castañeda, LC, JAD Muñoz y J Ancheyta (2012). “Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum”. En: *Fuel* 100, págs. 110-127 (vid. pág. 154).
- Díaz, Fabian A y col. (2017). “CFD Simulation of a pilot plant delayed coking reactor using an in-house cfd code”. En: *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro* 7.1, págs. 85-100 (vid. pág. 198).
- Gray, Murray R (2019). “Fundamentals of partial upgrading of bitumen”. En: *Energy & Fuels* 33.8, págs. 6843-6856 (vid. pág. 171).
- Huc, Alain-Yves (2010). “Heavy crude oils: from geology to upgrading: an overview”. En: (vid. pág. 153).
- Karacan, Ozgen y Mustafa Versan Kok (1997). “Pyrolysis analysis of crude oils and their fractions”. En: *Energy & fuels* 11.2, págs. 385-391 (vid. pág. 179).
- Krasuk, Georgette Rahbe; Roger Marzin; Ivan Cavicchioli; Julio (1987). “Recycle of unconverted hydrocracked residual to hydrocracker after removal of

unstable polynuclear hydrocarbons”. Pat. estadounidense 4655903 (vid. págs. 154-156).

Kumar, Jag M. Nagpal; Girish C. Joshi; Indra D. Singh; Krishan (1998). “Studies on the nature of gum formed in cracked naphtha”. En: *Oxidation Communications* 21.4, págs. 468-477 (vid. pág. 197).

Maa, Ramesh Varadaraj; Michael Siskin; Leo D. Brown; Peter S. (2005). “Fouling inhibition of thermal treatment of heavy oils”. Pat. 2005/113726 A1 (vid. pág. 153).

Malladi, Michael J. Dadkowski; Madhava (1987). “Delayed Coking Process”. Pat. estadounidense 4661241 (vid. pág. 154).

Marquez, Marco y Raul Navarro (sep. de 1995). “Production of tame from coker naphtha”. US5453550. US Patent 5,453,550 (vid. pág. 197).

Nagpal, JM y col. (1994). “Gum forming olefinic precursors in motor gasoline, a model compound study”. En: *Fuel science & technology international* 12.6, págs. 873-894 (vid. pág. 197).

Oehr, Klaus H. (2014). “Method of upgrading heavy crude oil”. Pat. 2014/124517 A1 (vid. pág. 153).

Rana, Mohan S y col. (2007). “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua”. En: *Fuel* 86.9, págs. 1216-1231 (vid. pág. 154).

Speight, James G (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press (vid. pág. 198).

Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration. ASTM D1159. (s.f.) (vid. pág. 197).

Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure .ASTM D1160. (2006) (vid. págs. 186, 190).

UOP LLC, A Honeywell Company (2017). “UOP326-82, Diene Value by Maleic Anhydride Addition Reaction” (vid. pág. 197).

Yui, Sok (1999). “Removing diolefins from coker naphtha necessary before hydrotreating”. En: *Oil and gas journal* (vid. pág. 197).

Capítulo 7

Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis doctoral era el de conseguir desarrollar un proceso de mejora *in-situ* de un crudo extrapesado, económico y fácil de implantar en las inmediaciones del pozo petrolífero, utilizando un reactor de lecho transportado descendente. Además, otro de los objetivos era encontrar un sólido, económico y abundante, con el que llevar a cabo las reacciones en el equipo mencionado, así como las condiciones de reacción adecuadas con las que obtener el mayor rendimiento a crudo sintético que cumpliera con las especificaciones necesarias para que pudiera ser transportado a través de un oleoducto.

Durante el desarrollo del primer capítulo se ha mostrado como ha sido posible llevar a cabo el procesado de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente obteniéndose un rendimiento a coque similar al valor de carbón de Conradson de la carga de partida. Además, mediante el procesado de un crudo extrapesado en un reactor de este tipo, independientemente del sólido de intercambio de calor utilizado, se ha logrado eliminar gran parte de la fracción residuo presente en la carga inicial. Esto ha generado un efecto *limpieza* que se traduce en la eliminación de más del 97% en peso de los metales, níquel y vanadio, presentes en el crudo extrapesado de partida así como en la disminución en la tendencia a la formación de coque (residuo de carbón de Conradson) si el crudo sintético final es sometido a algún tipo de proceso que implique su procesado a temperaturas elevadas.

Se ha visto como no se obtiene beneficio alguno con respecto al rendimiento a crudo sintético final si tras el fraccionamiento del crudo extrapesado de partida se procesan en un reactor de lecho transportado descendente únicamente la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 359°C. Esto es debido a que, como se ha constatado tras el craqueo del crudo completo en las mismas condiciones que las utilizadas para el procesado de la fracción más pesada de dicho crudo, la presencia de los hidrocarburos con menor punto de ebullición facilitan la dilución de las moléculas de hidrocarburos más pesadas reduciendo la tendencia a la formación de coque durante el procesado.

Con la utilización de un material inerte y amorfo como sólido de intercambio de calor es posible obtener un buen rendimiento a productos líquidos, un 73 % en peso, que cumple con las especificaciones de densidad y viscosidad para poder ser transportado a través de un oleoducto. Sin embargo, se ha mostrado como con la utilización de un sólido de intercambio de calor con un cierto grado de cristalinidad, el caolín, se genera un efecto de confinamiento que favorece el desarrollo de las reacciones de craqueo y que permite obtener un mayor rendimiento a crudo sintético, un 77 % en peso, menos denso y viscoso, y en unas condiciones de reacción menos severas, que si la reacción se lleva a cabo con un material completamente amorfo como sólido de intercambio de calor.

Si se utiliza como sólido de intercambio de calor un material con un cierto grado de porosidad, como es el caolín, al llevar a cabo las reacciones a una temperatura inferior a los 530°C, se observan problemas difusionales de las moléculas de mayor tamaño presentes en el crudo extrapesado de partida que impiden su salida de la red porosa de dicho sólido. Esto provoca que el rendimiento a coque obtenido sea superior al valor de residuo de carbón de Conradson del crudo extrapesado de partida.

Al llevar a cabo el procesado de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente con el caolín como sólido de intercambio de calor a 530°C, 0,3 segundos de tiempo de residencia y una relación catalizador a carga de 8 g·g⁻¹, ha sido posible obtener un rendimiento de un 77 % en peso a crudo sintético que cumple con las especificaciones de densidad y viscosidad necesarias para que pueda ser transportado a través de un oleoducto, pero inestable con respecto a la precipitación de los asfaltenos.

Se ha intentado eliminar por completo la fracción de asfaltenos del crudo sintético final empleando un sólido con actividad catalítica para el craqueo de fondo bien como aditivo junto al caolín o solo como sólido de intercambio de calor. Con ello se ha podido concluir que con la presencia de un cierto grado de acidez sobre el sólido de intercambio de calor se consigue reducir el contenido

en fracción residuo e incluso destilados medios pesados en los líquidos finales con respecto a los valores obtenidos al trabajar únicamente con el caolín como sólido de intercambio de calor. Sin embargo, como consecuencia de la naturaleza extrapesada de carga con la que se trabaja, la presencia de dicha acidez, aunque residual, en el sólido de intercambio de calor utilizado, hace que esta reducción en las fracciones más pesadas de los líquidos sea consecuencia del incremento de las reacciones de adición bimoleculares que se producen en los centros activos del catalizador, lo que provoca un aumento en el rendimiento a coque por encima del valor del residuo de carbón de Conradson de la carga, y la correspondiente reducción en el rendimiento a líquidos.

Además, pese a la importante reducción en el contenido en fracción residuo en los crudos sintéticos obtenidos al utilizar como sólido de intercambio de calor un aditivo con actividad catalítica para el craqueo de fondo, no se ha logrado eliminar por completo la fracción de asfaltenos presentes en los mismos. Es por ello por lo que se continúa observando la floculación de los mismos en los líquidos finales recogidos.

Con el fraccionamiento de una muestra representativa del crudo sintético generado tras el procesado de un crudo extrapesado, se ha demostrado que para obtener líquidos estables es necesario eliminar por completo la fracción residuo, hidrocarburos con puntos de ebullición superior a 537°C. Es por ello por lo que se han ideado diferentes estrategias de procesos de mejora *in-situ* con las que conseguir eliminar por completo esta fracción residuo del crudo sintético final.

Lo primero que se ha hecho ha sido demostrar que se puede convertir mediante craqueo térmico hasta un 85 % en peso de una fracción de hidrocarburos tan pesada como es la fracción residuo de los líquidos obtenidos tras el procesado de un crudo extrapesado. Si esta reacción de craqueo tiene lugar a 580°C, 2,2 segundos de tiempo de residencia y una relación sólido a carga de 20 g·g⁻¹ en un equipo de lecho transportado descendente utilizando el caolín como sólido de intercambio de calor, es posible obtener una selectividad a hidrocarburos más ligeros del 51 % en peso.

Ha quedado constancia de que las estimaciones realizadas predicen muy bien los resultados que se obtienen experimentalmente para los diferentes esquemas de procesos ideados con el fin de obtener crudos sintéticos estables.

Con los resultados de dichas estimaciones se han preparado mezclas de hidrocarburos representativas del crudo sintético que se recogería tras el procesado del crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente y el posterior procesado, en un segundo reactor de lecho transportado descendente,

de la fracción residuo presente en los líquidos procedentes del primer reactor de craqueo. Las mediciones realizadas sobre dichas mezclas de hidrocarburos evidencian que con el craqueo térmico de la fracción residuo de los líquidos procesados, no se logra la eliminación completa de los asfaltenos del crudo sintético final, por lo que se sigue observando la precipitación de los mismos.

Se ha concluido que es posible reciclar de nuevo al reactor de craqueo la fracción residuo presente en los líquidos procesados hasta su extinción, alcanzándose un estado estacionario en el que el porcentaje de líquidos con puntos de ebullición superior a los 537°C a reciclar se mantiene estable sin, que se produzca una acumulación de esta fracción de líquidos pesados en el reactor de craqueo.

Mediante estimaciones teóricas se ha llegado a la conclusión de que para obtener el mayor rendimiento a crudo sintético no es necesario craquear la fracción residuo de los líquidos procesados en unas condiciones de reacción diferentes a las que tiene lugar el procesado del crudo extrapesado, esto es a 530°C, 0,3 segundos de tiempo de residencia y una relación sólido a carga de 8 g·g⁻¹. Por lo tanto, el craqueo de ambas partes puede llevarse a cabo en un mismo reactor de lecho transportado descendente con el caolín como sólido de intercambio de calor.

Se ha demostrado, mediante resultados experimentales, la hipótesis de que si la fracción de residuo procesada es reciclada al reactor en el que se lleva a cabo el craqueo del crudo extrapesado, ambas partes continúan reaccionando de forma independiente sin que la presencia de una interfiera en el procesado de la otra.

Finalmente, se puede concluir que ha sido posible desarrollar un proceso de mejora parcial *in-situ* de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente con caolín como sólido de intercambio de calor. Dicho proceso consta de una etapa de reciclado al reactor de craqueo de la fracción residuo presente en los líquidos procesados obtenidos a la salida del mismo. En las condiciones de operación de 530°C, 0,3 segundos y 8 g·g⁻¹, es posible obtener un rendimiento de un 73-74 % en peso de un crudo sintético compuesto por 11-12 % en peso de gasolina, un 35-36 % en peso de destilados medios ligeros, un 52-53 % en peso de destilados medios pesados y menos de un 0,5 % en peso de fracción residuo.

El crudo sintético final es estable con respecto a la precipitación de los asfaltenos, presenta una densidad de 0,9373 g·cm⁻³, lo que se corresponde con un grado API de 19,5 una viscosidad menor a 21 cSt y el valor del residuo de carbón de Conradson del mismo es de un 0,6 % en peso. Además, el contenido

en metales, vanadio y níquel, se ha reducido de 252 ppm, presentes en el crudo extrapesado inicial, a 0,1 ppm en el caso del vanadio y de 82 ppm hasta 0,8 ppm en el caso del níquel. y el valor del residuo de carbón de conradson es de 0,6 % en peso. Todos estos valores hacen del crudo sintético un producto adecuado para poder ser transportado a través de un oleoducto, además de facilitar su posterior tratamiento dentro de la refinería.

Al estar producido mediante un proceso de craqueo térmico tanto el valor para el número de bromo, 43, como el del número de dienos, 6, similares a los obtenidos para los crudos sintéticos generados siguiendo otros procesos de mejora térmicos de eliminación de carbono, indican la presencia de un número importante de compuestos insaturados en el crudo sintético final producido mediante este proceso de mejora *in-situ*. Por tanto, con el fin de obtener un producto estable con el paso del tiempo es necesario someterlo a un proceso de hidrotatamiento en la refinería y reducir su contenido en olefinas y diolefinas.

Tras el proceso de mejora desarrollado durante el transcurso de esta tesis doctoral es posible obtener un rendimiento a crudo sintético similar al que se obtendría al someter el mismo crudo extrapesado a un proceso de *Delayed Coking*. En ambos casos los crudos sintéticos presentarían los valores de densidad y viscosidad adecuados para que puedan ser transportados a través de un oleoducto. Sin embargo, un punto a favor del nuevo proceso desarrollado en la presente tesis doctoral es el hecho del efecto de *limpieza* que sobre el crudo sintético se produce, lo que facilitará enormemente su posterior procesado en una refinería. Dicho efecto provoca que la calidad de los líquidos producidos en nuestro proceso de mejora *in-situ* sea superior, teniendo en cuenta la menor viscosidad y residuo de carbón de Conradson que presentan, y que prácticamente la totalidad de los metales han sido eliminados junto con las moléculas precursoras de coque.

Por lo tanto, ha sido posible el desarrollo de un proceso de mejora *in-situ* de un crudo extrapesado en un reactor de lecho transportado descendente en el que el coque generado durante las reacciones, y que termina depositado sobre el catalizador, es eliminado mediante combustión durante la etapa de regeneración. Esto hace que, a diferencia de lo que ocurre en otro tipo de procesos de mejora *in-situ* como el *Delayed Coking*, se consiga un proceso continuo sin la necesidad de disponer de dos reactores en paralelo, ya que en este caso no se produce una acumulación del coque generado dentro del reactor. Esto nos permite eliminar los costes derivados de la limpieza y puesta a punto de los reactores que se produce en este tipo de procesos en los que no se utiliza un sólido de intercambio de calor en un reactor de lecho transportado, y los de la eliminación de los subproductos generados, como son el coque y la grandes can-

tidades de agua contaminada acumulada durante su extracción. Es más, con la regeneración del sólido mediante combustión del coque se consigue suministrar la energía necesaria para mantener el balance energético del proceso, lo que abarata considerablemente el proceso al verse reducido el gasto energético necesario para su funcionamiento de manera continuada.

Anexo A.

Fracción de gasolina recogida en forma de vapor. Cuantificación y gravedad específica.

Tabla 1: Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para las reacciones llevadas a cabo con el sólido inerte.

Condiciones de reacción	% en peso de productos líquidos obtenidos en forma de vapor ¹	Gravedad específica de los productos líquidos obtenidos en forma de vapor ²
510°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,92	0,687
510°C _ 0,3 s _ 12 g·g ⁻¹	2,03	0,688
580°C _ 0,3 s _ 12 g·g ⁻¹	3,65	0,689
580°C _ 0,3 s _ 20 g·g ⁻¹	2,96	0,689
545°C _ 1,2 s _ 12 g·g ⁻¹	2,59	0,687
510°C _ 2,2 s _ 8 g·g ⁻¹	2,69	0,685
510°C _ 2,2 s _ 12 g·g ⁻¹	4,60	0,677
580°C _ 2,2 s _ 12 g·g ⁻¹	5,12	0,688
580°C _ 2,2 s _ 20 g·g ⁻¹	3,51	0,689

¹ Según análisis de los gases de reacción por cromatografía gaseosa.

² Según análisis PIONA de los gases de reacción.

Tabla 2: Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para las reacciones llevadas a cabo con el caolín.

Condiciones de reacción	% en peso de productos líquidos obtenidos en forma de vapor ¹	Gravedad específica de los productos líquidos obtenidos en forma de vapor ²
510°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	3,12	0,687
510°C _ 0,3 s _ 12 g·g ⁻¹	3,60	0,689
580°C _ 0,3 s _ 12 g·g ⁻¹	5,30	0,690
580°C _ 0,3 s _ 20 g·g ⁻¹	5,16	0,690
545°C _ 1,2 s _ 12 g·g ⁻¹	3,30	0,689
510°C _ 2,2 s _ 8 g·g ⁻¹	3,29	0,688
510°C _ 2,2 s _ 12 g·g ⁻¹	6,18	0,688
580°C _ 2,2 s _ 12 g·g ⁻¹	5,56	0,689
580°C _ 2,2 s _ 20 g·g ⁻¹	3,69	0,688

¹ Según análisis de los gases de reacción por cromatografía gaseosa.

² Según análisis PIONA de los gases de reacción.

Tabla 3: Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para las reacciones llevadas a cabo con el caolín a 530°C.

Condiciones de reacción	% en peso de productos líquidos obtenidos en forma de vapor ¹	Gravedad específica de los productos líquidos obtenidos en forma de vapor ²
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	2,52	0,693
530°C _ 0,3 s _ 12 g·g ⁻¹	3,40	0,689
530°C _ 2,2 s _ 8 g·g ⁻¹	3,21	0,689
530°C _ 2,2 s _ 12 g·g ⁻¹	3,88	0,688

¹ Según análisis de los gases de reacción por cromatografía gaseosa.

² Según análisis PIONA de los gases de reacción.

Tabla 4: Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma tras llevar a cabo las reacciones correspondientes al esquema del proceso de mejora seleccionado.

Condiciones de reacción	% en peso de productos líquidos obtenidos en forma de vapor ¹	Gravedad específica de los productos líquidos obtenidos en forma de vapor ²
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,85	0,691
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,98	0,689
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,91	0,689
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,89	0,691
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,83	0,691
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	2,07	0,693
530°C _ 0,3 s _ 8 g·g ⁻¹	1,93	0,688
Promedio	1,92	0,690

¹ Según análisis de los gases de reacción por cromatografía gaseosa.

² Según análisis PIONA de los gases de reacción.

Índice de figuras

1.1. Trampas estructurales	7
1.2. Trampa estratigráfica	7
1.3. Clasificación de las fuentes naturales de hidrocarburos y de los sedimentos precursores de hidrocarburos	8
1.4. Ejemplo de estructuras moleculares de asfaltenos descritas por diferentes estudios.	13
1.5. Composición de las fracciones separadas en función del punto de ebullición de los compuestos que las conforman	15
1.6. Clasificación de los crudos del petróleo en función de su viscosi- dad, densidad y grado API	15
1.7. Esquema de los métodos de transporte de crudos extrapesados sin modificar la composición de los crudos	19
1.8. Imagen representativa del transporte de crudos pesados y extra- pesados en flujo nucleo anular.	23
1.9. Esquema de procesos de mejora de las propiedades de los crudos no convencionales para que puedan ser transportados a través de un oleoducto.	24

1.10. Distribución mundial de la utilización de los procesos de mejora <i>in-situ</i>	27
1.11. Esquema del proceso de viscorreducción	31
3.1. Esquema simplificado de la unidad de test de Microactividad automático.	53
3.2. Esquema simplificado del reactor de lecho transportado descendente.	55
3.3. Programa de temperatura seguido para llevar a cabo el análisis de destilación simulada.	59
3.4. Imagen de un viscosímetro de vidrio opaco (flujo inverso).	62
3.5. Esquema simplificado del montaje utilizado para realizar la destilación.	69
4.1. Comparación entre la morfología de las partículas del carburo de silicio y un catalizador FCC.	81
4.2. Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotermal en muffa del catalizador de equilibrio de FCC impregnado con un 5 % en peso de sodio.	83
4.3. Comparación de los resultados obtenidos al llevar a cabo el craqueo de un gasoil de vacío en una unidad MAT utilizando el carburo de silicio y un sólido inertizado.	85
4.4. Rendimientos obtenidos tras la destilación del crudo extrapesado, el craqueo térmico de la fracción pesada y la adición de la fracción ligera (Opción a) comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado (Opción b).	88
4.5. Rendimientos a coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de reacción utilizando como sólido de intercambio de calor un catalizador de equilibrio completamente desactivado.	90

4.6. Rendimientos a gases y líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de reacción utilizando como sólido de intercambio de calor un material inerte.	91
4.7. Estructura de la caolinita.	98
4.8. Efecto del proceso de deshidroxilación sobre la estructura cristalina de la caolinita	99
4.9. Patrón de DRX del caolín.	100
4.10. Resultado del análisis termogravimétrico del caolín.	101
4.11. Rendimientos a productos líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín.	102
4.12. Rendimientos a gases y coque obtenidos tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín.	103
4.13. Comparación de los rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado con el caolín o el sólido inerte.	108
4.14. Comparación de las propiedades de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones en diferentes condiciones con el sólido inerte o el caolín.	110
4.15. Comparativa rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos a 510°C y 530°C tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU con el caolín.	113
5.1. Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotermal en mufla del aditivo con actividad para el craqueo de fondo.	128
5.2. Distribución de tamaño de poro del aditivo con actividad para el craqueo de fondo equilibrado (BCA_85) y fresco.	129
5.3. Rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando diferentes cantidades de un aditivo con actividad para el craqueo de fondo.	131

5.4. Rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando diferentes cantidades de un aditivo con actividad para el craqueo de moléculas pesadas.	133
5.5. Esquema simplificado del mecanismo de la reacción de craqueo.	134
5.6. Programa para llevar a cabo el tratamiento hidrotermal en mufla del aditivo con actividad para el craqueo de fondo.	136
5.7. Distribución de tamaño de poro del aditivo con actividad para el craqueo de fondo de referencia y los obtenidos tras los diferentes procesos de desactivación.	138
5.8. Rendimientos a líquidos, gases y coque obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando un catalizador con actividad para el craqueo de moléculas pesadas a diferentes niveles de desactivación.	140
5.9. Rendimientos a las diferentes fracciones de líquidos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo utilizando un catalizador con actividad para el craqueo de moléculas pesadas a diferentes niveles de desactivación en comparación con los obtenidos con el caolín.	141
5.10. Curvas Temperatura-Punto de ebullición obtenidas mediante SIMDIS del crudo procesado y de las fracciones del mismo separadas por destilación a vacío.	145
6.1. Esquemas de los posibles procesos de mejora de crudos extrapesados.	157
6.2. Esquematización de la hipótesis seguida para estimar los resultados del craqueo de la fracción residuo procesada.	162
6.3. Conversión y rendimientos a productos líquidos y coque calculados para el caso en el que se llevara a cabo el procesado en el equipo de lecho transportado descendente de la fracción 100 % residuo de los líquidos obtenidos tras el craqueo del crudo extrapesado.	164
6.4. Esquema de proceso de mejora <i>in-situ</i> que consta de dos reactores en serie sin reciclado.	165

6.5. Balance de materia de las etapas del proceso en las diferentes condiciones de operación.	168
6.6. Ejemplo de balance materia del proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado en las condiciones de operación correspondientes a la combinación n°01 (tabla 6.5).	168
6.7. Rendimientos calculados para el proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.	169
6.8. Composición relativa estimada de los crudos sintéticos generados tras el proceso que consta de dos reactores en serie sin reciclado comparados con los obtenidos tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.	170
6.9. Esquema proceso de mejora <i>in-situ</i> que consta de dos reactores en serie con reciclado.	172
6.10. Balance de materia de las destilaciones cuando se alcanza el equilibrio en el proceso 2.	174
6.11. Ejemplo de balance materia del proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado en las condiciones de operación de la combinación n°1 una vez alcanzado equilibrio.	175
6.12. Rendimientos calculados para el proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado comparados con los obtenidos experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.	176
6.13. Composición estimada del crudo sintético obtenido tras el proceso que consta de dos reactores en serie con reciclado en comparación con la obtenida experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.	177
6.14. Esquema proceso de mejora <i>in-situ</i> que consta de un reactor con reciclado de la fracción residuo.	178
6.15. Balance de materia de la reacción de craqueo y la destilación una vez alcanzado el equilibrio	179
6.16. Ejemplo de balance de materia del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.	179

6.17. Comparación de los rendimientos obtenidos tras procesar el crudo extrapesado en un reactor sin reciclado y los calculados para el proceso que consta de un reactor con reciclado de la fracción residuo.	180
6.18. Composición estimada del crudo sintético obtenido tras el proceso que consta de un reactor con reciclado en comparación con la obtenida experimentalmente tras el craqueo térmico del crudo extrapesado en un solo reactor.	181
6.19. Comparación de los rendimientos obtenidos tras procesar la fracción pesada obtenida tras el craqueo del crudo extrapesado a 530°C, 8 g·g ⁻¹ y 0,3 s a diferentes condiciones de reacción. . . .	188
6.20. Balance de materia de las etapas del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.	189
6.21. Ejemplo de balance de materia del proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.	190
6.22. Comparación de los rendimientos estimados y los obtenidos experimentalmente para la destilación de los productos líquidos recogidos tras el procesado de la mezcla de equilibrio.	194
6.23. Comparación entre el balance de materia obtenido a partir de resultados experimentales y el estimado mediante cálculos matemáticos para el proceso que consta de un reactor con reciclado una vez alcanzado el equilibrio.	195

Índice de tablas

1.1. Composición elemental general del petróleo crudo	10
1.2. Clasificación de los compuestos nitrogenados encontrados en el petróleo crudo	11
1.3. Tipos de compuestos azufrados encontrados en el petróleo crudo	12
1.4. Composición elemental general del petróleo crudo.	14
1.5. Clasificación de los crudos de petróleo en función de su gravedad API.	16
1.6. Características de los distintos tipos de reactores utilizados en los procesos de mejora mediante adición de hidrógeno	28
3.1. Definición de las diferentes fracciones utilizadas en el análisis mediante destilación simulada.	59
3.2. Tamaños, rango de viscosidades óptimo y constantes de los vis- cosímetros utilizados.	63
3.3. Propiedades del crudo.	70
3.4. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad del petró- leo crudo extrapesado.	71

3.5. Esquema de combinaciones de condiciones de operación a seguir para llevar a cabo las reacciones en la unidad MDU.	73
4.1. Comparación de las propiedades texturales y ácidas del catalizador de FCC de referencia y del obtenido tras el tratamiento de inertización.	83
4.2. Rendimientos obtenidos tras el craqueo de la fracción de líquidos con puntos de ebullición superior a los 359°C que componen el crudo extrapesado.	87
4.3. Índice de transferencia de hidrógeno (HTI, ratio <i>iso</i> -buteno a <i>iso</i> -butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con el sólido inerte.	91
4.4. Propiedades de los crudos sintéticos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU.	92
4.5. Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.	94
4.6. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones en el equipo MDU.	96
4.7. Propiedades texturales y ácidas del caolín.	101
4.8. Propiedades de los crudos sintéticos obtenidos tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU con el caolín como sólido de transferencia de calor.	104
4.9. Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.	105
4.10. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones con el caolín.	106
4.11. Índice de transferencia de hidrógeno (ITH, ratio <i>iso</i> -buteno a <i>iso</i> -butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con caolín.	107

4.12. Comparación de la composición de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado en el equipo MDU a diferentes condiciones de operación utilizando el caolín o un sólido inerte.	111
4.13. Fracciones de los crudos sintéticos obtenidas mediante destilación simulada tras llevar a cabo las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado en el equipo MDU.	114
4.14. Comparación de las propiedades de los crudos sintéticos obtenidos al llevar a cabo las reacciones de craqueo en el equipo MDU con el caolín a 510°C y a 530°C.	114
4.15. Grado de eliminación de los metales tras las reacciones de craqueo térmico del crudo extrapesado.	115
4.16. Comparación del índice de transferencia de hidrógeno (ITH, ratio <i>iso</i> -buteno a <i>iso</i> -butano) calculado para las reacciones llevadas a cabo con caolín a 510°C y 530°C	115
4.17. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad a los productos líquidos obtenidos al llevar a cabo las reacciones a 530°C.	116
5.1. Comparación de las propiedades texturales y ácidas del aditivo con actividad para el craqueo de fondo fresco y equilibrado (BCA_85).	129
5.2. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado utilizando caolín con un 25 % en peso de BCA como sólido de intercambio de calor.	135
5.3. Comparación de las propiedades texturales y ácidas del aditivo con actividad para el craqueo de fondo de referencia y los obtenidos tras los diferentes procesos de desactivación realizados.	137
5.4. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los crudos sintéticos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado utilizando el BCA_85 como sólido de intercambio de calor.	143
5.5. Balance de materia de la destilación del crudo extrapesado procesado.	144

5.6. Distribución de puntos de ebullición de los diferentes productos líquidos.	144
5.7. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad de los productos líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado completo y de la fracción ligera de los mismos.	146
6.1. Balance de materia de las destilaciones del crudo extrapesado procesado.	159
6.2. Distribución de puntos de ebullición de los diferentes productos líquidos obtenidos y del crudo extrapesado procesado inicial. . .	160
6.3. Rendimientos de las reacciones llevadas a cabo con la fracción pesada de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación.	161
6.4. Estimación de los rendimientos a coque y líquidos con puntos de ebullición inferior y superior a 537°C que se obtendrían tras el craqueo de la fracción residuo pura.	163
6.5. Combinación de condiciones de reacción para el proceso de mejora <i>in-situ</i> que consta de dos reactores en serie sin reciclado (Opción 1).	166
6.6. Rendimientos de las reacciones llevadas a cabo con el crudo extrapesado y la fracción pesada de los líquidos obtenidos tras el procesado del crudo extrapesado bajo diferentes condiciones de operación.	167
6.7. Imágenes obtenidas tras realizar el test de estabilidad para la mezcla de líquidos obtenidos tras el procesado de la fracción pesada y la fracción ligera del crudo extrapesado procesado obtenida tras el fraccionamiento de la mezcla de líquidos recopilada de las reacciones que han sido desestimadas.	171
6.8. Estimación del porcentaje en peso de líquidos a reciclar una vez alcanzado el estado estacionario para el procesado del crudo extrapesado siguiendo el esquema que consta de dos reactores en serie con reciclado.	173
6.9. Resumen comparativo de los resultados obtenidos.	183

6.10. Promedio y desviación estándar de los rendimientos obtenidos tras llevara cabo las 9 reacciones del crudo extrapesado en el equipo de lecho transportado descendente.	185
6.11. Balance de materia de la destilación del crudo extrapesado procesado a 530°C, 0,3 s y 8 g·g ⁻¹	186
6.12. Distribución de puntos de ebullición de las diferentes de fracciones de líquidos obtenidas por destilación y del crudo extrapesado procesado inicial.	186
6.13. Promedio y desviación estándar de los rendimientos obtenidos tras llevara cabo las 14 reacciones de craqueo del crudo extrapesado en el equipo de lecho transportado descendente.	191
6.14. Balance de materia de las destilaciones del crudo extrapesado procesado.	191
6.15. Distribución de puntos de ebullición de las fracciones pesadas obtenidas.	192
6.16. Rendimientos experimentales obtenidos tras las reacciones de craqueo térmico de la mezcla de equilibrio.	193
6.17. Balance de materia de las destilación de los líquidos procedentes del craqueo térmico de la mezcla de equilibrio.	194
6.18. Propiedades del crudo sintético obtenido a partir del procesado de un crudo extrapesado según el esquema de reacción del proceso de mejora número 3.	197
6.19. Condiciones de operación del reactor de <i>Delayed coking</i>	198
6.20. Comparativa de rendimientos y propiedades de los crudos sintéticos generados mediante <i>delayed coking</i> (DC) y el proceso de craqueo diseñado (MDU).	199
1. Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para la reacciones llevadas a cabo con el sólido inerte.	213
2. Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para las reacciones llevadas a cabo con el caolín.	214

3. Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma para las reacciones llevadas a cabo con el caolín a 530°C. 214
4. Porcentaje de vapor de gasolina en la fase gas y estimación de la gravedad específica de la misma tras llevar a cabo las reacciones correspondientes al esquema del proceso de mejora seleccionado. 215