



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

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

TESIS DOCTORAL

APROVECHAMIENTO Y MEJORA DE CRUDOS EXTRAPESADOS

Presentada por:

Elena Corresa Mateu

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Valencia, Septiembre 2023

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.
