

PIRÓLISIS E HIDROGENACIÓN *IN SITU* DE CRUDOS PESADOS CON NAFTAS

Agustín Guerrero Martínez, José Ángel Dávila Gómez, Ma. de Lourdes Delgado Núñez

Dpto. de Energía UAM-A, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco

En este estudio se indaga la viabilidad de lograr la desulfuración de crudos pesados de petróleo utilizando in situ el mismo hidrógeno contenido en las fracciones ligeras, liberado por la pirólisis de naftas o por recombinación molecular. Se encontró que en las curvas ASTM de las muestras de petróleo tratado por destilación a reflujo total (DRT) no aparece la misma cantidad de destilados ligeros que en la de crudo sin tratamiento previo, lo cual se atribuye a la recombinación de ligeros hacia moléculas de mayor peso molecular. El análisis cromatográfico confirma la disminución de la masa de la fracción ligera y un aumento en la masa de una fracción más pesada. Existe clara evidencia de que la recirculación de naftas ligeras produce cambio de composición y desulfuración (en forma de H₂S principalmente) en crudos pesados. Los resultados obtenidos en este estudio exploratorio sugieren la conveniencia de hacer el escalamiento a nivel planta piloto, con miras a la implementación en refinería.

Palabras clave: pirólisis; hidrogenación; crudo maya; naftas; destilación primaria.

In this study we explored the viability of achieving heavy crude oil desulphurization through using the in situ hydrogen which is into the light fractions and is delivered during the naphta pyrolysis or obtained by molecular recombination. The results of ASTM curves show different amount of light-distilled product by comparison between the oil treated by total reflux distillation and the non-treated crude oil, this phenomena is related to the light-molecules re-mixing into higher molecular weight molecules. The chromatographic analysis confirms that the light-fraction quantity decreases while the higher-weight fraction increases. There exists clear evidence that during the light-naphta recirculation both crude oil composition change and desulphurization occurs (mainly through H₂S way). The results obtained in this exploring-study suggest the convenience to expand the project to pilot-plant level, looking to implement it in Refinery.

Key words: pyrolysis; hydrogenation; mayan crude oil; naphta; primary distillation.

Introducción

Uno de los recursos energéticos más importantes de México son sus hidrocarburos, su petróleo que se clasifica como Istmo, Maya y Olmeca. El de mejor calidad es el Olmeca. El crudo Maya

tiene elevados niveles de Azufre tabla 1, /1/ que lo hacen menos atractivo porque requiere tratamientos de refinación adicionales a los de un crudo ligero; del crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26 % volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15,7 %.

Tabla 1
Tipos de crudo mexicano de exportación

	Istmo	Maya	Olmeca
Tipo	ligero	pesado	superligero
Gravedad API	33,60	22,00	39,30
% W de Azufre	1,30	3,30	0,80
Fuente: Datos del Instituto Mexicano del Petróleo, 2007			

En la figura 1 se muestran los datos que proporciona PEMEX /2/ acerca de los volúmenes de producción petrolera en los últimos años. Como se observa, es muy importante la proporción de crudos pesados, por lo que resulta imperativo enfocar grandes esfuerzos en el desarrollo de una tecnología capaz de obtener el mayor provecho posible de ellos.

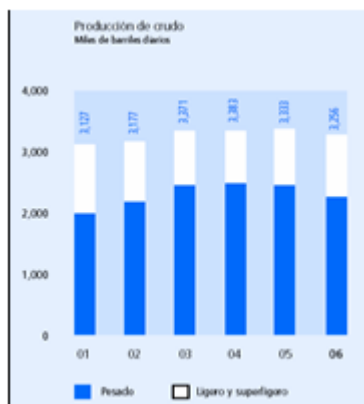


Fig. 1 Producción de petróleo en México (PEMEX).

El mejoramiento actual de la calidad de los hidrocarburos, principalmente de las gasolinas se realiza por medio de tratamientos de desulfuración con hidrógeno, como la hidrodeshulfuración y la hidrodeshintegración catalítica, etcétera. En los últimos años se ha venido desarrollando un grupo de proyectos de reconfiguración en las principales refinerías mexicanas, con la intención de incrementar la capacidad de procesamiento de crudos amargos (con alto contenido de azufre). Asimismo se sabe que la producción y almacenamiento del hidrógeno son problemas de ingeniería por sí mismos cuya solución no es trivial. /3/ Sin embargo se observa una tendencia muy fuerte hacia el desarrollo de toda una tecnología basada en el hidrógeno.

En todo el mundo existen normas ambientales cada vez más rigurosas en cuanto a las cantidades permitidas de azufre. En la figura 2 se observa la tendencia de los niveles permitidos de azufre para las gasolinas en México, Estados Unidos y la Unión Europea.

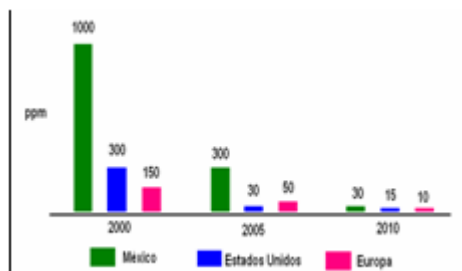


Fig. 2 México, Estados Unidos, Europa: tendencias en el contenido de azufre en gasolinas, 2000-2010 [ppm] Ref: PEMEX Refinación, European Commission 2001, EPA. Gasolina y Diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares, Blumberg et al, Fundación Hewlett, Mayo 2003, Citado en Plan de Negocios 2006.2012 de PEMEX, 2006.

Además de los requisitos para reformular gasolinas, las empresas refinadoras también deben reducir el contenido de azufre de 1,000 a entre 30 y 80 partes por millón en las gasolinas en 2012 (caso específico de MagnaSin de PEMEX) /4/ y de 500 a entre 15 y 30 en el diesel para 2008, según el plan de negocios 2004-2012 de PEMEX Refinación /5/ y de acuerdo a los estándares para las emisiones vehiculares y el control de contenido de azufre en gasolinas de la Agencia para la

Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), conocidas como TIER II. Para 2010 se espera lograr que los combustibles que se venden en México tengan la misma calidad que los de los países más avanzados.

El Programa Sectorial de Energía 2007-2012 establece como una de las estrategias para mitigar la emisión de contaminantes de efecto invernadero el incremento de la disponibilidad de combustibles con bajo contenido de azufre

comercializados por PEMEX. La línea de acción que propone es justamente “fomentar la construcción de nuevas plantas de postratamiento de gasolina y de diesel; la modernización de las plantas de destilados intermedios y su integración a las refinerías del sistema nacional de refinación, para obtener gasolinas y diesel de ultra bajo azufre”. /6/

Para obtener gasolinas de calidad satisfactoria, además de disminuir el contenido de azufre, es necesario mantener octanajes elevados (80 y más). Existe un gran interés a nivel mundial por encontrar procesos que permitan cumplir con las especificaciones y que además tengan rendimientos apropiados. Las gasolinas mexicanas, si bien mantienen un índice de octano aceptable respecto a la cantidad de azufre éste es aún elevado (500ppm en Magna y 300ppm en Premium para la Ciudad de México). /7, 8/ Sin embargo, existe la posibilidad de que el octanaje esté asociado precisamente a la presencia de moléculas pesadas entre las que se encuentran las que contienen azufre orgánico.

En este proyecto /9/ se indaga la posibilidad de que mediante el craqueo de naftas, generar hidrógeno durante la destilación del crudo y aprovecharlo para llevar a cabo la hidrogenación in situ de las moléculas orgánicas que contienen el azufre. De esta manera se puede recircular las fracciones ligeras a fin de aprovecharlas como fuente de este elemento. En el plan nacional de desarrollo 2007-2012, /10/ se pone de manifiesto la importancia de trabajar en el desarrollo de tecnología que le permita al país obtener mejor provecho de sus recursos energéticos, particularmente de sus hidrocarburos.

El grupo de Investigación sobre tecnologías sustentables del Departamento de Energía de la UAM-Azcapotzalco presentó una propuesta conocida como “Estrategia de aprovechamiento integral del hidrógeno” /11- 15/ en cuyo marco se plantea la necesidad de buscar los mecanismos para contribuir al mejoramiento de la calidad de los crudos mexicanos primeramente, y de sus gasolinas, mediante cambios en los procedimientos empleados, a través de:

- Repensar y dirigir los procesos de desulfuración, en particular su ubicación dentro del procedimiento industrial.
- Diseñar procedimientos que permitan el máximo aprovechamiento del hidrógeno.

Fundamentación teórica

La pirólisis es la transformación de un compuesto en una o más sustancias diferentes debido a la acción del calor sin emplear la oxidación. /16, 17/ Generalmente las moléculas de elevado peso molecular se rompen originando compuestos de menor peso molecular; en ocasiones también se puede presentar la isomerización y la recombinación que permiten la formación de compuestos de mayor peso molecular.

Corma y colaboradores trabajaron diferentes esquemas de recirculación de naftas en reactores de lecho transportado y en unidades de microactividad, para simular las condiciones de una unidad de FCC /18/ y encontraron que las naftas de FCC pueden ser procesadas para reducir las olefinas y preservar el máximo rendimiento de gasolinas, o maximizar la producción de olefinas ligeras (C3 y C4) por desaceleración del craqueo de naftas en condiciones severas. En ambos casos es posible procesar el corte ligero de olefinas en el stripper de la unidad de FCC, donde la baja temperatura y baja actividad catalítica promueven las reacciones de transferencia de hidrógeno más que las de craqueo, pudiendo transformar las olefinas en isoparafinas y aromáticos.

En este proyecto se ha buscado aplicar la recirculación de naftas ligeras para lograr la formación de moléculas de mayor peso molecular, y explorar la posibilidad de lograr la desulfuración de crudos pesados debido a la recombinación del hidrógeno presente en las naftas craqueadas. Naftas es el término general aplicado a los productos de refinación parcial o completa del petróleo y productos líquidos del gas natural, que en un 95 % se destilan a menos de 240 °C, como se muestra en la figura 3. /19/ Están compuestas por destilados ligeros y gasolinas.

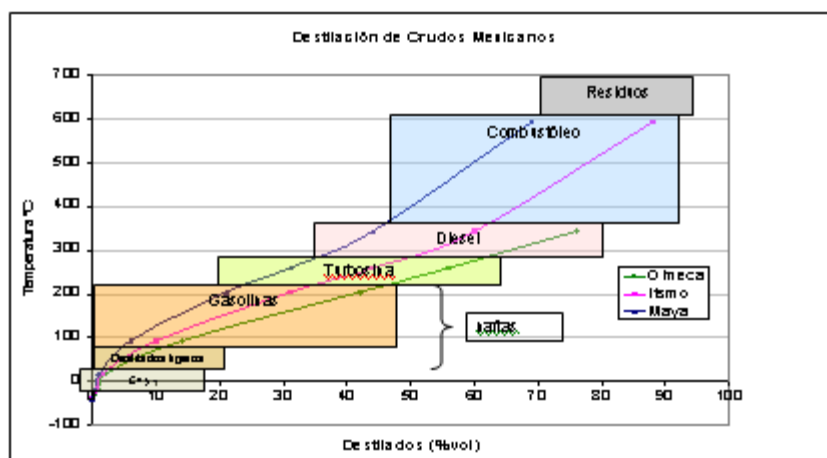


Fig. 3 Composición típica de crudos mexicanos. Ref. Calidad de gasolinas y estrategia de Hidrógeno, Dávila G., J. A. Seminario “Química de Materiales”, UAM-A, Enero, 2006 (Tratamiento del autor a partir de información Pemex, IMP y otros).

El octanaje, también conocido como número de octano es una “medida de calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil”, /20/ de ahí que al contar con gasolinas de octanaje elevado, se mejora el rendimiento del combustible.

Un concepto que conviene introducir es el de destilación reactiva, que es una operación en donde se presentan simultáneamente reacción química y separación por destilación. /21/ La destilación reactiva tiene muchas aplicaciones potenciales como pueden ser transalquilaciones y esterificaciones, pero el procedimiento no está suficientemente estudiado para manejar sólidos, componentes supercríticos, reacciones en fase gas, o reacciones a altas presiones y temperaturas como hidrogenación, reformación con vapor, gasificación e hidrodealquilación.

Desarrollo experimental

Diseño de experimentos

Se planteó un protocolo de diseño factorial de experimentos en ingeniería para seleccionar las pruebas más importantes y obtener resultados significativos en vistas de una eventual optimización del proceso. Se realizaron pruebas para identificar aquellas propiedades del sistema que permitieran obtener información útil. Se de-

terminó la temperatura de degradación térmica (pirólisis) de las naftas cuando se recolectó el 53 % de destilado de crudo maya a los 272 °C siguiendo el método ASTM, se sometió a destilación a reflujo total hasta que ocurrió la degradación térmica, a los 137 °C. Se utilizó un esquema de destilación con reflujo total (DRT, figura 4) de crudo maya, lo cual permitiría el regreso de las fracciones ligeras a la caldera del destilador, zona de temperatura más elevada, donde eventualmente se llevaría a cabo el craqueo y la recombinación-hidrogenación. Bajo tales consideraciones se formuló un diseño de experimentos con un sólo factor (la temperatura de control para la destilación con reflujo total) y con tres niveles:

- 120 °C (ausencia de pirólisis)
- 150 °C (caso intermedio)
- 180 °C (presencia de pirólisis)

El tiempo de tratamiento térmico fue de 40 min.

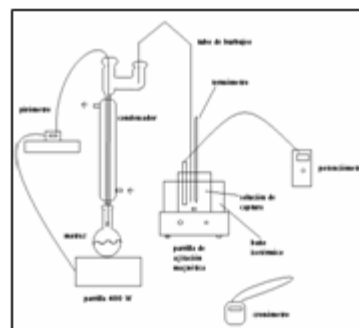


Fig. 4 Equipo utilizado para destilaciones con reflujo total.

La caracterización del crudo y de los productos de DRT se realizó mediante una adaptación de la norma ASTM D86-03 /22/, figura 5.

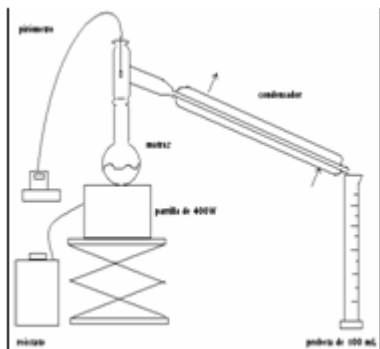


Fig. 5 Equipo utilizado para destilaciones tipo ASTM.

La valoración por volumetría /23/ de las soluciones de captura resultó imposible debido a que están extremadamente diluidas, el margen de error experimental sobrepasaba los límites acep-

tables, por lo cual se decidió emplear únicamente la determinación instrumental del cambio de pH. Se seleccionaron muestras típicas para determinación de azufre orgánico por espectrometría de fluorescencia de Rayos X, y se analizó la composición de las fracciones resultantes por cromatografía de gases en un laboratorio especializado del Instituto Mexicano del Petróleo.

Análisis de resultados

Destilaciones con reflujo total

En la figura 6 se presentan comportamientos típicos del crudo maya sometido a DRT en los distintos niveles de temperatura que se fijaron. Se observan dos zonas fundamentales: la primera, por debajo de la Temperatura de Pirólisis de Naftas, asociada con un fenómeno de recombinación; y la segunda, asociada con pirólisis.

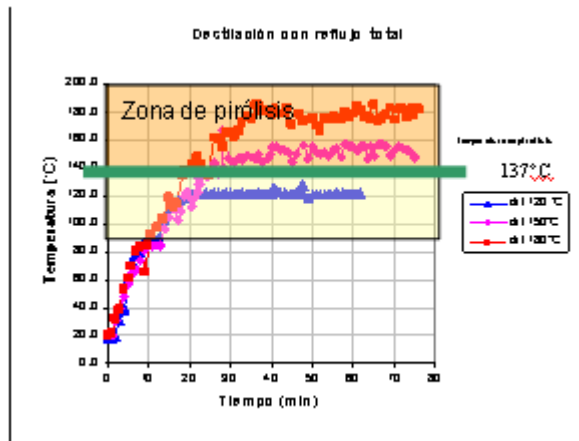


Fig. 6 Comparación de tratamientos térmicos DRT.

Destilaciones tipo ASTM

En la figura 7 se muestran curvas típicas, donde se observa que la pendiente de la curva es más pronunciada en el caso de las muestras de petróleo tratado en DRT a 150 y 180 °C (temperaturas superiores a la de Pirólisis de Naftas), y es más suave en el caso del crudo sin tratamiento térmico

previo y en el tratado a 120 °C. Se observan cambios en la ordenada al origen de las curvas de destilación típicas de cada nivel de DRT, ello sugiere que hubo cambio de composición entre uno y otro caso. En principio pudiera deberse a un fenómeno de recombinación de ligeros hacia moléculas más pesadas, aunque también se podría atribuir a fugas menores en el sistema.

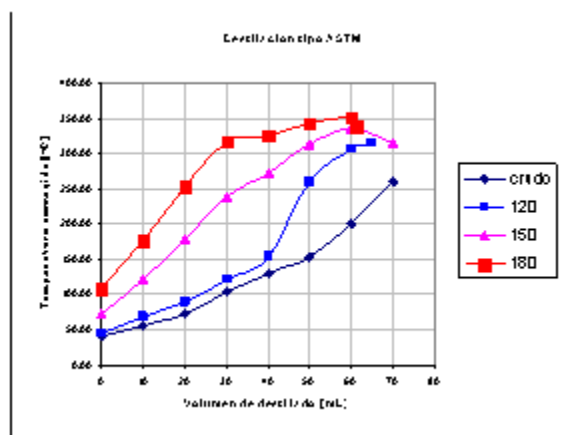


Fig. 7 Comparación de curvas de destilación típicas de petróleo sometido a distintos tratamientos térmicos vs crudo maya sin tratamiento térmico previo.

En la tabla 4 se muestra la influencia del tratamiento térmico previo (DRT) en la temperatura promedio de destilación: dicha temperatura se incrementa. Dicho incremento se puede atribuir a un cambio de composición, de ligeros a una fracción más pesada. El incremento de la tempe-

ratura de inicio de la ebullición (IBP por sus siglas en inglés) no muestra tan claramente la misma tendencia, al igual que no lo hace la pendiente de las curvas de destilación. Cabe mencionar, sin embargo, que los valores corresponden a las pendientes típicas reportadas para crudo maya.

Tabla 2
Características de las curvas de destilación tipo ASTM*, en función del tratamiento térmico previo

Temperatura de tratamiento térmico [°C]	Temperatura de destilación ASTM promedio [°C] **	Temperatura de inicio de la destilación IBP [°C] ***	Pendiente de la curva de destilación ****
*****	117,94	21,3	2,610 2
120	163,91	31,4	4,395 8
150	205,03	24,8	4,546 2
180	248,38	28,7	4,054 3
* Temperaturas corregidas a presión atmosférica del nivel del mar			
** Promedio aritmético de la temperatura de destilación desde la primera gota de destilado hasta el final de la operación			
*** IBP = Initial Boiling Point, punto de inicio de la ebullición			
**** Obtenida por regresión lineal de los datos de cada 10 mL desde 1 a. gota de destilado hasta 60 mL			
***** Corresponde a crudo sin tratamiento térmico previo			

Cambio de pH

En las de DRT a 120 °C se observó un cambio lineal del pH de la solución de captura y relativamente pequeño respecto al valor inicial en el intervalo de tiempo que duró el experimento.

En todos las experiencias de DRT a 150 y 180 °C se presentó un fuerte cambio de pH de la solución de captura figura 8, asociado fundamentalmente a la formación de H₂S, que se desprende durante la DRT y que fue capturado en una solución alcalina.

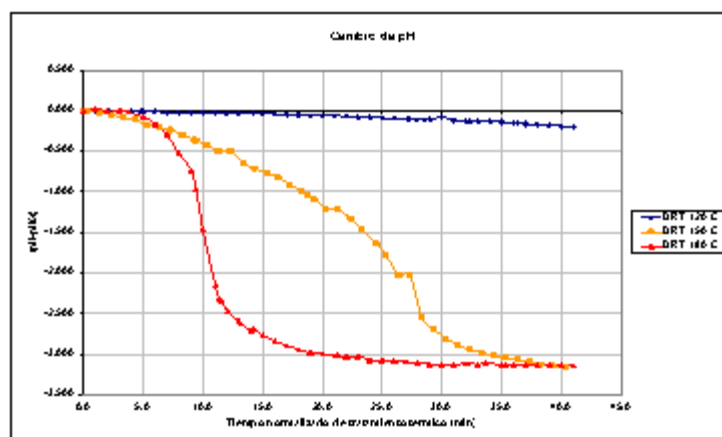


Fig. 8 Comportamiento del pH de la solución de captura durante el tiempo de tratamiento de DRT a distintas temperaturas.

Determinación de azufre orgánico

Este análisis se hizo en el IMP conforme a la norma ASTM D4294-03. El punto identificado con la abscisa X=0 corresponde a una muestra de crudo maya sin tratamiento térmico previo. Como se observa, el crudo tiene un contenido de azufre mayor que las muestras tratadas. Estos resultados son del orden del valor reportado por el IMP para crudo maya, tabla 1. En la figura 9 se presentan los contenidos de azufre en muestras de petróleo tratado mediante DRT a 120, 150 y 180 °C. En estos casos se observa una desulfuración complementaria a la eliminación de H₂S. El crudo sin tratamiento previo, mostró un mayor contenido de azufre (3,7528 %W) que las muestras tratadas, mismas que por la contracción volumétrica se estiman en una mejor desulfuración resultante, como lo muestran las flechas.

Cromatografía de gases

Se realizó una serie adicional de réplicas para la obtención de muestras que fueron analizadas por cromatografía de gases (GC-FID) en el IMP. La composición se determinó utilizando un método PIONA /24/ sustentado en la norma ASTM-6729. Se utilizó un cromatógrafo GC-AGILENT serie 6890, equipado con inyector AGILENT 7683. Para procesar los análisis se utilizó el programa CHEM STATION Versión 0803 (847).

Los picos fueron identificados con el programa Hydrocarbon Expert Versión 3.2. La librería de dicho software no incluye compuestos azufrados, de tal manera que el objetivo de realizar estos análisis se enfocó en la búsqueda de cambios en la composición de ligeros.

La figura 9 muestra sólo los compuestos que se presentaron en mayor cantidad de un total de más de 300. Al menos en el corte de las naftas se observa un cambio de composición entre el crudo sin tratamiento térmico previo y aquellos que si fueron sometidos a DRT. Un fenómeno interesante es la disminución de la masa de la fracción de destilados ligeros y un aumento en la masa de la fracción correspondiente a gasolinas-turbosina, con respecto al crudo sin tratamiento térmico previo. El análisis de la variación porcentual de la composición de las muestras tratadas con Destilación a Reflujo Total respecto al crudo original, permite observar una disminución de hasta 85 % W en la fracción de destilados ligeros así como un incremento en la fracción de gasolina-turbosina de hasta 10 % W. Tales cambios pueden ser interpretados como evidencia de un fenómeno de recombinación de naftas. El punto de inflexión se sitúa alrededor del n-nonano. En la figura 10 se observa la variación fraccional de la composición.

Habría que realizar un estudio más detallado para observar claramente los cambios de composición relacionados con las moléculas orgánicas que contienen azufre.

innovación consecuente relacionada con el cálculo del equipo de proceso, su diseño final y sus procedimientos de operación estandarizados será así procedente, como resultado de este experimento.

En el proceso de refinación de petróleo convencional se alimentan mezclas de crudos a un mismo plato de alimentación, a partir de los resultados obtenidos en este estudio se sugiere alimentar el crudo más ligero en un plato de alimentación situado por debajo del plato donde se alimenta el crudo pesado. El alimentar el crudo ligero en un plato de mayor temperatura permitiría aprovechar el calor para pirolizarlo y de esta manera lograr una recombinación/desulfuración del pesado. En estudios posteriores deberá llevarse a cabo la determinación experimental del plato de alimentación, así como de la proporción en que puedan ser adicionadas las fracciones ligera y pesada en el plato respectivo.

Nomenclatura

H₂S: Ácido sulfhídrico

FCC: Fluid Catalytic Cracking

PEMEX: Petróleos Mexicanos

ppm: partes por millón

DRT: destilación a reflujo total

ASTM: American Society for Testing and Materials

IBP: Initial Boiling Point

API: American Petroleum Institute

%W: por ciento peso

TIER II Vehicle and Gasoline Sulfur program:

Una de las mayores iniciativas de la EPA para reducir las emisiones de vehículos de pasajeros, camiones y autobuses así como equipos a diesel.

EPA: Environmental Protection Agency

Bibliografía

1. <http://www.imp.mx/petroleo/tipos.htm>
2. Informe Anual de Actividades PEMEX. PEMEX, México, 2006, págs. 8.
3. Hydrogen production and storage R&D priorities and gaps. OCDE/IEA (International Energy Agency), 2006, Francia, págs. 7, 8.
4. Programa Sectorial de Energía 2007-2012, Objetivo IV.1, Secretaría de Energía, México, 2007, págs. 42.
5. Actualización del Plan de Negocios 2004-2012 Pemex Refinación. PEMEX Refinación, 2005, págs. 37, 55, 93.
6. Programa Sectorial de Energía 2007-2012. Estrategia IV.1,5, Secretaría de Energía, México, 2007, págs. 44.
7. <http://www.ref.pemex.com>, 2007
8. Estudio de Evaluación Socioeconómica del Proyecto Integral de Calidad de Combustibles. Reducción de azufre en gasolinas y diesel, SEMARNAT-Instituto Nacional de Ecología-PEMEX Refinación, 2006, pág. 18.
9. Guerrero. M., A.; López, E., I. O., Proyecto terminal de Ingeniería Química: Pirólisis-hidrogenación in situ de crudos pesados con naftas, UAM-A, 2007, México,
10. Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012, Capítulo 2.11 Energía: Electricidad e Hidrocarburos, Objetivo 15 (15-3, 15-7), Mayo, 2007, México, págs. 130-134.
11. Dieleman, H.; Juárez, M.; Dávila, J. A., *Sustainable technology research program at UAM-Azcapotzalco Mexico-City: projects and key characteristics*, SUIMA Simposio Universitario Iberoamericano de Medio Ambiente 2006, XLII Aniversario del CUJAE, XIII Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura, 28 Nov – 1 Dic, 2006, La Habana, Cuba.
12. Dávila G., J. A.: “Combustión y Economía de Hidrógeno”, Memorias 4o. Foro de Ingeniería Ambiental, UAM, Junio 2003.
13. Delgado N., L; Dávila G., J. A., *Hidrogenación catalítica y concepción del reactor químico industrial*, 18 Conferencia Internacional de Química, Santiago de Cuba, Diciembre 2005, Revista Cubana de Química, Vol. XVIII, No. 1, 2006, págs. 13-14.
14. Dávila G., J. A., *Calidad de las Gasolinas Mexicanas*, Mesa económica Monitor MVS y Diario Monitor. México D.F., Abril 2005.
15. Dávila G., J. A.: “Hidrógeno y gasolinas mexicanas”, 6° Foro de Ingeniería Ambiental, UAM, México D.F., Junio 2005.
16. Lewis, R. J.: *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 14a.ed., Ed. John Wiley & Sons Inc., 2001, USA, págs. 339, 941.
17. Meng, X. H.; Xu, C.; Gao, J.; Li, L., *Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: reaction behaviors and mechanistic pathways*, Applied Catalysis A: General, Vol. 294, 2005, págs. 168-176.
18. Corma, A.; Melo, F. V.; Sauvanoud, L.; Ortega, F.J.: *Different process schemes for converting light straight run and fluid catalytic cracking naphthas in a FCC unit for maximum propylene production*, Applied Catalysis A: General, Vol. 265, 2004, págs. 195-206.
19. Dávila G., J. A., *Calidad de gasolinas y estrategia de Hidrógeno*, Seminario *Química de Materiales*, UAM-A, Enero, 2006.

-
20. N° 2 “Revista Octanaje” Gerencia de Estaciones de Servicio, Subdirección Comercial, PEMEX Refinación, México, Noviembre-Diciembre, 1995.
 21. Perry, R. H.; Green, D. W.: Perry’s Chemical Engineer’s Handbook, Volumen 4, Capítulo 13, Ed. Mc Graw Hill, 7a. ed., 1999, EUA, págs. 81, 82.
 22. ASTM-D86-03: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure”, ASTM International, USA, 2003.
 23. Skoog D. A., West, D. M., Holer, F. J. y Crouch S. R., Química analítica, 7ª edición, Mc Graw Hill, 2001, México, págs. 348-350.
 24. Peña H., A. L., Proyecto terminal de Ingeniería Química: Remoción de benceno de gasolinas comerciales y no comerciales así como el efecto en las emisiones, UAM-A/IMP, 2007, México, págs. 48-50.