
Rev.Téc.Ing., Univ.Zulia
Vol.3 , N°1 , 1980

ALTERNATIVAS PARA EL MEJORAMIENTO
DE LOS CRUDOS PESADOS VENEZOLANOS

L. Soler
Corpoven S.A.
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

La desmetalización y desulfuración , paralelamente con una reducción de densidad y de viscosidad de los Crudos pesados venezolanos , constituyen un reto para la tecnología de refinación actual. Por cuanto estos crudos son esencialmente pobres en hidrógeno, existen dos vías básicas para mejorar su calidad : por adición de hidrógeno (hidro tratamiento) o por remoción de carbón (bien sea por coquificación o por desasfaltación) . Se presentarán los procesos comerciales o en vías de investigación que la industria nacionalizada evalúa con miras a una posterior utilización en gran escala. Se concluye que no existe un proceso comercialmente probado capaz de lograr un mejoramiento óptimo, por lo cual se recomienda acelerar los planes de construcción de plantas piloto con patente extranjera en evaluación por PDVSA e intensificar paralelamente la investigación a nivel nacional en esta área prioritaria.

ABSTRACT

The demetallation and desulfurization along with a reduction in density and viscosity of the Venezuelan heavy crudes constitute a challenge to the present refining technology. Due to the fact that these crudes are essentially poor in hydrogen, there exists two basic alternatives to improve their quality: 1) by addition of hydrogen (hydrotreating) or 2) by carbon removal (either by coking or deasphalting).

This paper presents those commercial processes available or under research study which are being evaluated by the Venezuelan oil industry for future utilization on a large scale.

It is concluded that there exists no commercial process proven to be capable of obtaining optimum improvement for these crudes, and thus it is recommended to accelerate pilot plants construction with foreign patents which are being evaluated by PDVSA (Petróleos de Venezuela S.A.) and at the same time intensify the research activity in this priority area at the national level.

INTRODUCCION

Los petróleos crudos son mezclas de compuestos de carbono , hidrógeno y elementos inorgánicos con un análisis elemental más o menos uniforme: Carbono: 81-87% , Hidrógeno: 10-14% y material inorgánico (Azufre, Nitrógeno, Oxígeno y Metales generalmente) , el balance . Por cuanto análisis extensivos han detectado la presencia de centenares de compuestos orgánicos en muestras de petróleo crudo incluyendo casi todos los hidrocarburos teóricamente posibles de las series parafínicas, nafténicas y aromáticas, un análisis cualitativo de este tipo , dado lo extremadamente laborioso de su obtención , es de poco o ningún valor para el estudio de los métodos de refinación y mejoramiento de crudos . Por tanto, para este propósito , se acostumbra clasificar los componentes naturales de un crudo en las cuatro categorías que se definen a continuación:

1. COMPONENTES VOLATILES:

Fracciones de alta volatilidad separables por destilación atmosférica (gases, naftas, kerosene y gasóleos atmosféricos) , en los cuales se recuperan las parafinas, buena parte de los naftenos y algunos aromáticos.

2. ACEITES:

Fracciones de baja volatilidad separables por destilación al vacío únicamente. En ella se recuperan gran parte de los componentes nafténicos y aromáticos que constituyen las bases lubricantes y alimentaciones a plantas de desintegración catalítica para la obtención de mayor cantidad de fracciones volátiles. Se pueden cuantificar definiéndolos como aquella porción del crudo soluble en pentano (C_5) , deducidos los componentes volátiles.

3. RESINAS:

Componentes de poca o ninguna volatilidad, separables del crudo únicamente por métodos de extracción con solventes . Se pueden cuantificar definiéndolas como aquella porción del crudo insoluble en pentano pero soluble en heptano.

4. ASFALTENOS:

Componentes no volátiles formados por complejos nafteno-aromáticos de peso molecular extremadamente alto (30.000-40.000) y en los cuales se concentra la mayor parte de los metales. Se pueden cuantificar definiéndolos como aquella fracción del crudo insoluble en heptano (C₇) pero soluble en solventes aromáticos.

Como puede entenderse, la proporción de cada fracción en un crudo cualquiera variará según la gravedad API, y por tanto, los crudos pesados y extrapesados se caracterizan por un contenido mucho mayor de aceites, resinas y asfaltenos que los crudos de mayor gravedad. Un ejemplo típico de distribución porcentual de estas fracciones en un crudo extrapesado es el Crudo Boscán, en el cual las fracciones así definidas se presentan en la siguiente proporción:

FRACCION	VOL. %
Componentes Volátiles	15
Aceites	62
Resinas	8
Asfaltenos	15
TOTAL	100

Por ser las resinas y los asfaltenos de los crudos las fracciones donde se concentra un número de compuestos organo-metálicos de naturaleza poliaromática muy compleja, éstos son de limitada aceptación en la alimentación a las refinerías. Esto se debe a que la mayoría de los procesos secundarios de refinación, están diseñados para incrementar la proporción de fracciones volátiles del crudo (gasolinas esencialmente), y son procesos catalíticos alimentados por las otras fracciones (aceites y resinas en su mayoría en los cuales las reacciones de destrucción e hidrogenación de las moléculas de alto peso molecular ocurren en la superficie de las partículas de catalizador. Para que estas reacciones ocurran, dichas moléculas deben llegar a los sitios de actividad catalítica a través de los microporos de las partículas de catalizador. Una molécula de asfalteño, por su gran tamaño, o bien bloquearía inmediatamente los poros de las partículas de catalizador, o bien la deposición de metales en su superficie inhibiría su actividad. En consecuencia, se observaría

una disminución paulatina de la conversión de aceites a fracciones volátiles, a menos que el catalizador desactivado o "gastado" sea reemplazado por catalizador nuevo. En procesos continuos, donde se manejan grandes volúmenes de producto y se repone continuamente una pequeña cantidad de catalizador; la velocidad de reposición de éste debe ser reducida al mínimo posible si se desea una operación económica y eficiente. Por este motivo, se hace perentoria la limitación del contenido de metales, carbón y asfaltenos en la alimentación a estos procesos.

LOS CRUDOS PESADOS VENEZOLANOS

La necesidad de mantener la exportación de un volumen de crudo que garantice los ingresos financieros que la nación demanda frente a un agotamiento de los yacimientos de crudos livianos, y a la existencia de grandes yacimientos de crudos pesados y extrapesados (Campo Boscán, Costa del Distrito Bolívar, Faja Petrolífera del Orinoco), motivan la continua evaluación de procesos que permiten la incorporación incremental de estos crudos en las dietas de las refineries nacionales.

Por cuanto la gravedad promedio de los crudos alimentados a nuestras refineries es de alrededor de $27^{\circ}API$, con una producción de Combustibles Residuales que oscila alrededor de un 63% del crudo alimentado, es evidente que la industria enfrenta a corto plazo dos problemas fundamentales:

1. Utilización incremental de crudos de baja gravedad y alto contenido de contaminantes (metales, carbón, etc.)
2. Necesidad de incrementar el rendimiento de gasolina y destilados.

Evidentemente, el objetivo N°2 es contrario al N°1, lo cual aumenta la complejidad del problema.

A manera de ilustración la Tabla N°1 muestra la calidad de algunos de los crudos extrapesados venezolanos, los cuales se estima

serán de la calidad típica disponible para refinar en grandes volúmenes en un plazo no muy largo, a menos que los recientes esfuerzos exploratorios tendientes a la búsqueda de crudos livianos hagan cambiar completamente el panorama:

TABLA N°1
COMPARACION ENTRE EL CRUDO BOSCAN Y UN CRUDO DE LA FAJA
PETROLIFERA DEL ORINOCO

	Crudo Boscán	Faja Petrolífera
°API	10.1	9.2
Azufre, % peso	5.4	4.1
Metales, ppm		
V	1200	400
Ni	150	94
Núm. neutro, mg		
KOH/gr	1.1	2.8
Viscosidad, CS a 300°F	37	70
Carbón con, % peso	14.9	15.7

Contrariamente a lo que las cifras anteriores podrían indicar, sin embargo, se ha llegado a las siguientes conclusiones sobre la calidad de los crudos mostrados:

- Los crudos de la Faja presentan más dificultades a la desulfuración y desmetalización que el crudo Boscán debido a la ubicación de los átomos de azufre y de metales en los núcleos aromáticos de aquellos con respecto a este último. Este aspecto ha sido probado experimentalmente.

- Los metales se concentran esencialmente en la fracción asfaltenos, mientras que el azufre está distribuido más o menos uniformemente en todas las fracciones.

- Ambos crudos, a pesar de su alto contenido de azufre, no pueden

clasificarse como "crudos ácidos", ya que no contienen H_2S disuelto. Este compuesto, sin embargo, se produce en estos crudos por desintegración molecular a ciertas temperaturas mínimas ($600^\circ F$ o más) y la corrosión puede ser apreciable en equipos trabajando a altas temperaturas, lo cual obliga a considerar el empleo de aleaciones especiales en los materiales utilizados.

MEJORAMIENTO DE LOS CRUDOS PESADOS VENEZOLANOS

El objetivo de un proceso de mejoramiento de un crudo pesado venezolano, bien sea para destinarlo a la exportación o para alimentar refinерías nacionales, es producir un crudo sintético de una gravedad API mayor (mayor contenido de componentes volátiles y/o aceites) y un contenido de contaminantes (azufre, metales, carbón) menor que el del crudo original. Dado que los crudos extrapesados son esencialmente crudos pobres en hidrógeno, el primer objetivo puede lograrse mediante dos vías: por adición de hidrógeno o bien por la vía del rechazo de carbón.

1. Procesos de Adición de Hidrógeno

Estos procesos son generalmente catalíticos, exotérmicos y se efectúan a altas temperaturas y altas presiones. A temperaturas moderadas ($750^\circ F$ o menos), el hidrógeno agregado saturará las moléculas deficitarias de hidrógeno (nafteno-aromáticas) o reemplazará átomos indeseables de azufre, nitrógeno, etc. En estos casos el proceso se denomina "Hidrotratamiento", y el consumo de hidrógeno es moderado (100-400 PC/BBL).

A altas temperaturas y presiones ($800^\circ F$ o más y 2000 a 3000 PSI) y en presencia de catalizadores adecuados, se produce además la fracturación, posterior saturación de las grandes moléculas de compuestos poliaromáticos y nafténicos complejos, con lo cual el consumo de hidrógeno aumenta grandemente (800-1000 PC/BBL). Si el catalizador escogido es selectivo y apropiado para desulfurar se denomina Hidrodesulfurización (HDS). Si éste es apropiado para desmetalizar,

el proceso se denominará Hidrodesmetalización (HDM) . El problema esencial en la aplicación de esta tecnología consiste en evitar la rápida desactivación de los catalizadores empleados por deposición de metales y coque por cuanto el elevado costo del reemplazo de catalizadores haría económicamente prohibitivo el proceso . Asimismo, la dificultad para controlar la temperatura en las extremadamente exotérmicas reacciones de hidrodesintegración , constituye otro problema en las aplicaciones de estos procesos.

2. Procesos de Remoción de Carbón

Estos procesos pueden clasificarse a su vez en dos categorías : Remoción indirecta (física) o desasfaltado y Remoción directa o Coquificación.

El proceso de desasfaltado es un proceso indirecto que no mejora el crudo sino tan sólo lo separa en dos porciones . La Figura N°1 muestra esquemáticamente lo que sería un complejo de mejoramiento de un crudo pesado , tal como el Crudo Boscán , por esta vía . Igualmente se muestran las calidades y usos de las diversas corrientes.

El producto líquido recuperado del solvente (desasfaltado) tiene un contenido algo más bajo de metales , por lo cual su desulfuración con catalizadores convencionales resulta factible . El producto sólido (asfaltenos) , y el cual constituye una buena parte del volumen alimentado , debe sin embargo ser utilizado posteriormente para hacer económico el esquema de procesamiento arriba mostrado. Algunas utilizaciones factibles serían la generación de combustibles (hidrógeno) mediante la oxidación parcial en atmósfera de vapor de agua , recuperación de los metales concentrados en esta fracción, etc.

El proceso de remoción directa del carbón por coquificación es esencialmente una desintegración térmica de las moléculas complejas en dos tipos de producto : gas , hidrocarburos volátiles , aceites, etc., de menor peso molecular, y coque. El hidrógeno en la alimentación es por tanto concentrado en una fracción y el material residual (coque) se convierte en más deficitario en hidrógeno comparado con la fracción original.

El producto es generalmente gasoil, el cual por su relativa calidad es factible de ser luego convertido a gasolina en algún procesamiento secundario tal como desintegración catálica. El proceso rinde además cantidades menores de gas, gasolina y un porcentaje significativamente alto de coque, el cual depende del porcentaje de carbón presente en la alimentación, tal y como muestra la Tabla N°2.

TABLA N°2

RENDIMIENTO DE COQUE EN FUNCION DEL % DE CARBON EN LA ALIMENTACION EN EL PROCESO "FLUID COKING"

% Carbón en la carga	Rendimiento de coque % peso de la carga
1	-
5	3
10	11.5
20	23.0

La economía de este proceso en su aplicación al mejoramiento de crudos pesados depende por tanto de la utilización posterior que pueda dársele a esta fracción de la alimentación. La coquificación de un crudo tipo Boscán (14,9% carbón) en un proceso fluid coking (coquificación continua) producirá por tanto un 17% en peso de coque, porcentaje significativamente alto, el cual debe ser utilizado para un aprovechamiento óptimo del crudo.

PROCESOS COMERCIALES EN ESTUDIO

El análisis de todos los procesos comerciales existentes, factibles de ser empleados en el programa de producción-mejoramiento de crudos pesados, se ha basado en las siguientes premisas de comparación:

1. Porcentaje de Crudo Mejorado y calidad final de éste.
2. Porcentaje de residuos producidos (coque, asfaltenos, etc.). Valor comercial de los mismos y factibilidad técnico económica de su utilización posterior.
3. Consumo de hidrógeno, solventes, catalizadores, etc.
4. Costo del proceso (inversión y operación) por barril mejorado.

En base a las premisas arriba mencionadas, los procesos que se mencionan a continuación aparecen como los más promisorios para su aplicación posterior en el mejoramiento de los crudos pesados venezolanos. Cabe aquí mencionar que el mejoramiento de los fondos de vacío de refinerías alimentadas por crudos convencionales constituye un problema similar y puede englobarse dentro del mismo esquema para la búsqueda de alternativas.

Dichos procesos son:

1. PROCESO SHELL PARA HDS Y HDM (ADICION DE HIDROGENO)
2. PROCESO "FLEXICOKING" DE EXXON (COQUIFICACION)
3. PROCESO "AURABON" DE U.O.P. (ADICION DE HIDROGENO)

Ninguno de estos procesos, a excepción del N°2 han sido probados a escala de planta comercial. Su desarrollo se encuentra en la etapa de plantas de laboratorio y necesariamente deben ser probados a escala semicomercial (500-3000 B/D) antes de aventurar varios miles de millones de bolívares en las plantas comerciales del tamaño requerido por el programa de mejoramiento de crudos pesados (50-100 MBD cada una). La Tabla N°3 muestra una comparación de la calidad del crudo sintético que se estima obtener de cada uno de estos procesos en comparación con una carga típica de crudo extrapesado (Crudo Boscán).

El proceso HDS/HDM de la Shell (Figura N°2) se basa en la combinación de dos reactores en serie. El primer reactor contiene un catalizador selectivo hacia la hidrodeshidrogenación (Reactor HDM). Su actividad desulfuradora es baja, pero posee una gran capacidad de

absorción de metales, 30 ó 40 veces mayor que los catalizadores convencionales de hidro proceso. Por este motivo la remoción de metales puede efectuarse manteniendo el reemplazo de catalizador gastado dentro de límites económicos.

El segundo reactor, es un reactor de hidrodeshulfurización catalítica convencional, en donde la remoción de azufre se efectúa en condiciones más favorables por cuanto la carga ya ha sido previamente desmetalizada. Una unidad de tamaño semicomercial para demostrar la viabilidad del proceso en gran escala, se encuentra actualmente en etapa de diseño, y estaría eventualmente en la Refinería de Cardón.

El proceso Flexicoking de Exxon (Figura N°3) es una extensión al proceso de coquificación continua ("Fluid Coking") de amplio uso comercial, y al cual se le ha agregado un gasificador. El coque producido en la desintegración térmica pasa a este último recipiente, en donde reacciona a altas temperaturas con aire y vapor de agua para producir una mezcla de CO , CO_2 , H_2 , N , H_2O y H_2S . El gas es luego desulfurizado en un proceso convencional y el producto resultante es un gas limpio, aunque de muy bajo poder calorífico (90 a 130 BTU/pie³), por lo que su uso está limitado a servir de combustible en el mismo sitio donde se produce ya que los costos de transporte son prohibitivos. Una unidad de este tipo procesando 50 MBD de Crudo Boscán, produciría unos 35-MMPCDN de este gas pobre. Este proceso fue probado comercialmente en una unidad semicomercial de 759 B/D en una Refinería de la Exxon Company en E.U.A., y en una unidad de 21.000 B/D de capacidad construida recientemente en Japón. El cambio del patrón de Refinación de la Refinería de Amuay incluye una unidad de este tipo de 47 MBD de capacidad, la cual alimentará fondos de vacío, permitiendo incorporar a la dieta de la refinería una cantidad substancialmente mayor de crudos pesados y liberando un volumen apreciable de gas natural hoy consumido como combustible.

El último proceso el llamado "Aurabon" de la Universal Oil Product, en evaluación por CORPOVEN, S.A., (Figura N°4), se encuentra todavía en etapa de desarrollo a escala de banco. La novedad más resaltante de este proceso de hidrodeshmetalización lo constituye el

hecho de que el catalizador de la reacción se produce en el mismo proceso y por tanto no se consume ningún catalizador externo, eliminándose por tanto cualquier dependencia tecnológica del exterior por este concepto. Asimismo, tampoco se producen corrientes colaterales indeseables a excepción de un pequeño concentrado de metales de fácil recuperación. Actualmente se estudia la factibilidad técnico-económica de instalar en el país una planta semicomercial de 2.500 B/D de capacidad. Esta unidad permitiría estudiar los parámetros de escalación para futuras plantas comerciales de 25-50 MBD.

Aparte de los ya mencionados, existen asimismo otros procesos viables de ser aplicados en el programa de mejoramiento de crudos pesados. Sin embargo, debido a las desventajas inherentes de cada uno de ellos frente a los anteriores, su utilización inmediata no ha sido considerada hasta el presente. Entre estos procesos se encuentran:

1. DESASFALTACION CON SOLVENTE

Este proceso, del cual existen varias licencias comerciales disponibles, tiene la desventaja del bajo rendimiento de producto mejorado aunado a una calidad no del todo satisfactoria del mismo. La combinación de este proceso con una gasificación de los asfaltos, del cual también existen varias licencias comerciales: Shell, Koppers-Totzek, Texaco Syngas, etc. mediante una oxidación parcial en presencia de vapor de agua, produciría un gas de síntesis o gas combustible factible de utilizar. Esta solución, similar a la adoptada por Exxon en su proceso "Flexicoking" para utilizar el coque producido, no ha sido presentada sin embargo en un esquema integrado desasfaltación-gasificación y constituye una alternativa que merece ser evaluada.

2. PROCESO H-OIL

Este es un proceso de hidrodmetalización e hidrodeshulfuración catalítica, con catalizador externo, licenciado por HRI Engineering, Inc., de E.U.A., del cual existen varias plantas comerciales en servicio y del cual se ha acumulado cierta experiencia operacional a es-

cala de banco con crudos venezolanos (Boscán, Tía Juana pesado, etc.)

La dependencia tecnológica que representa la compra del catalizador a los licenciadores y la explosión accidental de una planta de este tipo en la Refinería de Bayway, de la Exxon de E.U.A., con pérdidas cuantiosas, han disminuido sin embargo el interés por la aplicación de este proceso en Venezuela.

3. PROCESO GULF HDS-HDM

Este proceso de adición de hidrógeno no ha demostrado hasta el presente su aplicabilidad a ciertos crudos venezolanos de muy alto contenido metálico, tal como el Crudo Boscán.

4. PROCESO LUMMUNS LC FINNING

Es un proceso de hidrogenación catalítica que emplea un catalizador natural de bajo costo, lo cual disminuye los costos de reemplazo. Se estudia su posible aplicación a los crudos de la Faja, de "mediano" contenido metálico, pero resultaría antieconómico para un crudo como el Boscán, aún tomando en cuenta el bajo costo del catalizador de reemplazo.

CONCLUSIONES

1. Existen hoy en día tecnologías de conversión de crudos extrapesados y residuos de vacío, con alto contenido de contaminantes, en crudos sintéticos mejorados totalmente compatibles en su procesamiento posterior en los crudos tradicionales.

2. Aún cuando las mencionadas tecnologías existen, su uso está limitado en la actualidad a resolver problemas específicos de una determinada área, no existiendo una única solución óptima para todas las necesidades de mejoramiento que el país reclama. Por tanto, cada proceso debe ser analizado individualmente y la selección final se

tomará en base a las ventajas inherentes del método escogido para el problema específico estudiado.

3. Por lo antes mencionado, se hace imperativo continuar estudios tendientes a incrementar los factores de recuperación y optimizar los esquemas de producción -mejoramiento para su futura aplicación en gran escala en áreas tales como el Campo Boscán, Faja Petrolífera del Orinoco, etc., por ser ésta una prioridad de la industria y de la nación.

REFERENCIAS

- [1] Centro de Petróleo y Química, IVIC . Laboratorio de Catálisis y Tratamientos Térmicos. *"Desarrollo de un Catalizador de HDS y HDM de Crudos Pesados"* . II Jornadas de Refinación . Puerto La Cruz. Nov. 17 - 20, 1976.
- [2] Centro de Petróleo y Química, IVIC . Laboratorio de Procesos de Refinación . *"Mejoramiento de Crudos Pesados Venezolanos"* . II Jornadas de Refinación. Puerto La Cruz. Nov. 17 - 20, 1976.
- [3] GATES, B.G., KATZER, J.R. & SCHUITZ, G.C. : *"Chemistry of Catalytic Processes"* . University of Delaware Press, Delaware, E.U. (1976).
- [4] GONZALEZ, A., GUTIERREZ, F.J. y JONES PARRA, J.: *"Sistema Integrado Producción-Mejoramiento Crudos Extra Pesados"* . II Jornadas de Refinación, Puerto La Cruz, Nov. 17 - 20, 1976 .
- [5] GRUSE, W.A. y STEVENS, DONALD R. : *"Tecnología Química del Petróleo"* . Traducción de la 3ra. Edición Americana. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España, 1964.
- [6] NELSON, W.L. : *"Petroleum Refinery Engineering"* , 4ta. Edición (1958), McGraw Hill Book Company, New York, E.U.A.
- [7] RANNEY, M.W.: *"Desulfurization of Petroleum"*. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, E.U.A., 1975.
- [8] RIONDA, J.A., FUGUA, B.B. y LAHN, G.C.: *"Uso del Proceso Flexicoking para el Mejoramiento de Crudos Pesados"*. II Jornadas Venezolanas de Refinación, Puerto La Cruz, Nov. 18 - 20, 1976.
- [9] Universal OIL Products. *"El Aurabon en el Mejoramiento de Crudos Pesados"* . II Jornadas Venezolanas de Refinación, Puerto La

Cruz, Nov. 18 - 20, 1976.

- [10] VAN GINNEKEN, A.S.: "*Proceso Shell para la Hidrodesulfurización e Hidrodesmetalización de Aceites Residuales*". II Jornadas Venezolanas de Refinación, Puerto La Cruz, Nov. 18 - 20, 1976 .
- [11] VILORIA, D.A. , KRASUK, J.H. , RODRIGUEZ, O. , BUENAFAMA, H. y LUBKOWITZ, J. : "*Mejoramiento de Crudos Pesados Venezolanos (II): Desasfaltación del Crudo Boscán*". Acta Científica Venezolana 27: 59 - 67, 1976.

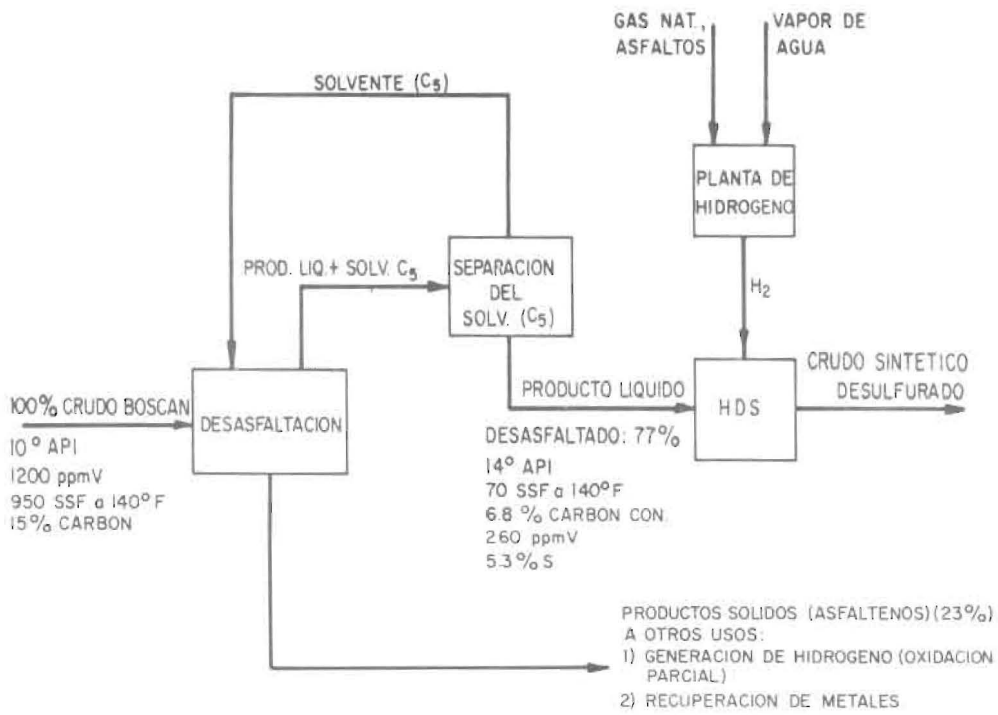


Fig.1.- Esquema de mejoramiento mediante desasfaltación con Pentano.

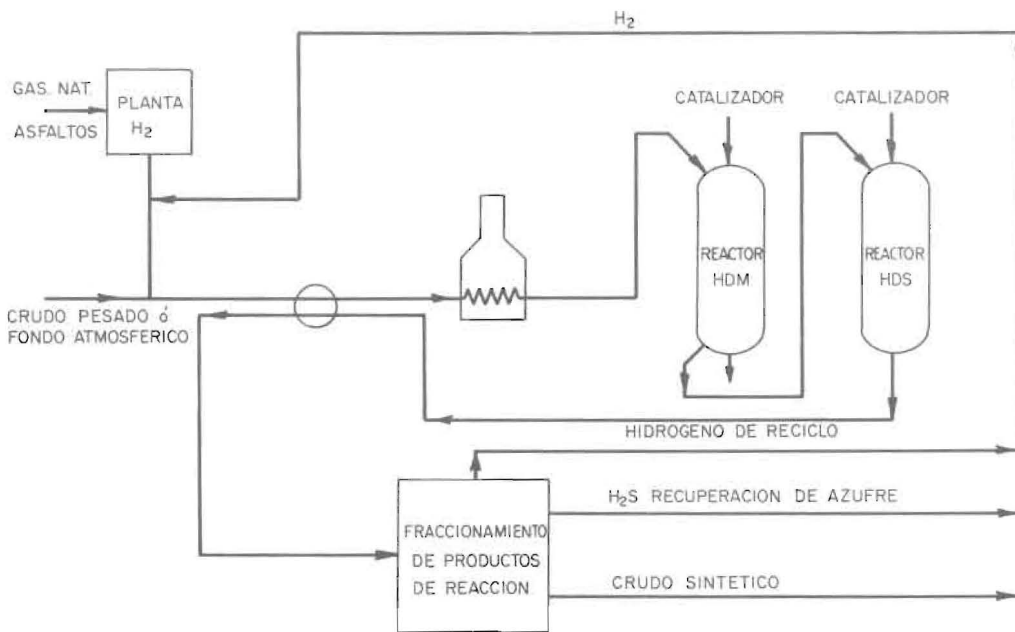


Fig.2.- Esquema de mejoramiento mediante el proceso Shell HDM/HDS

