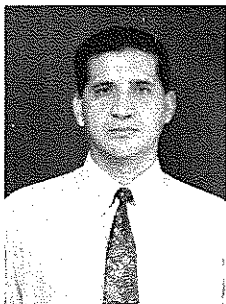


Germán Garzón
Jesus Carrillo
Edgar Castillo

**DETERMINACIÓN DE LA
ORIENTACIÓN DEL
CONSUMO DE
HIDRÓGENO EN LA
REACCIÓN DE
VISCORREDUCCIÓN DE
FONDOS DE VACÍO,
ASISTIDA POR LA
GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO IN SITU**





Luis Germán Garzón
Profesional - investigador ICP

Resumen

En este trabajo se intenta mejorar la conversión en el proceso de viscorreducción, evitando la inestabilidad del fondo viscorreducido y la formación de coque, utilizando una tecnología de hidrogenación a bajo costo. El hidrógeno se obtiene generándolo «*in situ*», a través de la reacción de desplazamiento gas y agua: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Se encontró que la reacción es

irreversible de pseudoprimer orden, ya que el agua se encuentra en exceso [1]. Para realizar la combinación de las dos tecnologías: viscorreducción y generación de hidrógeno *in situ*, primero se diseña adecuadamente la emulsión agua-fondos de vacío. Posteriormente se realizan pruebas exploratorias en un reactor tipo batch, determinándose que la reacción de generación de hidrógeno *in situ* es factible a temperaturas mayores a 613°K y al aumentar la temperatura se incrementó la conversión de CO y los rendimientos de H_2 . Por último, se realizaron pruebas de combinación de las tecnologías citadas a nivel de planta piloto y se encontró que al aumentar la presión hasta 61,2 atmósferas en el sistema de reacción se mejora la solubilidad del hidrógeno generado *in situ* y por consiguiente su reactividad, controlando las reacciones de desalquilación y condensación.

Abstract

The present work was realized aimed at enhancing of the visbreaking process, avoiding the inestability of the heavy vacuum tar and the formation of the coke by generation. The hydrogen is obtained by generation «*in situ*», by means of water-gas shift reaction: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. The reaction is irreversible, being of pseudofirst order, due to a H_2O excess [1]. In order to realize the combination of the two technologies: visbreaking and *in situ* generation, the emulsion water- vacuum residue was designed first, later the exploratory tests were realized in a batch reactor, determining that the reaction of hydrogen *in situ* generation is possible after 613°K; and by increasing the temperature the conversion of CO and the yields of H_2 augmented. Lastly, tests of combination of the technologies in pilot plant were realized, obtaining the results as follows: by incresing the pressure to 61,2 atm. in the reaction system, the solubility of hydrogen generated *in situ* was enhanced, and consequently its reactivity, controlling the reactions of desalquilation an condensation.

Introducción

Los crudos pesados en la actualidad son un recurso subutilizado debido a su pobre calidad, la cual se basa en su alta concentración de asfaltenos, de heteroátomos y de azufre; además muestran altos rendimientos de residuos; alta viscosidad y alta relación C/H [2]. La viscorreducción es una de las tecnologías más empleadas para aprovechar y mejorar la calidad de los crudos pesados y fondos del barril. Actualmente el proceso consiste en un craqueo térmico suave en fase líquida, cuya finalidad es reducir la viscosidad y obtener fracciones de mayor valor agregado. Este proceso tiene dos limitantes: la inestabilidad del fondo viscorreducido (el cual determina el comportamiento durante su almacenamiento) y la formación de coque, que origina encarbonamiento de hornos [3]. Estos inconvenientes se incrementan con el aumento de la severidad por temperatura o tiempo de residencia. Como una forma de abordar la solución de este problema, en este artículo se muestran los resultados experimentales cuando se intenta transferir hidrógeno generado *in situ* al radical carbón aromático para prevenir la condensación que conduce a la formación de coque y, de esta forma, cambiar el curso de la reacción para dar una relación diferente de los productos [4].

Parte experimental

- Se diseñó y caracterizó la emulsión agua-fondos de vacío de la refinería de Cartagena.
- Las condiciones óptimas de la reacción se determinaron en un reactor, tipo batch: evaluando la temperatura de reacción, la carga de la emulsión y el activador del catalizador (dimetildisulfuro, DMDS), de la reacción de desplazamiento gas y agua. Con una carga de 160 g de emulsión en el reactor, manteniendo constantes las siguientes condiciones: Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4:1$; relación fondos de Vacío/agua: 1:5; 1,0 %w/w de tensoactivo en la emulsión; 0,55%w/w de catalizador (Heptamolibdato de amonio tetrahidratado,

soluble en agua). Se utilizó una fuente externa de CO, tanto en las pruebas en el reactor batch como en planta piloto.

- Las pruebas de combinación de las dos tecnologías se realizaron en una planta piloto de viscorreducción variando la temperatura, cantidad de agua en la emulsión, tiempo de reacción y presión en el sistema de reacción.
- Se realizaron corridas del caso base en planta piloto, manteniendo constante las siguientes condiciones: 0,86 %w/w de agua; 75 s de tiempo de reacción y presión atmosférica. La temperatura se varió entre 746 y 760°K. Se determinó que la máxima severidad permisible por temperatura es 750°K.

Resultados y discusiones

a. Diseño de la emulsión

Los resultados de emulsificación y estabilidad de la emulsión por 24 horas mostraron que las condiciones óptimas para preparar la emulsión agua-fondos de vacío son (ver tabla 1): 40 %w/w de agua con un pH entre 12-13 ajustado con KOH (emulsión aniónica) y PH entre 2-3 con HCl (para la emulsión catiónica) y 1%w/w de tensoactivo catiónico/aniónico adicionado al

hidrocarburo. Para aumentar la densidad del agua, a ésta se le adiciona el catalizador [5]. Se realizaron pruebas en el reactor tipo batch, con emulsión catiónica y se determinó que después de la reacción la emulsión se mantiene estable. Este rompimiento depende directamente de la carga de ésta y de su PH.

b. Resultados de las pruebas de la emulsión en el reactor tipo batch

Con el aumento de la temperatura se incrementó la presión en el sistema de reacción y por consiguiente los rendimientos de hidrógeno. La reacción de generación de hidrógeno *in situ*, vía reacción de desplazamiento gas y agua se realizó a temperaturas iguales o mayores de 613°K (Figura 1). En esta misma gráfica se aprecia cómo disminuyen los rendimientos de CO₂ a partir de 648°K. Es posible que este hecho se deba a que el CO₂ formado *in situ* reacciona con el agua de la emulsión para formar carbonatos y bicarbonatos (en el agua residual se encontraron 4800 ppm de carbonatos frente a 30 ppm presentes en el agua, utilizada para preparar la emulsión).

TABLA 1. Pruebas de emulsificación

No.	%m H ₂ O	% w/w emulgente	Tipo de emulgente	Prueba de Emulsificación	Estabilidad 24 h	PH
1	26	1,0	Sulfónico	No		12-13, NaOH
2	40	1,0	Sulfónico	No		12-13, NaOH
3	40	1,0	Dodecil benceno	Si	No	12-13, NaOH
4	40	1,0	Alkolamina	Si	Si	12-13, NaOH
5	35	1,0	Alkolamina	Si	No	12-13, NaOH
6	40	1,0	Alkolamina	No		8-9, NaOH
8	40	1,0	Alkolamina	Si	Si	12-13, KOH
9	40	1,0	Amina oxietilada	No		7
10	40	1,0	Dodecil benceno	No		1, HCl
11	40	0,5	Sal cuaternaria	Si	Si	2-3, HCl
12	40	0,5	Alkolamina	Si	No	12-13, KOH

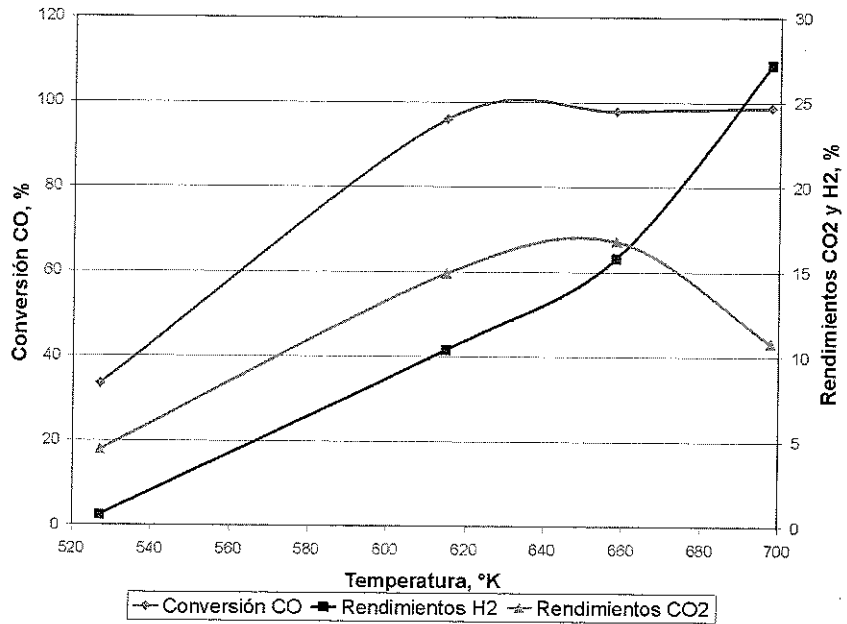


FIGURA 1.
Comportamiento de los rendimientos y de la conversión de la reacción de desplazamiento gas y agua con la temperatura (DMDS).

Se observa en la tabla 2 que los resultados de la prueba sin activador presentaron menores rendimientos de hidrógeno (13,6%) respecto a los resultados de la prueba con DMDS (27,2%). Lo anterior hace pensar que parte del hidrógeno generado *in situ* sin activador reaccionó con los productos de reacción, hidrogenándolos y por ende aumentando la cantidad de livianos y ácido sulfhídrico. Lo anterior se corrobora con una mayor presencia de saturados mayores de C₁ en los gases de reacción sin activador en el sistema (3,5 vs. 2,4) y una mayor cantidad de ácido sulfhídrico (0,24 vs. 0,09).

c. Resultados en planta piloto de la viscorreducción con generación de hidrógeno *in situ*.

Inicialmente se realizaron pruebas combinando las reacciones de viscorreducción y generación de H₂ *in situ* con la carga emulsionada (40 %w/w H₂O; 7,8 s de tiempo de reacción; y H₂O/CO=4:1), a una presión constante de 20,4 atmósferas (presión de trabajo en planta industrial). La variable estudiada fue la

TABLA 2. Influencia del azufre presente en la carga como activador del catalizador de la reacción de desplazamiento gas y agua. Temperatura máxima: 698°K; tiempo de reacción: 330 min.

Activador	Presión máxima, atm.	H ₂ S, mmol/min.	C ₁ +, mmol/min.	Conversión CO, %	Rendimiento CO ₂ , %	Rendimiento H ₂ , %
DMDS	97,96	0,09	2,4	98,7	10,8	27,2
S en la carga	91,84	0,24	3,5	97,4	16,7	13,6

severidad de la reacción por temperatura. Al incrementar la temperatura desde 694°K a 737°K, a pesar de un tiempo de reacción tan bajo, el rendimiento en coque se incrementó bruscamente (hasta 6,0 % w/w). Lo anterior se explica porque a pesar de operar a una temperatura relativamente alta, la presión de hidrógeno es baja; condición que facilita las reacciones de condensación parcial y policondensación de asfaltenos [6].

Con el ánimo de aumentar el tiempo de reacción en las reacciones de combinación, (disminuyendo la cantidad de agua en la emulsión) se realizaron diferentes corridas experimentales, variando la presión.

Con el aumento de la presión se incrementó la formación de coque (ver figura 2), pero a 61,2 atmósferas el coque tiende a disminuir debido a que bajo estas condiciones hay una mayor generación de hidrógeno, por tanto una mayor solubilidad de este elemento en los productos de la reacción y por consiguiente una mayor reacción del hidrógeno, manifestándose en un mejor control en las reacciones de condensación (reducción de coque) [4]. Generalmente en la planta industrial cuando se aumenta la severidad por temperatura para disminuir el residuo y aumentar los rendimientos de gasóleos los rendimientos de coque se incrementan bruscamente, lo que imposibilita operar la planta a altas temperaturas.

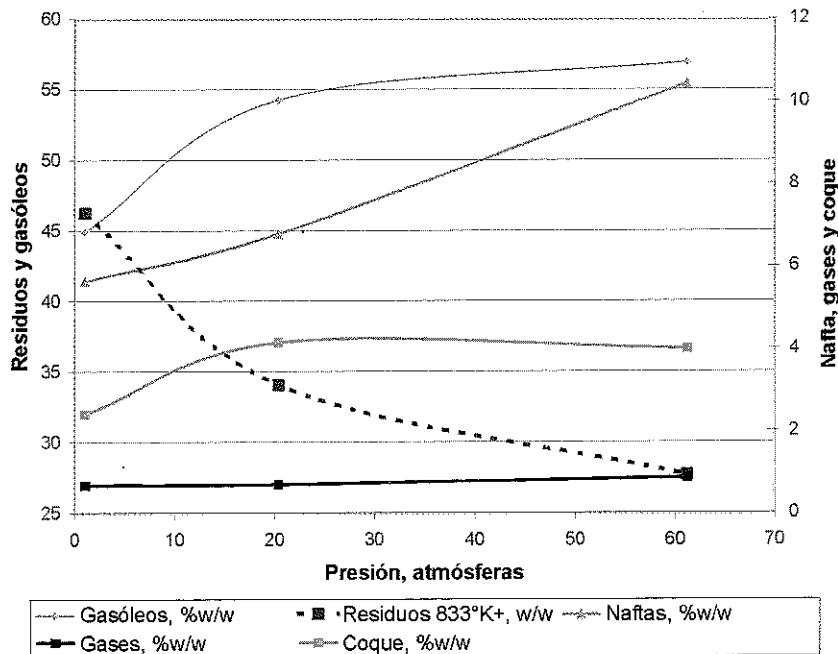


FIGURA 2.

Influencia de la presión en las reacciones combinadas con formación de emulsión *in situ*. (12 %w/w H₂O; 20,5s; 737°K y H₂O/CO=4:1)

TABLA 3. Reactividad química de los fondos viscorreducidos (residuos 833°K+) frente a la carga para las diferentes pruebas realizadas en planta piloto.

CARGA	S, %w/w	N, %w/w	PM	Nafta, %w/w	Asfáltenos, %w/w
Fondos de vacío	2,04	6,50	982,8	-	16,88
RESIDUOS					
Caso base a 750°K (1 atmósfera)	1,99	8,20	596,0	5,90	35,52
Carga emulsionada (20,4 atmósferas)	1,98	7,90	664,6	8,7	72,0
Emulsión <i>in situ</i> (61,2 atmósfera)	1,86	8,20	645,9	10,4	23,37

Como se observa en la tabla 3, con el aumento de la presión mejora la remoción de azufre, pero no es muy claro el comportamiento de la remoción del nitrógeno. Puede afirmarse que el consumo de hidrógeno en la reacción de viscorreducción a 61,2 atmósferas está orientado hacia la hidrogenación de fracciones livianas e intermedias, obtenidas a partir de la separación de las cadenas laterales de las fracciones pesadas por acción del craqueo térmico, lo cual se evidencia con los altos rendimientos de nafta (10,4 %w/w) y baja concentración de asfaltenos (23,4 %w/w).

Conclusiones

La reacción de viscorreducción asistida con generación de hidrógeno *in situ* es factible. Para presiones mayores de 61,2 atmósferas, hecho que imposibilita operar este esquema tecnológico en las refinerías colombianas, puesto que la viscorreducción es un proceso que a pesar de operar a temperaturas relativamente altas, también opera a presiones moderadas (20,4-34,0 atmósferas). El hidrógeno generado *in situ* a 61,2 atmósferas es consumido en las reacciones de hidrocraqueo, hidrogenación con disminución de la formación de coque y desulfurización. Es posible que a mayores presiones, el hidrógeno interactúe más con las especies del hidrocarburo. Se logró determinar que a altas temperaturas (698°K), los compuestos de azufre presente en la carga

activan al catalizador empleado en la reacción de desplazamiento gas y agua. La formación de carbonatos y bicarbonatos en el agua residual producto del rompimiento de la emulsión se tomó como una evidencia de la reacción de desplazamiento gas y agua, el cual era uno de los objetivos del trabajo experimental. Los resultados sugieren que sería interesante probar experimentalmente la generación *in situ* de hidrógeno utilizando catalizadores gastados de los procesos de craqueo catalítico o hidrotratamiento en forma suspendida que permitan una mayor solubilidad y reactividad del hidrógeno generado *in situ*.

Referencias

1. Flora T., Upgrading heavy oil/bitumen emulsions via *in situ* hydrogen generation, *Fuel Chemistry*, **1998**, *216*, 22-27.
2. Iscovici R. S., Kinetic model solves visbreaker constraint control problem. *Hydrocarbon processing*, may **1994**, 109-112.
3. Carrillo J. y Pantoja F., Procesamiento del fondo del barril, **1999**, Editorial Ltda, Bucaramanga 20-26.
4. Emerson C. Sanford, Molecular Approach to Understanding Residuum Conversion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, *33*, 109-117.
5. Steven F. Rice, Richard R. Steeper, and Jason D. Aiken, Water density effects on homogeneous water-gas shift reaction kinetics. *J. Phys Chem. A*, **1998**, *102*, 2673-2678.
6. Murray R. Gray, Upgrading and Hydrotreating reactions, *Chemical Industries*, **1994**, *56*, 96-125.

M.Sc Garzón Germán (lgarzon@ecopetrol.com.co), Profesional investigador Procesos no Catalíticos ICP-ECR
Ph.D Carrillo Jesus, (jcarrill@ecopetrol.com.co), Coordinador técnico Procesos no Catalíticos ICP-ECR
Ph.D Castillo Edgar (ecastil@uis.edu.co), Profesor titular, Escuela de Ingeniería Química, UIS ;

Autor:

Luis Germán Garzón
lgarzon@ecopetrol.com.co

Ingeniero químico del Instituto Politécnico del Lvov de Ucrania. En 1998 ingresó al postgrado de Maestría en Ingeniería Química en la UIS. Actualmente se desempeña como profesional investigador en procesos no catalíticos en el Instituto Colombiano del Petróleo ICP. En enero de 2002 defendió su tesis de maestría a la cual se refiere este artículo.