

A note on continuous catalytic hydrodemetallization of heavy oils

José Mayorga y Rubén A. Montoya

*Laboratorio de Petróleo y Catálisis, Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela*

Abstract

In this work, the continuous catalytic hydrodemetallization of a heavy crude oil from the Orinoco Oil Belt was studied in a fixed-bed reactor.

Using a fractional factorial design, the effects of hydrogen pressure, temperature, hydrogen/crude ratio, crude spatial time and catalysts on vanadium removal, API gravity and viscosity were evaluated. It was found that temperature and spatial time have a significant effect on the devanadization percentage, the catalyst on API gravity and temperature on viscosity.

Key words: Factorial design, hydrodemetallization, heavy oil.

Una nota sobre hidrodese metalización catalítica continua de crudos pesados

Resumen

En este trabajo, se estudia la hidrodese metalización catalítica continua de un crudo pesado de la Faja del Orinoco, en un reactor de lecho fijo.

Utilizando un diseño factorial fraccionario, se evalúa el efecto de la presión de hidrógeno, la temperatura, la relación hidrógeno/crudo, el tiempo espacial del crudo y el catalizador sobre la remoción de vanadio del crudo, la gravedad API y la viscosidad. En la remoción de vanadio, la temperatura y el tiempo espacial tienen un efecto significativo, mientras que en la gravedad API, el catalizador es importante, y para la viscosidad, la temperatura es significativa.

Palabras clave: Diseño factorial, hidrodese metalización, crudo pesado.

Introducción

Intevep y algunas universidades nacionales han iniciado desde hace algún tiempo el desarrollo de procesos que permitan mejorar la calidad de los crudos pesados de nuestro país, enfatizando el empleo de catalizadores de bajo costo, desarrollados en base a materias primas naturales existentes en el país (arcillas y bauxitas) [1],[2],[3],[4],[5],[6],[7]. En este trabajo se estudia el efecto de las siguientes variables: Presión de hidrógeno, temperatura, tiempo espacial del crudo, relación hidrógeno/carga y tipo de catalizador sobre la hidrodese metalización ca-

talítica continua del crudo pesado Jobo de la Faja del Orinoco.

Parte Experimental

A. Preparación del catalizador: La arcilla proveniente de El Valle (Edo. Mérida) se seca al aire y tamiza a 2 mm., después de su molienda. Se separa la fracción arcilla [8], y se acidifica a pH 4.5, se agrega carbón activado como sustancia porógena y se preparan extruidos de 3 mm. * 1.5 mm. que se secan y calcinan a 500°C por 12 h. Sus características más importantes son: superficie específica = 49,0 m²/g. y volumen de poros = 0,30 ml./g.

Composición (% en peso): $\text{SiO}_2 = 47,73$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,40$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,40$; $\text{MgO} = 12,00$; $\text{CaO} = 1,10$.

Se utiliza también un catalizador comercial de Co-Mo/alúmina, de la compañía Ketjenfine de 5.3 mm. * 2.5 mm. con las siguientes características: superficie específica = $273 \text{ m}^2/\text{g}$., volumen de poro = 0.56 ml./g . Composición (% peso) : $\text{MoO}_3 = 11.7$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.12$; $\text{CoO} = 4.0$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.03$; $\text{SiO}_2 = 1.2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Balance}$.

B. Deshidratación del crudo: Se realiza por destilación, a 200°C y 10 mm. Hg. de presión, condiciones a las cuales no se evapora ninguna fracción del crudo.

C. Presulfuración del catalizador: Se sigue el procedimiento utilizado por Ben-Chang y col.[9].

D. Experiencias de hidrodeshmetalización: Se inician los flujos de hidrógeno y crudo a las condiciones de operación definidas por cada corrida (ver Resultados). Un separador gas-liquido permite recuperar el crudo mejorado que sale del reactor. Se dejan transcurrir 2 h, y se desecha el crudo acumulado en el separador, ya que está mezclado con el kerosene y CS_2 de la presulfuración. Desde allí, se toman muestras de crudo mejorado cada 2 h, durante las próximas 6 h. El contenido de vanadio del crudo se mide por absorción atómica en un equipo Buck-Scientific mod. 200-A. La gravedad API se determina utilizando un hidrómetro y para la viscosidad se emplea un viscosímetro UK mod. ERV-8.

Resultados

Para estudiar el efecto de las variables operacionales sobre el crudo, se estudia el comportamiento de los siguientes parámetros: % de desvanadización, gravedad API y viscosidad. De cada experimento, se toman 3 muestras. Cada una de las variables se evalúa a dos niveles, a saber: Presión de hidrógeno: 100 y 500 psig., temperatura: 380 y 440°C ., relación hidrógeno/crudo: 100 y 800 m^3 (condiciones normales, STP)/ m^3 , tiempo espacial: 0.5 y 1 h, catalizador: arcilla natural y Co-Mo/ Al_2O_3 comercial.

En el diseño experimental, se utiliza un modelo estadístico llamado factorial fraccionario [10], que permite establecer el número de experiencias a realizar y las condiciones de cada una.

Los resultados correspondientes a la desvanadización aparecen en la Tabla 1. Una variable se considera significativa si su valor promedio es mayor que el factor "f". Los efectos no asignados se utilizan para determinar el citado factor "f", que se obtiene multiplicando el error estándar de aquellos por un número de la Tabla de Probabilidades de la distribución "t" correspondiente al número de grados de libertad igual al de efectos no asignados, y un nivel de confianza, que para nuestro caso se fija en 95 %.

Discusión de Resultados

1. Porcentaje de desvanadización

En la Tabla 1, puede observarse que la temperatura y el tiempo espacial son las variables más importantes. El efecto de la temperatura podría atribuirse tanto al incremento de la velocidad de difusión de las moléculas que contienen metales hacia los centros activos del sólido, como al aumento de la velocidad de reacción. En cuanto al tiempo espacial, al incrementarse, permite que el crudo aumente su contacto con el catalizador y el hidrógeno en el reactor para que ocurran las reacciones de mejoramiento.

2. Gravedad API

Siguiendo un procedimiento similar, se encuentra que el catalizador es la variable que tiene mayor incidencia sobre el mejoramiento de la gravedad API del crudo a las condiciones utilizadas. Con el catalizador de Co-Mo comercial, se alcanza una gravedad API promedio ligeramente superior a la del catalizador de arcilla (21.4 vs. 19.5 grados API). Sin embargo, se observó que utilizando el catalizador comercial, la gravedad API disminuye progresivamente con el tiempo, lo que no ocurre con el catalizador de arcilla. Esto podría atribuirse a la estrecha distribución de tamaño de poros del sólido comercial, que hace que se envenene irreversiblemente con los depósitos metálicos, bloqueando los poros y neutralizando la fase activa.

3. Viscosidad

Igualmente, se observa que sobre la reducción en la viscosidad del crudo, la variable más

Tabla 1
Efecto de las variables sobre el porcentaje de desvanadización, % DV, del crudo mejorado

| Corrida | Variable | | | | | Efectos No Asignados | | | | | | % DV |
|--|-----------------|-------|-------------------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PH ₂ | T, °C | H ₂ /C | τ, h | Cat | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| 1 | + | + | - | + | + | + | - | - | - | + | - | 62.88 |
| 2 | + | - | + | + | + | - | - | - | + | - | + | 41.14 |
| 3 | - | + | + | + | - | - | - | + | - | + | + | 55.96 |
| 4 | + | + | + | - | - | - | + | - | + | + | - | 15.72 |
| 5 | + | + | - | - | - | + | - | + | + | - | + | 33.66 |
| 6 | + | - | - | - | + | - | + | + | - | + | + | 15.24 |
| 7 | - | - | - | + | - | + | + | - | + | + | + | 13.67 |
| 8 | - | - | + | - | + | + | - | + | + | + | - | 25.53 |
| 9 | - | + | - | + | + | - | + | + | + | - | - | 59.93 |
| 10 | + | - | + | + | - | + | + | + | - | - | - | 10.70 |
| 11 | - | + | + | - | + | + | + | - | - | - | + | 13.29 |
| 12 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 8.69 |
| Sumas (+) | 179.3 | 241.4 | 162.3 | 244.3 | 218.0 | 159.7 | 128.6 | 201.0 | 189.7 | 189.0 | 173.0 | |
| Sumas (-) | 177.1 | 115.0 | 194.1 | 112.1 | 138.4 | 196.7 | 227.9 | 155.4 | 166.7 | 167.4 | 183.4 | |
| Total | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | 356.4 | |
| Diferencia | 2.2 | 126.4 | -31.8 | -132.2 | 79.6 | -37.0 | -99.3 | 45.6 | 23.0 | 21.6 | -10.4 | |
| Promedios | 0.38 | 21.08 | 5.29 | 22.03 | 13.27 | 6.16 | 16.55 | 7.61 | 3.82 | 3.60 | 1.75 | |
| Cuadrado de los efectos no asignados | | | | | | 37.93 | 273.9 | 57.84 | 14.55 | 12.95 | 3.06 | |
| Error estándar de los efectos (S.E.) | | | | | | 8.17 | | | | | | |
| t-TEST (6 Grados de libertad y 95% de confianza) | | | | | | 2.45 | | | | | | |
| Factor f | | | | | | 20 | | | | | | |
| Efecto | NO | SI | NO | SI | NO | | | | | | | |

Identificación de las variables en la Tabla 1

| Símbolo | Nombre | Nivel | |
|-------------------|---|---------|-------------------------|
| | | (-) | (+) |
| PH ₂ | Presión de hidrógeno, psig. | 100 | 500 |
| T | Temperatura, °C | 380 | 440 |
| H ₂ /C | Relación hidrógeno/crudo, m ³ (STP)/m ³ | 100 | 800 |
| τ | Tiempo espacial, h | 0.5 | 1.0 |
| Cat | Catalizador | Arcilla | Co-Mo/alúmina comercial |

importante es la temperatura. La explicación de este comportamiento estaría en el aumento de la velocidad de las reacciones de hidrocrqueo con la elevación de la temperatura, que produce el rompimiento de las grandes moléculas del crudo, y la disminución consiguiente de su viscosidad.

Conclusiones

1. En la hidrodeshmetalización del crudo Jobo de la Faja del Orinoco, a las condiciones utilizadas: Para el % de desvanadización, la temperatura y el tiempo espacial del crudo son las variables más importantes. Sobre el aumento de la gravedad API, el tipo de catalizador es significativo. La reducción en la viscosidad del crudo está influenciada especialmente por la temperatura.

2. Un catalizador preparado a partir de una arcilla natural resultó ser eficiente para la hidrodeshmetalización obteniéndose un 56% de remoción de vanadio a presión de hidrógeno moderada. continúa de un crudo pesado de la Faja del Orinoco.

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) por su apoyo financiero.

Referencias Bibliográficas

1. Mayorga, J.: "Hidrodeshmetalización de un Crudo Pesado de la Faja del Orinoco". Acta Cient. Ven. 40: 186-189, 1989.
2. Mayorga, J.: "Las arcillas como catalizadores de Hidroconversión y Vapodesalquillación". Trabajo de Ascenso. Escuela de Ingeniería Química. U.L.A. 1989.
3. Martínez, N.; Lujano, J.; Velásquez, J. y Mora, S.: "Selección de catalizadores de craqueo catalítico para el procesamiento de cargas residuales". Rev. Tec. INTEVEP. 6, 23, 1986.
4. Morales, A.; Salazar, J. y Mata, A.: "Proceso en lecho fijo para la desmetalización y la hidroconversión de crudos pesados y residuales mediante catalizador de arcilla natural". Rev. Tec. INTEVEP. 7, 103, 1987.
5. Galiasso, R.: "Otros procesos de mejoramiento de crudos pesados y de residuales de INTEVEP S.A.". Rev. Tec. INTEVEP. 9, 147, 1989.
6. Rosa-Brussin, M. *et al.*: "Estudio del efecto promotor del Ni y del V en la actividad de HDM de una arcilla". Actas 1º Coloquio Franco-Venezolano de catálisis. Marzo 1983.
7. López, I. *et al.*: "HDHTM, una tecnología para la conversión de crudos pesados y residuales". XV Congreso Interamericano de Ingeniería Química. INTEVEP. Caracas, 1993.
8. Day, P.: "Particle fractionation and particle-size analysis". En: C.A. Black (ed.) "Methods of soil analysis". Part. 1. American Society of Agronomy. Madison. Wisconsin, U.S.A., 1965.
9. Ben-Chang, K.; Shwu-Tzy, W.; Hsin-Hsing, T. y Jung-Chung, W. : "Effect of catalyst composition on the hydrodesulphurization and hydrodemetallization of atmospheric residual oil ". App Cat. 45, 221-238, 1988.
10. Stowe, R.A. y Mayer, R.P.: "Efficient screening of process variables". Ind. Eng. Chem. 58, 2, 36-40, 1966.

Recibido el 7 de Febrero de 1995

En forma revisada el 5 de Septiembre de 1995