



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE ENERGÍA

“PROPUESTA PARA EL APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LOS LODOS
SEDIMENTADOS EN LOS TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE CRUDO”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA
OLGA BERENICE BENÍTEZ LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F.

MARZO 2015.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. López Castillo Néstor Noé

Secretario: Dr. Durán Moreno Alfonso

Vocal: Dr. Cruz Gómez Modesto Javier

1 er. Suplente: Dr. Herrera Valencia Edtson Emilio

2 do. Suplente: Dr. Álvarez Watkins Pablo

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Ciudad Universitaria, Facultad de Química.

TUTOR DE TESIS:

Dr. M. Javier Cruz Gómez

FIRMA



A mi familia

Padres y hermanos



Agradecimientos

A continuación nombro a las instituciones, grupos y personas que contribuyeron para que yo pudiese realizar este trabajo, como una forma de agradecimiento por su ayuda y aportaciones.

- Universidad Nacional Autónoma de México
- CONACYT
- Dr. M. Javier Cruz Gómez y su grupo de trabajo (CEASP⁴A) de 2013
- Dr. Néstor N. López Castillo
- Dr. Ciro Márquez y colaboradores del laboratorio de Ingeniería Química Metalúrgica
- ECOLTEC, en especial a Mauricio Echeverri, Miguel Ladrón de Guevara G., Viviana Córdoba B., Margarita Cruz J. y Genaro Guarneros M.
- Dr. Enrique Bazúa Rueda
- Dr. Pablo Álvarez Watkins
- Mtra. Claudia Mendoza Monroy
- Ing. Orlando Flores Fajardo

Asimismo, les agradezco a las personas con las que conviví estos tres últimos años, los compañeros del laboratorio 212 y amigos de la maestría, por los buenos y divertidos momentos.

“El principio de la sabiduría es el temor de Jehová, los insensatos desprecian la sabiduría y la enseñanza”

Proverbios 1:7

Índice

| | |
|--|------|
| Índice de Tablas | iv |
| Índice de Figuras | v |
| Abreviaturas..... | vii |
| Resumen..... | viii |
| | |
| Introducción | 1 |
| Objetivo general..... | 1 |
| Objetivos particulares | 1 |
| Hipótesis | 1 |
| Justificación..... | 1 |
| | |
| Capítulo I Marco contextual | 3 |
| 1.1 Planteamiento del problema..... | 3 |
| 1.2 Sedimentos en los tanques de almacenamiento | 4 |
| 1.3 Limpieza de tanques de almacenamiento..... | 4 |
| | |
| Capítulo 2 Marco teórico..... | 6 |
| 2.1 El petróleo..... | 6 |
| 2.1.1 Composición del petróleo..... | 6 |
| 2.1.2 Propiedades del petróleo | 7 |
| 2.2 Residuos en la industria petrolera..... | 10 |
| 2.3 Tratamiento y disposición de lodos aceitosos | 12 |
| 2.3.1 Incineración..... | 13 |
| 2.3.2 Oxidación | 13 |
| 2.3.3 Biorremediación | 13 |
| 2.4 Técnicas de recuperación de hidrocarburos | 13 |
| 2.5 Procesos de mejoramiento de petróleo | 15 |
| 2.5.1 Procesos físicos..... | 15 |
| 2.5.2 Procesos térmicos..... | 15 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6 Valorización energética de residuos | 19 |
| 2.6.1 Combustibles alternos | 19 |
| 2.6.2 Coprocesamiento | 19 |
| 2.6.3 Valorización de residuos peligrosos en la industria cementera..... | 20 |
| Capítulo 3 Desarrollo y resultados | 29 |
| 3.1 Actividades principales en este proyecto | 29 |
| 3.2 Métodos y equipo | 31 |
| 3.2.1 Análisis elemental | 31 |
| 3.2.2. Análisis SARA..... | 31 |
| 3.2.3 Determinación de metales..... | 32 |
| 3.2.4 Determinación de asfaltenos | 35 |
| 3.2.5 Determinación del punto de flama..... | 35 |
| 3.2.6 Determinación del contenido de agua y sedimentos | 36 |
| 3.2.7 Determinación del contenido de humedad | 36 |
| 3.2.8 Determinación del poder calorífico | 37 |
| 3.2.9 Determinación de la viscosidad | 37 |
| 3.2.10 Determinación del contenido de cenizas..... | 38 |
| 3.3 Resultados | 39 |
| 3.3.1 Caracterización de los lodos..... | 39 |
| 3.3.2 Caracterización de diluyentes..... | 42 |
| 3.3.3 Mezclas de lodos con ACL | 44 |
| 3.3.4 Mezclas de lodos con Slop..... | 46 |
| Capítulo 4 Análisis de resultados..... | 47 |
| 4.1 Análisis de las propiedades de las muestras | 47 |
| 4.2 Propuestas..... | 51 |
| 4.2.1 Reprocesamiento en planta coquizadora | 51 |
| 4.2.2 Combustible alternativo | 55 |
| 4.3 Balance energético | 58 |
| 4.3.1 Reprocesamiento en coquizadora..... | 58 |
| 4.3.2 Combustible alternativo | 58 |

| | |
|---|-----------|
| Conclusiones | 59 |
| Bibliografía..... | 61 |
| A n e x o s | 66 |
| <i>Anexo A. Métodos de fraccionamiento de petróleo o crudo y su residuo.</i> | 67 |
| <i>Anexo B. Balance de energía para reprocessar los lodos en la planta coquizadora</i> | 70 |
| <i>Anexo C. Balance de energía para la elaboración de combustible alterno</i> | 74 |
| <i>Anexo D. Correlaciones para predecir el rendimiento de los productos en una planta de coquización retardada</i> | 78 |
| <i>Anexo E. Índices ponderales de los fuel oil pesados en función del contenido de asfaltenos y del Carbono Conradson</i> | 80 |
| <i>Anexo F. Normas API para análisis de crudo, derivados y residuo.</i> | 81 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Clasificación del crudo con base en su densidad API..... | 8 |
| Tabla 2. Clasificación del crudo con base..... | 9 |
| Tabla 3. Principales residuos generados por la industria petrolera en México..... | 11 |
| Tabla 4. Técnicas de recuperación de hidrocarburos..... | 14 |
| Tabla 5. Características típicas de la Orimulsión®400..... | 20 |
| Tabla 6. Grupos en que se clasifican las arcillas..... | 21 |
| Tabla 7. Tipos de cementos, con base en su composición..... | 21 |
| Tabla 8. Tipos de cemento con base en sus características especiales..... | 21 |
| Tabla 9. Consumo de energía en la industria cementera en PJ..... | 26 |
| Tabla 10. Composición elemental de los lodos del TV-112..... | 39 |
| Tabla 11. Metales pesados presentes en los lodos del TV-112..... | 39 |
| Tabla 12. Sesquióxidos y óxido presentes en las cenizas de los lodos del TV-112..... | 40 |
| Tabla 13. Resultados del análisis SARA de los lodos..... | 40 |
| Tabla 14. Composición de los asfaltenos..... | 40 |
| Tabla 15. Composición de los maltenos..... | 41 |
| Tabla 16. Propiedades físicas de los maltenos..... | 41 |
| Tabla 17. Propiedades de los lodos del TV-112..... | 42 |
| Tabla 18. Propiedades físicas del ACL..... | 42 |
| Tabla 19. Propiedades físicas del Slop..... | 43 |
| Tabla 20. Propiedades físicas de las mezclas con ACL..... | 46 |
| Tabla 21. Propiedades físicas de las mezclas con Slop..... | 46 |
| Tabla 22. Comparación de las propiedades de los lodos y la orimulsión..... | 47 |
| Tabla 23. Propiedades del combustible alternativo propuesto..... | 56 |
| Tabla 24. Coeficientes de la correlación de Ren et. Al..... | 79 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Limpieza manual de tanques. | 5 |
| Figura 2. Composición representativa del petróleo y del residuo. | 7 |
| Figura 3. Generación y tratamiento de los residuos peligrosos por PEMEX. | 10 |
| Figura 4. Diagrama de flujo de proceso típico de una unidad de coquización retardada. | 16 |
| Figura 5. Descomposición térmica de asfaltenos. | 18 |
| Figura 6. Proceso de producción del cemento vía seca. | 22 |
| Figura 7. Reacciones en un horno de Clínter. | 24 |
| Figura 8. Consumo de energía en la producción de cemento. Proceso vía seca. | 25 |
| Figura 9. Diagrama de admisión y destino de residuos en una planta cementera. | 28 |
| Figura 10. Actividades principales. | 29 |
| Figura 11. Diagrama de flujo de actividades durante el desarrollo experimental. | 30 |
| Figura 12. Diagrama del funcionamiento de un equipo de ICP. | 32 |
| Figura 13. Espectrómetro de emisión óptica Optima 4300 DV. | 33 |
| Figura 14. Espectrómetro de Rayos X. | 34 |
| Figura 15. Equipo para determinación del punto de flama. | 35 |
| Figura 16. Centrífuga. | 36 |
| Figura 17. Equipo Karl Fischer para determinación de humedad. | 36 |
| Figura 18. Bomba calorimétrica para determinación del poder calorífico. | 37 |
| Figura 19. Viscosímetro Brookfield para determinación de viscosidad dinámica. | 38 |
| Figura 20. Mufla para llevar a cabo la determinación de cenizas. | 38 |
| Figura 21. Lodos sedimentados en el TV-112. | 39 |
| Figura 22. Asfaltenos de los lodos del TV-112, precipitados con n-pentano. | 41 |
| Figura 23. Aceite cíclico ligero. | 43 |
| Figura 24. Muestra de Slop. | 43 |
| Figura 25. Preparación de mezclas lodos-ACL. | 44 |
| Figura 26. Comportamiento de la viscosidad de mezclas respecto a la temperatura. | 45 |
| Figura 27. Mezcla de lodos-ACL. | 45 |
| Figura 28. Variación de la viscosidad de las mezclas de lodos. | 48 |
| Figura 29. Gráfica contenido de humedad en las mezclas lodos-ACL como función de la cantidad de ACL en la mezcla. | 49 |
| Figura 30. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop. | 49 |
| Figura 31. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop. | 50 |
| Figura 32. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop. | 51 |
| Figura 33. Agitador de entrada lateral para tanques de almacenamiento. | 52 |
| Figura 34. DFP para el reprocesamiento de los lodos aceitosos del TV-112 en la planta de coquización. | 53 |
| Figura 35. Colocación de agitador de entrada lateral en tanques de almacenamiento. | 57 |
| Figura 36. Método ASTM D2006 para separación de componentes del crudo. | 67 |
| Figura 37. Método ASTM D2007. | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 38. Método ASTM 4124. | 68 |
| Figura 39. Método Marcusson-Eickmann. | 69 |
| Figura 40. Análisis Rostler-Sternberg. | 69 |
| Figura 41. Índice ponderal como función del contenido de asfaltenos. | 80 |
| Figura 42. Índice ponderal como función del contenido de Carbono Conradson. | 80 |

Abreviaturas

| | |
|-------|--------------------------------|
| ACL | Aceite cíclico ligero |
| API | American Petroleum Institute |
| Bls | Barriles |
| CCR | Residuo de Carbono Conradson |
| COV's | Compuestos orgánicos volátiles |
| J | Joule |
| MJ | Megajoule |
| mL | Mililitro |
| MM | Millones |
| PCI | Poder calorífico inferior |
| TV | Tanque vertical |
| PCS | Poder calorífico superior |
| PJ | Petajoules |
| Te | Toneladas equivalentes |

Resumen

En el presente trabajo se presenta una propuesta para el aprovechamiento energético de los lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de petróleo crudo, los cuales son dispuestos y tratados por compañías autorizadas por SEMARNAT. Para llegar a ésta, se caracterizaron muestras: de lodos, de Slop y de Aceite Cíclico Ligero (ACL); se hicieron mezclas de lodos con las otras corrientes (para disminuir su viscosidad); y se determinaron las propiedades más importantes de las mezclas con el propósito de determinar cuál de las corrientes utilizadas es un mejor reductor de viscosidad de los lodos.

Se encontró que los lodos poseen un alto poder calorífico alrededor de 35.8 MJ/kg, un contenido de azufre de 3% y una viscosidad de aproximadamente 20,000 cP a 20°C. Por su poder calorífico, se considera que estos residuos son una fuente energética desaprovechada, sin embargo, son las demás propiedades las que dificultan su aprovechamiento. Es por ello, que los lodos se mezclaron con Slop y ACL, para reducir su viscosidad y facilitar su transportación. Las mezclas de lodos-ACL permanecieron homogéneas, a diferencia de las mezclas lodos-Slop, es por ello que se considera que el ACL es un mejor diluyente de los lodos.

Aquí se plantean dos propuestas para la el aprovechamiento del contenido energético de los lodos: 1) Reprocesarlos en las plantas coquizadoras de las refinerías o 2) Elaborar un combustible alternativo para ser usado en hornos de clínker dentro de las refinerías. Con los análisis y cálculos realizados, se puede decir que ambas propuestas son viables, no obstante, la que presenta mayores beneficios energéticos, pues la energía neta recuperada es mayor en este caso. Aunado a esto, no se tiene residuos al quemar el combustible alternativo en los hornos de clínker, pues las cenizas que ahí se generan se incorporan al cemento.

Es así que, al implementar alguna de las propuestas se aprovecharía todo el contenido energético de los lodos así como de sus componentes, lo cual se vería reflejado en la disminución en las importaciones de combustibles fósiles convencionales.

Introducción

Este proyecto surge por la necesidad de reducir y aprovechar la cantidad de residuos generados por Pemex Refinación. Cabe aclarar, que solo se trabajó con lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de crudo; sin embargo, los métodos y criterios aplicados a los residuos de estos tanques pueden ser aplicables a residuos de tanques de almacenamiento de productos intermedios y finales.

Para ello se plantearon los objetivos e hipótesis siguientes:

Objetivo general

Plantear una propuesta para aprovechar el contenido energético de los lodos sedimentados en los tanques de almacenamiento de crudo.

Objetivos particulares

Los objetivos específicos del presente trabajo son:

- Caracterizar los lodos aceitosos de algún tanque de almacenamiento de crudo
- Determinar las propiedades de los lodos de algún tanque de almacenamiento de crudo.
- Diluir los lodos sedimentados en tanques de almacenamiento de crudo, para reducir su viscosidad.
- Proponer dos alternativas para el aprovechamiento energético de los lodos de los tanques de almacenamiento de crudo.
- Realizar el balance de energía de cada una de las propuestas.
- Determinar cuál es la mejor propuesta en términos energéticos.

Hipótesis

Si se conocen la composición y las características de los lodos que se sedimentan en los tanques de almacenamiento de crudo será posible adecuarlos para así hacer una propuesta energéticamente viable para aprovechar el contenido energético de estos residuos.

Justificación

La información sobre el destino final de estos residuos es escasa por parte de Pemex debido a que la empresa contrata a terceros para que se encarguen de la limpieza y reparación del tanque así como de la extracción y disposición de los residuos, por lo cual ha pagado hasta 12,000 pesos por tonelada (PEMEX, 2013). Aunado a lo anterior, los métodos de disposición no son los más adecuados pues el residuo persiste.

Es por ello que en este trabajo se presenta una alternativa que permite la reducción de lodos aceitosos, de tal manera que puedan ser aprovechados como energético y así tener un mínimo de efectos negativos al ambiente. Es posible que con un tratamiento apropiado estos residuos puedan usarse para otros fines, sin embargo, otro gran reto que enfrenta la humanidad es el desarrollo de nuevas fuentes de energía, debido a que cada día aumenta la demanda de energéticos de origen fósil mientras que la producción de petróleo va en descenso.

Se plantea la factibilidad de valorizar los lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de crudo como energético alternativo debido a su origen fósil y a su gran contenido en hidrocarburos.

Los datos que se emplearon como referencia fueron obtenidos de la convocatoria CONACYT-SENER y mediante el Instituto Federal de Acceso a la Información y Protección de Datos (IFAI).

El presente trabajo consta de cuatro capítulos, en los cuales se exponen de manera detallada los aspectos más relevantes sobre el tema a tratar. En el capítulo I, se da un panorama sobre el problema que representan los lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de crudo de las refinerías por ser residuos peligrosos y por sus características. En el capítulo II, se muestran los conceptos y términos relacionados con el tema en cuestión los cuales son la base para la comprensión y desarrollo del mismo; se tratan conceptos relacionados con el crudo debido a que es de éste que se generan los lodos aceitosos por lo cual tiene características similares. Es en el capítulo III donde se describen las técnicas de análisis utilizados para la caracterización de los lodos aceitosos y se presentan los resultados obtenidos. En el capítulo IV, se hace el análisis de los resultados y se describe la propuesta para el aprovechamiento de los lodos aceitosos.

Capítulo I

Marco contextual

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad, son varias las industrias generadoras de residuos peligrosos, una de las que más contribuye a esto es la industria petrolera, dentro de ella están las refinerías, las cuales tienen un programa para realizar el mantenimiento a los tanques de almacenamiento, éste incluye la remoción de los lodos sedimentados, la inspección y reparación de éstos. Para llevar a cabo estas tareas se contratan a compañías especializadas en limpieza y reparación de tanques, las cuales también se encargan de la disposición de estos residuos; esta labor es costosa en cuanto a tiempo y dinero.

Las refinerías generan grandes cantidades de residuos, principalmente de tipo peligroso. Para el caso de las refinerías de México, de un tanque de almacenamiento de crudo de 200,000 BIs se extraen en promedio 1,500 ton de lodos sedimentados (PEMEX, 2014). Sin embargo, esta cantidad de residuos no solo es función de la capacidad nominal del tanque, sino que también depende del crudo que ahí se almacene, de la corrida operacional del tanque y del tiempo transcurrido entre cada rehabilitación. Por lo general, se le da mantenimiento a los tanques de almacenamiento cada cinco años (Afanador R., et al., 2009). En general, estos lodos son viscosos y difíciles de remover de los tanques debido a su consistencia pastosa y a su viscosidad, lo que implica largos periodos de tiempo para su remoción.

En particular, en Pemex Refinación cuando un tanque se saca a mantenimiento, los lodos aceitosos o sedimentados en éste se ponen en manos de compañías autorizadas por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y por la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) para su cuantificación, manejo, recolección, transporte, disposición final y/o destrucción térmica en grandes hornos mediante su incineración o coprocesamiento (PEMEX, 2013).

Los lodos aceitosos o *borras* se sedimentan en los tanques de almacenamiento de hidrocarburos debido a las concentraciones de las distintas fracciones de hidrocarburos y las condiciones de temperatura y presión dentro del tanque. Los hidrocarburos que precipitan son los más densos, principalmente parafinas, resinas y asfaltenos, los cuales pueden mezclarse con sólidos tales como arena, arcilla, y compuestos metálicos que son arrastrados junto con el petróleo durante su extracción, transportación y distribución.

1.2 Sedimentos en los tanques de almacenamiento

La cantidad y las características de los lodos que se acumulan en el fondo de los tanques de almacenamiento es función del tipo de producto que se almacene en ellos, de las condiciones de operación de éste y del periodo de vaciado.

La composición de los sedimentos que se depositan en los tanques de almacenamiento de crudo generalmente presentan dos fases una dispersa que son los asfaltenos (en donde queda la mayor parte de los metales), y otra continúa formada por los maltenos (Gómez T., et al., 2003). Entre los metales más abundantes están el níquel y vanadio.

El grado de dispersión de los asfaltenos es mayor en los crudos de naturaleza nafténica-aromática, debido a la solubilidad de los naftenos y aromáticos en los componentes parafínicos; lo cual impide que los lodos formados se depositen. El tipo de asfaltenos es otro factor que influye en la formación de lodos y sedimentos.

La formación de lodos y sedimentos se puede presentar como: material disuelto en el líquido, material precipitado y material emulsificado en el líquido. Dependiendo de las condiciones, los lodos y sedimentos se disuelven en la parte líquida, aumentando su viscosidad, mientras que la parte insoluble en el crudo se asienta en el fondo de los tanques de almacenamiento de crudo o forma una emulsión con éste.

Los sedimentos se pueden formar a partir de materiales inorgánicos (metales) que son arrastrados con el crudo durante su transporte. Por otro lado, los sedimentos también pueden formarse a partir de materiales inorgánicos tales como sales, arena y arcilla que son insolubles en el crudo y que se asientan en el fondo de los tanques de almacenamiento.

En general, la precipitación de sólidos contenidos en el crudo ocurre cuando las características de la fase líquida no son apropiadas para mantener en solución los compuestos polares y/o de alto peso molecular, como en la separación de asfaltenos, que ocurre cuando se incrementa la naturaleza parafínica del medio líquido o en la separación de parafinas que se presenta cuando hay una diferencia de temperatura o de viscosidad en el medio líquida.

Estos lodos son, como ya se mencionó, residuos peligrosos, debido a sus propiedades de inflamabilidad, explosividad, etc., a los compuestos que puede contener como metales pesados, compuestos persistentes y compuestos tóxicos (Castañena J., et al., 2001). Debido a tales características los métodos de disposición y tratamientos existentes no son los más adecuados debido a que son costosos, y no se logra la valorización de estos residuos.

1.3 Limpieza de tanques de almacenamiento

Una tarea indispensable en las refinerías es limpiar y reparar periódicamente los tanques de almacenamiento de crudo, pues de no ser así la capacidad de los tanques disminuye. Las principales actividades que deben llevarse a cabo, de acuerdo con la norma API 2016, son las siguientes:

- Purgar los vapores que pudiese haber dentro del tanque, hasta que los niveles de éstos sean adecuados para que entre el personal de limpieza.
- Retirar los lodos y los residuos que contenga el tanque.
- Remover los residuos que hayan quedado fuera del tanque, durante el vaciado del mismo.
- Limpieza interior del tanque.
- Puesta en servicio del tanque. La mayoría de las ocasiones, los contratos para la limpieza del tanque también incluyen la reparación del mismo, en caso de requerirse.

En la figura 1 se puede observar cómo se lleva a cabo la limpieza interior de un tanque de almacenamiento de crudo y el equipo de seguridad que debe usar el personal que realiza esta labor.



Figura 1. Limpieza manual de tanques.

Fuente: (Midwestern Services, 2013).

A pesar de que el método de limpieza de tanques más usado es el manual, tiene como inconvenientes que es costoso, que consume bastante tiempo, es inseguro (por lo que debe tenerse cuidado con la seguridad del personal) y que se generan grandes cantidades de residuos. No obstante, existen otros métodos que ayudan a mejorarlo, estos son los siguientes (Holloway, et al., 2012):

- Lavado con crudo. Consiste en mover los lodos de un tanque a otro.
- Limpieza química. Este método consiste en agregar un agente químico a los lodos, los más utilizados son los dispersantes.
- Máquinas robots. Se introducen robots en el interior de los tanques para realizar las tareas de limpieza.

Los métodos anteriores incrementan la seguridad de la tarea de limpieza y/o reducen la duración de dicha operación; sin embargo, no reducen la cantidad de residuos ni su costo.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 El petróleo

La etimología de la palabra petróleo significa *aceite de roca*, proviene de los vocablos latinos petro (piedra) y óleum (aceite). El petróleo es una mezcla compuesta principalmente por hidrocarburos (sólidos, líquidos y gaseosos), azufre, nitrógeno y algunos metales (como níquel y vanadio) en menor porcentaje. Las moléculas de los hidrocarburos sólo contienen carbono e hidrógeno.

El petróleo es el energético principal a nivel mundial, no sólo por las cantidades de las que se dispone, sino también por su alto contenido energético.

2.1.1 Composición del petróleo

En términos generales, el petróleo contiene hidrocarburos, componentes nitrogenados, oxigenados, azufrados y metálicos. Los principales tipos de hidrocarburos en el petróleo son las parafinas, los naftenos, los aromáticos, las resinas y los asfaltenos (Speigth, 2011).

Las **parafinas** son hidrocarburos lineales saturados, es decir, tienen enlaces sencillos y también son conocidos como alcanos; éstos pueden ser o no ramificados.

Los **naftenos** son hidrocarburos cíclicos saturados, llamados también cicloparafinas; y tienen al menos un anillo de átomos de carbono, su punto de ebullición es mayor que el de los alcanos que tienen el mismo número de carbonos. Generalmente, los naftenos presentes en el crudo tienen anillos de 5 o 6 carbonos, y en las fracciones pesadas se concentran los naftenos multianillo (Fahim, et al., 2010).

Los compuestos conocidos como **aromáticos** son hidrocarburos insaturados que tienen uno o más moléculas anillos bencénicos¹. Por otra parte, en las fracciones pesadas es común encontrar componentes poliaromáticos más complejos, los cuales ocasionan la deposición de coque y problemas ambientales (Fahim, et al., 2010). Dentro de este grupo de hidrocarburos se encuentran las resinas y los asfaltenos.

Las **resinas** son componentes polares poliaromáticos con un gran contenido de heteroátomos, en ocasiones también contienen Ni y V, su masa molecular está entre los 500 y 1,000.

La fracción más pesada del crudo son los **asfaltenos**, los cuales tienen masa molecular elevada, entre 1,000 y 100,000, son insolubles en n-heptano y solubles en tolueno.

¹ Cicloalqueno formado por seis átomos de carbono y tres dobles enlaces.

La presencia de metales en el crudo es común, los más abundantes son: el sodio, el calcio, el magnesio, el aluminio, el hierro, el vanadio y el níquel. El contenido de metales en el crudo puede variar desde unas cuantas partes por millón hasta más de 1000 ppm.

En la figura 2 se presenta gráficamente la composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) de diferentes productos petrolíferos; el petróleo crudo contiene compuestos saturados y aromáticos así como una fracción sólida. El residuo atmosférico contiene los mismos compuestos que el crudo, sin embargo, el contenido en saturados y aromáticos es menor; lo mismo ocurre con el residuo de vacío, en el cual la mayor parte son componentes pesados. El asfalto está formado por los sólidos contenidos en el crudo y el remanente de hidrocarburos líquidos más pesados, generalmente, éste se obtiene utilizando propano como agente de separación. La cantidad de sólidos que se obtiene (asfaltenos) varía con el disolvente que se utilice para su separación, entre más átomos de carbono tenga el disolvente la cantidad de sólidos obtenida disminuye.

Asimismo, se ve cómo se van obteniendo los diferentes productos de refinación conforme se avanza en el proceso, primero se obtienen las fracciones más ligeras (saturados y aromáticos) y al final las más pesadas (asfaltenos).

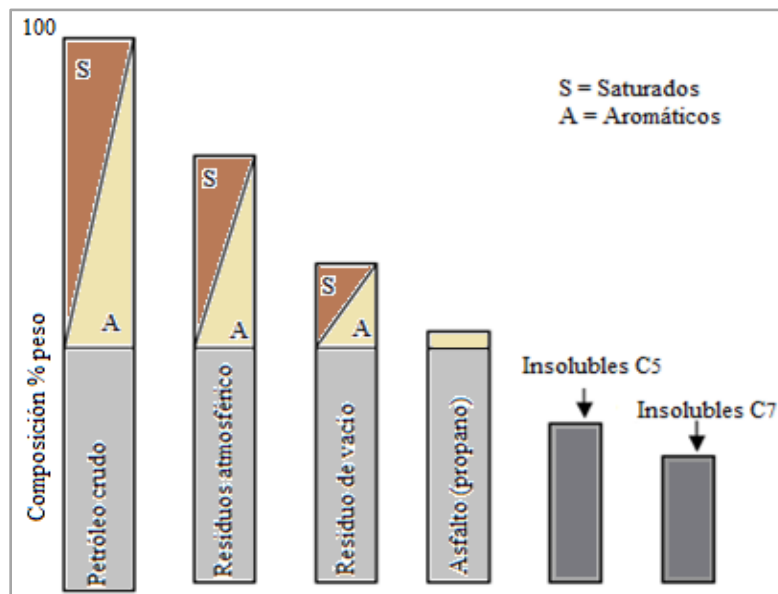


Figura 2. Composición representativa del petróleo y del residuo.
Fuente: (Lee, et al., 2007).

2.1.2 Propiedades del petróleo

Para definir la calidad de un crudo y el tratamiento al que debe ser sometido para su procesamiento, manipulación, transporte y almacenamiento, son varias las propiedades que deben determinarse, a continuación se describen las principales.

Gravedad específica o densidad relativa. Es el cociente del peso de un volumen de un material entre el peso del mismo volumen de agua, ambos medidos a la misma temperatura.

Densidad. La densidad es una magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de un producto. En la industria petrolera, al crudo se le mide la densidad relativa y a partir de ésta se obtiene su densidad en grados API², la cual da un aproximado de que tan ligero es un crudo. Para su cálculo se emplea la ecuación (1). Un crudo es más ligero entre mayor sea su densidad API, lo que significa que tiene una mayor cantidad de hidrocarburos ligeros, y viceversa.³

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{densidad relativa}} - 131.5 \dots \dots \dots \text{Ec. 1}$$

En la tabla 1 se presentan los tipos de petróleo de acuerdo a la clasificación del Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) con base en su densidad API.

Tabla 1. Clasificación del crudo con base en su densidad API.

| Tipo de crudo | Densidad API | Densidad (g/cm ³) |
|--------------------|--------------|-------------------------------|
| Superligero | > 39 | < 0.83 |
| Ligero | 31.1 – 39 | 0.87 – 0.83 |
| Mediano | 22.3 – 31.1 | 0.92 – 0.87 |
| Pesado | 10.0 – 22.3 | 1.0 – 0.92 |
| Extrapesado | 10.0 | > 1.0 |

Fuente: (IMP, 1995).

Viscosidad. Es la resistencia de un líquido a fluir cuando se le aplica una fuerza, por lo general, se mide la viscosidad cinemática. La viscosidad es función de la temperatura, la viscosidad de un líquido disminuye a mayor temperatura. La magnitud de esta propiedad depende de su composición química, es decir, a mayor proporción de fracciones ligeras menor viscosidad.

Curva de destilación TBP, del inglés True Boiling Point (Curva de ebullición real). Esta curva se forma al unir la curva de destilación atmosférica con la de destilación a vacío, tomando los volúmenes obtenidos en cada rango de temperatura. La curva obtenida permite deducir qué rendimiento se obtendrá de los diferentes compuestos del crudo. Mediante esta curva es posible diferenciar y clasificar a los distintos tipos de petróleo y definir el rendimiento de cada producto por separación directa.

Contenido de agua y sedimentos. El contenido de agua y sedimentos de un crudo depende, principalmente, del yacimiento del que sea extraído. Por lo general, el agua en el crudo se encuentra emulsionada, y de ésta depende el contenido de sales en el crudo. Los sedimentos pueden ser de diversos tipos y tamaños, los que se encuentran en mayor proporción son compuestos inorgánicos,

² Tanto la densidad relativa como la densidad API se refieren al peso por unidad de volumen a 60 °F.

³ La densidad de un crudo es menor entre mayor es la relación H/C.

arena y arcilla. Un crudo con alto contenido de agua y sedimentos ocasiona taponamientos y corrosión en tuberías y equipos, así como los lodos.

Contenido de azufre. En el crudo, el azufre puede presentarse como azufre elemental, ácido sulfhídrico o como parte de compuestos hidrocarbonados tales como los mercaptanos, sulfuros, tiofenos, etc. El contenido de azufre en el crudo está entre el 0.1 y el 6 % en peso. Su presencia en el crudo es indeseable ya que esto aumenta el costo de procesamiento. En la tabla 2, se presenta la clasificación del crudo con base en su contenido de azufre.

Tabla 2. Clasificación del crudo con base en su contenido de azufre.

| Tipo de crudo | Contenido de azufre (%) |
|-------------------|-------------------------|
| Amargo | > 1.5 |
| Semiamargo | 0.5 – 1.5 |
| Dulce | < 0.5 |

Fuente: (PEMEX, 1995).

Contenido de nitrógeno. Un alto contenido de este elemento en un crudo es indeseable debido a que ocasiona envenenamiento de los catalizadores empleados en procesos posteriores, y en concentraciones mayores al 0.25% será necesario un tratamiento adicional para su eliminación (Gary & Handwerk, 2007).

Contenido de metales. Es de suma importancia conocer el contenido de metales en un crudo ya que concentraciones pequeñas de éstos (níquel, vanadio y cobre) afectan la actividad del catalizador y producen productos de bajo valor. Por el contrario, si estos metales se encuentran en concentraciones mayores a 2 ppm en los combustibles pesados, estos pueden causar corrosión en las turbinas y chimeneas (Gary & Handwerk, 2007), o bien propiciar la formación de coque.

Contenido de sales. La presencia de sales en el crudo se debe al agua que contiene desde la extracción, las principales sales que se encuentran en él son cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio. Las sales son indeseables en el crudo ya que tienden a incrustarse en los equipos con lo que provocan la obstrucción de tuberías, además de que al reaccionar con el agua forman ácido clorhídrico, el cual es altamente corrosivo.

Contenido de cenizas. Las cenizas se componen de diversas sustancias metálicas y permite conocer la concentración de componentes metálicos en el crudo.

Residuo de carbón. Este parámetro está relacionado con el contenido de asfaltenos de un crudo y con la fracción de aceite que puede ser recuperada. A partir del cual se puede conocer la tendencia de un crudo a formar coque en inyectores y quemadores. Para determinar este parámetro, se pueden hacer dos mediciones, las cuales correlacionan el residuo de Conradson y el residuo de carbón Rambosttom, que se miden por evaporación y pirólisis del producto, respectivamente (Lluch U., 2008).

Poder calorífico. Es la energía que se desprende, en forma de calor, en la combustión de un material por unidad de masa, a presión constante. Se distingue entre poder calorífico superior y poder calorífico inferior. El *poder calorífico superior* es la energía generada en la combustión de un material añadiendo la energía obtenida por la condensación del agua generada en el proceso. Por su parte, el *poder calorífico inferior* es la energía generada en la combustión sin que se produzca la condensación del agua formada en el proceso.

Punto de inflamación. Es la temperatura a la cual el vapor de una sustancia produce una llama en presencia de una chispa.

Punto de escurrimiento. Es la temperatura a la cual un crudo deja de fluir, se expresa como múltiplo de 3 °C. Este parámetro está relacionado con el contenido de parafinas.

2.2 Residuos en la industria petrolera

Durante la realización de las actividades petroleras (exploración, extracción, refinación, comercialización y distribución de productos) se generan todo tipo de residuos, principalmente los de tipo peligroso. La cantidad de residuos generados está ligada con la producción de petróleo, la cual se estima en una tonelada por cada 500 toneladas de crudo procesado (Hu, et al., 2013).

En la figura 3 se muestra la generación de residuos peligrosos de 2006 a 2011 en PEMEX. A partir de 2007 dejaron de reportarse los recortes de perforación y aceites lubricantes; debido a que éstos no aparecen enlistados como residuos peligrosos en la NOM-052-SEMARNAT-2005; es por eso la diferencia en las cantidades reportadas en 2006 y los años siguientes (Gutiérrez A., et al., 2012).

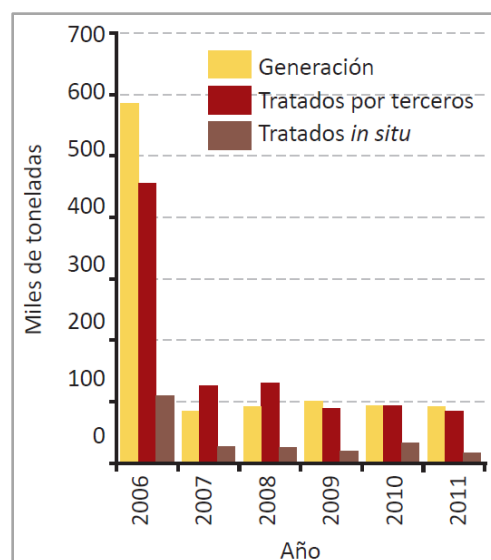


Figura 3. Generación y tratamiento de los residuos peligrosos por PEMEX.

Fuente: SEMARNAT-INECC (Gutiérrez A., et al., 2012).

El tipo de residuos generados varía dependiendo de la actividad petrolera que se trate, en la tabla 3 se enlistan los principales residuos generados en cada área de Pemex.

De acuerdo con el “Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos”, PEMEX generó veintidós tipos de residuos peligrosos en 2012, entre los que destacaron: los recortes de perforación que correspondieron al 43%, los desechos sólidos contaminados con hidrocarburos con una participación del 16% y lodos aceitosos que representaron el 15% del total.

En particular, los lodos de los fondos de los tanques representan el 7% del total de los lodos generados en una refinería (Kumar & Mohan B., 2013).

Tabla 3. Principales residuos generados por la industria petrolera en México.

| Residuos peligrosos | | | |
|---|--|---|--|
| Pemex Exploración (PEP) | Pemex Refinación (PR) | Pemex Gas y Petroquímica Básica (PGPB) | Pemex Petroquímica (PPQ) |
| <ul style="list-style-type: none"> Residuos sólidos impregnados con hidrocarburo Lodos aceitosos o sedimentos de hidrocarburos Productos caducos | <ul style="list-style-type: none"> Lodos aceitosos o sedimentos de hidrocarburo Catalizadores agotados Álcalis (sosas gastadas) Residuos sólidos impregnados con hidrocarburos | <ul style="list-style-type: none"> Residuos sólidos impregnados con hidrocarburos Catalizadores agotados Carbón activado agotado | <ul style="list-style-type: none"> Clorohidrocarburos pesados Diesel contaminado Aceite recuperado de planta de tratamiento |
| Residuos de manejo especial | | | |
| <ul style="list-style-type: none"> Recortes de perforación | <ul style="list-style-type: none"> Artículos y envases de plástico (polietileno, policloruro de vinilo) Envases metálicos (tambores, bidones) Lodos de tratamiento de aguas residuales | | |

Fuente: (Escamilla C., 2012).

Tratamiento a residuos de Pemex. A continuación se describen los tratamientos que actualmente se le dan a algunos de los residuos generados en Pemex Refinación (Olivares, 1997).

Lodos aceitosos. Se les llama así a los residuos que se generan en los tanques de almacenamiento de crudo, combustóleo, gasóleo y en plantas de tratamiento de efluentes. Generalmente, están constituidos por parafinas, asfaltenos, agua y material orgánico en pequeñas cantidades. Pemex utiliza la centrifugación para la separación de estos compuestos: los hidrocarburos son incorporados al proceso, el agua se manda a la planta de tratamiento de efluentes, el destino y disposición del residuo depende de sus características.

Catalizadores agotados. Están compuestos por sílice y alúmina, se desechan al perder su actividad catalítica. Son utilizados principalmente en las plantas de desintegración catalítica de gasóleos pesados. Estos residuos pueden ser utilizados en la producción de cemento, debido a que tiene la misma composición que la materia prima para la fabricación de cemento.

Carbón activado agotado. Es el carbón activado que ha perdido su capacidad de adsorción. Comúnmente, se dispone en confinamientos no controlados, ya que para que pueda ser reutilizado debe ser regenerado.

Sosas gastadas. Se clasifican en sosas mercaptánicas y fenólicas. Las primeras se producen en los tratamientos de eliminación de azufre de los hidrocarburos gaseosos y son regeneradas dentro de la misma refinería. Por su parte, las sosas fenólicas se originan durante la separación de compuestos indeseables de los hidrocarburos líquidos; estos residuos son tratados con los efluentes después de que se ha oxidado su parte orgánica.

Recorte de perforación. Son fragmentos de roca que se obtienen en el proceso de perforación de los pozos petroleros. Están compuestos por minerales, arcillas, cuarzos, feldespatos⁴, carbonatos, compuestos calcáreos y de sílice (DOF, 2004). Estos residuos pueden ser valorizados mediante coprocesamiento en hornos cementeros, ser sometidos a tratamientos fisicoquímicos o biológicos, o ser confinados (PEMEX, 2010).

2.3 Tratamiento y disposición de lodos aceitosos

La estrategia para el manejo de residuos de lodos aceitosos comprende tres etapas de la gestión de residuos: 1) la reducción del volumen de residuos generados, 2) la recuperación del combustible contenido en los lodos aceitosos y 3) la disposición adecuada de los materiales no recuperables de los lodos o de la totalidad de los lodos cuando no puedan llevarse a cabo ninguna de las actividades anteriores (Hu, et al., 2013).

⁴ Los feldespatos son las especies minerales más abundantes en la naturaleza que forman parte de las rocas ígneas; son silicatos complejos de aluminio con sodio, potasio o calcio, y óxidos de magnesio y hierro en pequeñas cantidades (RAE).

2.3.1 Incineración

La incineración es un método ampliamente usado para reducir el volumen de los lodos aceitosos generados en refinerías. Este método consiste en inyectar los residuos a un horno rotatorio que opera a una temperatura de 980 a 1200 °C o de lecho fluidizado que opera de 732 a 760 °C; ahí los compuestos orgánicos se transforman en CO₂ y H₂O debido a su combustión; y en HCl si los residuos contienen compuestos orgánicos clorados, el cual debe ser removido antes de descargar los gases a la atmósfera (Espinosa E., 2003).

La combustión de los lodos aceitosos en incineradores permite una reducción significativa en su volumen, y representa una alternativa adecuada para usarlos como fuente de energía, para hacer funcionar turbinas o para la recuperación de aceites usados.

Este método tiene varias desventajas, entre ellas están que es costoso, no puede tratar lodos con alto contenido de humedad ya que disminuye la eficiencia del proceso y las emisiones de contaminantes pueden ser muy perjudiciales a la atmósfera cuando la combustión es incompleta. Por otra parte, los residuos de ceniza, agua del depurador y los lodos de lavado generados durante el proceso de incineración son peligrosos y necesitan tratamiento adicional (Hu, et al., 2013).

2.3.2 Oxidación

El proceso de oxidación de componentes orgánicos implica el uso de alguna sustancia química que permita que los residuos se oxiden para obtener dióxido de carbono y agua, o bien, transformarla en sales inorgánicas, las cuales no son compuestos peligrosos. Se ha comprobado que este método es eficaz para degradar hidrocarburos de petróleo (resinas y asfaltenos) y compuestos policíclicos aromáticos en suelos contaminados con lodos aceitosos.

Los agentes químicos comúnmente usados son el reactivo de Fenton, ozono, hipoclorito, etc., que generan radicales libres que reaccionan con los componentes orgánicos e inorgánicos.

2.3.3 Biorremediación

Es un proceso en el que se utilizan microorganismos para degradar compuestos contaminantes, generalmente usado para restauración de medios contaminados.

Los lodos aceitosos suelen ser depositados en áreas de tierra, lo que afecta las características del suelo, para la degradación de los componentes contaminantes se utilizan microorganismos.

2.4 Técnicas de recuperación de hidrocarburos

En la tabla 4 se presentan las principales características, ventajas y desventajas de los diferentes métodos existentes para la recuperación de aceite a partir de petróleo crudo.

Tabla 4. Técnicas de recuperación de hidrocarburos.

| Método | Estado ¹ | Eficiencia ² | Costo ³ | Subproductos | Ventajas | Limitaciones |
|--|---------------------|-------------------------|--------------------|---|--|---|
| Extracción con solvente | C | C-B | B-A | COVs, lodos líquidos irrecuperables | Fácil de aplicar, rápido y eficiente | Se emplean grandes cantidades de solventes orgánicos, su costo es elevado y es ineficaz para tratar los metales pesados |
| Centrifugación | C | D-C | B-A | Aguas residuales y lodos líquidos irrecuperables | Fácil de aplicar, rápido y eficiente, alto rendimiento, no es necesario adicionar químicos | Grandes costos de capital y mantenimiento, grandes consumos de energía, ocasiona problemas de ruido, se requiere un pretratamiento para reducir la viscosidad, ineficaz para tratar los metales pesados |
| Recuperación mejorada de petróleo | C | B | B-A | Aguas residuales y lodos líquidos irrecuperables | Fácil de aplicar, rápido y eficiente, efecto limitado para tratar metales pesados | Costo elevado, los surfactantes empleados pueden ser tóxicos y deben ser removidos del aceite recuperado |
| Congelado/descongelado | L | C | - | Aguas residuales y lodos líquidos irrecuperables | Fácil de aplicar, tratamiento de corta duración, adecuado para regiones frías | Baja eficiencia, el costo puede ser alto debido al alto consumo de energía para la congelación, ineficaz para tratar los metales pesados |
| Pirólisis | C | C-B | B-A | COVs y carbón | Rápido y eficiente, el aceite recuperado pueden ser refinados, se pueden tratar grandes cantidades | Grandes costos de capital, operación y mantenimiento; altos consumo de energía, no es adecuado para lodos con un gran contenido de humedad |
| Irradiación con microondas | C | A | - | COVs, aguas residuales, sólidos irrecuperables | Muy rápido y eficiente, no se requiere la adición de químicos | Equipo de diseño especial, altos costos de capital y operación, grandes consumos de energía, capacidad de tratamiento pequeña, ineficaz para tratar los metales pesados |
| Irradiación ultrasónica | L | C-B | - | COVs, aguas residuales, sólidos irrecuperables | Rápido y eficiente, no se requiere adición de químicos | Equipo de costo alto, capacidad de tratamiento pequeña, ineficaz para tratar los metales pesados |
| Electrocínético | L | C | - | Aguas residuales, lodos líquidos irrecuperables | Rápido y eficiente, no requiere la adición de químicos, efecto limitado en el tratamiento de metales pesados | Capacidad de tratamiento baja, no es de fácil aplicación. |
| Flotación por espuma | L | C | - | Generación de grandes cantidades de agua residual | Fácil de aplicar, no requiere el uso intensivo de energía | Eficiencia relativamente baja, se emplean grandes cantidades de agua, inadecuado para tratar lodos con alta viscosidad, ineficaz para tratar metales pesados |

¹ C: nivel de campo, L: nivel laboratorio. ² Porcentaje de recuperación de aceite de petróleo A: >90%, B: 70-90%, D: <50%. ³ Costo (US\$/m³) A: >200, B: 100-200, C: 50-100, D: <50, -: desconocido.

Fuente: (Hu, et al., 2013).

2.5 Procesos de mejoramiento de petróleo

En los últimos tiempos ha disminuido la cantidad extraída de crudos ligeros, mientras que la cantidad de crudos pesados va en aumento. Los crudos pesados y extrapesados son difíciles de procesar debido a sus propiedades, principalmente por su alta viscosidad y su alto contenido de azufre. Para enfrentar estos inconvenientes existen varias opciones para el procesamiento de crudos pesados y extrapesados, a los cuales también pueden ser sometidos los fondos de barril. Una clasificación de los procesos para el mejoramiento de petróleo pesado es (Cruz A., 2010):

- Procesos físicos: Desasfaltado.
- Procesos térmicos: Viscorreducción, Coquización y Gasificación.
- Procesos catalíticos: Hidrotratamiento, Desintegración catalítica fluida e hidrodeseintegración moderada.

A continuación se describen los procesos físicos y térmicos; se omiten los catalíticos debido a que se considera que éstos son parte del tratamiento final de los crudos, residuos y lodos.

2.5.1 Procesos físicos

Desasfaltado. El proceso de desasfaltado consiste en la separación de los componentes de peso molecular alto del residuo de la destilación a vacío del petróleo, a partir del cual se obtiene un aceite desasfaltado (DAO, deasphalted oil por sus siglas en inglés) con un alto contenido de parafinas y poco contaminado. El costo del proceso de desasfaltado con solvente es relativamente bajo y es posible obtener aceite desasfaltado de diferentes calidades (Rana, et al., 2007).

En general, el desasfaltado con solvente es usado para obtener: 1) aceite desasfaltado (DAO) de bajo contenido de azufre y metales y 2) una corriente de brea pesada, la cual contiene la mayoría de los contaminantes. La alimentación a la unidad de desasfaltado se mezcla con un solvente parafínico, los solventes típicos usados en este proceso son parafinas de bajo peso molecular (tales como propano, butano, n-pentano o n-heptano), los cuales son recuperados después de haber sido utilizados, minimizando así el consumo de insumos (Fahim, et al., 2010). El aceite se solubiliza en el solvente y la brea insoluble precipita, esto es lo que se conoce como asfaltenos.

El DAO es usado normalmente como corriente de alimentación en la planta de craqueo catalítico fluidizado o a la planta de hidrocrqueo, debido a su bajo contenido en metales, Ni y V principalmente (Rana, et al., 2007), (Motaghi, et al., 2010), (Speight, 2008). Por su parte, el residuo asfáltico solo puede ser utilizado para la producción de asfalto o como alimentación a la unidad de viscorreducción para producir un combustible de baja calidad (Speight, 2008).

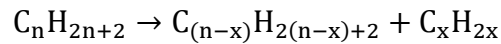
2.5.2 Procesos térmicos

Viscorreducción. El proceso de reducción de viscosidad, comúnmente conocido como viscorreducción, es un proceso de craqueo térmico suave que tiene como objetivo obtener hidrocarburos de bajo peso molecular a partir del residuo de vacío (Gámez C., 2010), mediante la ruptura de las moléculas, para producir combustibles líquidos, los cuales pueden mezclarse con otros aceites más ligeros para obtener un fuel oil pesado que cumpla con las especificaciones

requeridas (Speight, 2008), (Lee, et al., 2007). Este proceso también puede ser aplicado: al residuo de destilación atmosférica, a los fondos de la unidad de desasfaltado (Lee, et al., 2007).

En términos generales, la operación de reducción de viscosidad consiste en calentar el residuo de vacío en un horno hasta 480 °C y a una presión de 100 psi. Posteriormente, se fracciona en hidrocarburos ligeros.

La reacción general que se lleva a cabo de acuerdo con (Simanzhenkov V., 2003) es la siguiente:



Coquización. La coquización es un proceso térmico aplicable a los crudos y aceites pesados para obtener hidrocarburos ligeros y coque. Esta tecnología ha sido empleada para la disposición de lodos de refinería, y aunque es un método económico en algunos casos, el producto es de baja calidad debido a la degradación que sufre durante el proceso (Espinosa E., 2003).

El proceso de coquización consiste en alimentar el residuo de vacío al fondo de la torre fraccionadora, donde se separan los componentes ligeros, el resto es enviado al horno de coquización. Se requieren dos tambores de coquización, la alimentación al primer tambor se calienta a 480-515 °C. El coque se deposita en el tambor en un lapso de 24 horas mientras que en el segundo tambor se lleva a cabo el decoquizado. En la figura 4 se muestra el diagrama de flujo de proceso de la coquización.

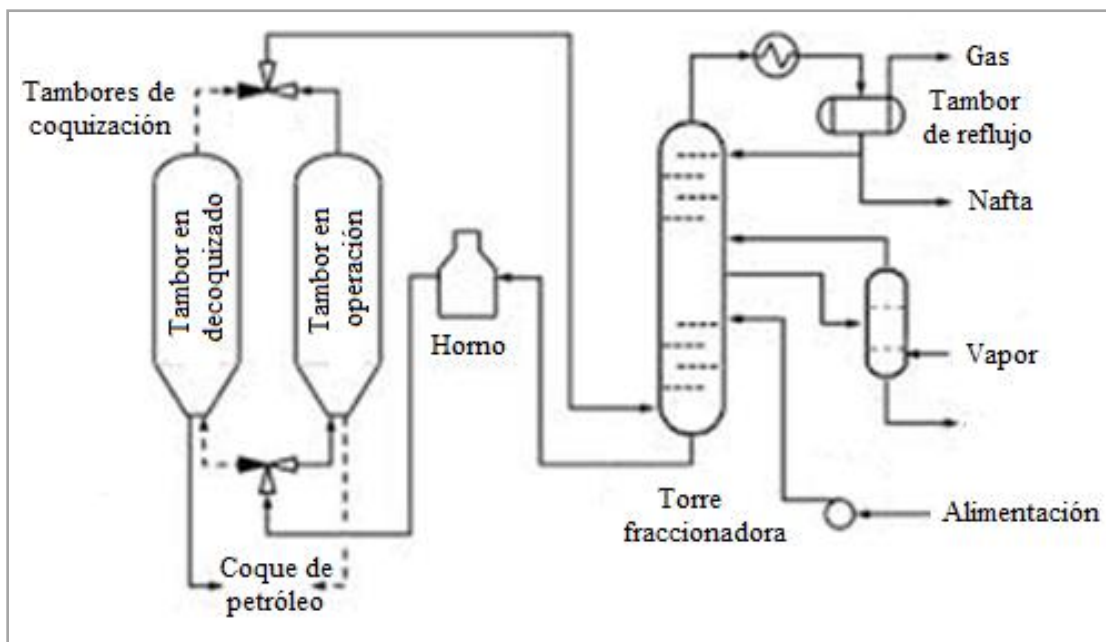


Figura 4. Diagrama de flujo de proceso típico de una unidad de coquización retardada.
Fuente: (Talmadge, et al., 2014).

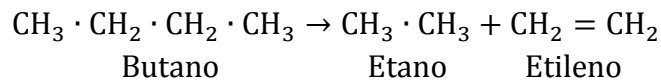
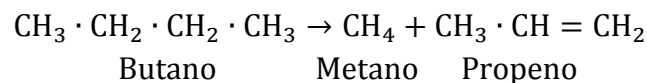
Las variables más importantes en la coquización son (Fahim, et al., 2010):

- Características de la alimentación: el factor de caracterización y el residuo de carbón Conradson, que afectan el rendimiento de producción. El contenido de azufre y de metales que influyen en la calidad del coque.
- Ingenieriles: modo de operación, capacidad y equipo usado para la remoción y manejo de coque, que influyen en el rendimiento del proceso.
- Variables de proceso: tiempo, temperatura, presión y recirculación.

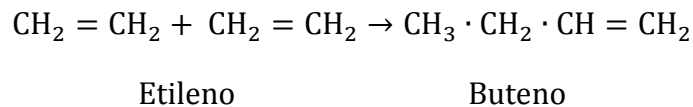
La formación de coque a partir del residuo de vacío tiene cuatro características principales, estas son (Speight, 1998):

1. Un período de inducción antes de la formación de coque.
2. Concentración máxima de asfaltenos en el líquido reactante.
3. Disminución en la concentración de asfaltenos que decrece paralelamente en la materia soluble en n-heptano.
4. Alta reactividad de los asfaltenos que no se convierten.

En general, ocurren dos tipos de reacciones durante el craqueo (Speigh, 2011): Reacciones primarias. Descomposición de moléculas largas en moléculas pequeñas.



1. Reacciones secundarias. Reacciones entre los productos de las reacciones primarias para formar compuestos de alto peso molecular.



O



El craqueo térmico es una reacción entre cadenas de radicales libres⁵; estos radicales son muy reactivos, por lo que la distribución de productos durante el craqueo térmico, depende del modo en que reaccionen.

Una manera en explicar la formación de coque, la cual depende de la concentración de asfaltenos en la alimentación se presenta en el diagrama de la figura 5.

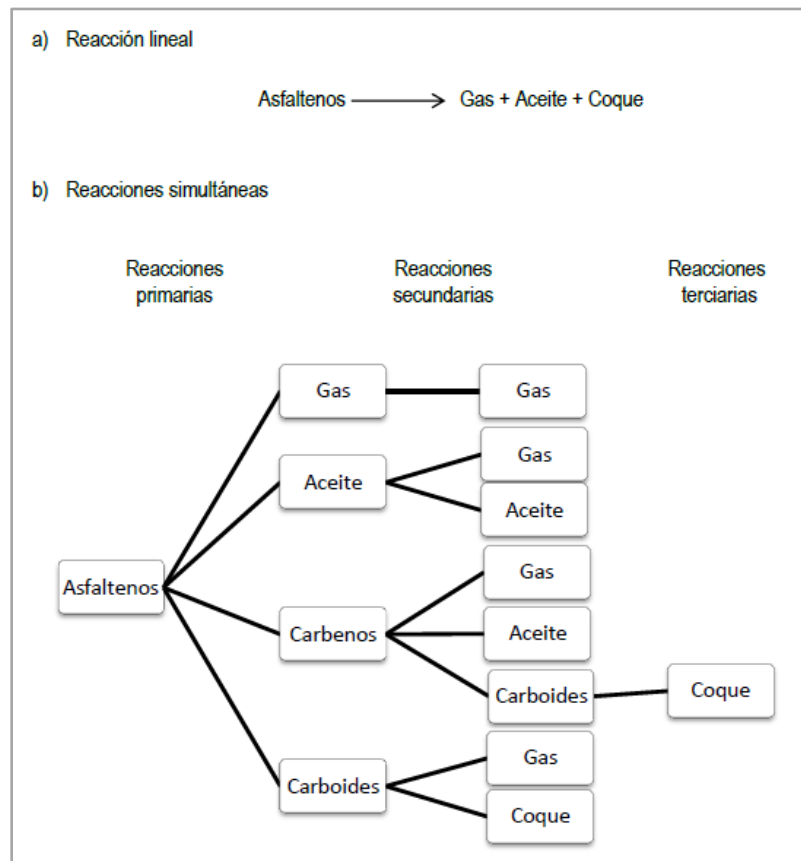


Figura 5. Descomposición térmica de asfaltenos.

Fuente: (Speight, 1998).

Gasificación. El proceso mediante el cual algún material orgánico se oxida a temperatura elevada y se produce un gas de poder calorífico medio, se conoce como gasificación. Esta técnica es eficaz para reducir el volumen de los residuos y recuperar su energía. La materia prima principal utilizada en la gasificación son el carbón y los residuos de petróleo. La gasificación es una tecnología flexible, ya que pueden ser usados diferentes tipos de compuestos como alimentación (Castells, 2012). La gasificación de residuos pesados combinados con una planta de ciclo combinado para generación de energía es una realidad; empresas tales como Shell y Texaco son ejemplos de ello.

⁵ Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que posee un electrón desapareado.

2.6 Valorización energética de residuos

La valorización energética tiene por objetivo la sustitución parcial de los combustibles fósiles tradicionales por combustibles derivados de residuos, mediante la generación de energía y/o la recuperación de calor; sin poner en riesgo la salud humana y sin la utilización de métodos que puedan dañar al ambiente (Mendoza R., et al., 1998). Con la valorización energética se tienen como ventajas la reducción del consumo de combustibles de origen fósil convencionales y la reducción de la cantidad de residuos.

2.6.1 Combustibles alternos

Un combustible alternativo es el producto obtenido a partir de uno o varios residuos industriales con poder calorífico, que cumple con una especificación definida y reglamentada por la autoridad ecológica (Diosdado, 1997). También se conocen con el nombre de combustibles secundarios, derivados o derivados de desechos (PNUMA, 2012).

Los residuos industriales más adecuados para la formulación de combustibles alternos son: aceites y grasas usados, solventes gastados, lodos de pinturas, lodos orgánicos, adhesivos, residuos plásticos, entre otros.

Para la valorización energética de los residuos, el parámetro principal es el poder calorífico inferior (PCI) y pueden ser usados en procesos industriales con preparación mínima (Espinosa E., 2003).

Orimulsión. Uno de los combustibles alternos que ha tenido gran aceptación es la orimulsión; la cual es una emulsión de bitumen y agua, en una proporción 70% y 30 % respectivamente. Para que estos componentes se mantengan mezclados, se le adiciona alrededor de 0.2% de surfactante (Yuguang & Golosinski, 1996). El agua es la que le confiere propiedades adecuadas al bitumen para ser utilizado como combustible, principalmente, en plantas de generación de energía eléctrica. En la tabla 5 se presentan las características de la Orimulsión®400 (nombre comercial).

2.6.2 Coprocesamiento

La Ley General para la Gestión Integral de los Residuos define al **coprocesamiento** como la integración ambientalmente segura de los residuos de una industria o fuente conocida a otro proceso productivo.

El coprocesamiento es un concepto de desarrollo sostenible que centra el potencial de la industria para reducir las cargas ambientales a lo largo de todo el ciclo de vida del producto.

Esta es una tecnología que utiliza materiales de desecho en industrias que tienen un alto consumo energético, tales como la industria cementera, la industria acerera, en la producción de cal y de vidrio y en la generación de energía eléctrica para reemplazar a los combustibles fósiles y recursos naturales.

Tabla 5. Características típicas de la Orimulsión®400.

| Propiedad | Valor |
|--|-------------|
| Contenido de humedad (% p) | 27.5 – 30.2 |
| Tamaño de gota promedio (μm) | 14 – 20 |
| Densidad (kg/m^3), a 15 °C | 1.013 |
| Viscosidad aparente (mPas), a 30 °C, 100 s ⁻¹ | 200 – 350 |
| Punto de inflamabilidad (°C) | >90 |
| Punto de fluidez (°C) | 3 |
| PCS (MJ/kg) | 30.24 |
| PCI (MJ/kg) | 27.49 |
| Análisis último (% p, base seca) | |
| C | 60.1 |
| H | 10.4 |
| O | 26.4 |
| N | 0.35 |
| S | 2.85 |
| Cenizas | 0.2 |
| Metales (ppm) | |
| V | 320 |
| Na | 12 |
| Mg | 6 |
| Ni | 75 |
| Fe | 5 |

Fuente: (Tillman & Harding, 2004).

2.6.3 Valorización de residuos peligrosos en la industria cementera

2.6.3.1 El cemento

El cemento es un polvo fino, mezcla de diversos compuestos calcáreos⁶ y arcillosos, que tiene propiedades conglomerantes y fragua al mezclarse con agua. Los componentes principales del cemento son: cal, sílice, alúmina y óxidos de hierro. La principal materia prima del cemento es el clínker, el cual es producto de la calcinación de la arcilla y la caliza.

La arcilla es una roca formada por agregados de silicatos de metales alcalinos, siendo el silicato de aluminio hidratado el más común, los cuales son producto de la descomposición de las rocas que contienen fedespaltos. La composición química de este tipo de rocas es variable, las hay desde las que son casi minerales puros hasta las que contienen hidróxido de hierro, sulfuro de hierro, carbonato de calcio, etc. (Duda, 1977). Las arcillas puras son blancas, y varían de color

⁶ Componente rico en cal.

dependiendo de la concentración de las impurezas que contengan. Estas rocas se clasifican en tres grupos principales, estos son los que se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Grupos en que se clasifican las arcillas.

| Grupo | Fórmula |
|--------------------------------|---|
| 1. Grupo del caolín | $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ |
| 2. Grupo de la montmorillonita | $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ |
| 3. Grupo de la illita | $K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{0-2})O_{20}(OH)_4$ |

Fuente: (Duda, 1977).

Caliza es el nombre que recibe aquella roca formada principalmente por carbonato de calcio ($CaCO_3$), también contiene en menor cantidad componentes arcillosos, cuarzo y/o minerales de hierro. La roca caliza posee una estructura cristalina, su dureza depende de su edad geológica, entre más antigua es más dura (Duda, 1977).

En la norma NMX-C-414-ONNCCE-1999 aparece la clasificación de los cementos con base en su composición y en sus características especiales. Las claves para cada uno de estos criterios se presentan en las tablas 7 y 8.

Tabla 7. Tipos de cementos, con base en su composición.

| Tipo | Denominación |
|-------------|--|
| CPO | Cemento Portland Ordinario |
| CPP | Cemento Portland Ordinario |
| CPP | Cemento Portland Puzolánico |
| TPEG | Cemento Portland con Escoria Granulada de alto horno |
| CPC | Cemento Portland Compuesto |
| CPS | Cemento Portland con humo de Sílice |
| CEG | Cemento con Escoria Granulada de alto horno |

Tabla 8. Tipos de cemento con base en sus características especiales.

| Nomenclatura | Características especiales de los cementos |
|--------------|--|
| RS | Resistente a los sulfatos |
| BRA | Baja reactividad alcalina agregado |
| BCH | Bajo calor de hidratación |
| B | Blanco |

Para cada cemento debe especificarse su composición, su característica especial y su resistencia. La resistencia de un cemento es la resistencia mínima mecánica a la compresión a los 28 días y se indica como 20, 30 ó 40 en Newtons por milímetro cuadrado (N/mm^2).

2.6.3.2 Producción de cemento

El proceso comienza con la extracción de las principales materias primas, la caliza y la arcilla, de las canteras, para lo cual se utilizan explosivos. El material fragmentado es llevado a la planta, para su trituración, ésta acción se lleva a cabo por efecto de la presión. Enseguida, se homogeniza el material y se almacena en silos para su posterior uso.

La caliza y la arcilla obtenidas en la trituración son enviadas a un molino para su pulverización. Asimismo, se le agregan los demás componentes del cemento, entre éstos el óxido de hierro, y se homogeniza la mezcla, a la cual se le conoce como *harina cruda* o *crudo*.

Posteriormente, el crudo es alimentado a una torre de ciclones para su precalentamiento y luego es introducido a un horno rotatorio. En el horno rotatorio se forma el **clínker**, materia prima principal para la fabricación del cemento, a una temperatura aproximada de 1400 °C. Después de esto, el clínker se enfría de tal manera que llegue a 900 °C y pasa a un molino en donde también se le agrega yeso⁷ (su nombre químico es sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y puzolana⁸ (materiales naturales o artificiales que contienen sílice y/o alúmina que al mezclarse con el hidróxido de calcio y en presencia de agua, la mezcla fragua y endurece) para obtener el cemento. Por último, el cemento se envía a silos de almacenamiento en donde puede ser envasado en sacos o despachado a granel. Este proceso se ilustra en la figura 6.

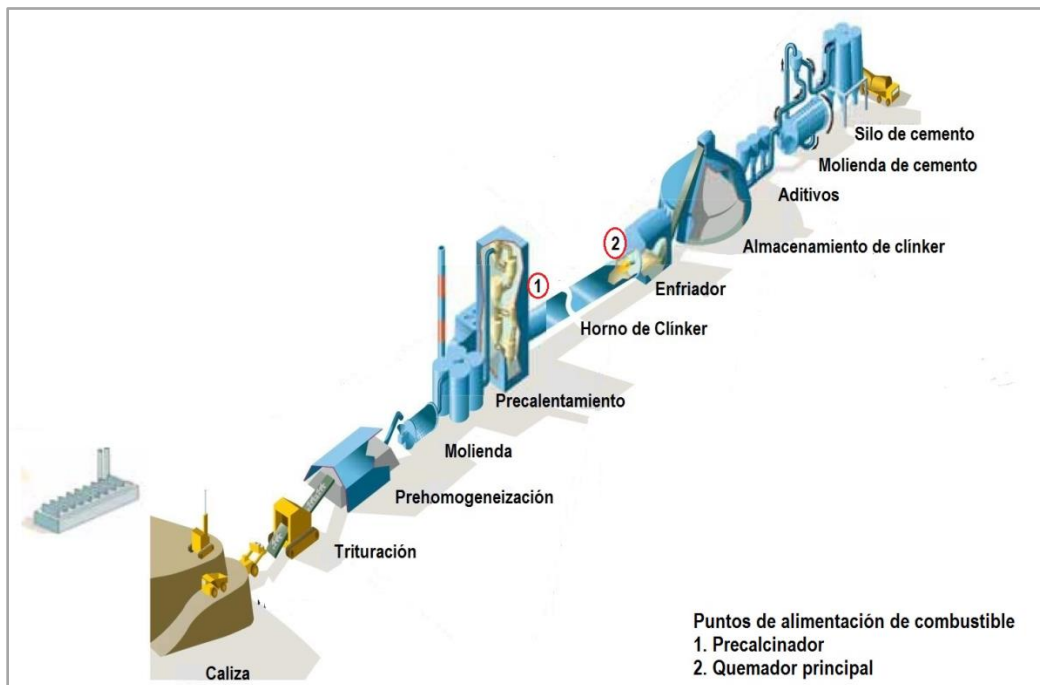


Figura 6. Proceso de producción del cemento vía seca.

Fuente: (Narang, 2012).

⁷ La roca de la que proviene se conoce como *aljez*.

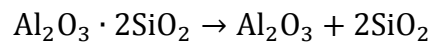
⁸ Hay diversos tipos: materias de origen volcánico, materias sedimentarias de origen animal o vegetal, cenizas volantes, humos de sílice, subproductos de fabricación industrial, entre otros.

Las principales reacciones químicas para la producción de clínker dan lugar a la formación de minerales sintéticos, estos son: fases de silicatos, aluminatos y ferritos de calcio, los cuales le dan propiedades hidráulicas al cemento. Las reacciones principales (Labahn & Kohlhaas, 1985) que se producen durante la etapa de clinkerización son:

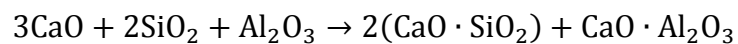
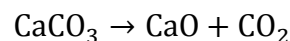
- Secado. Temperatura < 200 °C.
- Eliminación del agua adsorbida. Temperatura 100 – 400 °C.
- Descomposición de la arcilla con formación de metacaolinita. Temperatura: 400 – 750 °C.



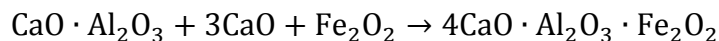
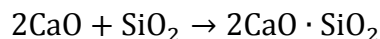
- Descomposición de la metacaolinita y otros compuestos con formación de una mezcla de óxidos reactivos. Temperatura: 600 – 900 °C.



- Descomposición de la caliza. Temperatura: 600-1000 °C



- Fijación de cal. Temperatura: 800 – 1300 °C.



- Nueva fijación de cal.



En la figura 7 se pueden ver las reacciones que ocurren a lo largo de un horno de clínker.

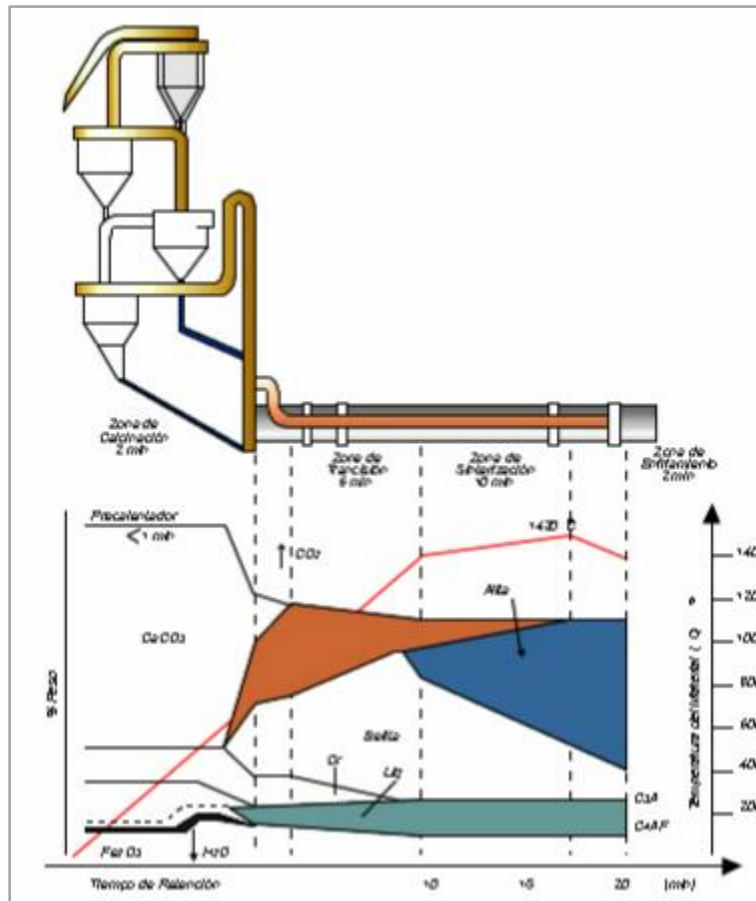


Figura 7. Reacciones en un horno de Clínger.

Fuente: (Anon., s.f.).

Con base en el contenido de humedad de las materias primas, que influyen en su procesamiento antes de alimentarlas al horno, hay cuatro tipos de proceso: vía húmeda, vía semihúmeda, vía semiseca y vía seca.

De los distintos tipos de procesos para la producción de cemento, el más eficiente en cuanto a consumo de energía es el proceso por vía seca, debido a que no se requiere la evaporación y/o eliminación del agua de las materias primas; por lo cual este proceso está desplazando a los demás.

El consumo de energía térmica en la producción de cemento representa 77% del consumo energético total, del cual el 80 % se emplea en los ciclones y en los hornos de clinkerización (hornos rotatorios). La energía eléctrica es usada principalmente en las operaciones mecánicas del proceso (Bermúdez T., 2000). En el diagrama de la figura 8 se muestran los requerimientos de energía en cada etapa de la producción de cemento.

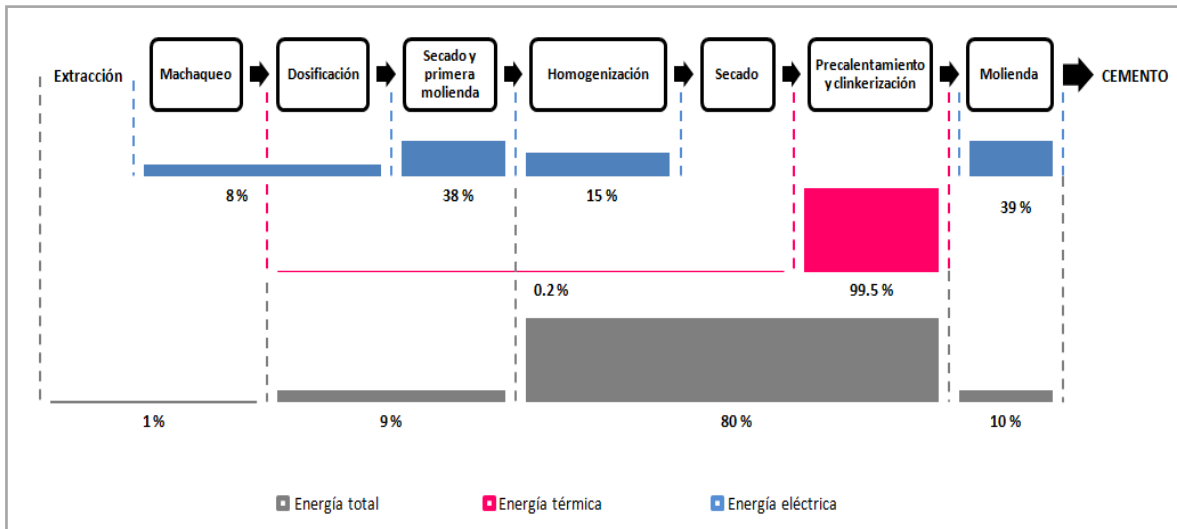


Figura 8. Consumo de energía en la producción de cemento. Proceso vía seca.

Fuente: (Bermúdez T., 2000).

2.6.3.3 Hornos de clínker

Los hornos de cementeros, donde se produce el clínker son grandes consumidores de energía. Con el paso del tiempo se ha ido mejorando la eficiencia energética de estos equipos, sin embargo, es de esperarse que se llegue a un límite en ésta. Es por ello que una alternativa para reducir el consumo energético en la fabricación de cemento, es emplear otras sustancias diferentes a las de origen fósil como combustibles.

Los combustibles comúnmente usados en los hornos cementeros son el carbón, el coque, combustóleo y gas natural. En la producción de clínker el combustible representa el mayor costo, un horno de clínker requiere aproximadamente 10 te de carbón seco de buena calidad por 100 te de clínker. Para un proceso húmedo se requieren 18 te de carbón por 100 de clínker (Bye, 2011). Es por esto que se han introducido los combustibles alternos en el proceso de producción del cemento, ya que son más baratos que los combustibles convencionales.

El grado de sustitución de los combustibles convencionales por combustibles alternos en un horno de clínker depende de la composición y el poder calorífico que tenga el combustible de reemplazo (Audibert, 2006).

En la tabla 9 se presentan los datos sobre el consumo de combustible en la industria cementera, de 2010 a 2012, reportados en el último Balance Nacional de Energía. Estos datos indican que a pesar de que el consumo de energía en la producción del cemento va en aumento, el consumo de combustibles derivados del petróleo va a la baja, a excepción del coque. Lo cual es un indicio de que la sustitución de combustibles de origen fósiles convencionales por combustibles de origen fósil no convencionales (carbón, coque y residuos) es mayor.

Tabla 9. Consumo de energía en la industria cementera en PJ.

| | 2010 | 2011 | 2012 |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Total sector industrial | 1381.06 | 1492.309 | 1530.633 |
| Cemento | 118.2258 | 120.993 | 139.5038 |
| Carbón | 4.249014 | 5.44713 | 5.415868 |
| Coque total | 75.93588 | 77.55852 | 90.63582 |
| Coque de carbón | 0 | 0 | 0 |
| Coque de petróleo | 75.93588 | 77.55852 | 90.63582 |
| Total de petrolíferos | 2.904183 | 1.867516 | 1.701142 |
| Gas licuado | 0.000054 | 0.000458 | 0.000243 |
| Diesel (1) | 0.223625 | 0.24245 | 0.222965 |
| Combustóleo | 2.680504 | 1.624608 | 1.477934 |
| Gas seco (2) | 4.645814 | 4.576331 | 8.092389 |
| Electricidad (3) | 30.49089 | 31.54351 | 33.65861 |

Fuente: (SENER, 2013).

2.6.3.4 Combustibles alternos en la producción de cemento

A continuación se mencionan los parámetros más importantes a considerar a la hora de seleccionar un residuo como combustible alternativo en la producción del cemento, estos son los relacionados con el funcionamiento del horno, con la calidad del cemento y con las emisiones al ambiente (PNUMA, 2012).

Relacionados con el funcionamiento del horno

- Contenido en álcalis, cloruros y azufre. Estos compuestos pueden acumularse en el horno y disminuir la eficiencia de éste, debido a la formación de incrustaciones.
- Poder calorífico. Es el parámetro que indica la cantidad de energía que será suministrada durante el proceso.
- Contenido en agua. Afecta la eficiencia del proceso por lo que aumentará el consumo de energía.
- Contenido en cenizas. La composición de las cenizas puede afectar la composición del cemento, ya que son absorbidas en la producción del clínker por lo que se deben tomar en cuenta en el balance de la alimentación (Bye, 2011).
- Flujo de los gases de escape y alimentación de los residuos. El tiempo de residencia debe ser el suficiente para que la materia orgánica sea destruida.
- Estabilidad de funcionamiento (duración y frecuencia de las desconexiones por exceso de CO) y estado (líquido o sólido).
- Preparación (trituration, molienda) y homogeneidad de los residuos.

Relacionados con la calidad del cemento

- Contenido de fosfatos. Cuando se encuentra en grandes cantidades el tiempo de fraguado aumenta.
- Contenido de flúor. Grandes cantidades de este elemento afectan el tiempo de fraguado y la dureza del cemento.
- Contenido de cloro, azufre y álcalis. Afectan la calidad del cemento.
- Contenido de talio y cromo. Afecta negativamente la calidad del cemento y provoca reacciones alérgicas en usuarios sensibles.
- Lixiviado de oligoelementos.
- Contenido de fósforo. En concentraciones superiores al 0.5% de P_2O_5 , provoca disminución en la resistencia del cemento (López D., et al., 2012).

Relacionados con las emisiones al ambiente

- Contenido de compuestos orgánicos. Estos compuestos generan CO_2 , cuando la combustión es incompleta se genera CO y otros productos como consecuencia de alimentar los desechos en una zona inadecuada.
- Contenido de cloruros. Los cloruros pueden combinarse con álcalis produciendo partículas finas difíciles de controlar y dañinas para la salud.
- Contenido de metales. La mayoría de los metales se incorporan al clínker; sin embargo, otros como el talio, el mercurio, el cadmio, entre otros, son volátiles por lo que se requiere tener un sistema de limpieza de gases de escape.
- Contenido de azufre. Un alto contenido de este elemento, en el combustible o en las materias primas, provoca la liberación de SO_2 .

Los residuos que tienen un contenido energético considerable, recuperable y que reúnen los requisitos antes mencionados, pueden ser utilizados como combustibles alternos en hornos de cemento, sustituyendo parte de los combustibles convencionales. El coprocesamiento de residuos peligrosos en hornos de clínker permite el aprovechamiento de su contenido energético y la recuperación de algunos materiales útiles (como arcilla, calcio, sílice, alúmina y hierro), que forman parte de la composición del cemento (PNUMA, 2012).

Los residuos peligrosos apropiados para ser usados en hornos de clínker son: lodos acumulados en el fondo de tanques, lodos de derrames de petróleo y alquitrán ácido procedente de la refinación del petróleo, la purificación del gas natural y el tratamiento pirolítico del carbón, residuos de aceites maquinados, hidráulicos y líquidos de frenos, aceites de sentina⁹; lodos, sólidos o emulsiones de separadores de agua y aceite; líquidos de limpieza y licores madre, residuos indestilables y residuos de reacción de la fabricación, formulación, distribución y utilización de productos químicos orgánicos, plásticos, caucho sintético, fibras artificiales, tintes orgánicos, pigmentos, plaguicidas orgánicos y

⁹ Una sentina es la cavidad inferior de un barco en donde se recolectan los líquidos procedentes de pérdidas en tuberías, juntas y bombas.

productos farmacéuticos; residuos de tinta; residuos de la industria fotográfica; residuos de alquitrán y otros residuos que contienen carbón precedentes de la fabricación de ánodos; residuos del desengrasado de metales y el mantenimiento de maquinaria; residuos de procesos de la industria electrónica, entre otros (GTZ/Holcim, 2006).

La figura 9 muestra el proceso de admisión de residuos que sigue una planta cementera, y el destino de los mismos dependiendo de sus características. Se le nombra AFR a las materias primas y combustibles alternativos.

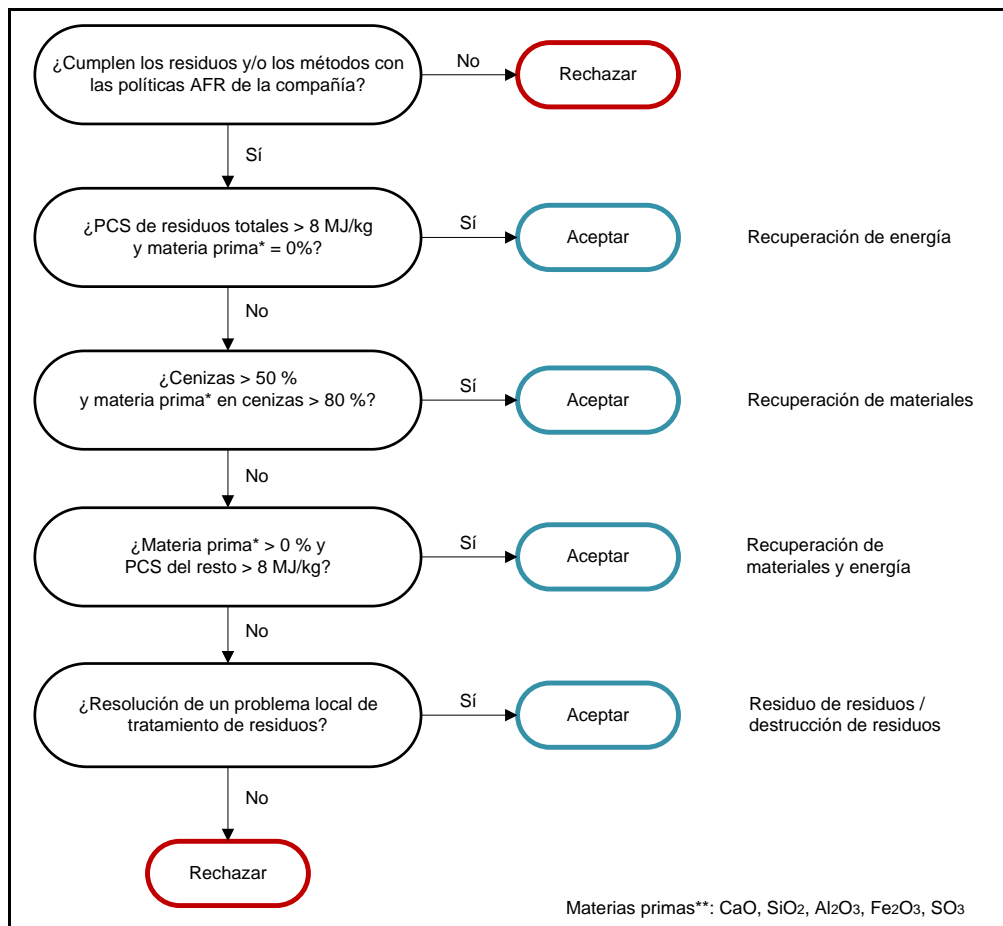


Figura 9. Diagrama de admisión y destino de residuos en una planta cementera.

Fuente: (GTZ/Holcim, 2006).

Capítulo 3

Desarrollo y resultados

3.1 Actividades principales en este proyecto

Se utilizaron datos y muestras de la refinería Gral. Lázaro Cárdenas, la cual cuenta con trece tanques de almacenamiento de crudo, de los cuales 12 se encuentran en operación, su capacidad va de los 100,000 hasta los 200,000 Bls.

Cuando se le va a dar mantenimiento a un tanque de almacenamiento de crudo, la principal dificultad que se presenta es retirar los sedimentos que se acumularon durante el periodo en que el tanque se mantuvo en operación. Por ello, es necesario reducir la viscosidad de los mismos para disminuir el tiempo que tarda la tarea de remover los lodos del tanque y facilitar su manejo.

Las actividades principales para el desarrollo de este trabajo se presentan en la figura 10.

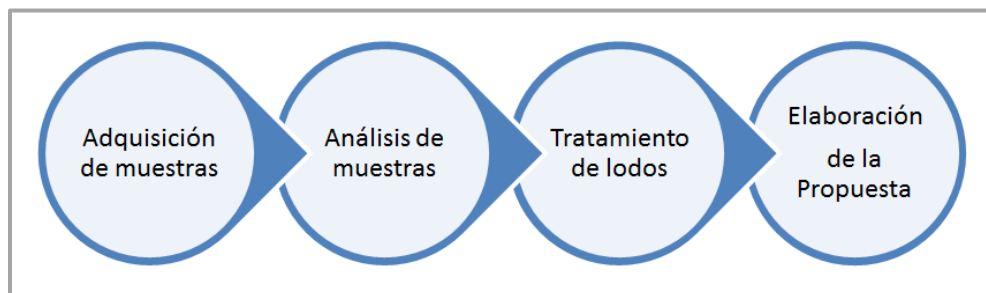


Figura 10. Actividades principales.

Adquisición de muestras. Para esto se hicieron tres visitas a la refinería Gral. Lázaro Cárdenas, para dar seguimiento al vaciado y mantenimiento del TV-112.

Análisis de muestras. Determinar experimentalmente la composición y las propiedades de las muestras. Las actividades realizadas durante esta etapa se llevaron a cabo en el laboratorio 212 del conjunto E de la Facultad de Química, en el laboratorio de Ingeniería Química Metalúrgica de la misma dependencia y en el laboratorio de Ecoltec, planta Orizaba.

Tratamiento de lodos. Esta etapa consistió en adecuar, en primer lugar, la viscosidad de los lodos, de tal manera que pudieran fluir a temperatura ambiente, mediante la adición de algún disolvente.

Planteamiento de la propuesta. A partir de la información conocida y de los datos obtenidos en las etapas anteriores, fue posible proponer alternativas para aprovechar el contenido energético de los tanques de almacenamiento de crudo.

En la figura 11 se presenta el diagrama de flujo de las actividades que se realizaron durante el desarrollo experimental, en el cual se tomó como propiedad principal la viscosidad debido a que es ésta la que más problemas causa para que los lodos sean removidos de los tanques y enviados a otro proceso.

La parte experimental consistió en caracterizar los lodos para conocer su composición y determinar algunas de sus propiedades principales (poder calorífico, viscosidad, contenido de azufre, contenido de humedad, contenido de metales, etc.) para determinar si éstas son favorables o no para el aprovechamiento energético de este tipo de residuos.

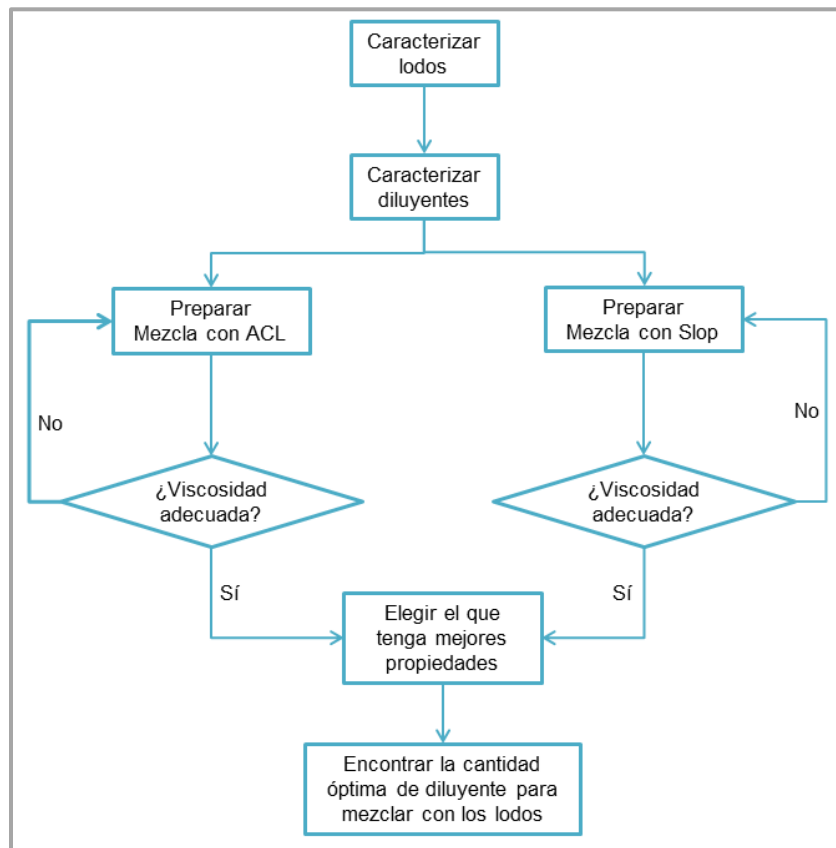


Figura 11. Diagrama de flujo de actividades durante el desarrollo experimental.

Posteriormente, se caracterizaron las muestras de los diluyentes, aceite cíclico ligero (ACL) y Slop, con el fin de saber cómo influirían en la viscosidad de los lodos al ser mezclados con éstos.

El siguiente paso fue hacer mezclas de lodos con los diluyentes, en diferentes proporciones, y se determinó su viscosidad a diferentes temperaturas para conocer cómo influye el diluyente en la viscosidad de los lodos (ya que esta propiedad no puede ser calculada), pues es esta característica la que impacta en gran manera en el manejo y tratamiento posterior de los lodos.

Después de realizar las actividades anteriores, fue posible establecer la cantidad óptima de cada uno de los diluyentes con que deben ser mezclados los lodos para obtener una mezcla con viscosidad adecuada para fluir sin complicaciones a temperatura ambiente (20 °C). Asimismo, se determinó cuál de tales diluyentes es el más apropiado para fluidizar los lodos.

3.2 Métodos y equipo

En este apartado, se presentan los métodos y las técnicas empleadas para la caracterización y determinación de las propiedades principales de las muestras empleadas y de las mezclas que se prepararon. En el anexo G se presentan las normas API para la determinación de las propiedades del crudo y de productos petrolíferos, incluido el residuo.

3.2.1 Análisis elemental¹⁰

Es una técnica que permite conocer el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre de cualquier muestra de origen orgánico. Por lo cual, puede emplearse para analizar crudo y determinar su comportamiento con base en la relación en que se encuentran presentes los elementos respecto al carbono (H/C, N/C, etc.).

El análisis elemental se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO₂, H₂O, N₂, etc.). Una vez producidos, los gases se presurizan y se separan mediante una columna cromatográfica. Finalmente, se mide la cantidad de cada uno de ellos gracias a sus diferentes conductividades térmicas. Es una técnica aplicable al análisis de sedimentos.

Para realizar este análisis la muestra se pone en una estufa a 100 °C por una hora, para eliminar la humedad, previamente a su realización.

3.2.2. Análisis SARA

Este método permite la separación de cuatro tipos de compuestos principales presentes en el crudo: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, de ahí sus siglas. Las ventajas de este método son que permite una separación rápida, se pueden reproducir los resultados y se puede aplicar a varios tipos de petróleo incluso a aquellos más difíciles de fraccionar (Speigth, 2011), tales como arenas bituminosas, residuo de vacío, etc. Este análisis se realiza normalmente a fracciones pesadas con una doble finalidad (Wauquier, 2004):

- Conocer las cantidades en que se encuentran los cuatro tipos de compuestos, ya mencionados, que supone una información importante para el refino.

¹⁰ Análisis realizado por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química (USAI).

- La preparación de fracciones para realizar un análisis posterior de las mismas.

Los métodos más ampliamente usados para llevar a cabo esta separación son: el ASTM D-2007 y el ASTM D-4124.

Otros autores han desarrollado métodos para fraccionar el crudo y los residuos empleando ácido sulfúrico, estos se presentan en el anexo A.

3.2.3 Determinación de metales

Para la detección de metales en el crudo, los métodos más empleados son: fluorescencia de rayos X, absorción atómica y emisión de plasma de argón. En este trabajo se determinaron los metales por dos de estas técnicas. Por emisión de plasma de argón fue posible identificar algunos de los metales pesados presentes en la muestra y por fluorescencia de rayos X se cuantificaron los compuestos minerales contenidos en las cenizas de los lodos.

3.2.3.1 Emisión de plasma de argón¹¹

La técnica de emisión atómica en plasma de argón es empleada para la determinación de metales en el crudo, en cortes de destilación y en sus residuos, así como en aceite usados, aguas y aceites lubricantes. El método requiere que la muestra a analizar sea líquida o esté disuelta, posteriormente es bombeada, y se nebuliza en una atmósfera de argón.

El plasma está formado por iones positivos libres y electrones libres, generalmente en equilibrio a temperatura elevada; tiene una alta conductividad eléctrica y térmica, lo que hace que emita fotones a una frecuencia característica de los átomos que lo componen. Esta radiación policromática es analizada por un monocromador que da el espectro del plasma. Las longitudes de onda permiten identificar el elemento, la intensidad de la señal es proporcional a la cantidad de iones presentes en la antorcha. Este método permite que, sin cambiar dispositivos, se puedan analizar hasta 70 elementos al nivel de trazas (Wauquier, 2004). En la figura 12 se esquematiza el funcionamiento de un espectrómetro de masas con una fuente de plasma inductivo acoplado.

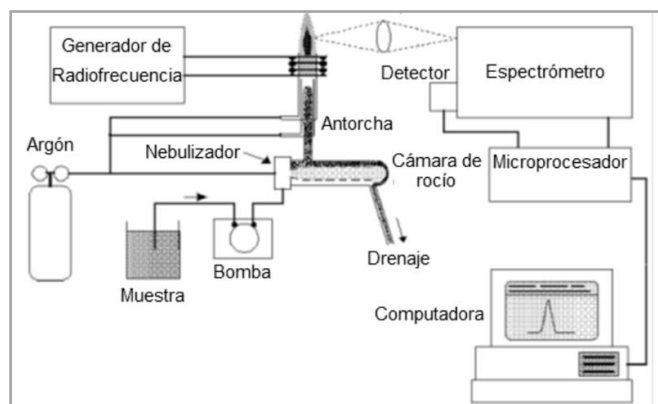


Figura 12. Diagrama del funcionamiento de un equipo de ICP.

Fuente: (Boss, et al., 1997).

¹¹ Análisis realizado por el laboratorio de Ingeniería Química Metalúrgica de la Facultad de Química.

Para la cuantificación de metales se utilizó un Espectrómetro de emisión óptica Optima 4300 DV de la marca PerkinElmer Instruments, tal como el que se muestra en la figura 13.

En primer lugar se realizó la curva de calibración con soluciones en concentraciones diferentes, el aceite patrón utilizado fue el S21, el cual tiene los elementos: Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V y Zn. Posteriormente se hizo la preparación de muestras a analizar, la cual consiste en:

- Pesar 5 g de la muestra a analizar, por duplicado si es ligera y por triplicado si es una muestra pesada.
- Llevar las muestras a 25 g, para lo cual se adiciona xileno de tal forma que el peso final sean 25 g (aproximadamente 20 mL de xileno).
- Las muestras pesadas se dejan en un baño ultrasónico por un lapso de una hora.
- Transcurrido ese tiempo, se procede a analizarlas en el espectrómetro ICP.



Figura 13. Espectrómetro de emisión óptica Optima 4300 DV.

3.2.3.2 Fluorescencia de rayos X¹²

Esta técnica permite conocer la composición elemental de una muestra, es ampliamente usada para el análisis de rocas, cementos, sedimentos, entre otros; muy comúnmente utilizada para la determinación de metales. Proporciona las concentraciones de elementos mayores, menores y trazas.

¹² Análisis realizado por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química (USAI).

En este método, la muestra se somete a un haz de rayos X primarios, los electrones de las capas internas son arrancados por efecto de la radiación, a este fenómeno se le llama *excitación*. Los huecos que quedan son ocupados por electrones de las capas externas. Este proceso está acompañado de la emisión de rayos X secundarios y de longitudes de onda características del elemento presente, a lo que se le conoce como *emisión*. El espectro de los rayos secundarios se mide con un cristal analizador o un equipo dispersivo (Wauquier, 2004).

Un elemento puede generar varias longitudes de onda dependiendo de las capas electrónicas internas y externas de éste. Así es que al identificar las longitudes características de cada radiación generada, es posible conocer los compuestos y elementos en una muestra; y a partir de la intensidad la concentración de éstos (UNED, 2000).

En la figura 14 se presenta el esquema de un espectrómetro de rayos X, en el cual se utiliza un cristal analizador, es posible calcular la longitud de onda a partir de la Ley de Bragg (ecuación 2).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

en donde n es una constante entera, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos del cristal analizador y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

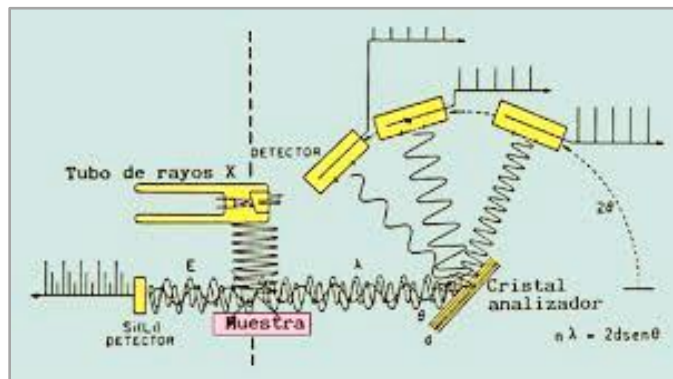


Figura 14. Espectrómetro de Rayos X.
Fuente: (UNED, 2000).

En los equipos que utilizan un dispersor, éste recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente, el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal (UNED, 2000). Estos equipos permiten la exploración de longitudes de onda de elementos con número atómico mayor a 11 (Wauquier, 2004).

3.2.4 Determinación de asfaltenos

Los asfaltenos en el crudo son los causantes de taponamientos en tuberías y equipos, y son los principales precursores para la formación de coque, por lo cual es importante conocer su concentración en el crudo y sus derivados.

Para la cuantificación de asfaltenos existen diversos métodos estandarizados, el procedimiento que se describe a continuación está basado en el método ASTM D-2007, y fue el que se empleó en este trabajo (Centeno, et al., 2004):

- Pesar un gramo de muestra.
- Adicionar 10 mL de n-pentano a la muestra, la cual se agita por cinco minutos y se calienta hasta disolución.
- Se deja reposar por 30 minutos en un lugar donde no le dé luz.
- Después se filtra la mezcla, utilizando papel Whatman no. 42. Se enjuaga con 10-20 mL de n-pentano.
- Los sólidos retenidos en el papel filtro son los asfaltenos, y el filtrado son los maltenos. Ambas fases se ponen a secar en una estufa a una temperatura de 100 °C.

La separación de los asfaltenos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento anterior usando n-pentano y n-heptano como agentes de separación.

3.2.5 Determinación del punto de flama

Para la determinación de la temperatura mínima a la cual el combustible alterno es capaz de inflamarse, se utilizó una Copa Cleveland abierta marca Koehler modelo 13900, con base en el método ASTM D-92. Esta determinación se realiza colocando la muestra en la copa hasta que llegue a la marca indicada en la copa (3/4 de su capacidad, aproximadamente), se coloca el termómetro tal como se muestra en la figura 15, sin tocar el fondo de la copa. Se comienza a calentar, la rapidez de calentamiento se controla con la perilla de la parte frontal, y se abre la válvula del gas y se prende. La temperatura de flama es aquella que marca el termómetro cuando se observa que se prende la superficie de la muestra contenida en la copa.

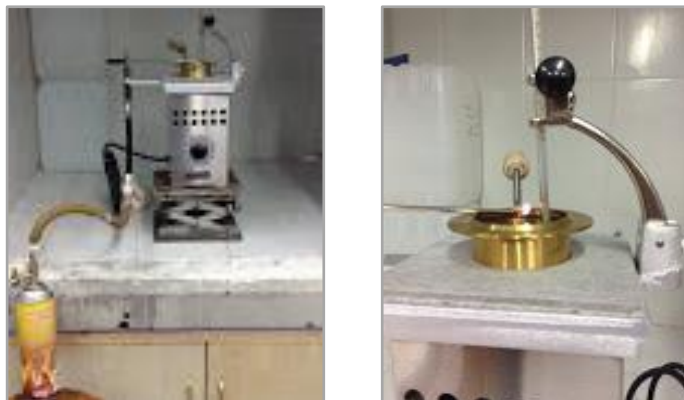


Figura 15. Equipo para determinación del punto de flama.

3.2.6 Determinación del contenido de agua y sedimentos

Esta prueba se hizo con base en el método ASTM D-96, por centrifugación. Para ello se usó una Centrífuga marca SOLBAT modelo C-600, ver figura 16. Consiste en agregar tolueno a la muestra, y posteriormente se pone en una centrífuga. Después de 10 min, se puede observar la separación de fases: sedimentos, agua y aceite. El contenido de agua y sedimentos se reporta como el porcentaje del volumen total que se tenga.



Figura 16. Centrífuga

3.2.7 Determinación del contenido de humedad

La determinación del contenido de humedad se realizó por el método ASTM D-4928 mediante titulación volumétrica, para lo cual se utilizó un aparato Karl Fischer marca Titralab modelo 152B Hach, ver figura 17.



Figura 17. Equipo Karl Fischer para determinación de humedad.

3.2.8 Determinación del poder calorífico

El método usado para esta determinación fue el ASTM D-240. Para hacer esta medición se utilizó una bomba calorimétrica marca Parr modelo 1341, la cual se muestra en la figura 18. Se pesa aproximadamente un gramo de muestra y se coloca en una cápsula, la cual va dentro de la bomba calorimétrica, se cierra bien para que no haya fugas y se coloca dentro de la cubeta de acero, a la cual se le agregan 2000 grs. de agua destilada. Se conectan los electrodos a la bomba, los cuales iniciarán la ignición. Se prende el agitador por cinco minutos para homogeneizar la temperatura dentro del calorímetro; transcurrido ese tiempo se encienden los electrodos y el medidor de temperatura, y se comienzan a registrar las temperaturas hasta que ya no se aprecie una variación considerable. Al inicio de la combustión el aumento en la temperatura es rápido, cuando la variación en la temperatura con el paso del tiempo es mínima, termina la prueba.

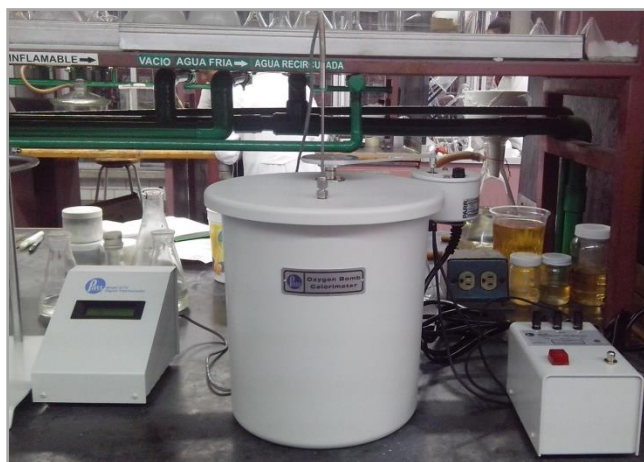


Figura 18. Bomba calorimétrica para determinación del poder calorífico.

3.2.9 Determinación de la viscosidad

Como ya se ha mencionado, la viscosidad es uno de los parámetros que más influye en el tratamiento y transporte del crudo y de los combustibles. Para la determinación de este parámetro, se utilizó un viscosímetro Brookfield DV-II+Programmable, ver figura 19, el cual permite medir la viscosidad dinámica de cualquier muestra.

Este viscosímetro cuenta con varios husillos o ejes los cuales difieren en su configuración geométrica y tamaño, cuál de estos se use dependerá de la muestra a analizar. Entre más viscosa sea una muestra se debe utilizar un husillo más pequeño, y entre menos viscosa sea la muestra se debe usar un husillo más grande.

Debido a la alta viscosidad de los lodos, su manejo a temperatura ambiente es complicado, por lo cual es importante conocer como varía esta propiedad, para esto se midió la viscosidad de lodos con un viscosímetro Brookfield, manteniendo las muestras en un baño de agua para controlar la temperatura a la que se hacía la medición. Los husillos utilizados fueron el S4, S5 y S3.



Figura 19. Viscosímetro Brookfield para determinación de viscosidad dinámica.

3.2.10 Determinación del contenido de cenizas

La determinación de cenizas se realizó conforme al método ASTM D-2415, para tal propósito se utilizó una mufla FELISA modelo FE-360, la cual se muestra en la figura 20. El método consiste en pesar un gramo de muestra en un crisol y quemarlo en una mufla por una hora a 775 °C. Se deja enfriar y se pesa la materia remanente (ceniza y residuo carbonoso), a partir de la cual se puede calcular el porcentaje de cenizas a partir de la ecuación 3. El contenido de cenizas está dado por:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{masa final}}{\text{masa inicial}} \times 100 \dots \dots \dots \text{Ec. 3}$$



Figura 20. Mufla para llevar a cabo la determinación de cenizas.

3.3 Resultados

3.3.1 Caracterización de los lodos

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la muestra de lodos con la que se trabajó, parte fundamental para el desarrollo del trabajo.

La muestra de lodos que se utilizó fue tomada el 26 de junio de 2013 del tanque TV-112, en el que se almacena crudo ceroso. En la figura 21 se puede observar la apariencia de tales lodos.



Figura 21. Lodos sedimentados en el TV-112.

3.3.1.1 Composición

En los lodos que se sedimentan en el fondo de los tanques de almacenamiento se encuentran las fracciones más pesadas del crudo. En primera instancia, se realizó el análisis elemental de la muestra para conocer su composición, que es de suma importancia ya que ésta permite evaluar, de manera rápida, la calidad de un crudo y/o residuo. En la tabla 10 se presentan los resultados del análisis elemental de la muestra del TV-112.

Tabla 10. Composición elemental de los lodos del TV-112.

| Elemento | C | H | N | S |
|----------|--------|-------|-------|------|
| % | 74.587 | 6.707 | 0.617 | 3.04 |

Otros componentes presentes en los crudos son algunos metales pesados, cuyo contenido en un crudo depende del lugar de dónde éste se extrajo. Por tal motivo, también se determinó el contenido de los metales más comunes encontrados en los crudos, mediante emisión de plasma de argón. En la tabla 11 se muestra la concentración de metales pesados en los lodos del TV-112.

Tabla 11. Metales pesados presentes en los lodos del TV-112.

| Elemento | Cu | Fe | Ni | V |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| ppm | 8.239 | 864.6 | 52.73 | 283.4 |

Los lodos aceitosos contienen hidrocarburos, agua y sedimentos. El contenido de humedad en este residuo es de 10.5% y los sedimentos corresponden a aproximadamente el 2%. Asimismo, este residuo tiene un 2.52% de cenizas.

Los sedimentos, de acuerdo con la literatura, son compuestos arenosos y arcillosos; por ello se realizó la caracterización de las cenizas obtenidas de la calcinación de los lodos, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, obteniéndose los resultados de la tabla 12.

Tabla 12. Sesquióxidos y óxido presentes en las cenizas de los lodos del TV-112.

| Compuesto | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ |
|-----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|--------|-------------------|------------------|-------------------------------|
| % | 11.657 | 0.160 | 4.618 | 16.087 | 0.089 | 1.172 | 11.575 | 11.982 | 1.447 | 1.006 |

3.3.1.2 Fracciones principales

Otro análisis que es ampliamente utilizado para caracterizar un residuo de crudo es el análisis SARA, el cual permite conocer las principales fracciones de hidrocarburos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. La separación de los asfaltenos se realizó conforme a la norma ASTM D-2007. Se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados del análisis SARA de los lodos.

| | n-pentano | n-heptano |
|---------------------|-----------|-----------|
| Maltenos (% peso) | 35.45 | 45.34 |
| Asfaltenos (% peso) | 32.80 | 24.43 |
| Resinas (% peso) | 0.013 | 0.038 |

En la tabla 14 se presentan los elementos principales en los asfaltenos obtenidos de los lodos del TV-112, utilizando n-pentano como agente de separación debido a que es el disolvente con el que se obtuvo mayor porcentaje de asfaltenos.

Tabla 14. Composición de los asfaltenos.

| Elemento | Concentración (% p/p) |
|----------|-----------------------|
| C | 77.73 |
| H | 8.95 |
| N | 1.20 |
| S | 4.66 |
| Metales | Concentración (ppm) |
| Al | 406.70 |
| Cu | 31.80 |
| Fe | 1687 |
| Ni | 224.60 |
| Si | 761 |
| V | 1336 |

En la figura 22 se puede apreciar el aspecto físico de los asfaltenos de los lodos.



Figura 22. Asfaltenos de los lodos del TV-112, precipitados con n-pentano.

Los maltenos, fracción del crudo libre de sólidos, prácticamente no contienen resinas y tiene la composición que se presenta en la tabla 15.

Tabla 15. Composición de los maltenos.

| Elemento | Concentración (% p/p) |
|-----------------|------------------------------|
| C | 81.85 |
| H | 8.26 |
| N | 0.8 |
| S | 2.64 |
| Metales | Concentración (ppm) |
| Cu | 0.33 |
| Fe | 0.77 |
| Ni | 0 |
| V | 14.65 |

Los valores de algunas de las principales propiedades de los maltenos se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Propiedades físicas de los maltenos.

| Propiedad | Valor |
|---------------------|--------------|
| Gravedad específica | 0.88 |
| Humedad (%) | 0.98 |
| PCI (MJ/kg) | 41.30 |
| (BTU/lb) | 17,755 |

Los valores de las tablas 14 y 15 comprueban que la fracción de los lodos aceitosos en que se concentran el azufre y los metales pesados es en los asfaltenos.

3.3.1.3 Propiedades principales de los lodos

Asimismo, se realizaron algunas de las principales pruebas que se le realizan al residuo de crudo, los resultados se presentan en la tabla 17, incluido el poder calorífico inferior (PCI). Esta última prueba comúnmente se realiza a los productos de refinación del petróleo, sin embargo, en este caso sirve para conocer el contenido energético aproximado que se desperdicia y que es susceptible de ser recuperado al someter a tratamiento los sedimentos de los tanques de almacenamiento de crudo.

Tabla 17. Propiedades de los lodos del TV-112.

| Propiedad | Valor |
|-----------------------|--------------|
| Gravedad específica | 1.01 |
| Humedad (%) | 10.5 |
| Asfaltenos C5 (% p/p) | 32.80 |
| Asfaltenos C7 (% p/p) | 24.43 |
| Cenizas (%) | 2.52 |
| PCI (MJ/kg) | 35.80 |
| (BTU/lb) | 15,391 |

3.3.2 Caracterización de diluyentes

3.3.2.1 Aceite cíclico ligero (ACL)

Se conoce como aceite cíclico ligero (ACL) al producto de las plantas de desintegración catalítica de carácter aromático y que tiene un punto de ebullición entre los 220 y 345 °C (Lluch U., 2008). Este compuesto presenta un contenido de azufre elevado por lo que requiere un tratamiento posterior. Es usado dentro de las refinerías, principalmente como alimentación a las plantas hidrodesulfuradoras de diesel y como diluyente en la producción de combustóleo (Laredo, et al., 2002). En la tabla 18 se presentan las propiedades de la muestra de ACL que se utilizó. En la figura 23 es posible apreciar la apariencia del ACL.

Tabla 18. Propiedades físicas del ACL.

| Propiedad | Valor |
|---------------------|--------------|
| Gravedad específica | 0.90 |
| Humedad (%) | 0.74 |
| Cenizas (%) | 0.00 |
| PCI (MJ/kg) | 41.25 |
| (BTU/lb) | 17,734 |
| Cloruros (%) | 0.18 |
| Azufre (%) | 2.14 |



Figura 23. Aceite cíclico ligero.

3.3.2.2 Slop

El Slop es una mezcla de productos de refinería fuera de especificación, es una emulsión de petróleo, agua y sólidos difícil de romper por métodos convencionales. Es por ello que esta mezcla se reenvía a los tanques de almacenamiento de crudo, para que pueda ser reprocesada. Su composición es variable debido a que es una mezcla de los productos generados en distintas plantas de la refinería. En la tabla 19 se muestran algunas de las propiedades de la muestra de Slop utilizada en este trabajo. En la figura 24 se puede observar como es la muestra de Slop utilizada.

Tabla 19. Propiedades físicas del Slop.

| Propiedad | Valor |
|---------------------|--------------|
| Gravedad específica | 0.75 |
| Humedad (%) | 0.57 |
| Cenizas (%) | 0.00 |
| PCI (MJ/kg) | 41.49 |
| (BTU/lb) | 17,837 |
| Cloruros (%) | 0.16 |
| Azufre(%) | 1.09 |



Figura 24. Muestra de Slop.

3.3.3 Mezclas de lodos con ACL

3.3.3.1 Preparación

Las mezclas se hicieron de la siguiente manera: en un vaso de precipitados de 100 mL se pesaron aproximadamente 50 g de lodos, previamente mezclados manualmente para homogeneizarlos (ya que se separaba el agua). En una parrilla de calentamiento se puso a calentar aceite cíclico ligero para disminuir su viscosidad y facilitar su manejo. A los lodos se les adicionó aceite cíclico ligero caliente, a una temperatura de 35-40 °C, se mantuvo el calentamiento a esta misma temperatura con agitación constante, por aproximadamente 5 minutos, para tener una mezcla homogénea, así como se ve en la figura 25.

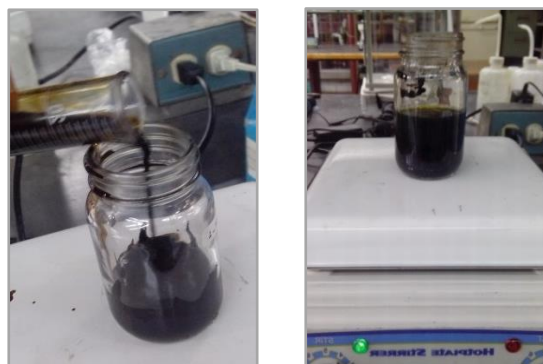


Figura 25. Preparación de mezclas lodos-ACL.

3.3.3.2 Propiedades

Las propiedades de las mezclas que se prepararon con ACL, se presentan en la tabla 19, la determinación de tales propiedades fue realizada por personal del laboratorio de Ecoltec, planta Orizaba.

En la gráfica de la figura 26 se muestra el comportamiento de la viscosidad respecto a la temperatura para las mezclas de lodos con ACL. En la figura 27 se puede observar que la mezcla fluye sin ninguna complicación a temperatura ambiente, a diferencia de los lodos antes de ser diluidos, ver figura 21.

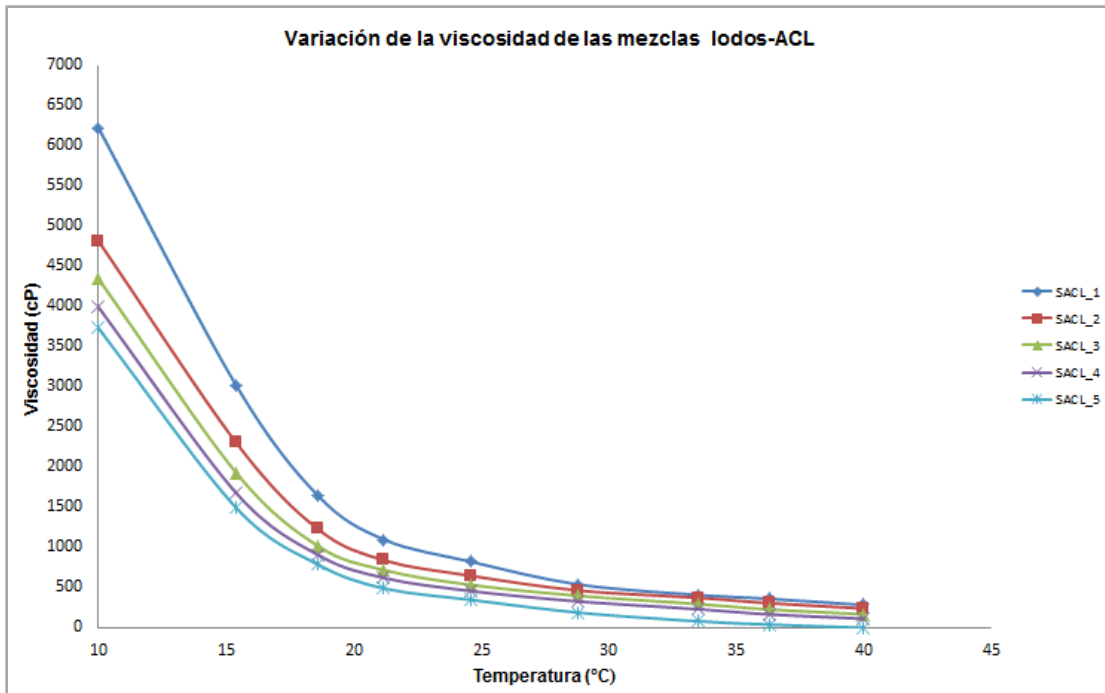


Figura 26. Comportamiento de la viscosidad de mezclas respecto a la temperatura.



Figura 27. Mezcla de lodos-ACL.

En la tabla 20 se presentan las propiedades determinadas a las mezclas de Lodos-ACL y realizadas por Ecoltec. Los resultados no siguen alguna tendencia como se esperaría, lo cual puede ser resultado de la no homogeneidad de las mezclas.

Tabla 20. Propiedades físicas de las mezclas con ACL.

| Propiedad | SACL_1 | SACL_2 | SACL_3 | SACL_4 | SACL_5 |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Masa de ACL por gramo de lodos (g) | 0.5 | 1 | 1.5 | 2.0 | 3.0 |
| Gravedad específica | 0.94 | 0.90 | 0.92 | 0.90 | 0.91 |
| Humedad (%) | 9.14 | 7.60 | 6.42 | 5.92 | 4.58 |
| Cloruros (%) | 0.20 | 0.13 | 0.18 | 0.20 | 0.20 |
| Azufre (%) | 2.22 | 2.24 | 2.07 | 2.04 | 2.08 |
| PCI (MJ/kg) | 35.04 | 36.27 | 38.39 | 37.98 | 38.53 |

3.3.4 Mezclas de lodos con Slop

3.3.4.1 Preparación

Se hicieron 5 mezclas de lodos sedimentados con Slop de refinería, utilizando diferentes cantidades de éste. La preparación de las mezclas se hizo de la siguiente manera: En un vaso de precipitados de 100 mL se pesaron aproximadamente 50 g de lodos, previamente mezclados manualmente para homogeneizarlos. Después se adicionó el Slop, debido a que éste es líquido no fue necesario calentar; sin embargo, se mantuvo la agitación por 10 minutos aproximadamente para obtener una mezcla homogénea.

3.3.4.2 Propiedades

En la tabla 21 se muestran algunas de las propiedades de las mezclas con Slop. Las muestras fueron analizadas por personal del laboratorio de Ecoltec, planta Orizaba. Los datos no muestran que haya influencia de la cantidad de Slop en la mezcla en las propiedades de éstas, hecho que se adjudica a que estas mezclas no permanecen estables (homogéneas) con el paso del tiempo.

Tabla 21. Propiedades físicas de las mezclas con Slop.

| Propiedad | SLOP_1 | SLOP_2 | SLOP_3 | SLOP_4 | SLOP_5 |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Volumen de Slop por gramo de lodos | 0.17 | 0.33 | 0.5 | 0.67 | 1 |
| Gravedad específica | N/D | 0.92 | 0.88 | 0.88 | 0.89 |
| Humedad (%) | 10.81 | 10.97 | 8.98 | 7.94 | 6.77 |
| Cloruros (%) | 0.17 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| Azufre (%) | 2.41 | 2.25 | 2.18 | 2.01 | 1.85 |
| PCI (MJ/kg) | 31.55 | 36.66 | 35.31 | 35.31 | 36.32 |

Capítulo 4

Análisis de resultados

4.1 Análisis de las propiedades de las muestras

Con base en las propiedades de los lodos del TV-112, éstos pueden ser considerados como crudo pesado por su viscosidad y como crudo amargo por su contenido de azufre. Las propiedades de la muestra de lodos que se analizó se presentan en la tabla 22. Como puede observarse, los lodos presentan propiedades similares o mejores a la orimulsión, combustible que ha sido ampliamente utilizado. Por ejemplo, los lodos presentan un poder calorífico mayor, como inconvenientes están que tienen un mayor contenido de azufre y fierro lo cual no es conveniente para su combustión.

Tabla 22. Comparación de las propiedades de los lodos y la orimulsión.

| Propiedad | Orimulsión | Lodos |
|--|-----------------|----------------|
| Contenido de humedad (% peso) | 27.5 – 30.2 | 10.5 |
| Densidad (kg/m ³) | 1.013 (a 15 °C) | 1.01 (a 20 °C) |
| Viscosidad aparente (mPas), a 30 °C, 100 s ⁻¹ | 200 – 350 | 200 |
| PCI (MJ/kg) | 27.49 | 35.80 |
| Análisis último | | |
| C | 60.10 | 74.58 |
| H | 10.40 | 6.70 |
| N | 26.40 | 0.61 |
| S | 0.350 | 3.04 |
| Cenizas | 2.850 | 2.52 |
| Metales (ppm) | | |
| V | 320 | 283.40 |
| Ni | 75 | 52.73 |
| Fe | 5 | 864.60 |

De acuerdo con las propiedades y el comportamiento de las mezclas que se prepararon, se determinó que de las dos corrientes de refinería que se utilizaron como disolventes, la más apropiada para mezclarla con los lodos de los fondos de los tanques de crudo es la corriente de aceite cíclico ligero. La mezcla lodos-ACL permanece estable con el paso del tiempo, además de que le confiere mejores propiedades a la mezcla con lodos. Por su parte, la corriente de Slop reduce en mayor grado la viscosidad de los lodos, sin embargo, la mezcla no es estable pues si no se mantiene con agitación, los componentes más pesados comienzan a precipitar.

En la figura 28, se puede observar el efecto del ACL y del Slop en la viscosidad de los lodos a diferentes temperaturas, para una relación lodos disolvente 1:0.5.

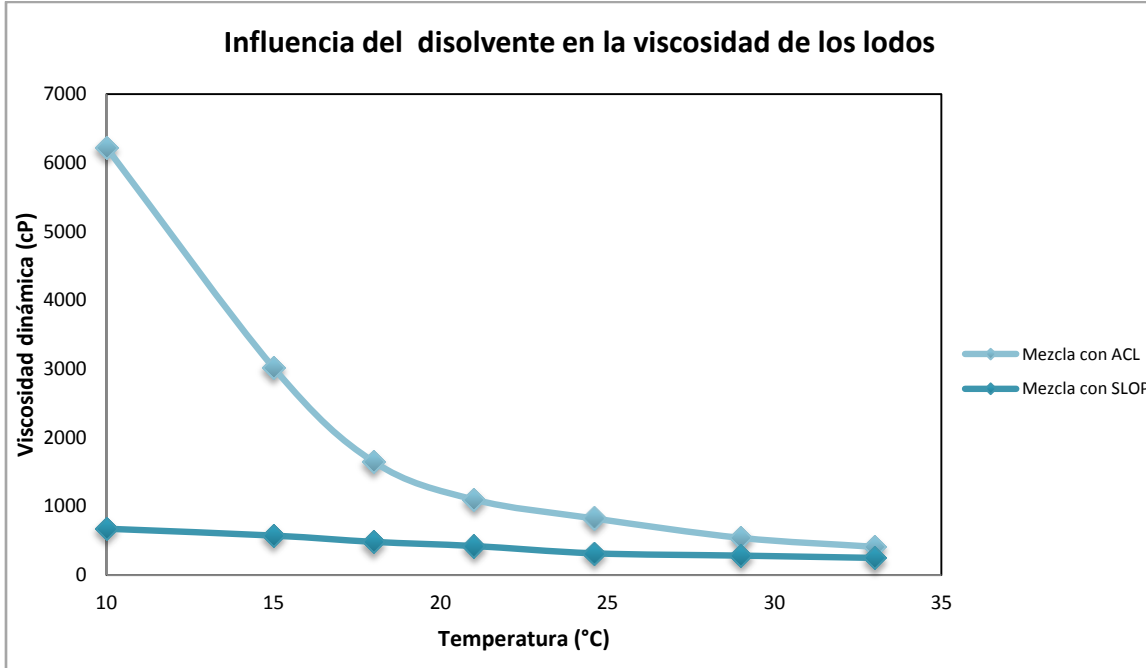


Figura 28. Variación de la viscosidad de las mezclas de lodos.

En cuanto a las propiedades de las mezclas, se sabe que

$$c_1p_1 + c_2p_2 + \dots + c_n p_n = cp \dots \dots \dots \text{Ec. 4}$$

$$c_1 + c_2 + \dots + c_n = c \dots \dots \dots \text{Ec. 5}$$

donde c_i es el peso o volumen de cada uno de los componentes de la mezcla y p_i la propiedad considerada de cada componente. Las ecuaciones (4) y (5) son funciones lineales, y por lo tanto las propiedades deben permitir su adición lineal. Son aditivas en peso o en volumen aquellas características medidas en unidades de masa o de volumen como densidad, azufre, contenido en metales, etc. (Lluch U., 2008).

En las gráficas de las figuras 29 y 30 se puede ver la diferencia en las mediciones de la gravedad específica de las mezclas Lodos-ACL obtenidas por Ecoltec y las realizadas en el laboratorio 212, así como de las determinaciones del contenido de humedad. Los resultados de la gravedad específica presentan la misma tendencia; sin embargo, en el caso del contenido de humedad se observa que error es más grande en las mediciones de Ecoltec.

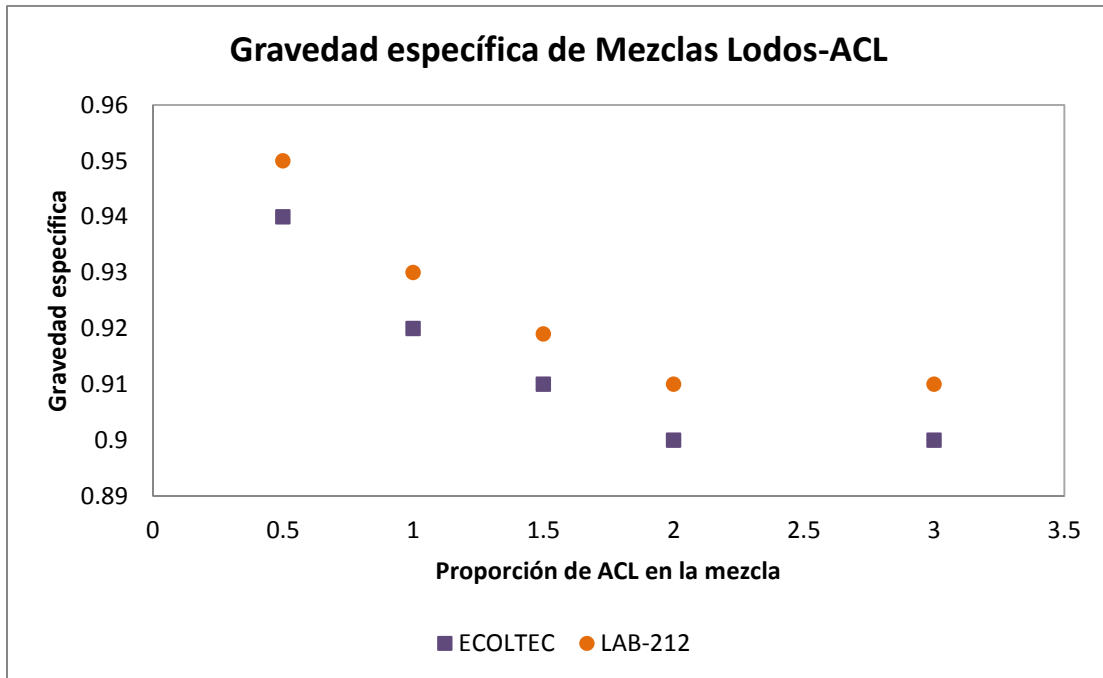


Figura 29. Gráfica contenido de humedad en las mezclas lodos-ACL como función de la cantidad de ACL en la mezcla.

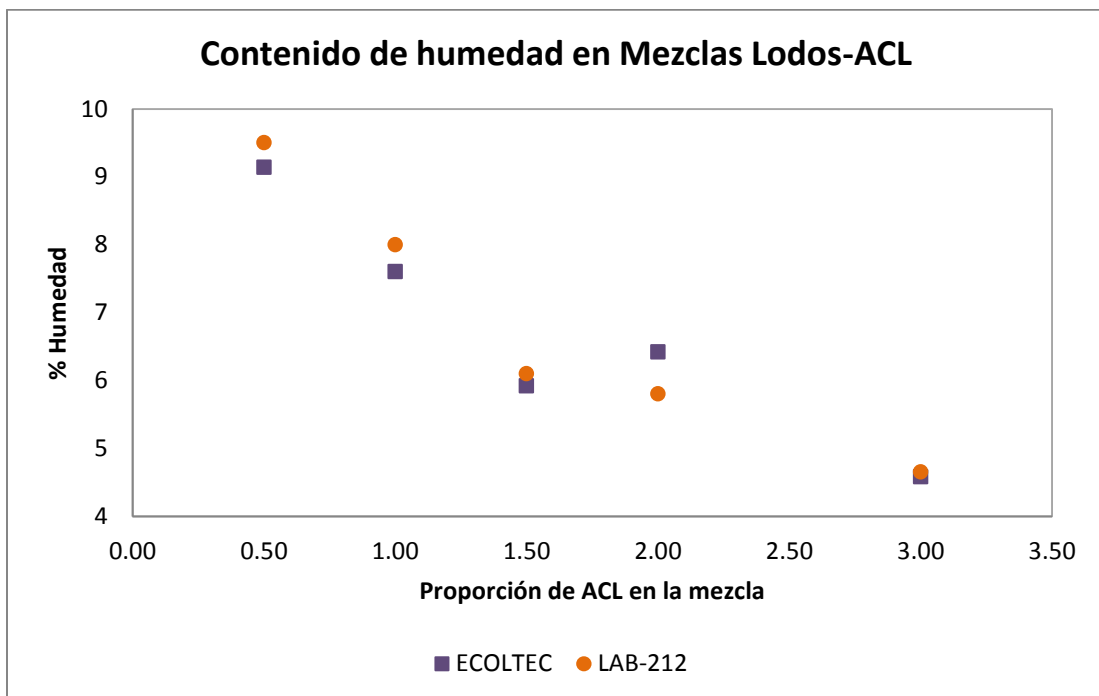


Figura 30. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop.

En las gráficas de las figuras 31 y 32 presentan las mediciones de gravedad específica y de contenido de humedad de las mezclas de Lodos-Slop. Los datos de gravedad específica obtenidos por Ecoltec no muestran un comportamiento claro, es por ello que se realizaron esas determinaciones en el laboratorio 212 de la Facultad de Química, para saber que pasaba y se obtuvieron los puntos naranjas al graficarlos.

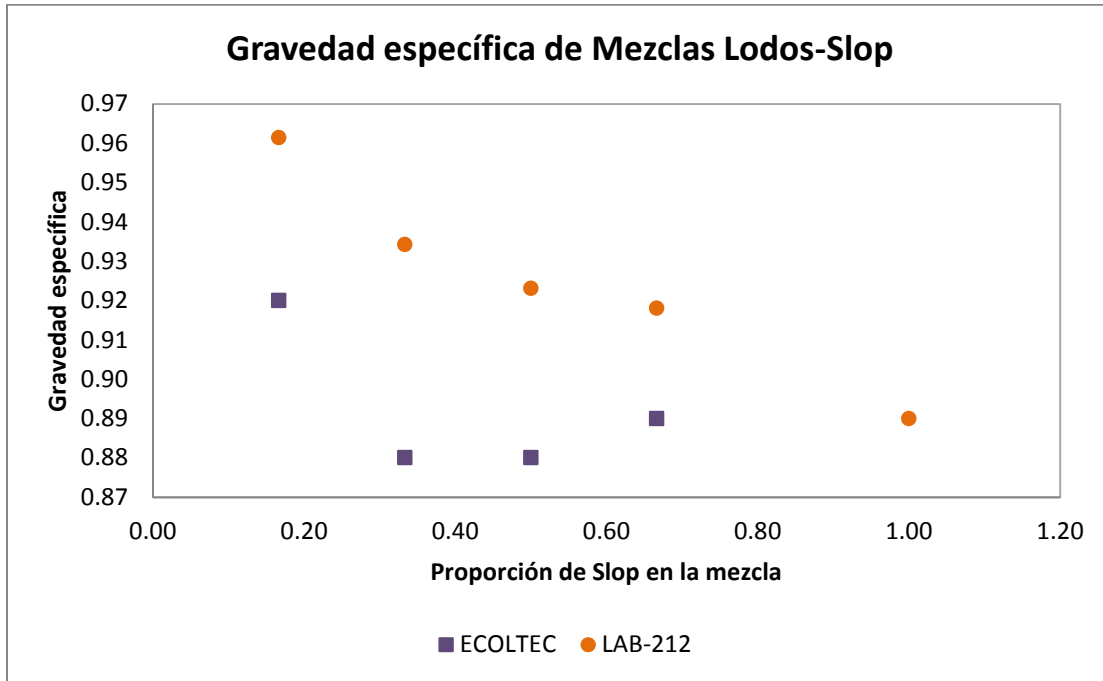


Figura 31. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop.

Posteriormente, se midió el contenido de humedad a las mezclas Lodos-Slop en el laboratorio 212, y se obtuvieron los puntos naranjas de la gráfica 32, las mediciones realizadas en ambos laboratorios tienen una tendencia, no obstante, presentan mayor dispersión los datos de Ecoltec.

En las cuatro gráficas anteriores se corrobora lo que menciona Lluch, sin embargo, se cree que no se obtienen líneas perfectas debido no solo a errores en la medición, sino también, a que no hubo un buen mezclado antes de su análisis. De ahí que las determinaciones realizadas a las mezclas Lodos-ACL presentan una tendencia mejor, que como se mencionó, la mezcla permanece homogénea. Por el contrario, los datos de contenido de humedad y de gravedad específica de las mezclas Lodos-Slop, presentan menos variación en las determinaciones hechas en el laboratorio 212, después de observar que había separación de fases, en donde cada mezcla se agitó antes de hacer la medición correspondiente.

Aunque solo se presentan las gráficas del contenido de humedad y de la gravedad específica, se tiene un comportamiento similar con el contenido de azufre, el contenido de cloruros y el poder

calorífico, que es lo que indican las tablas 20 y 21. Con esto queda de manifiesto que el mezclado es un factor importante al momento de diluir lodos sedimentados.

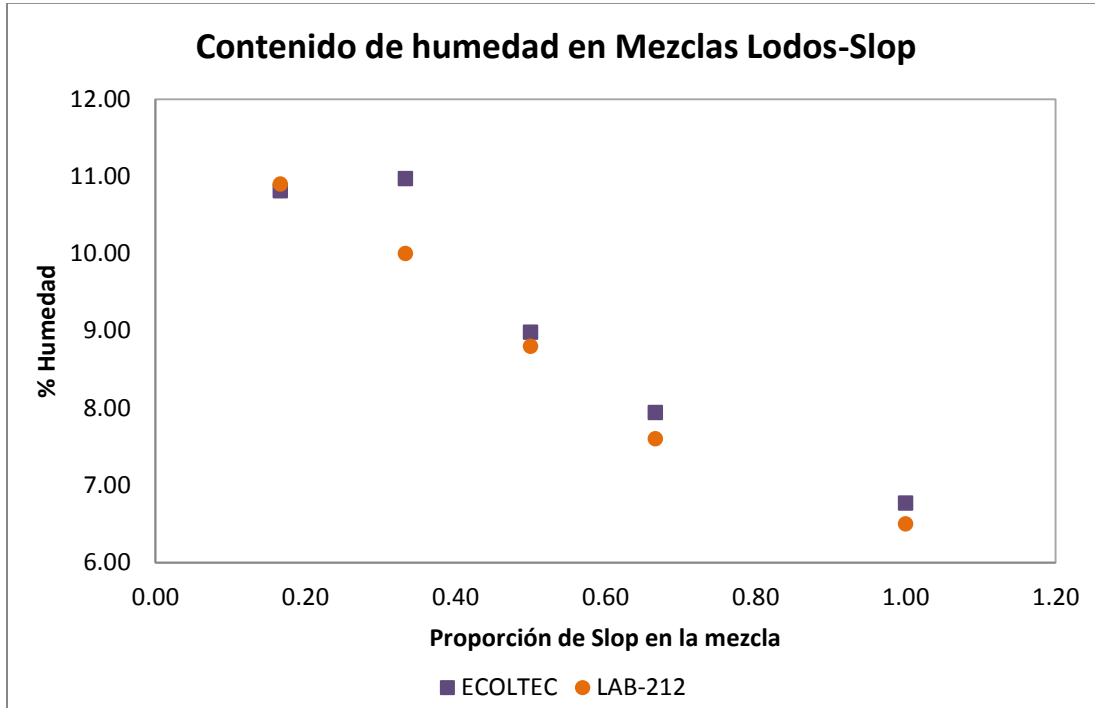


Figura 32. Gráfica del contenido de humedad en las mezcla lodos-Slop como función de la cantidad de Slop.

4.2 Propuestas

Con base en el análisis de las características de los lodos y en las pruebas de fluidización, se llegó a la conclusión de que las opciones más adecuadas para la valorización energética de los lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de crudo de las refinerías mexicanas, previa adecuación de propiedades (viscosidad y contenido de azufre, principalmente) son: reprocesarlos en la planta coquizadora o bien, utilizarlos como combustible alternativo en plantas cementeras. A continuación se describen estas propuestas.

4.2.1 Reprocesamiento en planta coquizadora

4.2.1.1 Descripción de la propuesta

La coquización tiene como objetivo obtener productos tales como gas, gasolina, gasóleo y coque a partir del residuo de vacío, productos con alto contenido energético. Debido a las características de la alimentación que puede manejar esta planta, es posible que los lodos aceitosos de los tanques de almacenamiento de crudo puedan ser alimentados a ésta, previo tratamiento. En este sentido, lo que se plantea en este trabajo es adecuar los lodos con alguna corriente de proceso de la misma planta coquizadora, para así reducir su viscosidad y sean más fácilmente manejables y/o transportables.

El proceso consiste en alimentar una corriente de producto de la torre fraccionadora (diluyente de lodos) de la planta coquizadora al tanque que se pretende limpiar, esta corriente puede ser gasóleo ligero, la relación en que se deben mezclar los lodos con el diluyente, estará en función de las viscosidades de éstos. La mezcla resultante debe agitarse para que ésta sea homogénea.

Esta mezcla se debe filtrar y posteriormente enviar a otro tanque de almacenamiento, en el cual permanecerá hasta su reprocesamiento. Cuando vaya a ser procesada, se debe mezclar con la corriente de alimentación a la planta coquizadora, y alimentar a la torre fraccionadora por el fondo, allí se recuperarán los hidrocarburos ligeros, incluido el diluyente empleado. El resto de la mezcla se manda a los tambores de coquización en donde sufrirá un proceso de craqueo térmico, y se obtendrá coque como producto.

4.2.1.2 Requerimientos

Lo que se requiere para poner en marcha esta propuesta es adecuar los tanques de almacenamiento de crudo, instalando agitadores como el que se muestra en la figura 33, de entrada lateral. A la salida de los tanques, colocar filtros para retirar los sólidos inorgánicos contenidos en los lodos (arcilla, arena, sílice, etc.), se sugiere sean del tambor rotatorio a vacío. Es indispensable instalar un nuevo tanque de almacenamiento para la mezcla resultante, así podrá ser usada en el momento más indicado, con capacidad nominal de 30,000 Bls.



Figura 33. Agitador de entrada lateral para tanques de almacenamiento.

Fuente: (Anon., s.f.).

En la figura 34 se esquematiza el proceso propuesto para aprovechar las distintas fracciones de los lodos aceitosos en la planta coquizadora de la refinería Gral. Lázaro Cárdenas. Los equipos encerrados en rojo son los equipos que se requiere sean instalados.

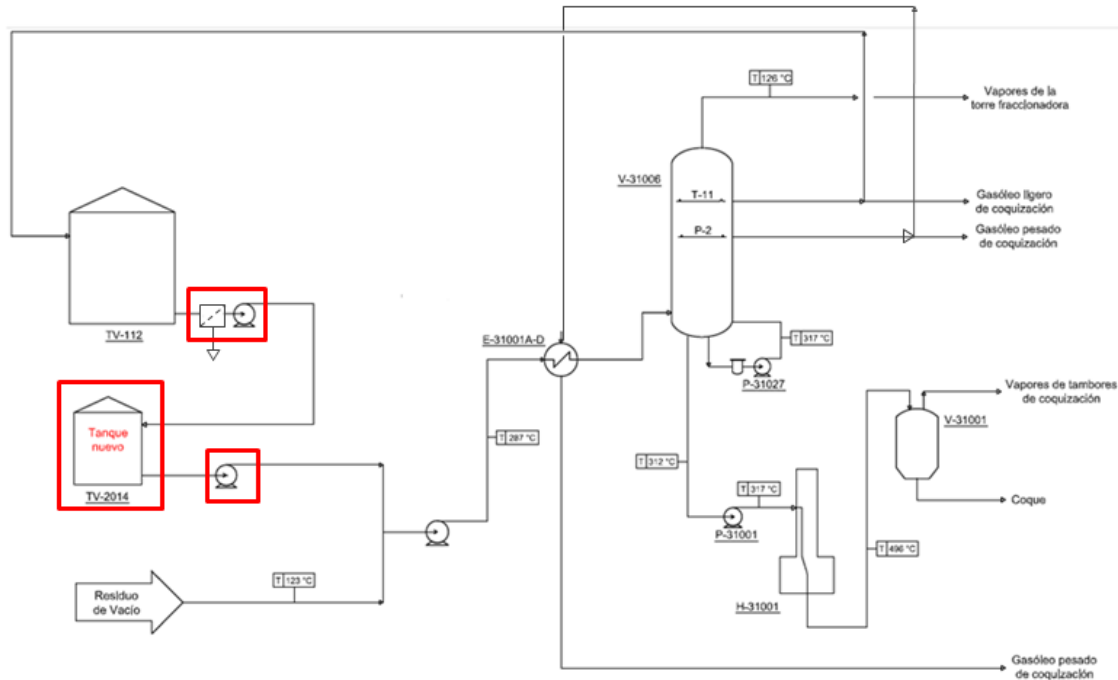


Figura 34. DFP para el reprocesamiento de los lodos aceitosos del TV-112 en la planta de coquización.

4.2.1.3 Beneficios

En resumen, los beneficios de implementar la propuesta descrita son: la recuperación de hidrocarburos ligeros de alto contenido energético y la producción de coque, lo que implica la disminución de residuos generados en la refinería. Este proceso podría llevarse a cabo en las refinerías que cuentan con plantas coquizadoras, estas son Minatitlán, Cadereyta y Madero.

Para saber qué tanto se obtendría de cada producto es necesario hacer el balance de materia, sin embargo, el porcentaje que se obtiene de cada producto depende de varios factores entre estos: la composición de la alimentación, la presión y la temperatura de operación. Debido a que todas estas variables son diferentes para cada planta coquizadora, existen diversas correlaciones para predecir el rendimiento en una planta de este tipo como las que menciona (Muñoz, et al., 2013) y que se presentan en el anexo E.

A continuación se presentan los rendimientos obtenidos con las correlaciones de Gary y Hankwert (Fahim, et al., 2010), para predecir el rendimiento de los diferentes productos de una planta coquizadora, con base en el contenido de Residuo de Carbón Conradson en la alimentación, las cuales se utilizan en este trabajo debido a la información disponible.

Para los cálculos se asume que los lodos están mezclados en una relación 1 a 1 con el diluyente, en este caso ACL que es con el que se trabajó, por lo que esa mezcla tendría un contenido de asfaltenos de 16.4%.

El contenido de carbono Conradson (CCR) y el contenido en peso de asfaltenos se relacionan por medio del índice ponderal, en el anexo E se presentan las gráficas (Wauquier, 2004) correspondientes a este índice, y las ecuaciones (Campos R., 2008) que relacionan estas propiedades son:

$$\% \text{ peso de CCR} = 5.51 + 1.11(\% \text{ peso de Asfaltenos}) \dots\dots\dots \text{Ec. 6}$$

$$\% \text{ peso de CCR} = 2.1 + 1.05(\% \text{ peso de Asfaltenos}) \dots\dots\dots \text{Ec. 7}$$

La ecuación (6) es aplicable a los combustibles residuales (fuel oil) y la ecuación (7) se emplea cuando se trata de crudos.

Para el caso en cuestión se utilizó la segunda ecuación para calcular el porcentaje de Carbono Conradson, a partir del contenido de asfaltenos, el cual sí se conoce, de la siguiente manera:

$$\% \text{ peso de CCR} = 2.1 + 1.05 (16.4\%) = 19.32\%$$

Conocido el CCR, se sustituyó en las correlaciones de Gary y Handwerk (anexo D), con lo que se obtuvieron los siguientes rendimientos:

$$\% \text{ peso de gas} = 7.8 + 0.144(19.32\%) = 10.582\%$$

$$\% \text{ peso de nafta} = 11.29 + 0.343(19.32\%) = 17.916\%$$

$$\% \text{ peso de coque} = 1.6(19.32\%) = 30.912\%$$

$$\% \text{ peso de gasóleo} = 100 - 10.582\% - 17.916\% - 30.912\% = 40.59\%$$

Tomando en cuenta los resultados anteriores y asumiendo que se retiraron 1500 toneladas de lodos del TV-112¹³ y que se diluyen con ACL en una proporción 1 a 1, se obtendrían los siguientes resultados:

- 2 302 041 kg de mezcla
- 243 602 kg de gas
- 412 434 kg de nafta
- 711 607 kg de coque
- 934 398 kg de gasóleo

En cuanto a la separación de nafta y gasóleo en ligeros y pesado, se toma en consideración que los porcentajes que se proponen en (Fahim, et al., 2010), con lo que se obtiene:

- Nafta ligera 33.22% en peso = 137 011 kg

¹³ Datos de Pemex obtenidos mediante el IFAI.

- Nafta pesada 66.78% en peso = 275 423 kg
- Gasóleo ligero 64.5% en peso = 602 687 kg
- Gasóleo pesado 35.5% en peso = 331 711 kg

4.2.2 Combustible alterno

4.2.2.1 Descripción de la propuesta

El mayor consumo de energía en la fabricación de cemento es la clinkerización, para lo que se requiere energía térmica, principalmente, la cual se obtiene de diversos combustibles. En la actualidad, se emplean varios residuos como combustibles en plantas cementeras, sin embargo, estos residuos son tratados en estas plantas para cumplir con los requerimientos en el proceso, en la calidad del producto y en las emisiones de contaminantes. Para lograr lo anterior, se requiere la adición de otros componentes, sin valor energético y gasto de energía para el mezclado y el bombeo del diluyente y del combustible alterno.

Es por esto que se plantea que las refinerías formulen el combustible alterno en sus instalaciones a partir de los lodos de los tanques de almacenamiento y la adición de otros productos de menor valor, calidad o demanda. Para lo cual será necesario el uso de energía, pero el combustible formulado tendrá mayor energía que el que se prepara en las cementeras, por tratarse solamente de hidrocarburos.

Como se mencionó, se le debe adicionar un diluyente a los lodos con el fin de adecuar su viscosidad, para los cálculos y el análisis se consideró el aceite cíclico ligero, no sólo porque es un buen diluyente de los lodos aceitosos, sino porque su uso ha disminuido debido a su alto contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos (Laredo, et al., 2002).

Para encontrar la menor cantidad de aceite cíclico ligero a usar, se planteó el siguiente problema de optimización lineal, tomando como restricciones las concentraciones límites permisibles en un combustible alterno de los elementos y compuestos que más impactan en el proceso de producción de cemento, en este caso se tomó como referencia la concentración de azufre. El problema es el siguiente:

$$\begin{aligned} f. o. \quad & \text{Mínimizar } Z = X_{ACL} \\ s. a. \quad & \frac{0.0304X_{Lodos} + 0.0214X_{ACL}}{X_{Lodos} + X_{ACL}} \leq 0.03 \\ & X_{Lodos} = 1 \\ & X_{Lodos}, X_{ACL} \geq 0 \end{aligned}$$

donde X_{Lodos} y X_{ACL} son la masa de lodos y aceite cíclico ligero en la mezcla, respectivamente.

No se tomaron en cuenta las restricciones que involucran las concentraciones de los demás componentes de interés ni en lodos ni en el ACL, debido a que no exceden los valores requeridos

por las cementeras para combustibles alternos, y por consiguiente no excederán tales concentraciones en la mezcla.

La solución del problema de optimización indica que la cantidad mínima de ACL con que deben mezclarse los lodos es de 2 kg de ACL por kilogramo de lodos, para cumplir con el valor límite de azufre en combustibles alternos, 3% valor que se tomó como referencia de (GTZ/Holcim, 2006).

Sin embargo, no es suficiente con conocer con cuanto disolvente se obtiene la concentración deseada de algunos componentes, también es necesario adecuar su viscosidad, por lo que se hicieron mediciones de esta propiedad a combustibles preparados con lodos y ACL, se encontró que al mezclar los lodos con ACL en relaciones iguales o mayores en masa, se obtienen mezclas fácilmente transportables, con viscosidades de no más de 1,500 cP a 20 °C.

Es por ello que se consideró que el combustible alternativo útil para hornos cementeros, a partir de las muestras analizadas en este trabajo se obtiene al mezclar al menos dos kg de aceite cíclico ligero por cada kilogramo de lodos. Con lo cual dicho combustible tendría las propiedades que se presentan en la tabla 23.

Tabla 23. Propiedades del combustible alternativo propuesto.

| Propiedad | Valor calculado | Valor medido |
|---------------------|------------------------|---------------------|
| Gravedad específica | 0.92 | 0.90 |
| Humedad (%) | 7.24 | 7.6 |
| Azufre (%) | 2.44 | 2.24 |
| PCI (MJ/kg) | 38.83 | 36.27 |

La ceniza generada por la combustión del combustible alternativo a partir de lodos sedimentados en los tanques de almacenamiento de crudo no afecta la calidad del producto pues contiene SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, entre otros compuestos, que son componentes fundamentales del clínker.

4.2.2.2 Requerimientos para llevar a cabo la propuesta

La preparación del combustible alternativo requiere de un buen mezclado, para así obtener un combustible homogéneo. Por lo que será necesario adaptar los tanques de almacenamiento con agitadores.

El tipo de agitadores que se recomienda es de entrada lateral, como el que se muestra en la figura 33, y deberán colocarse en la parte inferior de los tanques tal como se muestra en la figura 35.



Figura 35. Colocación de agitador de entrada lateral en tanques de almacenamiento.

Fuente: (Anon., s.f.).

Además, se requiere simplemente un tanque de almacenamiento para el combustible alterno, para almacenar la mezcla de lodos y diluyente, los cálculos se realizaron considerando que se obtendrán en promedio 1,500 toneladas de lodos, y que por cada kg de lodos se requieren 2 kg de ACL para cumplir con las especificaciones que establece la cementera (en este caso Holcim).

Con base en la norma API 650, el tanque tendrá las siguientes dimensiones (API, 2012):

- Capacidad nominal: 30,000 Bls
- Diámetro: 20.4218 m (67 ft)
- Altura nominal: 14.6306 m (48 ft)

4.3.2.3 Beneficios de la propuesta

El sector industrial ocupa el segundo lugar en lo que respecta a consumo energético, a su vez la industria cementera es la segunda rama que más energía consume, superada solamente por la industria del hierro y el acero (SENER, 2013).

En el presente trabajo se plantea utilizar los residuos sedimentados en los tanques de almacenamiento de crudo como combustible alterno en la producción de cemento, debido a que es un proceso intensivo en el uso de energía y el horno empleado cuenta con las características apropiadas para tratar residuos peligrosos con una mínima cantidad de emisiones al ambiente.

La producción de cemento en 2012 fue de 36.2 millones de toneladas¹⁴, y el consumo energético en ese mismo año fue de 139.5 PJ¹⁵, incluidas energía eléctrica y térmica. A partir de estos datos, se obtiene que el consumo de energía por tonelada de cemento fue de 3853.68 MJ. La energía eléctrica representó el 24.12% del consumo total, el resto fue energía térmica.

Si se asume que cada refinería saca a mantenimiento dos tanques al año, y que en promedio se tienen 1,500 toneladas de lodos sedimentados en cada tanque, a partir de los cuales se puede

¹⁴ CANACEM.

¹⁵ SENER. Sistema de Información Energética.

formular un combustible alternativo con un poder calorífico de al menos 36 MJ/kg que pueda ser usado en hornos de clínker, entonces se puede reducir la energía térmica obtenida con combustibles convencionales en un 1.6 % al año, lo que equivale a 1.68 PJ.

Aunque esta reducción en el consumo de energía térmica parezca insignificante, es importante debido a la situación que actualmente se vive, en cuanto al alza en el precio de los combustibles; aunado a que no se obtienen subproductos, ya que las cenizas pueden incorporarse al clínker.

4.3 Balance energético

Se realizaron los cálculos sobre el consumo de energía al llevar a cabo cada una de las propuestas, para determinar si se tendría una ganancia neta energética con su implementación, es decir, saber cuál es la cantidad de energía neta.

4.3.1 Reprocesamiento en coquizadora

Se hicieron las siguientes consideraciones:

- Cada kilogramo de lodos se mezcla con un kilogramo de diluyente (en este caso ACL)
- La cantidad de lodos es 1,500 ton
- El tanque de almacenamiento cuenta con 6 mezcladores de entrada lateral
- Características de los mezcladores (Anon., s.f.): 325 rpm, 2.2 kW.
- La adición de diluyente tardará un día
- El envío del combustible al tanque de almacenamiento se hará en un día

Con lo cual el balance de energía global da positivo, es decir, la energía requerida para procesar los lodos aceitosos en la planta coquizadora es menor a la energía que se recuperará mediante la combustión de los productos obtenidos, lo que significa que la energía neta recuperada son 794.93 GJ. Los cálculos se presentan en el anexo B.

4.3.2 Combustible alternativo

Las consideraciones que se hicieron son las siguientes:

- Cada kilogramo de lodos se mezcla con 2 kilogramos de ACL.
- La cantidad de lodos que se mezcla son 1,500 ton
- El tanque de almacenamiento cuenta con 6 mezcladores de entrada lateral
- Características de los mezcladores (Anon., s.f.): 325 rpm, 2.2 kW.
- La adición de diluyente tardará un día
- El envío del combustible al tanque de almacenamiento se hará en un día

Con los datos mencionados, la energía que se requiere para la obtención del combustible alternativo es de 16102.57 MJ, lo que equivale a aproximadamente el 0.1% del total de la energía que se puede obtener al quemar tal combustible. Lo cual da una cantidad de energía neta recuperada del 161,083.89 GJ. Los cálculos se presentan en el anexo C.

Conclusiones

Durante la fase experimental de este trabajo fue posible caracterizar una muestra de lodos aceitosos (sedimentados) del tanque de almacenamiento de crudo, TV-112, de la refinería Gral. Lázaro Cárdenas del Río, se cuantificaron los elementos y fracciones principales presentes en los lodos y propiedades de la muestra como contenido de cenizas, contenido de asfaltenos viscosidad, poder calorífico, humedad, etc; y su composición.

Asimismo, se logró fluidizar la muestra de lodos, es decir, se redujo su viscosidad al mezclarla con aceite cíclico ligero y con slop, corrientes de baja calidad y bajo costo en la refinería, las cuales también se caracterizaron. Lo cual se logra agregando por cada kilogramo de lodos aceitosos un kilogramo de ACL.

Se observó que las mezclas de lodos con ACL son homogéneas y permanecen así con el paso del tiempo. Por el contrario, las mezclas de lodos con Slop, a pesar de tener menor viscosidad que las primeras no se mantienen homogéneas y hay separación de fases con el paso del tiempo.

Los lodos que se sedimentan en los tanques de almacenamiento de crudo, por sus propiedades y composición, son candidatos para ser alimentados a la planta coquizadora de la refinerías, con lo cual es posible incrementar el rendimiento de ésta pues debido a las reacciones de craqueo que se llevan a cabo en la coquización, es posible obtener fracciones de hidrocarburos ligeros y las fracciones más pesadas se convierten en coque, productos que sirven como energéticos.

Asimismo, los resultados obtenidos dan la pauta para afirmar que es factible formular un combustible alternativo a partir de los lodos que se sedimentan en los tanques de almacenamiento de crudo. Este combustible debe ser alimentado directamente en el horno de clínker debido a que contiene un alto poder calorífico, comparado con los combustibles alternos tradicionales como las llantas y los aceites usados; asimismo, porque contiene arcillas y arena, las cuales son materias primas básicas en la fabricación de cemento, y se incorporarán a éste cuando se quemé la materia orgánica del combustible.

Es necesario que la refinería en la que se quiera implementar alguna de las dos propuestas se instale un tanque para el almacenamiento de la mezcla que se produzca, para que esta permanezca allí hasta su procesamiento. Esto le da flexibilidad a las refinerías de llevar a cabo cualquiera de las dos propuestas dependiendo de sus necesidades y/o requerimientos. El tanque que se requeriría es de una capacidad nominal de 30,000 Bls, resultado que se puede generalizar para las demás refinerías, ya que se generan en promedio las mismas 1,500 ton de lodos aceitosos.

El balance de energía global para ambas propuestas es positivo, lo cual impacta directamente en el sector energético mexicano, en este sentido, es conveniente procesar estos lodos para lograr su

valorización energética. No obstante, se deben tener en cuenta otros factores, tales como la normatividad aplicable y el costo económico.

Como trabajo futuro falta:

- Experimentar con otros subproductos de la refinación como diluyentes para conocer su efecto en la viscosidad de los lodos.
- Probar el combustible alterno en una cementera, para ver qué efectos tiene en el cemento, en el horno y en el ambiente.
- Realizar pruebas piloto sobre la coquización de estos lodos debido a que aún faltan aspectos que determinar, por ejemplo, cómo se separarían los sedimentos de los lodos, es decir, qué tipo de equipo se requiere.
- Realizar el análisis económico de cada una de las propuestas.
- Elaborar un plan de gestión de residuos para este tipo específico de residuos, ya sea por parte de Pemex o de SEMARNAT.

Se pretende que la información y los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis sean la base para en un futuro poder desarrollar un proceso y/o tecnología que den solución a la disposición, tratamiento y aprovechamiento de los sedimentos de los tanques de almacenamiento de las refinerías de México. Para lo cual se pretende formar una agrupación entre la UNAM, un inversionista y el mismo Pemex Refinación para poder poner en marcha tal proyecto.

Bibliografía

AERCO, I., 1995. *Solvent extraction technology for used oil treatment: Final report for recycling technology assistance partnership (ReTAP)*, Seattle, Washington: s.n.

Afanador R., E. L. et al., 2009. *Method for the fluidisation of sediment and the recovery of hydrocarbons from hydrocarbon storage tanks*. s.l. Patent No. WO2009068993 A1.

Anon., 2013. *Ley general para la prevención y gestión integral de los residuos*. Distrito Federal: DOF.

Anon., 2014. *Industry instrumentation: Units and conversion tables for process control*. [Online] Available at: http://www.sapiensman.com/conversion_tables/peso_especifico.htm [Accessed 28 Enero 015].

Anon., n.d. [Online] Available at: http://www.tecnologiaslimpias.org/html/central/369201/369201_alt4.htm [Accessed 27 01 2015].

Anon., n.d. *China AgitatorMixer Online Market*. [Online] Available at: <http://www.agitatormixer.com/sale-986980-high-transmission-efficiency-stable-side-entry-chemical-mixing-agitator-high-shear-mixer.html> [Accessed 23 Enero 2015].

Anon., n.d. *Jongia, Mixing technology*. [Online] Available at: <http://www.jongia.com/news.aspx> [Accessed 23 01 2015].

API, 2012. *API 650 Welded tanks for oil storage*.. Washington: s.n.

Audibert, F., 2006. *Waste engine oils: Rerefining and energy recovery*. Países bajos: Elsevier.

Bermúdez T., V., 2000. *Tecnología energética*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

Boss, C. B., Freedon & Kenneth, J., 1997. *Concepts, instrumentation and techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. s.l.:The Perkin Elmer Corporation.

Bye, G., 2011. *Portland cement*. Tercera ed. London: ICE Publishing.

Campos R., C. E., 2008. *Monografias.com*. [Online] Available at: <http://www.monografias.com/trabajos55/contenido-asfaltenos-petroleo/contenido-asfaltenos-petroleo.shtml> [Accessed 3 Noviembre 2014].

Castañena J., G. et al., 2001. Tratamiento de lodos aceitosos residuales mediante plasma térmico en ausencia de oxígeno. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17(1), pp. 15-22.

Castells, X. E., 2012. *Tratamiento y valorización energética de residuos*. s.l.:Días de Santos.

Centeno, G., Trejo, F. & Ancheyta, J., 2004. Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Rev. Sociedad Química Mex.*, Volume 48, pp. 179-188.

Chinyama M., P., 2011. [Online]
Available at: <http://www.intechopen.com/books/alternative-fuel/alternative-fuels-in-cement-manufacturing>
[Accessed 2 06 2014].

Cruz A., R. E., 2010. *Uso de donadores de hidrógeno en el mejoramiento de un residuo atmosférico mediante hidrotatamiento catalítico en un reactor intermitente*. México: Tesis de Maestría. Maestría en Tecnología Avanzada. CICATA Legaria. IPN.

Diosdado, J., 1997. Recuperación de energía en hornos cementeros, residuos y energéticos alternos. In: *Residuos peligrosos en México*. México: INE, pp. 45-48.

DOF, 2004. *NOM-115-SEMARNAT-2003*. s.l.:s.n.

Duda, W. H., 1977. *Manual tecnológico del cemento*. s.l.:Reverté.

E. A., T. & J. A., O., 2009. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction. *Petroleum Science Technology*, Issue 27, pp. 836-844.

El Naggar, A. Y., Saad, E. A., Kandil, A. & Elmoher, H., 2010. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. *Journal of petroleum technology and alternative fuels*, Noviembre, 1(1), pp. 10-19.

Escamilla C., A., 2012. *Regulación ambiental de los residuos provenientes de las actividades minera y petrolera*. México, s.n.

Espinosa E., J. J., 2003. Tratamiento y disposición final de residuos industriales generados en una refinería. *Inst. Investig. Fac. Minas Metal Cienc. Geogr.*, Enero/Junio, VI(11), pp. 20-31.

Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A. & Elkilani, A. S., 2010. *Fundamentals of petroleum refining*. Gran Bretaña: Elsevier.

Gámez C., Q. A., 2010. *Análisis técnico-económico del procesamiento del residuo reducido en el proceso de la coquización retardada, caso práctico refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa"*. México: ESQUIE. IPN.

Gary, J. H. & Handwerk, G. E., 2007. *Petroleum refining: technology and economics*. Quinta edición ed. Boca Raton, Florida: CRC Press.

Gómez T., M. et al., 2003. Formación de sedimentos durante la hidrodesintegración de residuos del petróleo. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 47(3), pp. 260-266.

GTZ/Holcim, 2006. *Guía para el Co-procesamiento de residuos en la producción de cemento*, s.l.: Cooperación Público-Privada GTZ-Holcim.

Gutiérrez A., V. J., Ramírez H., I. F., Encarnación A., G. & Medina A., A., 2012. *Diagnóstico básico para la gestión integral de los residuos*, México: SEMARNAT-INECC.

Holloway, M. D., Iwahoa, C. & Onyewuenyi, O. A., 2012. *Process Plan Equipment: Operation, Control and Reliability*. s.l.:John Wiley & Sons.

Hu, G., Li, J. & Zeng, G., 2013. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 470-490.

IMP, 1995. *imp.com*. [Online]
Available at: <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
[Accessed 12 Agosto 2013].

Jordão da Silva, L., Chaves A., F. & Pessôa de França, F., 2012. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, 30(10), pp. 1016-1030.

Kumar, B. & Mohan B., R., 2013. Petroleum oily sludge and the respects of microwave for its remediation. *International Journal of Engineering Research & Technology*, Noviembre.2(11).

Labahn, O. & Kohlhaas, B., 1985. *Prontuario del Cemento*. s.l.:Reverte.

Laredo, G. C. et al., 2002. Estudio de la composición química del aceite cíclico ligero proveniente de crudos mexicanos. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 46(2), pp. 115-119.

Lee, S., Speight, J. G. & Loyalka, S. K., 2007. *Handbook of alternative fuel technologies*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.

Lefebvre, A. H. & Ballal, D. R., 2010. *Gas turbine combustion: Alternative fuels and emissions*. Estados Unidos: Taylor & Francis Group.

Lluch U., J., 2008. *Tecnología y margen de refino del petróleo*. Madrid: Díaz de Santos.

López D., A., Cobo H., C., Blanco S., F. & Gutiérrez G., M. A., 2012. Mejora del rendimiento en una cementera mediante el empleo de combustibles alternativos. *Revista Electrónica@ de Medioambiente. UCM.*, Issue 12, pp. 47-61.

Mendoza R., J. A., Montañés S., M. T. & Palomares G., A. E., 1998. *Ciencia y tecnología del medio ambiente*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

Midwestern Services, I., 2013. *Limpieza manual de tanques*. [Online] Available at: <http://www.midwesternservices.com/services.html> [Accessed 23 11 2013].

Motaghi, M., Shree, K. & Krishnamurthy, S., 2010. Consider new methods for bottom of the barrel processing - Part 1. *Hydrocarbon Processing*, Febrero. pp. 35-38.

Muñoz, J. A. D., Aguilar, R., Castañeda, L. & Ancheyta, J., 2013. Comparison of correlations for estimating product yields from Delayed Coking. *Energy & Fuels*, Volume 27, pp. 7179-7190.

Narang, L., 2012. *Techno-economical assessment of alternative fuels in cement kiln*. Patiala: Thapar University.

Olivares, J. M., 1997. Tratamiento y disposición final de residuos en Pemex-Refinación. In: *Residuos peligrosos en México*. México: INE, pp. 31-36.

PEMEX, 1995. *Pemex.com*. [Online] Available at: http://www.pemex.com/productos/petroleo_crudo/Paginas/default.aspx [Accessed 12 Agosto 2013].

PEMEX, 2010. *Manejo integral de recortes impregnados con fluidos de control base aceite, generados durante la perforación y mantenimiento de pozos petroleros*. s.l.:s.n.

PEMEX, R., 2013. *Aprovechamiento de los sedimentos de hidrocarburos de tanques verticales atmosféricos de almacenamiento de petróleo, productos intermedios y terminados en la refinería de Salina Cruz o Tula*. México: Fondo Sectorial CONACyT-SENERHidorcarburos.

PNUMA, 2012. *Convenio de Basilea: Directrices técnicas sobre el coprocesamiento ambientalmente racional de los desechos peligrosos en hornos de cemento*. s.l., Secretaria del Convenio de Basilea, p. 62.

Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Díaz, J. A. I., 2007. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, Volume 86, pp. 1216-1231.

SENER, 2013. *Balance Nacional de Energía 2012*, s.l.: s.n.

Simanzhenkov V., R., 2003. *Crude oil chemistry*. New York: M. Dekker.

Speight, J., 2008. *Synthetic fuels handbook*. New York: McGraw-Hill.

Speight, J. G., 1998. The chemistry and physics of coking. *Korean J. Chem. Eng.*, XV(1), pp. 1-8.

Speigth, J. G., 2011. *The chemistry and technology of petroleum*. s.l.:s.n.

Talmadge, M. S., Baldwin, R. M., McCormick, R. L. & Beckham, G. T., 2014. A perspective of oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem.*, Issue 16, pp. 407-453.

Tillman, D. & Harding, S. N., 2004. *Fuels of opportunity: Characteristics and uses in combustion systems*. s.l.:Elsevier.

UNED, 2000. *Crista Mine*. [Online]
Available at: http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas_mrc.htm
[Accessed 22 Mayo 2014].

Wauquier, J. P., 2004. *El refino del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Madrid: Díaz de Santos.

Yuguang, G. & Golosinski, t. S., 1996. *Mining Science and Technology 1996*. Rotterdam: CRC-Press.

Zhnag, J., Li, J., Thring, R. W. & Song, X., 2012. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of hazardous Material*, Febrero, Volume 203-204, pp. 195-203.

A n e x o s

Anexo A. Métodos de fraccionamiento de petróleo o crudo y su residuo.

Los diagramas que aquí se presentan muestran como llevar a cabo el fraccionamiento de crudo y del residuo de crudo y en sus fracciones y/o componentes principales.

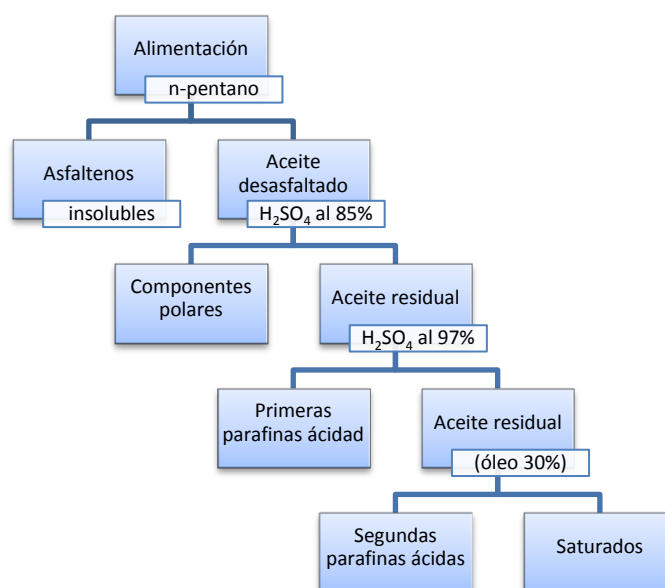


Figura 36. Método ASTM D2006 para separación de componentes del crudo.

Fuente: (Speigth, 2011).

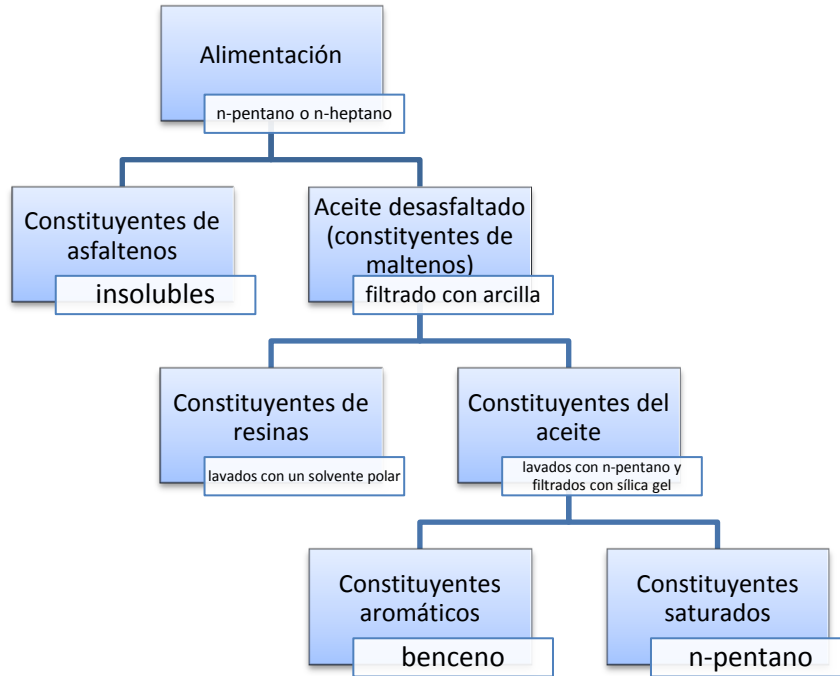


Figura 37. Método ASTM D2007.
Fuente: (Speigth, 2011).

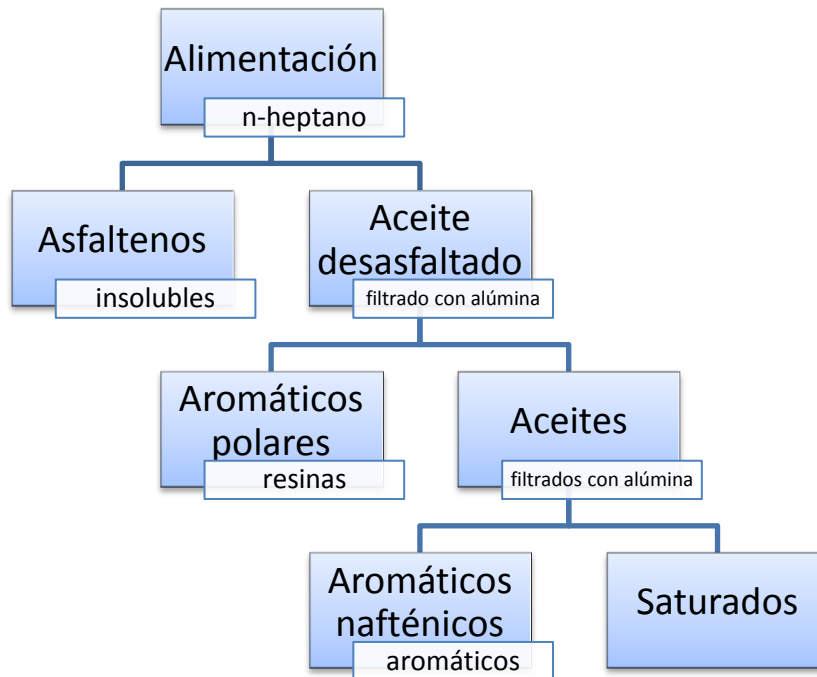


Figura 38. Método ASTM 4124.
Fuente: (Speigth, 2011).

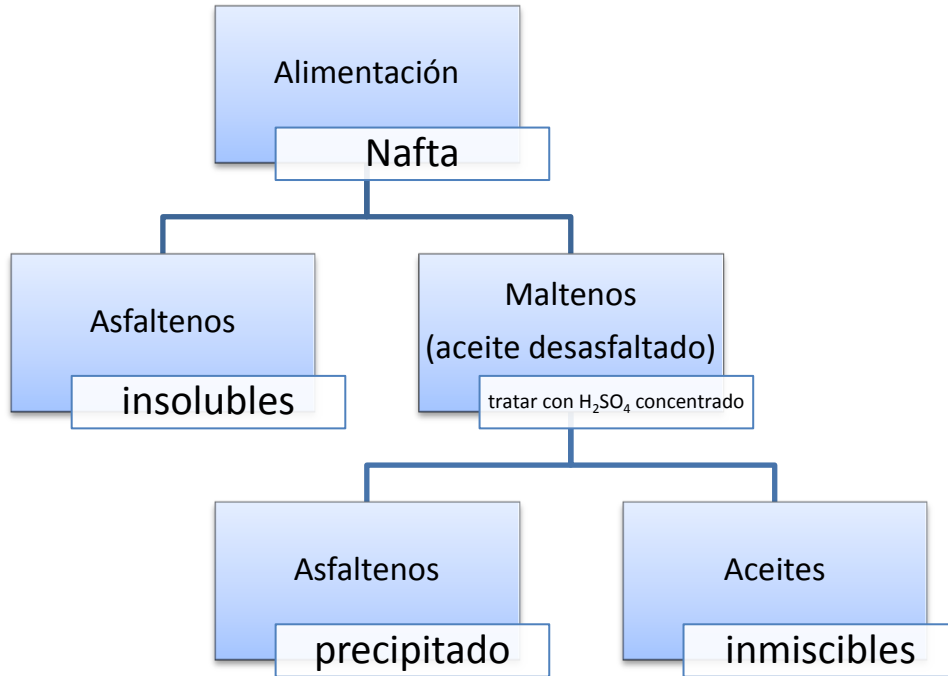


Figura 39. Método Marcusson-Eickmann.
Fuente: (Speigth, 2011).

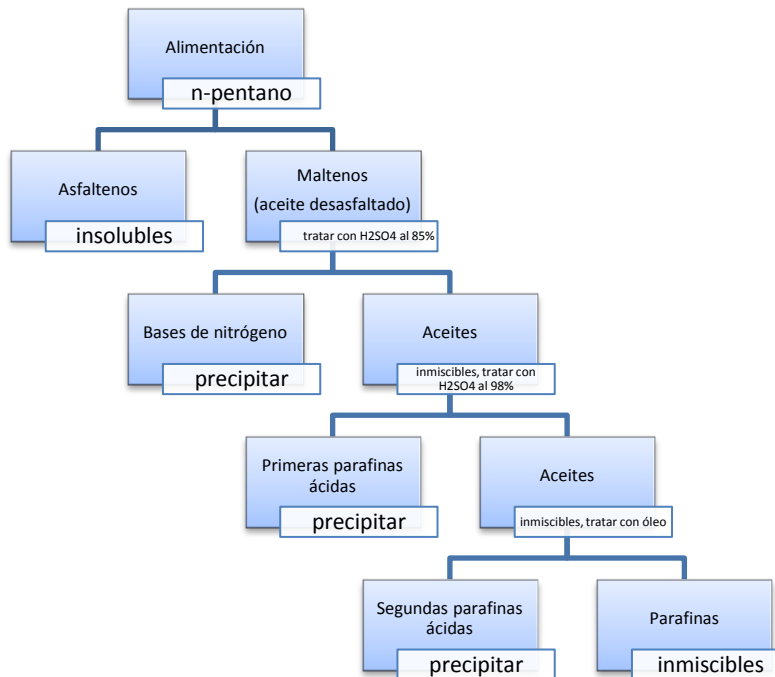


Figura 40. Análisis Rostler-Sternberg.
Fuente: (Speigth, 2011).

Anexo B. Balance de energía para reprocessar los lodos en la planta coquizadora

Consideraciones:

- Cada kilogramo de lodos se mezcla con un kilogramo de diluyente (en este caso ACL)
- La cantidad de lodos es 1500 ton
- El tanque de almacenamiento cuenta con 6 mezcladores de entrada lateral
- Características de los mezcladores (Anon., s.f.): 325 rpm, 2.2 kW.
- La adición de diluyente tardará un día
- El envío del combustible al tanque de almacenamiento se hará en un día

Energía de bombeo

Ecuación general de energía

$$\frac{p_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + h_A - h_R - h_L = \frac{p_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2g}$$

h_A = Energía añadida al fluido mediante un dispositivo mecánico

h_R = Energía removida o retirada del fluido mediante un dispositivo mecánico

h_L = Pérdidas de energía por parte del sistema

γ = Peso específico

$$h_A = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} + (z_2 - z_1) + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2g}$$

$$h_A = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} + (z_2 - z_1)$$

Para la adición del diluyente a los lodos

$$p_1 = 50 \text{ kN/m}^2$$

$$p_2 = 700 \text{ kN/m}^2$$

$$(z_2 - z_1) = 14.6304 \text{ m}$$

$$h_A = \frac{(700 - 50) \text{ kN/m}^2}{(0.9 \times 9.81 \text{ kN/m}^3)} + 14.6304 \text{ m} = 88.2514 \text{ m}$$

Potencia requerida por la bomba

$P_A = \text{Potencia transmitida al fluido}$

$$P_A = h_A \gamma Q$$

$$P_A = 88.2514 \text{ m} \times \left(0.9 \times 9.81 \frac{\text{N}}{\text{m}^3} \times 10^3 \right) \times 0.019 \text{ m}^3/\text{s} = 14804.26 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

$$P_A = 14804.26 \text{ J/s}$$

$$e_M = \text{Eficiencia mecánica} = \frac{P_A}{P_I}$$

$P_I = \text{Potencia absorbida por la bomba}$

e_M , cuando no se conoce se toma como 60%.

Entonces

$$P_I = \frac{P_A}{e_M}$$

$$P_I = \frac{14804.26 \text{ J/s}}{0.6} = 24673.76 \text{ J/s}$$

ahora bien, si se requieren bombear las 1500 toneladas de ACL requerido en un día, la energía necesaria es:

$$\text{Energía de bombeo} = P_I \times t$$

$$\text{Energía de bombeo} = 24673.76 \frac{\text{J}}{\text{s}} \times \frac{3600\text{s}}{\text{h}} \times 24\text{h} = 2\,131\,813\,527 \text{ J}$$

Tomando en cuenta la potencia del motor, se agrega un 10% por seguridad, es decir la energía total de bombeo serán 2 344 994 880 J.

Energía para el bombeo de la mezcla a la planta coquizadora

$$p_1 = 69 \text{ kN/m}^2$$

$$p_2 = 1035 \text{ kN/m}^2$$

$$(z_2 - z_1) = 14.6304 \text{ m}$$

$$h_A = \frac{(1035 + 69) \text{ kN/m}^2}{(0.9 \times 9.81 \text{ kN/m}^3)} + 14.6304 \text{ m} = 139.6728 \text{ m}$$

Potencia requerida por la bomba

$P_A = \text{Potencia transmitida al fluido}$

$$P_A = h_A \gamma Q$$

$$P_A = 139.6728 \text{ m} \times \left(0.9 \times 9.81 \frac{\text{N}}{\text{m}^3} \times 10^3\right) \times 0.038 \text{ m}^3/\text{s} = 47682.62 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

$$P_A = 47682.62 \text{ J/s}$$

$e_M = \text{Eficiencia mecánica}$

$$e_M = \frac{P_A}{P_I}$$

$P_I = \text{Potencia absorbida por la bomba}$

e_M , cuando no se conoce se toma como 60%.

Entonces

$$P_I = \frac{P_A}{e_M}$$

$$P_I = \frac{47682.62 \text{ J/s}}{0.6} = 79471.03 \text{ J/s}$$

Para bombear las 2000 toneladas de mezcla en un día, la energía necesaria es:

$$\text{Energía de bombeo} = P_I \times t$$

$$\text{Energía de bombeo} = 79471.03 \frac{\text{J}}{\text{s}} \times \frac{3600\text{s}}{\text{h}} \times 24 \text{ h} = 6\,866\,296\,970 \text{ J}$$

Tomando en cuenta la potencia del motor, se agrega un 10% por seguridad, es decir la energía total de bombeo serán 7 552 926 667 J.

Energía de mezclado

Con base en las características de los agitadores, se tiene que

$$\text{Energía de mezclado} = P \times t$$

$$\text{Energía consumida por un agitador} = 2.2 \text{ kW} \times 24 \text{ h} \times \frac{3600\text{s}}{\text{h}} = 190080 \text{ J}$$

$$\text{Energía total de agitación} = 6 \times 190080 \text{ J} = 1140480 \text{ J}$$

Energía para el calentamiento de la mezcla en el horno de la coquizadora

$$C_p = 0.50 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C} \text{ (Anon., 2014)}$$

$$Q = mC_p\Delta T$$

$$Q = \left(0.038 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times 0.92 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) \times 0.50 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \times (496^\circ\text{C} - 317.7^\circ\text{C}) = 3.17 \frac{\text{kcal}}{\text{s}}$$

Si el proceso de coquización tiene una duración de 24 horas el consumo de energía por el horno será

$$3.17 \frac{\text{kcal}}{\text{s}} \times 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \times 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \times 24\text{h} = 1145947.4 \text{ kJ}$$

Balance energético global

Energía requerida

$$= \text{Energía de bombeo} + \text{Energía de agitación} \\ + \text{Energía de calentamiento}$$

$$2344.99 \text{ MJ} + 7552.92 \text{ MJ} + 1.14 \text{ MJ} + 11459.47 \text{ MJ} = 21358.53 \text{ MJ}$$

La energía que se recuperaría está dada por la cantidad producida de cada producto de la coquización por su poder calorífico.

$$\text{Energía recuperada} = PCI_{\text{producto } i} \times m_{\text{producto } i}$$

Producto i = gas, nafta, coque, gasóleo

$$\left(243602 \text{ kg} \times 33500 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{0.7 \text{ kg}} \right) + \left(412434 \text{ kg} \times 12890 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \\ + \left(711607 \text{ kg} \times 31424 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) + \left(934398 \text{ kg} \times 43000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \\ = 79\,515\,022\,340 \text{ kJ}$$

Anexo C. Balance de energía para la elaboración de combustible alterno.

Consideraciones:

- Cada kilogramo de lodos se mezcla con 2 kilogramos de ACL.
- La cantidad de lodos que se mezcla son 1500 ton
- El tanque de almacenamiento cuenta con 6 mezcladores de entrada lateral
- Características de los mezcladores (Anon., s.f.): 325 rpm, 2.2 kW.
- La adición de diluyente tardará un día
- El envío del combustible al tanque de almacenamiento ser hará en un día

Energía de bombeo

Ecuación general de energía

$$\frac{p_1}{\gamma} + z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + h_A - h_R - h_L = \frac{p_2}{\gamma} + z_2 + \frac{v_2^2}{2g}$$

h_A = Energía añadida al fluido mediante un dispositivo mecánico

h_R = Energía removida o retirada del fluido mediante un dispositivo mecánico

h_L = Pérdidas de energía por parte del sistema

γ = Peso específico

$$h_A = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} + (z_2 - z_1) + \frac{v_2^2 - v_1^2}{2g}$$

$$h_A = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} + (z_2 - z_1)$$

Para la adición del diluyente a los lodos

$$p_1 = 50 \text{ kN/m}^2$$

$$p_2 = 700 \text{ kN/m}^2$$

$$(z_2 - z_1) = 14.6304 \text{ m}$$

$$h_A = \frac{(700 - 50) \text{ kN/m}^2}{(0.9 \times 9.81 \text{ kN/m}^3)} + 14.6304 \text{ m} = 88.2514 \text{ m}$$

Potencia requerida por la bomba

$P_A = \text{Potencia transmitida al fluido}$

$$P_A = h_A \gamma Q$$

$$P_A = 88.2514 \text{ m} \times \left(0.9 \times 9.81 \frac{\text{N}}{\text{m}^3} \times 10^3 \right) \times 0.038 \text{ m}^3/\text{s} = 30128 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

$$P_A = 30128 \text{ J/s}$$

$e_M = \text{Eficiencia mecánica} = 0.75 \times \eta$

$$e_M = \frac{P_A}{P_I}$$

$P_I = \text{Potencia absorbida por la bomba}$

e_M , cuando no se conoce se toma como 60%.

Entonces

$$P_I = \frac{P_A}{e_M}$$

$$P_I = \frac{30128 \text{ J/s}}{0.6} = 50213.28 \text{ J/s}$$

ahora bien, si se requieren bombear las 3000 toneladas de ACL requerido en un día, la energía necesaria es:

$\text{Energía de bombeo} = P_I \times t$

$$\text{Energía de bombeo} = 50213.28 \frac{\text{J}}{\text{s}} \times \frac{3600\text{s}}{\text{h}} \times 24\text{h} = 4\,338\,427\,528 \text{ J}$$

Tomando en cuenta la potencia del motor, se agrega un 10% por seguridad, es decir la energía total de bombeo serán 4 772 270 281 J.

Para el almacenamiento del combustible

$$p_1 = 69 \text{ kN/m}^2$$

$$p_2 = 1035 \text{ kN/m}^2$$

$$(z_2 - z_1) = 14.6304 \text{ m}$$

$$h_A = \frac{(1035 + 69) \text{ kN/m}^2}{(0.9 \times 9.81 \text{ kN/m}^3)} + 14.6304 \text{ m} = 139.6728 \text{ m}$$

Potencia requerida por la bomba

$P_A = \text{Potencia transmitida al fluido}$

$$P_A = h_A \gamma Q$$

$$P_A = 139.6728 \text{ m} \times \left(0.9 \times 9.81 \frac{\text{N}}{\text{m}^3} \times 10^3\right) \times 0.058 \text{ m}^3/\text{s} = 71522.5 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

$$P_A = 71522.5 \text{ J/s}$$

$e_M = \text{Eficiencia mecánica}$

$$e_M = \frac{P_A}{P_I}$$

$P_I = \text{Potencia absorbida por la bomba}$

e_M , cuando no se conoce se toma como 60%.

Entonces

$$P_I = \frac{P_A}{e_M}$$

$$P_I = \frac{59192.21 \text{ J/s}}{0.6} = 119204.15 \text{ J/s}$$

Para bombear las 4500 toneladas de combustible en un día, la energía necesaria es:

$$\text{Energía de bombeo} = P_I \times t$$

$$\text{Energía de bombeo} = 119204.15 \frac{\text{J}}{\text{s}} \times \frac{3600\text{s}}{\text{h}} \times 24 \text{ h} = 10\,299\,238\,980 \text{ J}$$

Tomando en cuenta la potencia del motor, se agrega un 10% por seguridad, es decir la energía total de bombeo serán 11 329 162 840 J.

Energía de mezclado

Con base en las características de los agitadores, se tiene que

$$\text{Energía de mezclado} = P \times t$$

$$\text{Energía consumida por un agitador} = 2.2 \text{ kW} \times 24 \text{ h} \times \frac{3600 \text{ s}}{\text{h}} = 190080 \text{ J}$$

$$\text{Energía total de agitación} = 6 \times 190080 \text{ J} = 1140480 \text{ J}$$

Balance energético global

$$\text{Energía requerida} = \text{Energía de bombeo} + \text{Energía de agitación}$$

$$4772.27 \text{ MJ} + 11329.163 \text{ MJ} + 1.14 \text{ MJ} = 16102.573 \text{ MJ}$$

$$\text{Energía recuperada} = PCI_{\text{combustible alterno}} * m_{\text{combustible alterno}}$$

$$35.8 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \times 4500 \text{ ton} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} = 161\ 100\ 000 \text{ MJ}$$

Anexo D. Correlaciones para predecir el rendimiento de los productos en una planta de coquización retardada.

(Muñoz, et al., 2013).

a) Correlación de Gary y Hankwert. Da un estimado del rendimiento de los principales productos de coquización a partir del *residuo de carbono Conradson*, para plantas con presión de 35 – 45 psig en los tambores de coquización.

$$\% \text{ peso de gas} = 7.8 + 0.144(\% \text{ peso de CCR})$$

$$\% \text{ peso de nafta} = 11.29 + 0.343(\% \text{ peso de CCR})$$

$$\% \text{ peso de coque} = 1.6(\% \text{ peso de CCR})$$

$$\% \text{ peso de gasóleo} = 100 - \% \text{ peso de gas} - \% \text{ peso de nafta} - \% \text{ peso de coque}$$

b) Correlación de Castiglioni. Permite calcular el rendimiento de coque, Y_{coque} , a partir del CCR, de la gravedad API, y tres variables de operación: flujo de alimentación, presión y temperatura del tambor).

$$Y_{coque} = \frac{(A - a_1)}{a_2}$$

c) Correlación de Smith et. al. Para el cálculo del rendimiento de los principales productos de coquización a partir del CCR y la presión.

$$\% \text{ peso de gas} = 7.4 + 0.1CCR + 0.8((P - 15)/20)$$

$$\% \text{ peso de nafta} = 10.29 + 0.2CCR + 2.5((P - 15)/20)$$

$$\% \text{ peso de coque} = 1.5CCR + 3((P - 15)/20)$$

$$\% \text{ peso de gasóleo} = 100 - \% \text{ peso de gas} - \% \text{ peso de nafta} - \% \text{ peso de coque}$$

d) Correlación de Volk et. al. Sirve para predecir el rendimiento de los productos de coquización a partir del microresiduo de carbón, la temperatura y la presión.

$$\% \text{ peso de líquido} = -1.1139MCR + 0.0419T - 0.2897P + 1103.08LSV + 41.59$$

$$\% \text{ peso de coque} = 0.9407MCR - 0.0609T + 0.1529P - 319.759LSV + 65.075$$

$$\% \text{ peso de gas} = 0.1729MCR + 0.0191T + 0.13646P - 786.319LSV - 6.762$$

$$\% \text{ peso de nafta} = -0.3086MCR + 0.0137T + 0.1571P - 819.63LSV + 16.461$$

$$\% \text{ peso de diesel} = -0.3339MCR - 0.02635T - 0.0392P + 70.957LSV + 50.452$$

$$\% \text{ peso de gas\u00f3leo} = -0.4714MCR + 0.0546T - 0.4076P + 1851.76LSV - 25.315$$

d) Correlaci\u00f3n de Ren et. al. Sirve para calcular el rendimiento de cualquiera de los productos de coquizaci\u00f3n a partir de las condiciones de operaci\u00f3n.

$$Y = a + b\rho + c\rho^2 + dCCR + eCCR^2 + fT_F + gT_F^2 + hT_{CT} + iT_{CT}^2 + jP_{CT} + kP_{CT}^2 + lRe + mRe^2 + nR_{WO} + oR_{WO}^2$$

Y : Rendimiento del producto

ρ : Densidad de la alimentaci\u00f3n (g/cm³)

T_F : Temperatura de salida del horno de calentamiento (°C)

T_{CT} : Temperatura en el domo de la torre de coquizaci\u00f3n (°C)

P_{CT} : Presi\u00f3n en el domo de la torre de coquizaci\u00f3n (MPa)

Re : Relaci\u00f3n de reciclaje

R_{WO} : Relaci\u00f3n entre inyecci\u00f3n de agua/peso de aceite

$a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$: son los coeficientes del modelo (ver tabla 25)

Tabla 24. Coeficientes de la correlaci\u00f3n de Ren et. Al.

| Coficiente | Gas | Nafta | Diesel | Gas\u00f3leo | Coque |
|------------|----------|----------|----------|--------------|----------|
| a | -1604.84 | 8204.07 | 296.17 | -17013.22 | 10217.82 |
| b | 2975.15 | -1684.88 | 4195.53 | -4142.02 | -1343.78 |
| c | -1535.6 | 902.68 | -2156.8 | 2071.01 | 718.71 |
| d | -2.0776 | 0.6467 | 1.6932 | -9.376 | 9.1137 |
| e | 0.0745 | -0.0333 | -0.0531 | 0.2823 | -0.2704 |
| f | -2.0453 | -23.9931 | -13.3962 | 75.9003 | -36.4657 |
| g | 0.0022 | 0.0242 | 0.0134 | -0.0763 | 0.0366 |
| h | 3.2603 | -7.0614 | 4.9307 | 1.6519 | -2.7814 |
| i | -0.00395 | 0.00849 | -0.00581 | -0.00216 | 0.00342 |
| j | -113.08 | 143.73 | -125.82 | -9.68 | 104.85 |
| k | 323.99 | -430.81 | 392.27 | -5.02 | -280.43 |
| l | -0.904 | 8.7034 | -10.4991 | -6.8568 | 9.5564 |
| m | 3.1095 | -0.6101 | 14.2094 | -9.3768 | -7.332 |
| n | -0.3115 | -0.9956 | 0.4796 | 1.4769 | -0.6494 |
| o | 0.0087 | 0.0826 | -0.0387 | -0.1182 | 0.0656 |

Anexo E. Índices ponderales de los fuel oil pesados en función del contenido de asfaltenos y del Carbono Conradson.

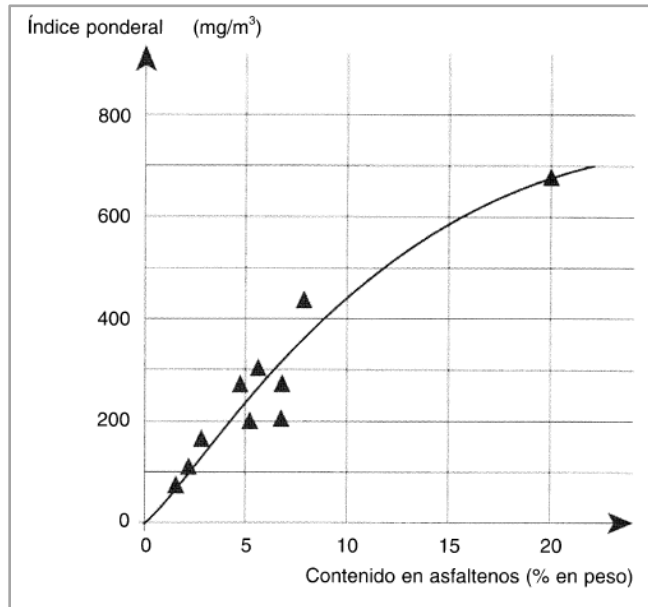


Figura 41. Índice ponderal como función del contenido de asfaltenos.

Fuente: (Wauquier, 2004).

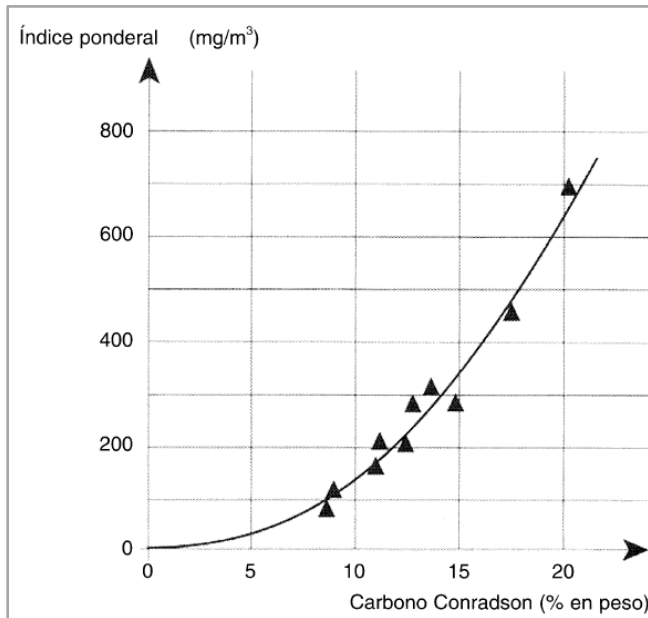


Figura 42. Índice ponderal como función del contenido de Carbono Conradson.

Fuente: (Wauquier, 2004).

Anexo F. Normas API para análisis de crudo, derivados y residuo.

- Análisis SARA
ASTM D-2006
ASTM D-2007
ASTM D-4124
- Determinación de asfaltenos
ASTM D-893
ASTM D-2006
ASTM D-2007
ASTM D-3279
ASTM D-4124
ASTM D-6560
IP 143-77
- Contenido de carbono
ASTM D-3178
- Contenido de hidrógeno
ASTM D-1018
ASTM D-3178
ASTM D-3343
ASTM D-3701
- Contenido de nitrógeno
ASTM D-3179
ASTM D-3228
ASTM D-3431
- Contenido de azufre
ASTM D-124
ASTM D-1266
ASTM D-1552
ASTM D-1757
ASTM D-2662
ASTM D-3177
- Determinación de metales
ASTM D-1026
ASTM D-1262
ASTM D-1318
ASTM D-1368
ASTM D-1548

- ASTM D-1549
- ASTM D-2547
- ASTM D-2599
- ASTM D-2788
- ASTM D-3340
- ASTM D-3341
- ASTM D-3605
- Contenido de cenizas
ASTM D-482
- Agua y sedimentos
ASTM D-96
ASTM D-1796
ASTM D-4006
- Determinación del contenido de humedad
ASTM D-4377
ASTM D-4928
- Determinación del Flash point
ASTM D-56
ASTM D-92
ASTM D-93
- Residuo de carbón Conradson
ASTM D-189
ASTM D-2416
- Residuo de carbón Ramsbottom
ASTM D-524
- Gravedad específica
ASTM D-5002
ASTM D-1298