

Desulfuración del residuo de vacío Carabobo usando vapor de agua y una emulsión catalítica Co/Mo en un reactor por carga

Desulfurization of Carabobo vacuum residue using water vapor and a Co/Mo catalytic emulsion in a batch reactor

Monteros, Gabriel ^{1*}; Alcivar, Reyna Tyrone ¹; Ramírez, John²; Garmendia, Henry ³

¹Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Guayaquil, Ecuador.

²Postgrado de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

³Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada, Escuela Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

[*gmontero@espol.edu.ec](mailto:gmontero@espol.edu.ec)

Resumen

La desulfuración de residuo de vacío de crudos pesados se lleva a cabo mediante el uso de emulsiones catalíticas de Co/Mo. Entre las concentraciones utilizadas, la de 150 ppm resultó ser la más eficaz para la eliminación de los compuestos de azufre de las fracciones más pesadas presentes en el residuo de vacío Carabobo. Las condiciones de operación en el reactor batch estudiadas fueron 360 y 380°C de temperatura, 4h de agitación y una relación másica de agua/carga de 4. Se ha conseguido que la relación Co/(Co+Mo) que genera una mayor actividad catalítica es la de 0,30 y logra una eliminación total de azufre del 45%. Además se logra mejorar las siguientes propiedades como son un aumento de la gravedad API, una disminución de la viscosidad, contenido de asfaltenos y CCR

Palabras claves: Desulfuración, Residuos de Vacío, Emulsiones catalíticas.

Abstract

The desulfurization of heavy crude vacuum residue is carried out using Co/Mo catalytic emulsions. Among the concentrations used, 150 ppm proved to be the most effective for the elimination of sulfur compounds from the heaviest fractions present in the Carabobo vacuum residue. The operating conditions in the batch reactor studied were 360 and 380°C temperature, 4h of agitation and a water/load mass ratio of 4. It was found that the Co/(Co+Mo) ratio that generates the highest catalytic activity is 0.30 and achieves a total sulfur removal of 45%. In addition, the following properties are improved: an increase in API gravity, a decrease in viscosity, asphaltene content and CCR.

Key words: Desulfurization, Vacuum Residues, Catalytic Emulsions

1 Introducción

La presencia de compuestos de azufre en el petróleo es siempre objetable debido a sus problemas de proceso y contaminación ambiental. El azufre se presenta en muchas formas en el petróleo, como azufre libre, H_2S , marcaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos (Rashad y col., 2012). Estos compuestos son indeseables en el petróleo debido a sus potenciales problemas de corrosión en el proceso de refinación (Liu y col., 2016). Además, estos compuestos son responsables de problemas medioambientales (Heinrich y col., 2001).

Teniendo en cuenta los efectos peligrosos del azufre en el petróleo, se pone mucha atención a la desulfuración en los últimos años para proteger el medio ambiente. Las técnicas utilizadas van desde los procesos antiguos de endulzamiento, que se desarrollaron en la década de 1860, hasta procesos que se desarrollan posteriormente basados en la oxidación de los tioles a sulfuros y disulfuros (Bolshakov 2007). Estos procesos se utilizaban para eliminar la corrosión y el mal olor, pero no los compuestos de azufre (Ito y col., 2006). Posteriormente se practicó la desulfuración en presencia de hidrógeno o mejor conocida como los procesos de hidrodesulfuración (HDS) (Ancheyta y col., 2005). En la hidrodesulfuración convencional (HDS), son inevitables las severas condiciones de funcionamiento de alta temperatura y presión. Además, el elevado consumo de hidrógeno y los costosos catalizadores de cobalto-molibdeno son otras desventajas del método (Babich y col., 2003). Se investiga hoy día para mejorar la rentabilidad del proceso. Incluso con los procesos convencionales, es difícil reducir el contenido de azufre (Bataille y col., 2000). Por ello, se buscan nuevos métodos económicos y más eficaces en todo el mundo (Esser y col., 2004).

Alan y col. (1992) estudiaron la química acuosa a alta temperatura de carbohidratos y heterociclos, tales como, Tiofeno, tetrahidrotiofeno, 2-metiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, benzo[b]tiofeno y dibenzotiofeno. Por otro lado, Pradip y col. (2014) estudiaron la eliminación del níquel y el vanadio de los crudos pesados mediante agua supercrítica.

Por otra parte, los procesos de desulfuración (DS) pueden ser clasificados, de acuerdo con Babich y Moulijn (2003), por el destino de los organoazufrados presentes en los combustibles, por la función del hidrógeno o por la naturaleza del proceso usado (químico y/o físico). De acuerdo a la forma en la cual los organoazufrados son transformados, el proceso puede ser dividido en 3 grupos; si la molécula azufrada es descompuesta, si es separada sin descomposición o ambas. La HDS es un ejemplo típico del proceso donde la molécula es descompuesta, formando productos sulfurados sólidos o gaseosos que posteriormente son transformados a azufre. Las otras posibilidades, que hoy en día son la base de nuevas tecnologías, proveen interesantes alternativas para la producción de combustibles con ultra bajo contenido de S, por ejemplo, los procesos de

separación de organoazufrados por extracción o adsorción selectiva. Los cuales no requieren hidrógeno, y por lo tanto no es necesario el hidrotreamiento.

Las estrategias para la desulfuración del petróleo pesado Rashad y col. (2012) evaluaron mediante la revisión de la literatura sobre desulfuración y realizaron la evaluación crítica de la viabilidad de los diversos métodos para el petróleo pesado. Los métodos de desulfuración, que se discutieron, fueron la hidrodesulfuración, la desulfuración extractiva, la desulfuración oxidativa, la biodesulfuración y la desulfuración a través de la alquilación, la clorinólisis y mediante el uso de agua supercrítica. El autor llegó a las siguientes conclusiones, a pesar de la variedad de métodos reportados en la literatura, pocas de las estrategias son viables para la desulfuración del petróleo pesado. Esto se debe principalmente a las propiedades del petróleo pesado, como el alto contenido de azufre, la alta viscosidad, el alto punto de ebullición y la naturaleza refractaria de los compuestos de azufre. Las siguientes observaciones específicas se basan en una revisión de la literatura sobre desulfuración y la aplicabilidad de diferentes estrategias de desulfuración para el petróleo pesado:

(a) La naturaleza incrustante, la alta viscosidad y la voluminosidad de las moléculas del petróleo pesado socavan la eficacia de los procesos que requieren un material sólido, como catalizador o adsorbente.

(b) La naturaleza de alto punto de ebullición, la alta viscosidad y la complejidad del petróleo pesado dificultan el empleo de estrategias de separación que se basan en la extracción selectiva y la destilación. Esto es cierto incluso cuando las moléculas de azufre se convierten selectivamente por alquilación, oxidación o clorinólisis antes de la separación.

(c) La biodesulfuración puede conducir a una desulfuración exitosa, pero existen obstáculos técnicos relacionados con la naturaleza refractaria de las moléculas de azufre que deben ser metabolizadas, la alta viscosidad y la complejidad del petróleo pesado. Se necesitan microorganismos con alta especificidad de azufre, así como formas de superar las limitaciones de transporte.

(d) La conversión reactiva selectiva de los compuestos de azufre que requiere un reactivo estequiométrico que no puede suministrarse a bajo coste y a granel, tiene pocas posibilidades de conducir a un proceso de desulfuración económicamente viable. El petróleo pesado tiene un alto contenido en azufre y la cantidad de reactivo necesaria para la desulfuración es muy elevada. Industrialmente se emplea H_2 , que suele producirse a partir de CH_4 y H_2O . Los productos químicos que son más caros en base molar son probablemente demasiado costosos. Esto descalifica la alquilación, la clorinólisis y muchos de los procesos de oxidación química para la desulfuración.

e) El agua supercrítica por sí sola no conduce a la desulfuración. La desulfuración que se ha registrado junto con el agua supercrítica puede atribuirse a otras formas de desulfuración.

(f) La autooxidación (oxidación con aire como oxidante) es una estrategia de desulfuración viable para el petróleo pesado. La autooxidación por sí misma produce poca desulfuración y debe utilizarse en combinación con una etapa de eliminación de azufre. La descomposición térmica parece ser la estrategia de desulfuración más viable para el petróleo pesado después de la oxidación

g) Se observaron combinaciones sinérgicas que incluían la oxidación con la biodesulfuración, el tratamiento térmico y la hidrosulfuración.

Entre los nuevos métodos, la desulfuración mediante emulsiones catalíticas está ganando importancia debido a que no se consume hidrógeno y se requieren condiciones mucho menos severas (Clark y col., 1994). El proceso se limita a la alta eficacia de dispersar el catalizador en los residuos de vacío. Para el caso de las fracciones de alto punto de ebullición, sólo se consigue un moderado grado de desulfuración debido al aumento de la viscosidad que altera las propiedades interfaciales y la solubilidad de estas emulsiones. Actualmente, se hace un gran esfuerzo en valorizar aquellas corrientes de bajo valor comercial como son los residuos de vacío en un mayor desarrollo para significar la desulfuración completa de las fracciones pesadas del petróleo (Gary y col., 1995).

Otra forma de remover azufre presente en los crudos pesados son los procesos de biodesulfuración. Se han identificado transformaciones microbianas específicas del azufre que desulfuran selectivamente los compuestos orgánicos de azufre de los combustibles fósiles. Los recientes descubrimientos relacionados con los mecanismos de biodesulfuración pueden conducir a aplicaciones comerciales de la biodesulfuración a través de la ingeniería de cepas.

En el presente trabajo se evaluó la aplicación de las emulsiones catalíticas Co/Mo para la desulfuración de los residuos de vacío de los crudos pesados proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco. También se ha realizado el estudio de la relación másica Co/Mo de las distintas emulsiones preparadas en su actividad para la desulfuración de los compuestos de azufre.

2 Metodología

2.1. Carga utilizada

El residuo de vacío se obtiene de la destilación al vacío del crudo pesado Carabobo. La destilación se lleva a cabo por la norma ASTM D 1160 a una presión reducida de 1 mm Hg. La fracción obtenida se rotula como RV Carabobo 310 °C⁺. Para facilitar el manejo de esta fracción se diluye con diesel a una relación másica RV:Diesel 80:20. En la Tabla 1 se presenta la caracterización de la carga virgen residuo de vacío y la mezcla RV+diesel utilizada.

Tabla 1. Caracterización de la carga

Parámetro	RV Carabobo	Mezcla RV+Diesel (80:20)
°API	2	5
% S	4,13	3,80
Ni (ppm)	210	160
V(ppm)	473	385
% Asfaltenos	24,49	11,85
%CCR	30,40	22,38

En la Tabla 2 se muestra los datos de la destilación al vacío de la mezcla RV+Diesel que se efectuó a una presión reducida de 5mmHg. El rendimiento de destilados fue de 32,07% y en la Figura 1 se muestra la curva AET (°C) en función de la fracción volumétrica.

Tabla2. Destilación al vacío a P= 5mm Hg convertida a 760 mmHg

% Vol	AET @P=760 mmHg (°C)
0	218,02
4,41	275,43
8,81	300,42
13,21	320,75
17,63	343,04
19,83	354,22
22,03	369,98
24,23	392,15
26,43	399,88
28,64	400,98
30,84	414,19
35,25	416,39
Rendimiento (%p/p) Destilados	32,07

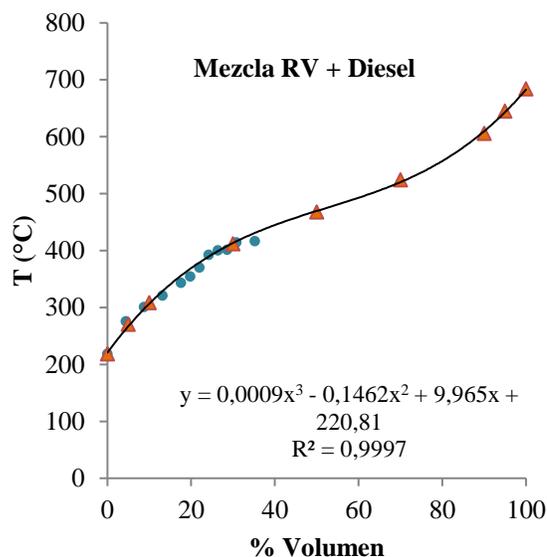


Fig. 1. Curva de destilación de la mezcla RV Carabobo + Diesel

2.2 Emulsión catalítica Co/MoS

En la Figura 2 se muestra la preparación de la emulsión catalítica CoMoS. Se prepara soluciones acuosas de Acetato de Cobalto (Co), Heptamolibdato de Amonio (Mo) y de Sulfuro de Amonio. Luego, se prepara una fase aceite de gasoil de Vacío (HVGO) y Surfactante a una relación másica HVGO:Surf 80:20. A continuación, se agita por un tiempo de 5 min la mezcla la fase aceite con la fase acuosa para formar una emulsión tipo W/O. La etapa siguiente es sulfurar los metales Cobalto y Molibdeno usando una solución acuosa de sulfuro de amonio. El producto obtenido es una emulsión catalítica de CoMoS. Esta emulsión se dispersa en el seno de la carga de RV Carabobo + diesel. Este procedimiento se repite para las diferentes relaciones Co/(Co+Mo).

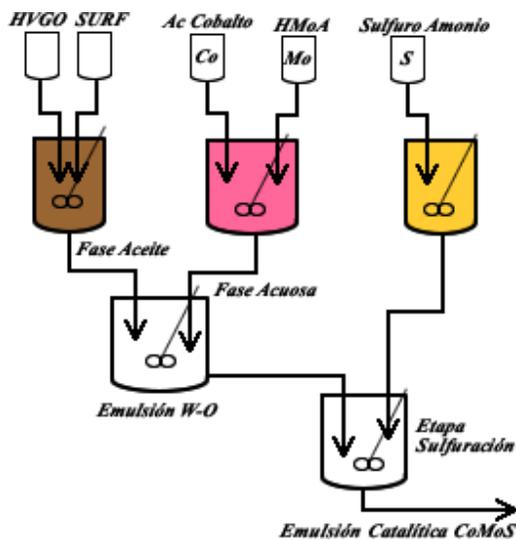


Fig. 2. Preparación de la Emulsión Catalítica CoMoS

2.3. Desulfuración de la carga

El proceso de desulfuración se lleva a cabo en un reactor batch (reactor Parr de 2L de capacidad). En la Figura 3 se muestra la unidad de desulfuración. La carga inicial de la mezcla RV+Diesel se precalienta aproximadamente a 50°C para su fácil manejo, luego se mezcla con la emulsión catalítica CoMoS por aproximadamente 10 a 15 min, 800 rpm para lograr su dispersión en el seno de la carga. Para la fuente de hidrógeno se prepara una solución acuosa de 1000 ppm de KOH y se introduce al reactor. Por último se inertiza con nitrógeno. Las condiciones de operación fueron 360 °C, tiempo de contacto 1h, Concentración de catalizador 150 ppm con relación al RV, relación másica Diesel/RV = 20/80 y relación másica Agua/Carga = 4.

2.4 Determinación del contenido de Azufre

El contenido de azufre se determinó usando el equipo Oxford Instruments Lab-X 3500 que determina azufre, níquel y vanadio en combustóleos pesados y residuales.

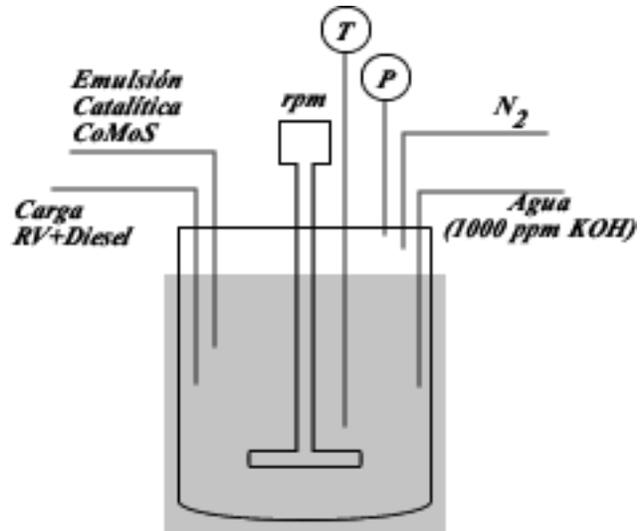


Fig. 3. Proceso de desulfuración por carga

3 Resultados

3.1 Efecto de la concentración del catalizador

La figura 4 muestra el resultado de la desulfuración en función de la concentración del catalizador para el residuo de vacío Carabobo a 360°C. El % de remoción de azufre se calcula como la diferencia entre la concentración inicial menos la final dividida entre la concentración inicial multiplicada por 100. Se observa que la emulsión catalítica a la relación másica Co/(Co+Mo) de 0,30 tiene actividad catalítica para remover los compuestos de azufre. La concentración que presenta la mayor actividad es a 150 ppm y a medida que aumenta la concentración su actividad disminuye.

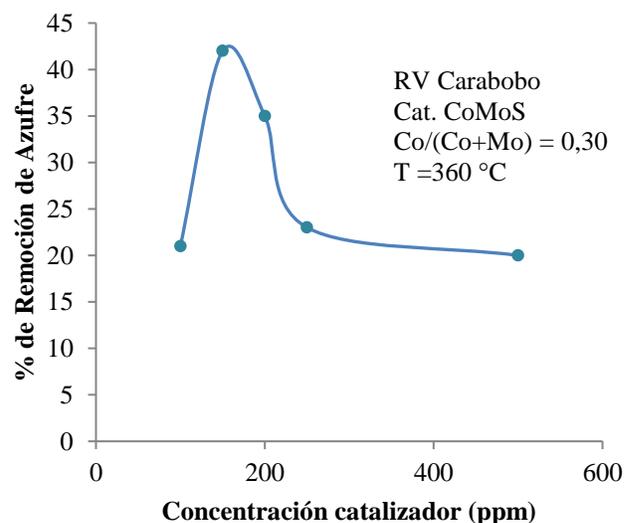


Fig. 4. Efecto de la concentración del catalizador CoMoS

3.2 Variación de la relación $Co/(Co+Mo)$

Tabla 3. Caracterización del Producto

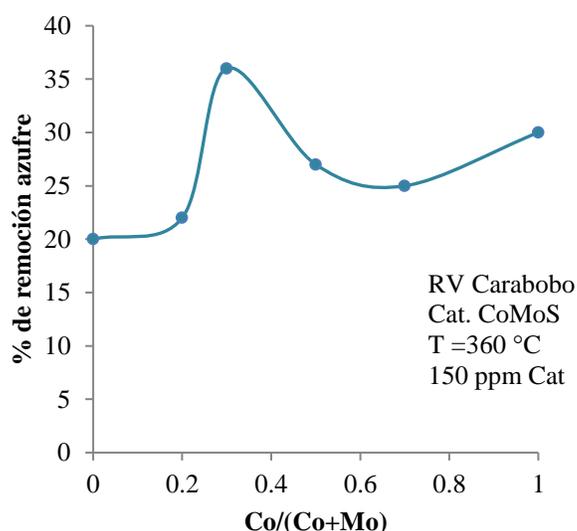
	°API	μ (cP)	%S	Ni(ppm)	V(ppm)	%Asf	%CCR	%Desulfuración
RVC	2,1	130104 @90°C	4,13	210	473	24,49	30,40	-
RVC+Disel (80/20)	5,3	42700@60°C	3,80	160	385	11,85	22,38	-
Craqueo Térmico @ 360°C	7,5	8800@60°C	3,55	188	400	17,47	23,63	6,58
Craqueo Térmico @380°C	8,8	1500@60°C	3,21	259	449	18,55	26,64	15,53
Craqueo Catalítico 150 ppm @360°C	14,57	960@ 30°C	2,50	167	246	8,81	16,25	34,21
Craqueo Catalítico 150 ppm @380°C	12,02	1745@30°C	2,00	156	267	10,17	18,25	47,36

En la figura 5 se muestra la desulfuración en función de la variación de la relación másica $Co/(Co+Mo)$. Se observa que todas las relaciones de $Co/(Co+Mo)$ tienen la capacidad de desulfurar el residuo de vacío Carabobo. La relación $Co/(Co+Mo)$ que presenta una mayor sinergia para lograr obtener el mayor grado de desulfuración es 0,30, indicando que esta mezcla Co/Mo tiene la mayor actividad catalítica. Este alto rendimiento en desulfurar se deba a la alta reactividad de los cationes Co y Mo frente a los compuestos de azufre presente en el residuo de vacío Carabobo.

Se comprueba que la emulsión catalítica $CoMoS$ resulta eficaz para la desulfuración del residuo vacío del crudo pesado Carabobo, lo que puede explicarse por el hecho de que la emulsión catalítica se dispersa eficazmente en toda la carga mejorando el contacto de interacción catalizador y compuestos de azufre. Además, la alta eficacia de desulfuración de la emulsión catalítica $CoMoS$ puede atribuirse a la alta reactividad del Molibdeno (Mo) hacia los compuestos de azufre.

Se observa que para las relaciones de los extremos puro Co (0) y puro Mo (1) la mayor actividad catalítica a desulfurar es el Mo . Esto se debe a que los cationes Co y Mo como metales separados son moderadamente reactivos hacia los hidrocarburos que contienen azufre.

El mayor efecto de desulfuración se observa cuando se mezcla el $CoMo$ logrando obtener una mayor sinergia. Para el caso $Co/(Co+Mo)$ igual a 0,3 se observa que existe un máximo de 36% desulfuración. Este hecho se deba a que los residuos de vacío concentra en mayor proporción los compuestos aromáticos de azufre y el catalizador presenta una alta reactividad para estos compuestos. Por lo tanto, el rendimiento global de la desulfuración es alto para la relación másica $Co/(Co+Mo)$ de 0,30. Otro hecho importante es el medio ácido o básico que se lleva la reacción encontrándose que en el medio ácido muestra un pobre rendimiento de desulfuración que puede atribuirse a la alta concentración (acidez), que no es un medio adecuado para la distribución de los compuestos aromáticos de azufre, que requiere un medio alcalino (1000 ppm KOH en el agua) en lugar de un medio ácido.

Fig. 5. Variación de la relación másica $Co/(Co+Mo)$

3.3 Desulfuración del RV Carabobo

Los compuestos de azufre presentes en el residuo pesado son en su mayoría sulfuros de alto peso molecular y compuestos de azufre heterocíclicos aromáticos, especialmente tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. El porcentaje de heterociclos aromáticos de azufre es mayor que el de los sulfuros alifáticos y los marcaptanos. La desulfuración de estos compuestos heterocíclicos aromáticos es relativamente difícil con respecto a los mercaptanos. Por lo tanto, se observó que el residuo de vacío Carabobo tratado con la emulsión catalítica $CoMoS$ y en un medio alcalino logro convertir en mayor proporción los compuestos azufrados aromáticos.

Si se compara el grado de desulfuración en el proceso térmico con respecto al proceso catalítico, de la Tabla 3 se desprende que, en el caso del craqueo térmico, la máxima actividad de desulfuración se consigue a 380°C y un grado de desulfuración del 15,53%; además se observa que hay un leve aumento de API, una reducción apreciable de la

viscosidad, contenido de asfáltenos y CCR. Mientras que, para el caso del craqueo catalítico; la máxima actividad de desulfuración se consigue a 380°C, logrando un grado de desulfuración de 47,36% y además se observa un aumento de la gravedad API y una disminución de la viscosidad, contenido de asfáltenos y CCR.

Los datos de la Tabla 3 muestran que los rendimientos de desulfuración con 150 ppm de emulsión catalítica y una relación másica de Co/(Co+Mo) de 0,30 son altos, lo que puede explicarse por su naturaleza altamente alcalina, que proporciona un medio eficaz para la disolución de los compuestos ácidos de azufre.

El tratamiento catalítico a 360°C logra que la desulfuración mejore otros parámetros del producto como son un aumento de la gravedad API de aproximadamente 9,57 con respecto a la carga inicial, también se observa una disminución de la viscosidad, contenido de asfáltenos y CCR. La presente observación pone de manifiesto que la emulsión catalítica CoMoS tiene una buena actividad catalítica y también es eficaz para la eliminación de los compuestos aromáticos de azufre.

4 Conclusiones

La desulfuración del residuo de vacío de crudos pesados mediante la utilización de emulsiones catalíticas es un proceso económico, sencillo y eficaz. El contenido de azufre del residuo vacío puede reducirse hasta un 45% respectivamente. El proceso tiene la ventaja trabajar a presiones y temperatura moderadas de fácil manejo y de utilizar una emulsión w/o para dispersar el catalizador en el seno del residuo de vacío. Sin embargo, el proceso tiene margen de mejora para conseguir mejores resultados.

Referencias

- Alan RK, Marudai B, Siskin M, 1992, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 17. Thiophene, tetrahydrothiophene, 2-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. *Energy & Fuels* 6 (4), 431-438
- Ancheyta J, Rana MS, Furimsky E, 2005, Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial. *Catal Today* 109:3-15
- Babich IV, Moulijn JA, 2003, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82:607-631
- Bataille F, Lemberton JL, Michaud P, Pérot G, Vrinat M, Lemaire M, Schulz E, Breysse M, Kasztelan S, 2000, Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization: promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J Catal* 191:409-422
- Bolshakov GF, 2007, The effect of organic sulphur compounds on oxidation process of hydrocarbon fuels. *J Sulfur Chem* 7:379-392
- Clark PD, Kirk MJ, 1994, Studies on the upgrading of bituminous oils with water and transition metal catalysts. *Energy Fuels* 8:380-387
- Esser J, Wasserscheid P, Jess A, 2004, Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem* 6:316-322
- Gray MR, Ayasse AR, Chan EW, Veljkovic M, 1995, Kinetics of hydrodesulfurization of thiophenic and sulfide sulfur in Athabasca bitumen. *Energy Fuels* 9:500-506
- Heinrich G, Kasztelaan S, 2001, Hydrotreating. In: Leprince P (ed) *Petroleum Refining. Conversion Processes*, vol 3. Editions Technip, Paris, pp 533-573
- Ito E, Van Veen JAR, 2006, On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catal Today* 116:446-460
- Liu GQ, Zhang XL, Zheng R, Jiang S, Jiang X, Yang Q y Han FL, 2016, Naphthenic acid corrosion characteristic and corrosion product film resistance of carbon steel and Cr5Mo low alloy steel in secondary vacuum gas oil, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 51:6, 445-454
- Pradip CM, Motonobu G, Mitsuru S, 2014, Removal of Nickel and Vanadium from Heavy Oils Using Supercritical Water. *Journal of the Japan Petroleum Institute. Volume 57 Issue 1 Pages 18-28*
- Rashad Javadli, Arno de Klerk, 2012, A Desulfurization of heavy oil. *Appl Petrochem Res* 1, pp.3-19.

Recibido: 05 de noviembre de 2020

Aceptado: 12 de enero de 2021

Alcivar, Tyrone: M.Sc en Ingeniería Química, ULA, Mérida, Venezuela. Ingeniero Químico. Docente en la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Guayaquil, Ecuador. Correo electrónico: talcivar@espol.edu.ec

Monteros, Gabriel: MSc en Ingeniería Química, ULA, Mérida, Venezuela. Ingeniero Químico. Investigador en el área de tecnologías químicas. Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Guayaquil, Ecuador.

Ramírez, John: MSc en Ingeniería Química, ULA, Mérida, Venezuela. Docente de Ingeniería Química y Jefe del Postgrado de Ingeniería Química. ULA Mérida, Venezuela. Correo electrónico:jram@ula.ve

Garmendia, Henry: Ingeniero Químico. Investigador en Ciencias Básicas, Aplicadas y Naturales. Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada. ULA. Mérida, Venezuela. Correo electrónico:labpetroleo2018@gmail.com