



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO Y SU
APLICACIÓN EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS**

**REALIZADO POR:
ABELARDO JOSÉ LEÓN GALINDO
MIRIANYELA KARINA ORTEGA**

**Seminario presentado ante la Universidad de Oriente como requisito parcial
para optar al Título de:**

INGENIERO DE PETRÓLEO

MATURÍN, JUNIO 2013



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO Y SU
APLICACIÓN EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS**

REALIZADO POR:

**ABELARDO JOSE LEON GALINDO C.I: 17.046.118
MIRIANYELA KARINA ORTEGA C.I: 18.273.328**

REVISADO POR:

**Ing. Tomas Marín
Asesor Académico**

MATURIN, JUNIO 2013



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA

**ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO Y SU
APLICACIÓN EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS**

REALIZADO POR:
ABELARDO JOSE LEON GALINDO
MIRIANYELA KARINA ORTEGA

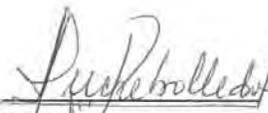
APROBADO POR:



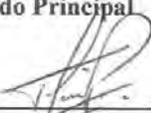
Ing. Alicia Da Silva
Jurado Principal



Ing. Henry Martínez
Jurado Principal



Ing. Milagros Sucre
Jurado Principal



Ing. Tomas Marín
Asesor Académico

MATURIN, JUNIO 2013

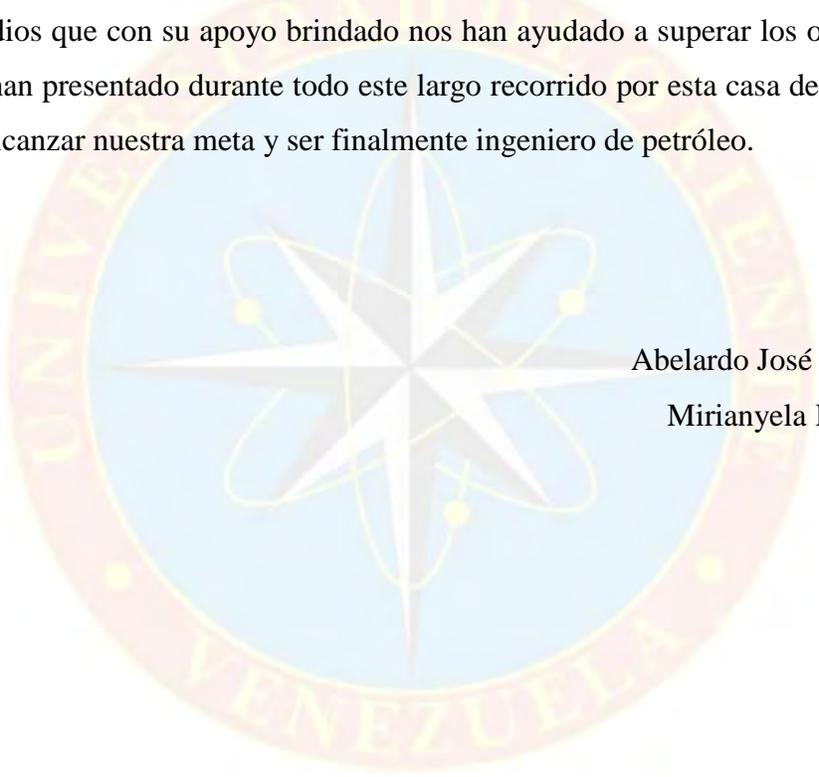
RESOLUCIÓN

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajos de grado: “Los trabajos de grado son de exclusiva propiedad de la **UNIVERSIDAD DE ORIENTE** y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien lo participará al Consejo Universitario”.



DEDICATORIA

Éste trabajo de investigación está dedicado principalmente a nuestro señor Dios todo poderoso y a nuestra señora la virgen del valle porque gracias a ellos estamos en esta tierra disfrutando de sus maravillas y concediéndonos la oportunidad de poder lograr todas nuestras metas; seguidamente a nuestros padres que son símbolo de constancia y perseverancia, hermanos, familiares, profesores, amigos y compañeros de estudios que con su apoyo brindado nos han ayudado a superar los obstáculos que se nos han presentado durante todo este largo recorrido por esta casa de estudios para poder alcanzar nuestra meta y ser finalmente ingeniero de petróleo.



Abelardo José León Galindo
Mirianyela Karina Ortega

AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por darnos la sabiduría, vida y salud para realización exitosa de este proyecto y por bendecir nuestros estudios.

Agradecemos a la Universidad de Oriente - Núcleo de Monagas y a la Escuela de Ingeniería de petróleo por habernos brindado los conocimientos, herramientas y experiencias que fueron necesarias para formarnos como Profesionales en la Ingeniería.

Al profesor Tomas Marín por su valiosa ayuda a cooperar en su asesoría, a los Profesores; Alicia Da Silva, Henry Martínez y Milagros Sucre por habernos dado sus consejos y conocimientos teóricos y prácticos que nos formaron como Ingeniero.

A todos nuestros compañeros de área de grado de crudos pesados y Extrapesados que con su ayuda incondicional formaron parte de este propósito.

A todas esas personas que en algún momento nos tendieron la mano y aportaron un granito de arena para que nosotros siguiéramos avanzando hacia nuestro maravilloso futuro.

Abelardo José León Galindo

Mirianyela Karina Ortega

INDICE

	Pág.
RESOLUCIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
INDICE	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
EL PROBLEMA	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
CAPÍTULO II	6
MARCO TEÓRICO	6
2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.....	6
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.2.1 Crudos Pesados y Extrapesados en Venezuela.....	7
2.2.2 Características de los Crudos Pesados y Extrapesados en Venezuela.....	8
2.2.3 El Azufre en el crudo Pesado y Extrapesado.....	11
2.2.4 Refinación.....	12
2.2.5 Procesos de Refinación.....	13
2.2.5.1 Fraccionamiento o Destilación del Crudo Pesado.....	13
2.2.5.2 Eliminación de impurezas.....	19
2.2.5.3 Obtención de gasolina.....	20
2.3 DEFINICION DE TERMINOS BASICOS.....	23
CAPÍTULO III	27
DESARROLLO DE LOS OBJETIVOS	27
3.1 EXPLICACIÓN DEL PROCESO GENERAL DE DESULFURACIÓN Y SU APLICACIÓN PARA FRACCIONES LIVIANAS Y PESADAS DE HIDROCARBUROS.....	27
3.1.1 Desulfuración.....	27
3.1.2 Importancia de la Hidrodesulfuración (HDS).....	30
3.1.3 Generalidades del Proceso de Hidrodesulfuración.....	31
3.1.4 Reacciones típicas presentes durante la Hidrodesulfuración.....	33
3.1.5 Descripción del Proceso de Hidrodesulfuración.....	34
3.1.6 Desulfuración de Cargas Pesadas.....	35
3.1.6.1 Sección de los reactores o sección de reacción.....	35

3.1.6.2 Sección de gas de recicló	37
3.1.6.3 Sección de Recuperación del Producto.....	38
3.1.7 Desulfuración de Cargas Livianas	40
3.1.7.1 Sección de Carga-Reacción	40
3.1.7.2 Sección de Estabilización	42
3.1.8 Variables operacionales del proceso de Hidrodesulfuración.....	45
3.1.9 Importancia del Catalizador en Procesos de HDS.....	50
3.1.10 Contaminantes del Catalizador.....	53
3.1.11 Regeneración del catalizador.....	54
3.2 DEFINICIÓN DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE LA CARGA DESULFURADA Y DEL SULFURO DE HIDROGENO (H ₂ S).....	55
3.2.1 Etapa I: Cargas de Procesos Posteriores.....	55
3.2.2 Etapa II: Proceso de Conversión Directa.....	58
3.2.3 Recuperación del Azufre	60
3.2.4 Descripción del Proceso Claus	60
3.2.5 Reacción Claus	61
3.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE FRACCIONES LIVIANAS Y PESADAS DE HIDROCARBUROS	62
3.3.1 Patentes comerciales de HDS de fracciones pesadas	62
3.3.2 Patentes comerciales de HDS de fracciones Livianas	65
CAPÍTULO IV	68
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	68
4.1 CONCLUSIONES	68
4.2 RECOMENDACIONES	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
HOJAS METADATOS.....	73

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Diagrama de la unidad de destilación atmosférica.	14
Figura 2.2 Diagrama de la unidad de destilación al vacío.	17
Figura 2.3 Diagrama del proceso de reformado catalítico.	21
Figura 2.4 Diagrama del proceso de Alquilación.	22
Figura 2.5 Diagrama del proceso de isomerización.	23
Figura 3.1 Diagrama del proceso de desulfuración de cargas pesadas.	39
Figura 3.2 Diagrama del proceso de desulfuración de cargas livianas	44
Figura 3.3 Efecto de las variables del proceso de Hidrodesulfuración.	50
Figura 3.4 Visión macroscópica y microscópica del catalizador.	52
Figura 3.5 Diagrama del proceso Claus.	62



LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Características físico-químicas de varias fracciones del petróleo.....	Pág. 45
--	------------





**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO MONAGAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
MATURÍN / MONAGAS / VENEZUELA**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO Y SU
APLICACIÓN EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS**

Autores:

Abelardo José León Galindo

C.I: 17.046.118

Mirianyela Karina Ortega

C.I: 18.273.328

Junio del 2013

Asesor Académico:

Ing. Tomas Marín

RESUMEN

En la realización de esta investigación se consideró el proceso de Hidrodesulfuración el cual es de gran importancia dentro de los complejos industriales, este consiste en reducir la cantidad de azufre encontrándose en el petróleo desde su formación en el subsuelo. El Azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos, que si no se eliminan, al estar presentes en la combustión de los automóviles u artefactos que utilicen gasolina o diesel causaría una corrosión en los motores u envenenamiento del mismo y al tiempo que contaminaría al ambiente. Es por este motivo que se describe y explica detalladamente el proceso de Hidrodesulfuración incluyendo su aplicación para las fracciones livianas y pesadas de hidrocarburos, además se establece la disposición final del efluente del proceso; las cargas desulfuradas y del sulfuro de hidrógeno que es sometido a proceso Claus para la obtención del azufre elemental. Finalmente se mencionan y explican las nuevas tecnologías del proceso de Hidrodesulfuración para las cargas livianas y pesadas, desarrolladas por diferentes compañías, todo esto con la finalidad de definir una base de información que permita obtener el conocimiento necesario sobre este proceso y de su aplicación a nivel de refinerías para las cargas y cortes de destilación.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, se ha estudiado el impacto que ejercen en el ambiente los productos derivados del petróleo, particularmente de las fracciones residuales de refinación y de crudos Pesados y Extrapesados. Los altos contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos, unidos a la alta viscosidad de los petróleos pesados, hacen necesario su mejoramiento, motivo por el cual se utiliza un grupo de procesos desarrollados para la tecnología de la refinación del petróleo y que han sido ampliamente empleados para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas.

Uno de los procesos que ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de Hidrodesulfuración, el cual consiste en reducir la cantidad de azufre (una impureza contaminante) que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Este Azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos, que si no se eliminan, al estar presentes en la combustión de los automóviles u artefactos que utilicen gasolina o diesel, causaría una corrosión en los motores u envenenamiento del mismo y al mismo tiempo contaminaría al ambiente.

El proceso de desulfuración se considera parte de los procesos de purificación en el refino del crudo. Esta operación tiene un objetivo doble, la eliminación de compuestos sulfurados, y purificar la fracción del crudo que sea posteriormente enviada a procesos con catalizadores especialmente sensibles al azufre en presencia de cantidades sustanciales de hidrógeno, bajo altas presiones y temperaturas, con el fin de promover la reacción del hidrógeno con las impurezas de la carga.

Los procesos convencionales de Hidrodesulfuración constan básicamente de un sistema de reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico, un sistema de separación para eliminar los compuestos ligeros (H_2 , H_2S e hidrocarburos ligeros) del diesel y un sistema de recirculación, para ello existen diversas tecnologías basadas en esta configuración.

La necesidad de mejorar la calidad del crudo, hace posible que la industria petrolera venezolana aplique tecnologías que persigan la disminución de la cantidad de azufre que pueda estar presente en el crudo pesado y extrapesado.

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar el proceso de desulfuración de petróleo y su aplicación en crudos pesados y extrapesados, para ello se realizó una descripción del proceso común de Hidrodesulfuración, de los tipos de tecnologías utilizadas para desulfurar crudos y de los procesos de Hidrodesulfuración tanto para fracciones livianas como para fracciones pesadas, posteriormente se destacó la importancia del catalizador, así como el destino de las cargas desulfuradas para procesos posteriores y el proceso de conversión directa para transformar el sulfuro de hidrogeno en azufre elemental (proceso Claus).

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela los yacimientos de crudos Pesados y Extrapesados se encuentran en su mayoría en el área denominada Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) y entre sus principales características se encuentran una gravedad que oscila entre 8 y 18° API y un contenido de azufre entre 2 y 5% en peso.

En virtud del aumento en la explotación del crudo pesado y extra pesado los cuales contienen un alto porcentaje de sulfuro de hidrógeno (considerado como una impureza) se requiere de procesos que logren despojar los crudos de estos elementos considerados indeseables debido a los problemas operacionales que pudieran ocasionar en procesos posteriores y a las especificaciones y parámetros de comercialización internacional que cada vez son más exigentes respecto al porcentaje de compuestos susceptibles de dañar al medio ambiente.

El proceso de desulfuración se considera parte de los procesos de purificación en el refinado del crudo. Esta operación tiene un objetivo doble, la eliminación de compuestos sulfurados para cumplir las normativas de aplicación, y purificar la fracción del crudo que será posteriormente enviada a procesos con catalizadores especialmente sensibles al azufre.

A través de este trabajo se estudia en detalle el proceso de Hidrodesulfuración tanto para fracciones livianas como para fracciones pesadas, así como el destino del material efluente de este proceso, sus variables operacionales, la importancia del

catalizador y una revisión de las nuevas tecnologías en procesos para desulfurar hidrocarburos.

1.2 OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

1.2.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de desulfuración de petróleo y su aplicación en los crudos pesados y extra pesados.

1.2.2 Objetivos Específicos

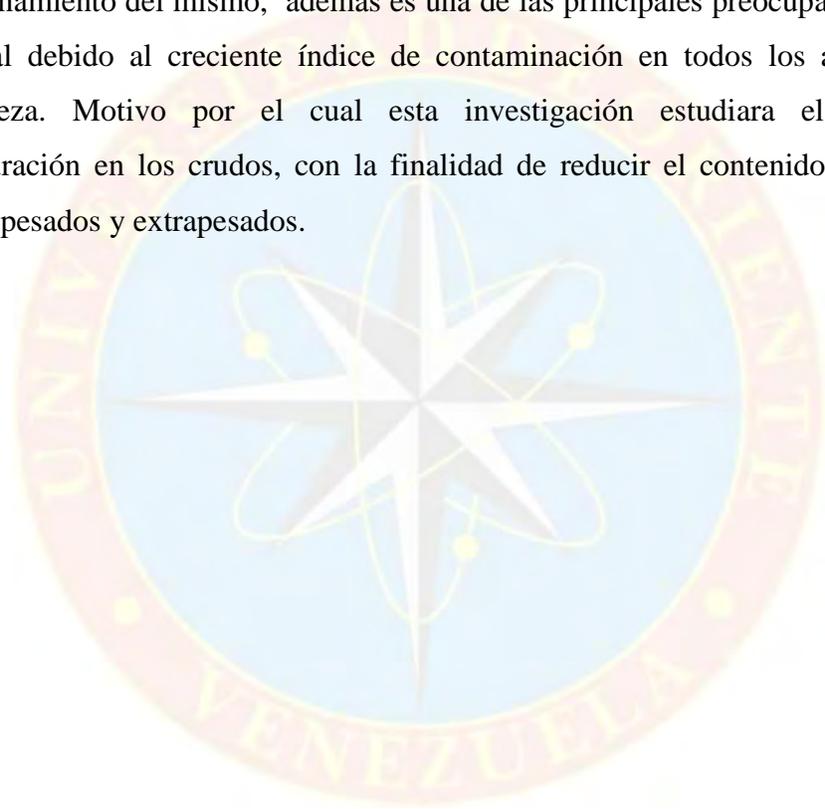
- ✓ Explicar el proceso general de desulfuración y su aplicación para fracciones livianas y pesadas de hidrocarburos.
- ✓ Definir la disposición final de la carga desulfurada y del sulfuro de hidrogeno (H_2S).
- ✓ Identificar nuevas tecnologías del proceso de Hidrodesulfuración de fracciones livianas y pesadas de hidrocarburos.

1.3 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Es necesario que el ingeniero de petróleo tenga conocimiento de la importancia del petróleo pesado y extra pesado, el cual dentro de su composición se encuentran impurezas que mediante distintos procesos de refinación se pueden obtener productos de amplia utilidad industrial para el desarrollo nacional.

En la actualidad y en los años venideros la explotación de los crudos pesados y extrapesados aumentará, por lo tanto el proceso de Hidrodesulfuración ha venido

cobrando gran importancia dentro de los complejos industriales, debido a que los productos derivados del petróleo han causado en el ambiente daños irreparables, debido los altos contenidos de azufre unido a la de los crudos pesados, por lo tanto es necesario eliminar la cantidad de compuestos sulfurados presente en el crudo ya que es una impureza contaminante y al estar presente en la combustión de los automóviles y equipos que utilizan gasolina o diesel causarían corrosión en los motores y envenenamiento del mismo, además es una de las principales preocupaciones a nivel mundial debido al creciente índice de contaminación en todos los ámbitos de la naturaleza. Motivo por el cual esta investigación estudiara el proceso de desulfuración en los crudos, con la finalidad de reducir el contenido de azufre en crudos pesados y extrapesados.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

TORREALBA, A. (2011) Realizó un trabajo titulado “Estudio de la recuperación de azufre del mejorador Petrocedeño en el proceso de mejoramiento del crudo” Esta investigación diagnostica desde el punto de vista operativo el proceso de recuperación de azufre en el mejorador Petrocedeño, ubicado en el complejo industrial Petroquímico y Petrolero “ General de División José Antonio Anzoátegui ”, Estado Anzoátegui, y constata el grado de eficiencia del proceso en función de la cantidad y calidad de azufre producido. Para ello la autora obtuvo promedios de caudal para cada corriente de flujo de entrada y salida de la unidad recuperadora de azufre tomados en un periodo de cuatro días consecutivos, los cuales se utilizaron para comparar la condición actual manejada por la unidad recuperadora de azufre con las condiciones de diseño establecidas por la división de mejoramiento Petrocedeño, de igual manera realizó una comparación de las propiedades del azufre producido como lo son densidad, humedad, pureza, contenido de H₂S, carbón, entre otros, con los valores teóricos referidos a dichas propiedades manejados por esa empresa.

FAJARDO, E., LINARES, S., NÚÑEZ, R. Y RIVERO, A. (2006) Realizaron un trabajo titulado “Trabajo práctico común EAT 02-B”. Este es un informe técnico elaborado por los ingenieros ya mencionados para la división de mejoramiento de Petrocedeño en el área de entrenamiento de ingenieros en desarrollo, en este informe se estudia las Unidades de Recuperación de Amina ARU-3100/3200, Unidad Recuperación de Azufre SRU-3500/3600/3700 y la Unidad de Tratamiento de Gas Residual TGTU-3800 del Mejorador de Petrocedeño.

KVAERNER PROCESS. (2005) “Manual de Operaciones de las unidades recuperadoras de azufre”. Este Manual de Operaciones fue preparado para el complejo recuperador de azufre Petrocedeño en José. Este manual discute las unidades de recuperación de azufre: 3500, 3600 y 3700. El objetivo de este manual es proveer la información necesaria que permita al personal de operaciones, operar en forma segura y eficiente, la planta durante el arranque inicial, operación normal, parada normal y paradas de emergencia.

MARTÍNEZ, V. (2000) “Actualización y mejora de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre”. Este es un trabajo de grado presentado en la Universidad Nacional Autónoma de México, el cual tuvo como fin el continuar con el desarrollo iniciado años antes, de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre. Se obtuvo así, una versión mejorada del programa, no sólo en el aspecto visual, sino también en su estructura interna, mejorando de manera sustancial tanto su modularidad como sus procedimientos de cálculo, además de ello se detallan los procesos que son llevados a cabo para la conversión del sulfuro de hidrógeno en azufre elemental.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.2.1 Crudos Pesados y Extrapesados en Venezuela

Venezuela cuenta con uno de los campos de hidrocarburos más grandes del mundo, La Faja petrolífera del Orinoco, con una estimación de hidrocarburos No Convencionales de 1200 millardos de barriles, compuestos principalmente por crudos pesados, extrapesados y bitumen natural (el crudo pesado es asfáltico, denso y viscoso, caracterizado químicamente por el contenido de asfáltenos e impurezas).

Los principales productores petroleros en América Latina (Venezuela, Brasil , México y Colombia) apuestan al desarrollo futuro de su industria al crudo pesado y extrapesado, animados por las cada vez más difíciles condiciones para encontrar petróleo liviano y sumado a los buenos precios del mercado internacional.

Venezuela por su parte tiene las mayores reservas petroleras certificadas del mundo, un volumen de 296.500 millones de barriles, de los cuales 220.000 millones son de crudo pesado y extrapesado que se encuentra en la Faja Petrolífera del Orinoco.

La Faja Petrolífera del Orinoco es una extensa zona rica en petróleo pesado y extrapesado ubicada al norte de río Orinoco, en Venezuela, su nombre se debe a la cercanía del río pues la formación geológica de los yacimientos no está relacionada con el mismo. Se extiende sobre un área de unos 650 km de este a oeste y unos 70 km de norte a sur, para una superficie total de 55.314 km² y un área de explotación actual de 11.593 km². Estos territorios comprenden parte de los estados venezolanos de Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro, desde el suroeste de la ciudad de Calabozo, en Guárico, hasta la desembocadura del río Orinoco en el océano Atlántico. Forma parte de la cuenca sedimentaria oriental de Venezuela y por las magnitudes de los yacimientos de petróleo y gas, constituye una subcuenca por sí misma. Es considerada la acumulación más grande de petróleo pesado y extrapesado que existe en el mundo. Las reservas de petróleo original en el sitio de la Faja, según PDVSA, alcanzan hasta ahora 1,36 billones de barriles.

2.2.2 Características de los Crudos Pesados y Extrapesados en Venezuela

Los yacimientos de crudos Pesados y Extrapesados en Venezuela tienen las siguientes características:

- Bajas profundidades: 3000 pies o menos (yacimientos someros).
- Alta permeabilidad (K): 1-10 Darcy (1000-10000 Md).
- Altas porosidades: 20-30 %
- Saturación de petróleo(So): 50-80 %
- Espesores (h): 10-500 pies.
- Baja solubilidad de gas en el petróleo (Rs): 50-200 PCN/BN
- Bajas temperaturas (T): 95-150 °F
- Alto contenido de metales : 400-600 ppm
- Alto contenido de azufre : 3-5% p/p
- Baja recuperación primaria: menos de 10% del POES
- Yacimiento saturado : P<Pb
- Frecuente presencia de acuíferos (Gran aporte de agua)
- Areniscas pobremente consolidadas.
- Producción por métodos de levantamiento artificial (BM, BES, BCP y LAG)

Otras características de Interés se muestran a continuación:

- **Baja Gravedad API:** La gravedad API de los crudos pesados y Extrapesados en Venezuela está comprendida entre (8-21,9°API), considerándose como extrapesado a los que presentan en el rango (0,0-8 °API).Esta característica es una consecuencia de la alta densidad, la cual a su vez es debida al valor elevado de la masa molecular de los constituyentes principales de este tipo de crudo.
- **Altas viscosidades:** La característica más importante desde el punto de vista de producción, transporte y procesamiento de los crudos pesados es su viscosidad, la cual se ubica en valores entre 100 cPs y 10000 cPs a condiciones de yacimiento (T>100°F) y hasta valores de 100000 cPs a temperatura ambiente (T<100°F),valores menores a 100 cPs representan los crudos extrapesados .La viscosidad al igual que la densidad, es una consecuencia de la complejidad de

las moléculas constituyentes, que oponen una alta resistencia ante la aplicación de esfuerzo de corte, lo que conlleva a una resistencia al movimiento.

- **Estabilidad de las emulsiones:** Una consecuencia de la viscosidad y de la presencia de compuestos polares en la composición de los crudos pesados es la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo que se forman. Las emulsiones se hacen estables debido a la movilidad limitada de las gotas de aguas dispersas en un medio de alta viscosidad, además los asfáltenos actúan como partícula surfactantes rodeando las gotas e impidiendo la coalescencia y decantación de la misma.
- **Salinidad:** La salinidad en los crudos nos es función propia de las características de los mismos, pero al ser función de la cantidad de agua asociada (a mayor %AyS mayor será la salinidad) los crudos pesados generalmente son los más salinos como consecuencia de la estabilidad de las emulsiones.
- **Estabilidad de los asfáltenos:** Por ser los asfáltenos los componentes mayoritarios dentro de los crudos pesados, se hacen muy estable por no estar en contacto con una cantidad de agentes precipitantes (n-alcanos), además los cambios en las condiciones de temperatura y presión no afectan en gran proporción las condiciones de estabilidad, pues los cambios en viscosidad y densidad son menos drásticos.
- **Base según factor de caracterización:** Aunque todos los crudos pesados poseen cantidades considerables de compuestos de naturaleza aromática asfáltica, no todos se clasifican como de base asfáltica o aromática. Se ha comprobado que la mayoría de los crudos pesados considerados como refinables, son de base nafténica. Estos son los más livianos (entre 16 y 20 °API) los que tienen factores de caracterización más alto, siendo en su mayoría los más pesados (°API<16) los que presentan factores de caracterización menores de 10.

- **Contenido de impurezas:** Los compuestos químicos considerados como impurezas dentro del crudo (heteroátomos: S, N, O y metales) se hallan asociados en mayor cantidad a las moléculas asfálticas, por lo tanto en los crudos pesados las cantidades de los mismos son mayores. El azufre alcanza concentraciones máximas entre 5% y 6% en masa, el nitrógeno se encuentra en concentraciones de hasta 1% en masa y los pesados (Vanadio y Níquel) se pueden conseguir en concentraciones hasta de 600ppm. La concentración de los heteroátomos, constituyen un 2% P/P en el caso de los crudos pesados y en promedio se encuentran dos heteroátomos por moléculas de asfaltenos (de más de 150 átomos).

2.2.3 El Azufre en el crudo Pesado y Extrapesado

El petróleo presenta en su composición cierta cantidad de azufre, el cual se presenta como impureza. En la República Bolivariana de Venezuela, el petróleo que se encuentran en la faja petrolífera del Orinoco presenta gran cantidad de azufre en su composición.

El Azufre es un elemento químico y tiene como símbolo la letra S, es de carácter no metálico, de color amarillo, es blando, frágil y ligero, que a su vez desprende un olor característico a huevo podrido y arde con llama de color azul desprendiendo dióxido de azufre. Es insoluble en agua pero se disuelve en disulfuro de carbono, aunque también al mezclarse óxido de sulfuroso con agua produce lluvia ácida. Es multivalente, y son comunes los estados de oxidación -2, +2, +4 y +6. El número atómico del Azufre es el número 16, representando la cantidad de protones existentes en el núcleo atómico. Posee una masa atómica de 32,064 g/mol, representando la suma de neutrones y protones, que contienen los diferentes átomos que constituyen la estructura del elemento, en los cuales se incluyen los isótopos.

Su punto de ebullición es de 444,6 °C que se refiere a la temperatura por la cual se produce la transición de la fase líquida a la gaseosa. El punto de fusión del Azufre es de 119,0 °C, temperatura a la cual un sólido cambia a líquido y en las sustancias puras, el proceso de fusión ocurre a una sola temperatura y el aumento de temperatura por la adición de calor se detiene hasta que la fusión es completa.

El azufre es un elemento activo, se combina con la mayor parte de los elementos químicos conocidos. Puede constituir compuestos iónicos así como covalentes y covalentes coordinados.

Sus funciones se limitan principalmente a la producción de compuestos de azufre, sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho, en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas, manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos, entre otros. (Martínez, J. 2010)

2.2.4 Refinación

Se aplica a todas las operaciones cuyo objetivo es la fabricación de todos los productos derivados del petróleo. La refinación es la cuarta parte de la industria petrolera, ya que el petróleo crudo tal como se extrae del pozo no tiene valor alguno.

Al petróleo hay que refinarlo para convertirlo en hidrocarburos líquidos, especialmente las gasolinas, aceites lubricantes y muchos otros productos indispensables en la industria. Refinar el petróleo crudo es un proceso largo y costoso que se lleva a cabo por el sistema de destilación.

2.2.5 Procesos de Refinación

- A nivel de las refinerías
- Destilación o fraccionamiento del crudo.
 - Eliminación de impurezas.
 - Obtención de Gasolina.

2.2.5.1 Fraccionamiento o Destilación del Crudo Pesado

Proceso que consiste en calentar un líquido hasta que componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación.

El objetivo principal de la destilación es separar una mezcla de varios componentes aprovechando sus distintas volatilidades, o bien separar los materiales volátiles de los no volátiles.

Los mejoradores del crudo convierten el petróleo pesado y extra pesado en un producto más liviano (mayor gravedad API) y con menor concentración de contaminantes (azufre, nitrógeno, vanadio y níquel).

Para mejorar el crudo se deben realizar diferentes procesos en los cuales básicamente:

- Se separan compuestos obteniendo cortes de destilado con diferentes densidades (destilación).
- Se extraen contaminantes.
- Se obtienen nuevos productos a través de reacciones químicas y mezclas.

En el primer paso el petróleo pesado y extra pesado es mezclado a nivel de los pozos productores con diluyente, para mejorar su movilidad y facilitar su transporte al mejorador a través de oleoductos. Una vez en el mejorador, la corriente de petróleo es pasada por una unidad desaladora para removerle contaminantes como sales, arena y arcilla, y posteriormente por las Unidades de Destilación Atmosférica y al Vacío.

a) Destilación Atmosférica

El objetivo es extraer los hidrocarburos presentes naturalmente en el crudo por destilación sin afectar la estructura molecular de los componentes. De este proceso se obtienen combustibles y/o cortes de hidrocarburos como lo son nafta liviana, nafta pesada, kerosene, diesel liviano, diesel pesado y crudo reducido.

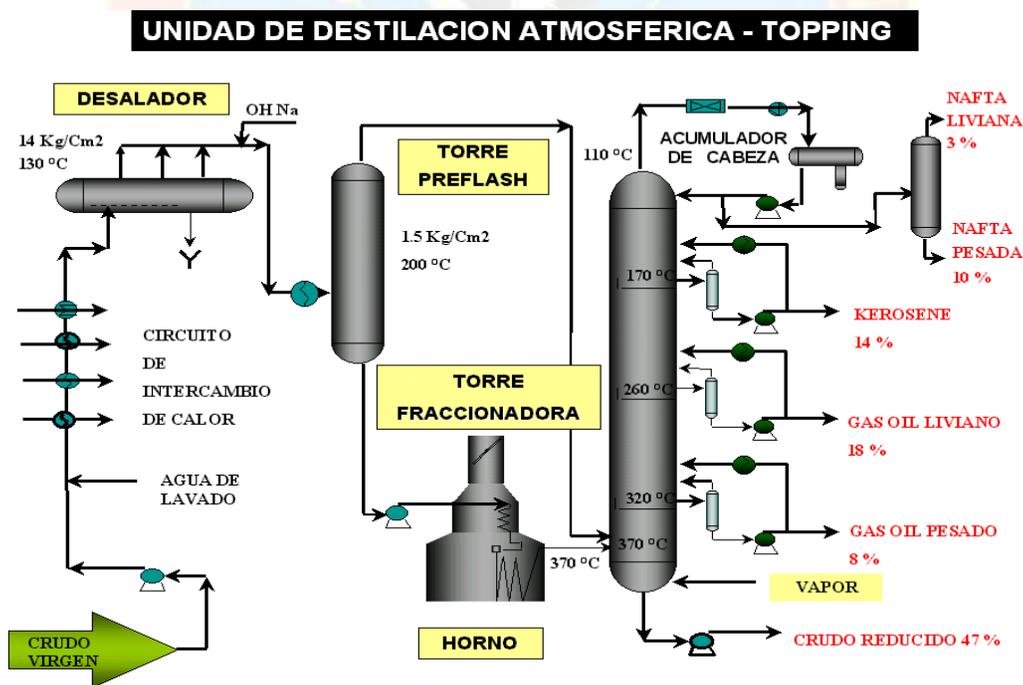


Figura 2.1 Diagrama de la unidad de destilación atmosférica.

Fuente: Martínez, V. (2000)

En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo, y desde allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C, para evitar el craqueo térmico que se produciría a temperaturas superiores.

Las fracciones Ligeras (de bajo punto de ebullición) se difunden en la parte superior de la torre, de donde son extraídas continuamente y enviadas a otras unidades para su ulterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución. Las fracciones con los puntos de ebullición más bajos (el gas combustible y la nafta ligera) se extraen de la parte superior de la torre por una tubería en forma de vapores. La nafta, o gasolina de destilación directa, se toma de la sección superior de la torre como corriente de productos de evaporación. Tales productos se utilizan como cargas petroquímicas y de reforma, material para mezclas de gasolina, disolventes y GPL.

Las fracciones del rango de ebullición intermedio (gasóleo, nafta pesada y destilados) se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado para su empleo como querosene, gasóleo diesel, fuel, combustible para aviones de reacción, material de craqueo catalítico y productos para mezclas.

Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes. Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición (denominadas residuos o crudo reducido), que se condensan o permanecen en el fondo de la torre, se utilizan como fuel, para fabricar betún o como carga de craqueo, o bien se conducen a un calentador y a la torre de destilación al vacío para su ulterior fraccionamiento.

La destilación permite la separación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos, como lo es el petróleo, en función de sus temperaturas de ebullición, aprovechando las diferencias de volatilidad de los mismos. La carga parcialmente vaporizada ingresa en la zona flash o zona de carga. Los hidrocarburos vaporizados ascienden por la columna fraccionadora a través de bandejas o platos de fraccionamiento, donde se contacta íntimamente líquidos y vapores, produciéndose la transferencia de masa y calor necesaria para fraccionar los diferentes combustibles. Estos son extraídos lateralmente mediante platos colectores y enviados a torres despojadoras, strippers, donde se ajusta el punto de inflamación de los cortes.

Los productos obtenidos por la parte superior o cabeza son gases y nafta .El gas es comprimido y enviado a unidades de concentración de gases. La Nafta es fraccionada nuevamente para obtener dos cortes. La nafta liviana que se envía a isomerización o a tanque como carga petroquímica y nafta pesada que es enviada a las unidades de Hidrotratamiento donde se eliminan los contaminantes, venenos, de los catalizadores de Platforming

.El primer corte lateral es el kerosene, el cual se envía a tanque .Previamente intercambia calor con crudo y es enfriado a temperatura de almacenaje mediante aeroenfriadores y enfriadores con agua.

El segundo corte lateral es el gas oíl liviano, el cual es tratado en formas semejante al kerosene.

El tercer y último corte lateral es el gas oíl pesado de Topping , el cual es enviado como carga a las unidades de Isomax o Catalítico Fluido.

El producto de fondo es el residuo que no se vaporizo en el horno, ya que sería necesario elevar la temperatura por sobre el umbral de craqueo o descomposición

térmica de los hidrocarburos de alto peso molecular. Por tal motivo esta corriente es enviada a la unidad de Vacío.

b) Destilación al Vacío

Consiste en generar un vacío parcial por dentro del sistema de destilación para destilar sustancias por debajo de su punto de ebullición normal.

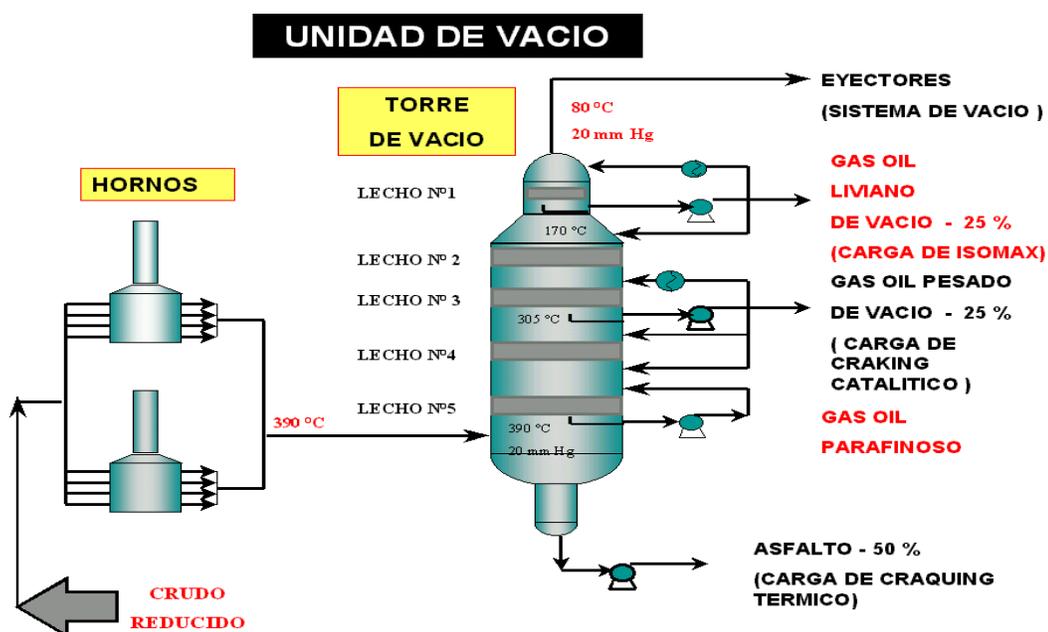


Figura 2.2 Diagrama de la unidad de destilación al vacío.

Fuente: Martínez, V. (2000)

Las unidades de Vacío, están diseñadas para operar en condiciones termodinámicas adecuadas para destilar las fracciones pesadas del crudo procesado en la unidad de destilación atmosférica que no se vaporiza y sale por la parte inferior de la columna de destilación atmosférica sin que se produzca la descomposición térmica de los mismos. Para lograrlo se baja la presión de trabajo hasta alcanzar

presiones absolutas de 20 mm Hg en la zona de carga de la columna de destilación. El Vacío es obtenido con eyectores de vapor.

En esta unidad, la energía necesaria para vaporizar el crudo reducido es suministrada totalmente en hornos diseñados para minimizar la pérdida de carga de modo de operar con la menor presión posible en los puntos donde se inicia la vaporización. La carga parcialmente vaporizada es enviada a la zona flash de la columna de destilación, donde se produce una corriente ascendente de vapores y otra descendente de líquidos. En estas columnas el principio de operación es la condensación de los vapores. La torre tiene características particulares, que la diferencian de las fraccionadoras atmosféricas. Los dispositivos o elementos mecánicos para producir el contacto líquido vapor, son rellenos especiales ubicados en lechos ordenados que permiten incrementar la superficie de interfase, favoreciendo la transferencia de masa.

El diámetro de la columna es diferente en zona de condensación, respecto de la zona superior o inferior de la misma. La zona de condensación o fraccionamiento tiene el mayor diámetro ya que las pérdidas de carga deben ser despreciables para mantener el Vacío homogéneo en la totalidad de la torre. La zona de cabeza es de diámetro menor ya que el caudal de vapores en esta zona es muy bajo debido a que los productos solo son obtenidos lateralmente y no por cabeza. El fondo de la columna tiene el menor diámetro, ya que se debe minimizar el tiempo de residencia del asfalto para evitar la descomposición térmica y formación de carbón en la torre.

El primer corte lateral producido es el Gas Oíl Liviano de Vacío, el cual es carga de la unidad de Hidrocraqueo o FCC. Debido a las características del proceso Hidrocraqueo las especificaciones de los productos son muy importantes, ya que se afecta fuertemente la operatividad de esa unidad si se daña el catalizador. El segundo corte lateral es el Gas Oíl Pesado de Vacío, este producto intercambia calor con el

crudo de la unidad de Topping y es la carga por excelencia de las unidades de Craqueo Catalítico Fluido. El producto de fondo es residuo asfáltico, que es enviado a las unidades de Craqueo Térmico.

2.2.5.2 Eliminación de impurezas

Los procesos de tratamiento provocan reacciones químicas que extraen los heteroátomos (por ejemplo, azufre, nitrógeno, metales pesados) y/o ciertos compuestos específicos de las fracciones de petróleo crudo y los flujos de refinación, para diferentes fines.

Los fines más importantes son cumplir las especificaciones del producto refinado (por ejemplo, el contenido de azufre en la gasolina y el combustible diesel, el contenido de benceno en la gasolina, etc.) y proteger los catalizadores que se usan en los diferentes procesos de refinación de la desactivación (“contaminación”) ocasionada por el contacto prolongado con heteroátomos Sin duda, entre las diversas tecnologías de tratamiento, la que se usa con más frecuencia es la hidrogenación catalítica o Hidrotratamiento.

Los hidrotratadores extraen los heteroátomos ocasionando una reacción de los flujos de refinación que contienen el/los heteroátomos/s con hidrógeno en presencia de un catalizador. El hidrógeno se combina con el/los heteroátomos/s para formar moléculas distintas de los hidrocarburos que se separan fácilmente de los flujos de refinación.

El Hidrotratamiento tiene diversas formas y grados de severidad. El Hidrotratamiento destinado a eliminar el azufre se define usualmente como Hidrodesulfuración, mientras que el proceso por el cual se elimina el nitrógeno se

denomina hidrogenitrificación, y así sucesivamente. El Hidrotratamiento se realiza a altos índices (es decir, alta temperatura, presión y concentración de hidrógeno).

2.2.5.3 Obtención de gasolina

Los procesos de obtención de gasolina provocan reacciones químicas que combinan o reestructuran las moléculas en los flujos de bajo valor para producir otros de mayor valor, principalmente una mezcla de componentes de gasolina con alto octanaje y bajo contenido de azufre. Todos los procesos de mejoramiento de principal interés emplean catalizadores, incluyen moléculas de hidrocarburo pequeñas y se aplican a la producción de gasolina.

Los más importantes son:

Reformado catalítico: Los reformadores catalíticos realizan una serie de reacciones catalíticas en estos flujos de nafta, que aumentan significativamente el nivel de octano de los mismos (en algunos casos hasta alcanzar una cantidad de 50 octanos).

En este proceso, la Nafta de Bajo octanaje es precalentada mediante la corriente de salida del tercer reactor y luego pasa por un horno de calentamiento en el cual se le eleva la temperatura a valores entre 480 y 500 C que es el rango de temperatura requerida para las reacciones de reformación. Los reactores operan además a una presión de 1 MPa. Al entrar al primer reactor (R1) ocurren las reacciones con mayor velocidad de reacción, es decir las que tienden a ocurrir primero, luego la corriente de salida de este reactor es calentada en un horno para suministrarle el calor perdido durante las reacciones y su paso por el lecho de catalizador, esto para que adquiera de nuevo la temperatura de reacción y se envía al segundo reactor (R2), en el cual se llevan a cabo las reacciones de velocidad intermedia, la corriente de salida es

calentada de nuevo y enviada al tercer reactor (R3) en el que se terminan de producir las reacciones restantes.

La corriente de salida del último reactor luego de precalentar la alimentación, se enfría en un enfriador por aire y se lleva a un separador de alta presión en el cual se separa el gas Hidrógeno producido en las reacciones de los otros gases producidos y de la Nafta Reformada. Esta mezcla de líquido y gas pasa a una torre de estabilización donde por el tope se obtienen los gases (ligeros) y por el fondo el producto principal que es la Nafta Reformada, la cual posee un mayor octanaje que la Nafta de alimentación.

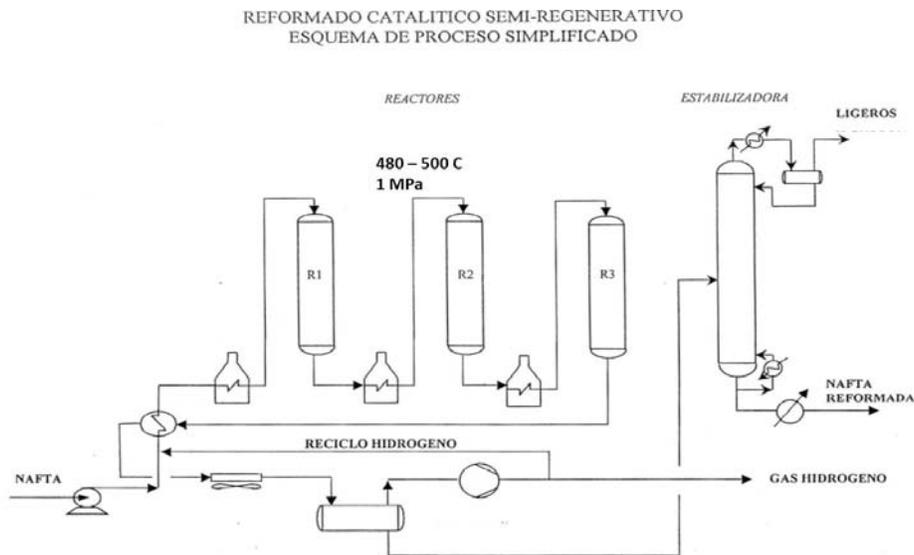


Figura 2.3 Diagrama del proceso de reformado catalítico.
Fuente: Explicación de los procesos de refinación. (2011)

Alquilación: La Alquilación combina las olefinas livianas (principalmente olefinas C4 y algunas C3) con isobutano para producir una mezcla de componentes de gasolina (alquilato) de alto octanaje (90 - 94 RON). Las olefinas livianas y la mayoría (o todos) los isobutanos provienen de la unidad de FCC de la refinería. Por ende, las unidades de Alquilación se encuentran sólo en las refinerías que disponen de

unidades de FCC. Debido a la naturaleza del proceso de Alquilación, el alquilato no contiene aromáticos ni azufre, lo cual lo convierte en una mezcla de componentes de gasolina especial. Prácticamente todas las unidades de Alquilación utilizan un fuerte catalizador ácido líquido, ya sea ácido fluorhídrico (HF) o ácido sulfúrico (H₂SO₄), según el proceso de que se trate.

Ambos procesos requieren una operación cuidadosa a causa de los posibles riesgos ambientales y de salud pública que representan estos ácidos. Es necesario tener precaución con los centros de unidades de HF, principalmente debido a las posibles emisiones de vapor de HF, el cual es altamente tóxico.

Asimismo, se debe tener cuidado con los centros de unidades de H₂SO₄, sobre todo en el manejo, almacenamiento y transporte de grandes volúmenes de ácido fuerte concentrado.

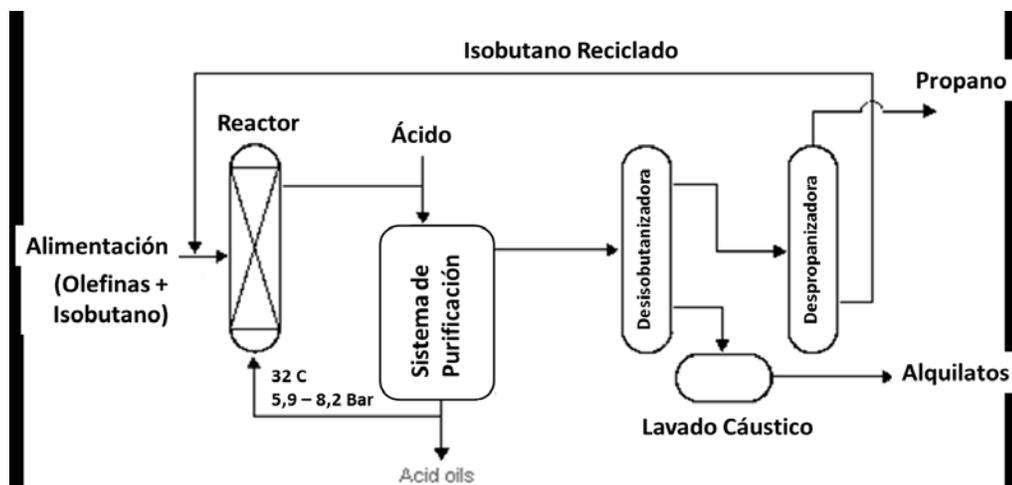


Figura 2.4 Diagrama del proceso de Alquilación.
Fuente: Explicación de los procesos de refinación. (2011)

Isomerización: La isomerización reorganiza las moléculas de parafina normal de bajo octanaje C5 y C6, en la nafta de destilación directa liviana, para producir las correspondientes isoparafinas de alto octanaje C5 y C6 y, de ese modo, incrementar

en forma significativa el octano que resulta del flujo de nafta (isomerato) para convertirlo en una valiosa mezcla de componentes de gasolina. Como un beneficio adicional del proceso, la isomerización elabora un producto que prácticamente no contiene azufre ni benceno. Por ende, algunas refinерías han agregado recientemente la capacidad de isomerización, como un medio para cumplir los estrictos estándares del nuevo benceno en su producción de gasolina.

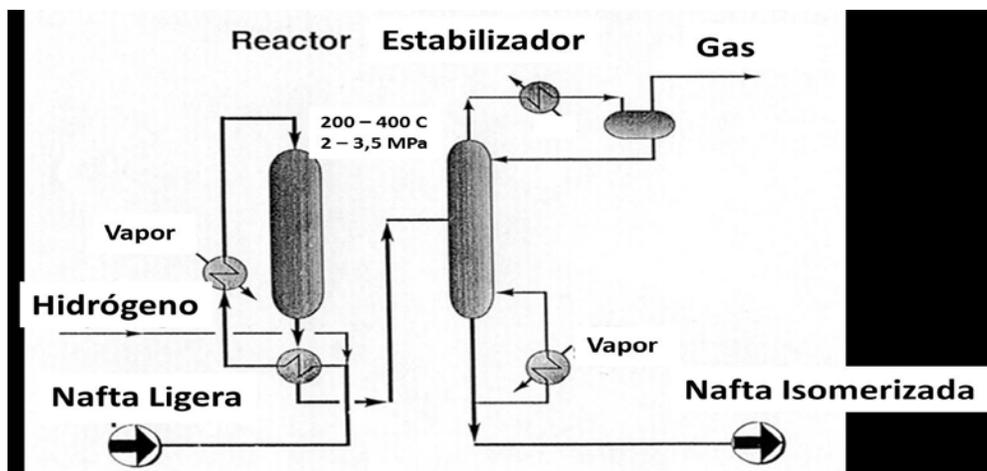


Figura 2.5 Diagrama del proceso de isomerización.
Fuente: Explicación de los procesos de refinación. (2011)

2.3 DEFINICION DE TERMINOS BASICOS

Alcano: Cualquier miembro de la serie saturada de los hidrocarburos. También se les llama parafinas. (<http://www.monografias.com>)

Aromáticos: Compuesto de carbono e hidrógeno que comúnmente contiene cuando menos un anillo bencénico con seis átomos de carbono. (<http://www.monografias.com>)

Butano: Hidrocarburo saturado gaseoso (C₄H₁₀), presente en las emanaciones gaseosas de los pozos de petróleo y de los productos del cracking de los aceites pesados. (<http://www.monografias.com>)

Catalizador: Agente o sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción, sin alterar el resultado final de la misma. Sustancia que aumenta la velocidad de un proceso químico sin consumirse en la reacción. (Torrealba, A. 2011)

Craqueo: Transformación de las fracciones del petróleo en productos de menor peso molecular, análogos a la bencina. Proceso en el que se rompe y modifica la estructura molecular de los hidrocarburos contenidos en el petróleo, para transformar los productos pesados en productos ligeros de mayor valor comercial. (Torrealba, A. 2011)

Craqueo Catalítico: modificación de la estructura molecular que se lleva a cabo en presencia de un catalizador. (<http://www.monografias.com>)

Crudo: Es la porción del petróleo que es líquida en el yacimiento, y permanece líquida a condiciones atmosféricas de presión y temperatura. Petróleo aún sin procesar, tal y como se obtiene del subsuelo. (Torrealba, A. 2011)

Crudo Ligero: Petróleo con baja densidad y viscosidad. Normalmente tiene gran contenido de destilados. (<http://www.monografias.com>)

Crudo Pesado: Petróleo con alta densidad y viscosidad, y generalmente bajo contenido de destilados. (<http://www.monografias.com>)

Destilación: Operación que se realiza calentando cuerpos sólidos y, recogiendo los gases y vapores que se desprenden. Proceso que consiste en hervir un líquido para

formar vapor y luego condensar el vapor para formar nuevamente el líquido. Se usa para separar compuestos líquidos de sus impurezas. (Torrealba, A. 2011)

Gasolina: Líquido incoloro, volátil e inflamable, procedente de la mezcla de hidrocarburos. Se emplea como combustible en los motores de explosión. (<http://www.monografias.com>)

Hidrocarburo: Son compuestos químicos de carbón (83 a 87%) e hidrógeno (10 a 14%). Compuesto orgánico que contiene carbono e hidrógeno únicamente. ALIFÁTICOS: Los cíclicos. AROMÁTICOS: Los que constan de una cadena cerrada no saturada y poseen unas propiedades especiales derivadas de su constitución. (Torrealba, A. 2011)

Nafta: Fracción ligera del petróleo natural, que se obtiene en la destilación de la gasolina. (<http://www.monografias.com>)

Olefinas: Hidrocarburo de fórmula general CH_nH_{2n} , en la que existe el agrupamiento $-C = O$ doble enlace. (<http://www.monografias.com>)

Parafina: Mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados, de fórmula general C_nH_{2n+2} . (<http://www.monografias.com>)

Petróleo: Es una mezcla de hidrocarburos en las fases gaseosa, líquida y/o sólida. En ocasiones contiene impurezas, como azufre y nitrógeno. También llamado "aceite mineral". Líquido aceitoso, de olor fuerte, más ligero que el agua. Su color varía entre amarillo, verde o casi negro. Se encuentra en el interior de la tierra y se compone de carbono e hidrógeno. (Torrealba, A. 2011)

Refinación: Se aplica a todas las operaciones cuyo objeto es la fabricación u obtención de los diferentes productos derivados del petróleo. (Torrealba, A. 2011)

Refinería es una plataforma industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante un proceso adecuado, se obtienen diversos combustibles fósiles capaces de ser utilizados en motores de combustión: plástico, gasóleo, gasolina Además, y como parte natural del proceso, se obtienen diversos productos tales como aceites minerales y asfaltos. (Torrealba, A. 2011)

Torre De Destilación: Equipo en el cual se lleva a cabo el proceso de separación de las fracciones, mediante etapas sucesivas de evaporación y condensación. (<http://www.monografias.com>)



CAPÍTULO III

DESARROLLO DE LOS OBJETIVOS

3.1 EXPLICACIÓN DEL PROCESO GENERAL DE DESULFURACIÓN Y SU APLICACIÓN PARA FRACCIONES LIVIANAS Y PESADAS DE HIDROCARBUROS

3.1.1 Desulfuración

Hay diversas rutas tecnológicas para desulfurar las fracciones del petróleo. Algunas requieren la ruptura de enlaces para formar otros compuestos y otras del uso de agentes de extracción. Con base a estos lineamientos es posible hacer una clasificación de acuerdo al tipo de transformación de los compuestos de azufre:

a) Oxidación

Esta tecnología se basa en la oxidación de los compuestos de azufre para producir sulfonas, se requiere un sistema de recirculación para recuperar el agente oxidante, no requiere el consumo de H₂ y no se altera la composición del combustible procesado.

b) Adsorción Reactiva

En este tipo de tecnología la fracción del petróleo se pone en contacto con un adsorbente en presencia de H₂, como resultado el azufre presente en las moléculas de los compuestos se enlaza al adsorbente y se recupera la parte orgánica de la molécula.

c) Extracción con Solventes

Esta tecnología se basa en las diferencias de solubilidades entre los compuestos de azufre y los hidrocarburos en un solvente. Los compuestos de azufre son más solubles en el solvente, el cual debe reunir diversas características:

- Un punto de ebullición diferente a la de los compuestos de azufre. Esto permite recuperarlo mediante destilación.
- Un costo relativamente bajo para asegurar la factibilidad económica del proceso.

Para este proceso se reporta que no se altera la estructura química de los compuestos de azufre, el solvente es más bien una mezcla de solventes, por ejemplo, acetona-metanol.



Representación del fenómeno de extracción con solvente.

d) Destilación Reactiva

La combinación de destilación y reacción en un mismo equipo se conoce como Destilación Reactiva (DR). También es llamado Destilación catalítica, actualmente muchos procesos están siendo investigados por el potencial de esta integración

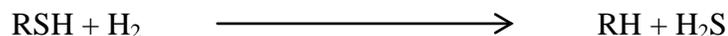
e) Hidrodesulfuración convencional (HDS)

En esta tecnología las fracciones del petróleo se hacen reaccionar con Hidrógeno (H) en presencia de un catalizador Ni-Co/Al₂O₃ o Co-Mo/Al₂O. Se obtiene como resultado de la reacción, hidrocarburos no azufrados y ácido sulfhídrico (H₂S).

El nivel de desulfuración depende de varios factores, entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo crudo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), variables operacionales (Presión, Temperatura, relación HC/H₂, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H₂S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

De todos los tratamientos para desulfurar crudos que se mencionaron anteriormente, la Hidrodesulfuración es el proceso que se aplica de manera común a los diferentes tipos de fracciones que se utilizan como cargas, la diferencia del proceso para una carga de fracciones livianas y una carga de fracciones pesadas será la severidad del tratamiento y el ajuste de las variables operacionales mencionadas.

La reacción general de HDS convencional de fracciones de Hidrocarburos es la siguiente:



3.1.2 Importancia de la Hidrodesulfuración (HDS)

Dado que aún en nuestros días, el petróleo cubre casi el 40% de la demanda mundial de energías primarias, todos los aspectos relativos a su explotación incurren en numerosos impactos ambientales.

Después del carbono y el hidrógeno, el azufre es el elemento químico más abundante en el crudo, oscilando entre el 0,05 y 5% en peso. Por otro lado, la calidad del crudo está disminuyendo, a medida que se van agotando los mejores yacimientos, extrayéndose crudos con mayores contenido en azufre (Pesados y Extrapesados). La mayor parte de ese azufre se encuentra en compuestos orgánicos, tales como mercaptanos, disulfuros, sulfuros y tiofenos.

Durante la combustión del crudo se produce la emisión de elevadas cantidades de productos sulfurados a la atmósfera, especialmente en las actividades industriales y en el transporte. El azufre se emite directamente como óxidos de azufre, o indirectamente como ácido sulfhídrico procedente del refinado del crudo o de la limpieza del gas natural antes de su distribución. Estos óxidos de azufre en la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, precipitándose a la superficie dando lugar a lo que se conoce como “**lluvia ácida**”, comprendiendo este término también la niebla y la nieve ácida.

En general, la lluvia ácida precipita lejos de la fuente de contaminación primaria, originando además un problema transfronterizo. Sin embargo, éste no es el único problema, dado que el alto contenido en azufre también genera problemas técnicos, como el envenenamiento de catalizadores, corrosión, etc.

En relación con la salud, la combustión del azufre induce la formación de aerosoles de sulfato. Estudios epidemiológicos de la Organización Mundial de la

Salud (OMS) han reportado que el tamaño medio de tales aerosoles ronda valores de $2.5\mu\text{m}$, ocasionando severos problemas en el sistema respiratorio. (De la Rosa, J. 2010)

Desde el punto de vista operacional se debe reducir el contenido de Azufre de las fracciones del crudo, por las siguientes razones:

- ✓ Debido a que los catalizadores del reformado catalítico son altamente sensibles al azufre su contenido debe estar por debajo de 1 ppm.
- ✓ La mayoría del azufre presente en un GAS-OIL alimentado a un Craqueo catalítico, puede ser depositado en forma de Coque el cual puede convertirse a SO_2 en el regenerador y puede ser emitido a la atmosfera en los gases de combustión.
- ✓ También debe eliminarse el azufre presente en la alimentación del hidrocrqueo para evitar el envenenamiento del catalizador utilizado en la unidad. La reducción del contenido de azufre disminuye la corrosión durante el refinado-manejo y mejora el olor del producto final.

3.1.3 Generalidades del Proceso de Hidrodesulfuración

La Hidrodesulfuración es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a crudos pesados, livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

Durante este proceso se depositan sobre los catalizadores carbón y metales que no han sido totalmente extraídos en procesos previos; que compiten con los

compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador disminuyendo su actividad durante el tratamiento. Esto obliga a combinarlos o regenerarlos constantemente para restablecer su actividad.

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

El catalizador es una sustancia que acelera una reacción formando compuestos intermedios que facilitan que la reacción ocurra y que desaparezca al finalizar la reacción de tal manera que catalizador no se gaste a lo largo de ésta. Un ejemplo de catalizadores puede ser alúmina.

El principal propósito del proceso de Hidrodesulfuración es la eliminación del azufre contenido en la corriente de alimentación a la Unidad correspondiente, bien porque lo exigen las especificaciones de los productos comerciales, bien para preservar la integridad de catalizadores situados en unidades posteriores, como es el caso de las naftas tratadas en el Reformado Catalítico. Los procesos de Hidrodesulfuración usan catalizadores en presencia de cantidades sustanciales de hidrógeno, bajo altas presiones y temperaturas, con el fin de promover la reacción del hidrógeno con las impurezas de la carga. En el proceso de Hidrodesulfuración, la fracción de hidrocarburo es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador de Hidrodesulfuración bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura.

En un proceso así, el objetivo es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento. En este proceso, el objetivo es convertir tanto como sea posible del contenido de azufre orgánico en hidrocarburos. Consiste en generar un vacío parcial por dentro del sistema de destilación para destilar sustancias por debajo de su punto de ebullición normal.

3.1.4 Reacciones típicas presentes durante la Hidrodesulfuración

Las reacciones de Hidrodesulfuración son esencialmente la hidrogenación selectiva de los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y la saturación de olefinas presentes en la alimentación.

Mediante estas reacciones; los contaminantes de la alimentación se descomponen para dar lugar a la formación de hidrocarburos puros y compuestos que contengan el contaminante y que puedan ser eliminados del producto.

Hidrogenitrogenación (HDN): Eliminación de nitrógeno

En productos del petróleo, el nitrógeno se encuentra junto con el azufre. Esencialmente se encuentra en compuestos heterocíclicos siendo por ello más difícil la Hidrogenitrogenación que la Hidrodesulfuración.

Hidrodeoxigenación (HDO): Eliminación de oxígeno

El oxígeno se encuentra disuelto o contenido en compuestos heterocíclicos de azufre o nitrógeno o en forma de peróxidos o compuestos fenólicos. Estos compuestos se transforman en agua e hidrocarburos.

Hidrodemetalización (HDM): Eliminación de metales

La Alúmina de los catalizadores tiene una fuerte afinidad por los compuestos metálicos y los catalizadores resultan completamente desactivados por ellos, por lo tanto es necesario eliminarlos en el proceso de Hidrodesulfuración previo al de reformación.

Durante la Hidrodesulfuración, los compuestos metálicos (vanadio, cobre o níquel) se descomponen y los metales contaminantes se depositan sobre el catalizador y se une con los compuestos metálicos empleados en la manufactura del propio catalizador.

El máximo contenido de compuestos metálicos no debe ser mayor del 1 ppb (partes por billón) para fines de reformación

Saturación de olefinas

Los compuestos olefínicos son compuestos no saturados, o sea, deficientes en átomos de hidrógeno, lo que los hace relativamente reactivos.

Las olefinas se convierten a parafinas en el reactor de Hidrodesulfuración. Las reacciones que se efectúan en el proceso de Hidrodesulfuración son generalmente exotérmicas. Sin embargo, únicamente la saturación de olefinas y la descomposición de compuestos nitrogenados liberan una gran cantidad de calor.

3.1.5 Descripción del Proceso de Hidrodesulfuración

El proceso de Hidrodesulfuración de cortes petroleros para eliminar la cantidad de azufre contenida en los mismos se divide básicamente en tres secciones:

- Sección de los reactores o sección de reacción.
- Sección de gas de reciclo.
- Sección de recuperación del producto.

Estas secciones mayores de la unidad de HDS proveen las instalaciones para desulfurar catalíticamente las cargas y preparar productos para uso inmediato o para mezcla adicional.

En la sección de reacción se lleva a cabo la conversión del azufre contenido en la carga a sulfuro de hidrogeno, mediante el uso de un reactor de lecho fijo, donde el contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno son convertidos en H_2S , NH_3 y H_2O , sobre el catalizador. En la sección del gas de reciclo se purifica el hidrogeno, que puede o no ser combinado con la alimentación fresca para servir de exceso en el reactor, dependiendo de la severidad del proceso.

En la sección de despojamiento se utilizan separadores instantáneos, que separan la mezcla en productos gaseosos y líquidos, y de ser necesario, se emplea una torre de fraccionamiento del producto.

A continuación se realiza una descripción detallada de cada parte del proceso de Hidrodesulfuración según el tipo de fracción a desulfurar:

3.1.6 Desulfuración de Cargas Pesadas

3.1.6.1 Sección de los reactores o sección de reacción

La sección de los reactores incluyen los filtros de la alimentación, el tambor de compensación de alimentación, las bombas de alimentación, los intercambiadores

de precalentamiento, el horno, dos reactores, un separador de alta presión y los equipos auxiliares.

Para alimentaciones pesadas se utilizan reactores trickle-bed para el contacto gas- sólido-líquido; con condiciones más severas debido a que la alimentación se hace menos reactiva. La alimentación proveniente de la Unidad de Desintegración Catalítica y de Flexicoker es filtrada en los filtros de alimentación para evitar taponamiento en el tope de los reactores, antes de entrar al tambor de compensación de alimentación (ayuda a prevenir variaciones en la composición, velocidad y temperatura de la alimentación).

La alimentación combinada es bombeada del tambor de compensación por las bombas de alimentación a la sección de los reactores de alta presión. La alimentación se precalienta en intercambiadores antes de fluir a la sección de convección del horno. El gas tratante se combina con la alimentación a la entrada de la sección radiante del horno para calentarse a la temperatura deseada a la entrada de los reactores.

La temperatura utilizada es de (350-400) °C y presiones de 25-30 kg/cm². Para este tipo de carga el coque y los compuestos metálicos causan desactivación prematura de los catalizadores.

La mezcla de alimentación e hidrogeno entra en los reactores, en los cuales las reacciones químicas deseadas son activadas por el catalizador. La reacción que predomina entre la gran cantidad de reacciones que ocurre en los reactores es la hidrogenación del compuesto del azufre y los del nitrógeno. El efluente de los reactores es enfriado en intercambiadores (Banco de enfriadores) antes de que el gas y el líquido se separen en el separador de alta presión. El gas pasa a la sección de gas

de reciclo a través de un tanque de succión y el líquido pasa a la sección de recuperación del producto.

Para los procesos de Hidrodesulfuración de naftas (todas) y gasóleos la corriente de alimentación se envía hasta la sección de reacción de alta presión mediante las bombas correspondientes. La alimentación se mezcla con hidrógeno recirculado más hidrógeno fresco, y se precalienta intercambiando calor con el efluente del reactor antes de entrar al horno, del cual sale con la temperatura requerida para la desulfuración: 300 a 350°C para desulfurar naftas, 350 a 400°C para gasóleos. La mezcla corte/hidrógeno combinado entra al reactor donde las reacciones químicas deseadas son promovidas por lechos fijos de catalizadores que pueden ser de cobalto-molibdeno ó níquel-molibdeno, sobre una base de alúmina. Allí ocurren las reacciones de tal manera que a la salida del reactor hay una mezcla de producto desulfurado y gases.

3.1.6.2 Sección de gas de reciclo

La sección del gas de reciclo consiste en un compresor de gas de reciclo, un separador de gas combinado con un absorbedor de sulfuro de hidrogeno y los equipos auxiliares.

Los gases del separador de alta presión se enfrían y se condensan parcialmente antes de entrar en el separador del gas de reciclo-absorbedor H_2S . Los hidrocarburos condensados se asientan en el fondo del separador y pasan a la sección de recuperación de producto. Los gases fluye a través de la parte alta del separador, en la cual H_2S y amoniaco son absorbidos con monoetilamina (MEA) en la sección intermedia, y se lava con agua en la sección superior para eliminar la MEA que pueda ser arrastrada.

La mayor porción del gas limpio se recircula a la sección del reactor con el compresor del gas reciclo. Una pequeña cantidad del gas se purga, el hidrogeno de reemplazo se inyecta a la sección del reactor; el punto de inyección es en la descarga del compresor de reciclo.

En la Hidrodesulfuración de naftas no es estrictamente necesaria la recirculación de hidrógeno, puesto que la cantidad de azufre a eliminar de la corriente de nafta es relativamente pequeña.

3.1.6.3 Sección de Recuperación del Producto

Los equipos involucrados en la sección de recuperación de los productos son: un separador caliente de baja presión, un separador frio de baja presión, un despojador del producto y un generador de vapor.

El líquido del fondo del separador gas-H₂S pasa a un separador caliente de baja presión. Los gases se enfrían y se condensan parcialmente antes de entrar al separador frio de baja presión. Los gases pasan a un removedor de H₂S antes de entrar en el sistema de gas combustible. Los líquidos pasan al despojador de producto.

En la Hidrodesulfuración de gasóleos en el separador caliente a baja presión se obtiene una fase rica en sulfuro de hidrogeno y ligeros; este vapor es enfriado y parcialmente condensado antes de entrar al separador frio a baja presión, que tiene por finalidad la separación de la mayor cantidad de nafta, por el fondo. El producto de la parte superior entra a una unidad de tratamiento de gas combustible. El líquido proveniente de los separadores de baja presión entra al despojador de producto, donde el gasóleo de vacio es separado con vapor saturado, luego enfriado y finalmente enviado a la unidad de FCC. Los vapores de tope del despojador son enfriados y parcialmente condensados antes de ser separados en un acumulador. El producto de

tope del despojador (nafta inestable), se envía a otras unidades para posterior procesamiento.

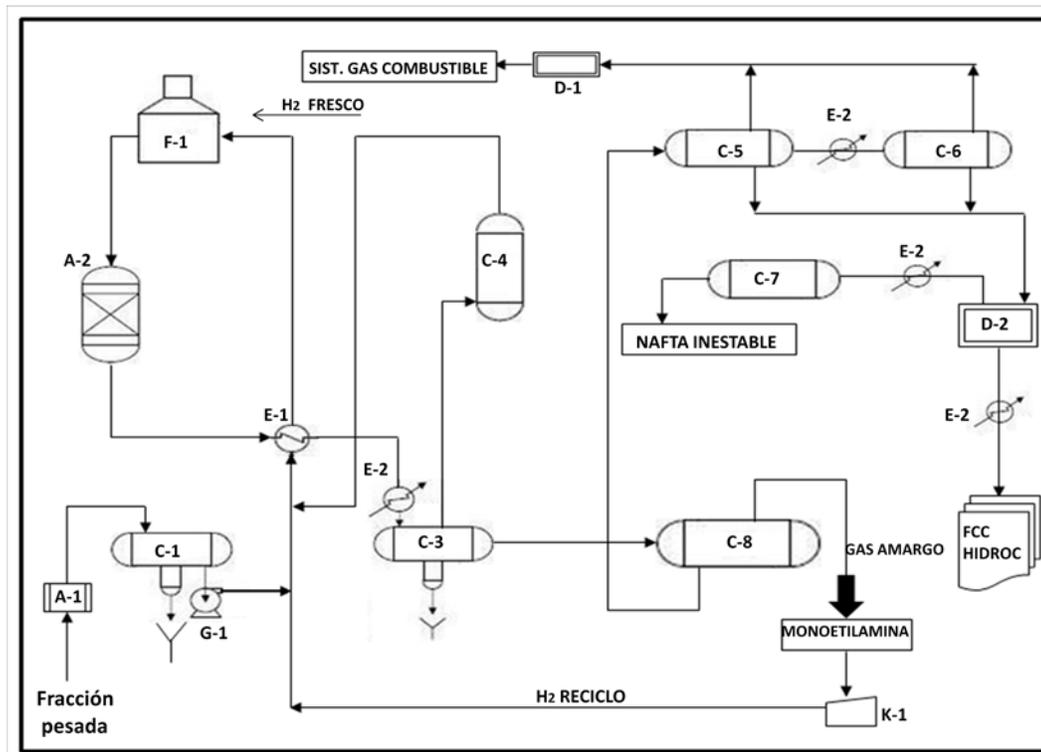


Figura 3.1 Diagrama del proceso de desulfuración de cargas pesadas.
Descripción del proceso convencional de Hidrodesulfuración de cargas pesadas

Donde:

A-1: Filtro de Alimentación

C-1: Tanque de Carga

C-2: Reactor de Hidrodesulfuración

C-3: Tanque Separador de Alta Presión

C-4: Tanque de Succión

C-5: Separador Caliente de Baja Presión

C-6: Separador Frio de Baja Presión

C-7: Acumulador

C-8: Separador de Gas Reciclo-Absorbedor de H₂S

D-1: Removedor de H₂S
D-2: Despojador de Producto
E-1: Precalentadores de Carga
E-2: Banco de enfriadores
F-1: Calentador a Fuego Directo
G-1: Bombas de Carga
K-1: Compresor

3.1.7 Desulfuración de Cargas Livianas

3.1.7.1 Sección de Carga-Reacción

La alimentación de fracciones livianas provenientes del Tanque de Almacenamiento y/o de la planta de Destilación Atmosférica a las condiciones de 35-40 °C y 4-7 kg/cm², pasa por los filtros de carga a fin de eliminar los sólidos presentes en esta corriente.

Las fracciones livianas llegan al Tanque de Carga C1, a las condiciones de 35-40 °C y 25-30 kg/cm², en donde por una pierna de extracción se elimina el agua que pudiera ser arrastrada junto con la corriente de carga. La carga se envía a precalentamiento en los Intercambiadores de Calor E1, a través de las bombas de carga G1, en los cuales el efluente del Reactor cede parte de su carga térmica, para de esta forma incrementar la temperatura de la carga desde 40-50 °C, hasta 270-285 °C, con lo cual se vaporiza parcialmente. Antes de entrar a los intercambiadores de Calor E1, a la corriente proveniente del C1, se le une otra corriente de gas rico en hidrógeno a 85-90 °C, y 35-40 kg/cm²; esta última corriente está formada por una mezcla de las corrientes de hidrógeno de recirculación procedente del Compresor K1 y del hidrógeno fresco de reposición, el cual normalmente es proporcionado por la Planta

Reformadora de naftas a 60-65 °C y 35-40 kg/cm², la cual se inyecta en la línea de descarga del Compresor K1.

La carga vaporizada en un 60-70%, entra posteriormente al Calentador a Fuego Directo F1 donde recibe la energía térmica necesaria para alcanzar la temperatura de reacción en el Reactor C2. La mezcla de gasolina e hidrógeno que sale del Calentador a Fuego Directo F1, entra al Reactor de Hidrodesulfuración C2, donde se llevan a cabo todas las reacciones de Hidrotratamiento, a temperaturas que se encuentran en el intervalo de 290-325 °C.

El Reactor C2, cuenta con un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión a través del lecho catalítico, el cual entre otros factores es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva del material extraño en la parte superior del catalizador.

Puesto que las reacciones de Hidrodesulfuración son exotérmicas existe un incremento en la temperatura del Reactor, que es función del tipo de carga y de la concentración de contaminantes presentes. Es recomendable alimentar la carga al reactor a la mínima temperatura a la cual se obtenga el grado de Hidrodesulfuración requerido. Esto con la finalidad de que en caso de que los productos no cumplan con la especificación del contenido de azufre, las condiciones de reacción se puedan incrementar.

El efluente del Reactor C2 sale a 305-330 °C y 25-30 kg/cm², para posteriormente pasar a los Pre calentadores de Carga E1 y por un banco de enfriadores E2, después de los cuales alcanza una temperatura de 40-45 °C, para posteriormente llegar al Tanque de Separación de Alta Presión C3. De este tanque la fase líquida ligera se envía al Tanque separador de Baja Presión C5, para después pasar a la Torre Debutanizadora C6, de la Sección de Estabilización. En este mismo recipiente se

separa el agua a través de una pierna de extracción. La fase gaseosa rica en hidrógeno obtenida en el domo del C3, se envía al Tanque de Succión C4, y pasa al Compresor de Recirculación de hidrógeno K1, de donde se recircula a la línea de alimentación de carga a la planta.

3.1.7.2 Sección de Estabilización

La finalidad de esta sección es la separación de hidrocarburos ligeros del efluente del Reactor C2, por medio de una Torre Debutanizadora C6, y una Torre Fraccionadora C8.

La fase líquida proveniente del Tanque de Separación de Alta Presión C3, a una temperatura de 40-45 °C y una presión de 20-25 kg/cm², se precalienta por medio de bancos de cambiadores de calor hasta una temperatura de 140-145 °C, para después alimentarse al Tanque Separador de Baja Presión C5, que alimenta a la Torre Debutanizadora C6. En este recipiente también se reciben los líquidos procedentes del fondo del Tanque de Succión C4, el C5 opera a una presión de 5-10 kg/cm², y a una temperatura de 140-145 °C.

Debido a la disminución de Presión, se efectúa la separación de hidrocarburos ligeros e hidrógeno en la fase gaseosa, e hidrocarburos pesados en la fase líquida. La fase líquida sirve de alimentación a la Torre Debutanizadora C6, por medio de la bomba de carga G2. La fase gaseosa se enfría y condensa en el enfriador de gas amargo y se recibe a 35-40 °C en un segundo separador que opera a 5-10 kg/cm², y cuya función es recuperar los hidrocarburos de la fase gaseosa del primer separador y dejar libre el gas amargo que se envía a la sección de tratamiento con Dietilamina (DEA).

Los hidrocarburos líquidos provenientes de los separadores se alimentan a la Torre Debutanizadora C6, la cual opera a 90-95 °C y 15-20 kg/cm², en el Domo y a 235-245 °C y 15-20 kg/cm², en el Fondo.

Los vapores del Domo de la Torre C6 se condensan en el Condensador del Domo E3, recibándose en el Acumulador de Reflujo C7, a una temperatura de 50-55 °C y una presión de 15-20 kg/cm². La presión de este recipiente y por ende del Domo de la Torre, se controla mediante el envío de hidrocarburos ligeros y ácido sulfhídrico (H₂S) hacia la sección de tratamiento con DEA. La fase líquida de este acumulador se divide en dos corrientes: una se utiliza como reflujo a la Torre C6 para control de temperatura en el Domo, a través de la Bomba de Reflujo G3. La otra parte se envía, previo enfriamiento, en el enfriador de destilado líquido de la Torre Debutanizadora, como producto GLP a tratamiento a la sección de DEA.

El Tanque Acumulador de Reflujo C7, tiene una línea de purga para recuperar el agua amarga, separada de la nafta desulfurada. El drenado de agua de esta línea de purga se realiza de forma manual, y se envía de forma intermitente al cabezal de aguas amargas. El producto de Fondos de la Torre Debutanizadora C6, se envía por diferencia de presión hacia la Torre Fraccionadora C8, en donde se separa el isohehexano y compuestos más ligeros, de la corriente que será la carga de alimentación a la Planta Reformadora, la cual debe estar constituida principalmente por hexanos y compuestos más pesados. Una parte líquida de los fondos de la Torre Debutanizadora C6, se recircula mediante la bomba G4, recuperando su carga térmica en el Calentador a Fuego Directo F2, antes de entrar a la Torre.

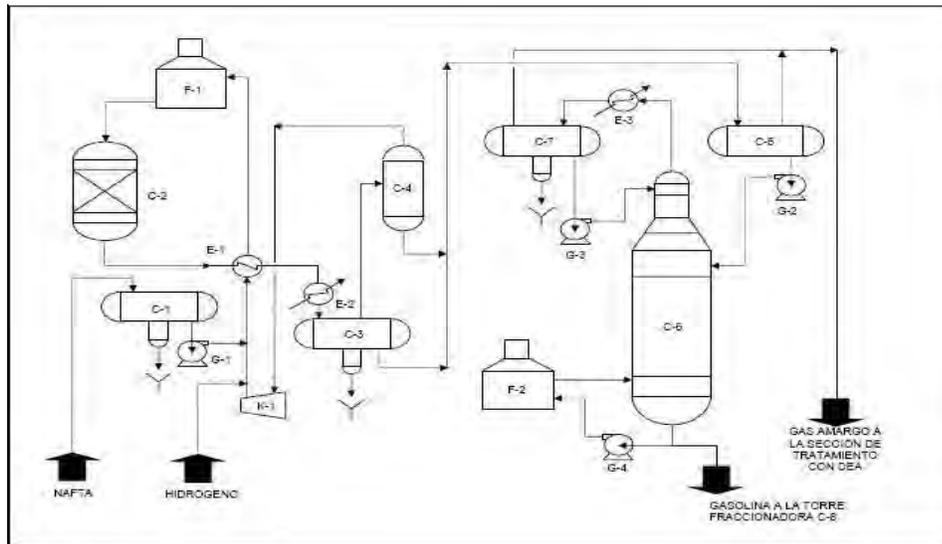


Figura 3.2 Diagrama del proceso de desulfuración de cargas livianas
Fuente: De la Rosa, J. (2010)

Descripción del proceso convencional de Hidrodesulfuración de cargas livianas

Dónde:

C-1: Tanque de Carga

C-2: Reactor de Hidrodesulfuración

C-3: Tanque Separador de Alta Presión

C-4: Tanque de Succión

C-5: Tanque Separador de Baja Presión

C-6: Torre Debutanizadora

C-7: Acumulador de Reflujo

E-1: Precalentadores de Carga

E-2: Banco de enfriadores

E-3: Condensador del Domo

F-1: Calentador a Fuego Directo

F-2: Calentador a Fuego Directo

G-1: Bombas de Carga

G-2: Bomba de Carga

G-3: Bomba de Reflujo

G-4: Bomba de Reflujo

K-1: Compresor

3.1.8 Variables operacionales del proceso de Hidrodesulfuración

Las condiciones de operación del proceso de Hidrodesulfuración dependen del tipo de carga a tratar, pero debe considerarse como regla general, que la severidad de tratamiento debe incrementarse cuando aumenta la temperatura media de destilación de la carga, ya que también se incrementa la concentración de compuestos de azufre difíciles de remover. En general, las condiciones menos severas se aplican a las naftas, seguida por los destilados intermedios y las más severas para las fracciones pesadas.

Tabla 3.1 Características físico-químicas de varias fracciones del petróleo.
Fuente: De la Rosa, J. (2010)

Tipo de Carga	TIE/TFE °C	Gravedad Específica	Azufre (% peso)
Gasolina	37/195	0,708	0,03-0,13
Turbosina	155/270	0,780	0,2-0,4
Kerosina	160/320	0,790	0,5-0,8
Diesel	180/380	0,840	0,9-1,6
Aceite Cíclico Ligero (ACL)	220/380	0,950	2,4-2,6
Gasóleo de Vacío	240/530	0,890	2,0-2,3

Nota:

TIE: Temperatura Inicial de Ebullición

TFE: Temperatura Final de Ebullición

Las variables de operación de mayor importancia, que influyen considerablemente en el buen funcionamiento tanto del catalizador como de la planta son:

- **Temperatura.**
- **Presión.**
- **Espacio-Velocidad (LHSV).**
- **Relación H₂/HC.**

✓ **Efecto de la Temperatura**

La severidad del tratamiento se incrementa directamente con la temperatura, debido al aumento en las velocidades de reacción, incrementando el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador y acortando el tiempo de vida del mismo.

La temperatura debe mantenerse lo más baja posible pero manteniendo el nivel de actividad requerido, y así poder mantener la cantidad de carbón al mínimo y retardar la desactivación del catalizador. Sin embargo, la temperatura debe incrementar progresivamente para compensar la pérdida de actividad por agotamiento del catalizador.

A temperaturas inferiores a 280 °C, las velocidades de reacción tienden a disminuir, y arriba de 410 °C ocurren reacciones indeseables, generando un excesivo depósito de carbón sobre el catalizador.

La formación de olefinas se incrementa con la temperatura. Por tal motivo, para compuestos cuya especificación de contenido de azufre es de 0.2 ppm o menos, se ha

tratado de alcanzar aumentando la severidad del Hidrotratamiento, a fin de disminuir aún más la concentración de azufre en el efluente del reactor, sin embargo, el efecto es el contrario, ya que el contenido de azufre en el producto se incrementa, debido al aumento en la concentración de olefinas, las cuales se recombinan con el ácido sulfhídrico del gas de recirculación para formar mercaptanos. Por ejemplo



✓ Efecto de la Presión

El efecto de la presión está directamente relacionado con el efecto de la composición del gas de recirculación y la relación H_2/HC . Al aumentar la presión se incrementa hasta cierto grado la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, la conversión de aromáticos y la saturación de olefinas, además, se tendrá un efecto favorable para la disminución del depósito de carbón en el catalizador gracias a la alta presión parcial del hidrógeno, esencial para llevar a cabo las reacciones de HDS.

La elección de la presión de operación depende principalmente del tipo de carga y de la pureza de la corriente de hidrógeno. En términos generales, conforme el rango de ebullición de la carga se incrementa, los compuestos de azufre se tornan más complejos y se requiere de presiones más altas para hacerlas reaccionar.

Debido a que la presión parcial del hidrógeno es el factor decisivo y no la presión total del reactor, la pureza del hidrógeno es determinante sobre la presión final elegida.

✓ Efecto del Espacio-Velocidad (LHSV)

La relación espacio-velocidad indica el volumen de carga por hora por volumen de catalizador en el reactor y es un índice de la severidad de la operación.

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Metros cúbicos de carga/hr}}{\text{Metros cúbicos de catalizador}} = \text{hr}^{-1}$$

Cuando se manejan fracciones ligeras se tienen tiempos de residencias menores, comparados con los necesarios para fracciones pesadas. Valores típicos de espacio-velocidad para operaciones severas están en el intervalo 3-6 hr⁻¹, y para severidades aún mayores entre 0.8-2 hr⁻¹.

Como el volumen de catalizador es fijo, el espacio-velocidad puede variar únicamente por cambios en la velocidad de alimentación de la carga. Una disminución de la velocidad de alimentación, permitirá una reducción de la temperatura en el reactor; un incremento en el flujo de alimentación requerirá un aumento en la temperatura del reactor para obtener la misma calidad del producto.

Al disminuir el espacio-velocidad y manteniendo las demás variables constantes, se incrementa el grado de Hidrotratamiento hasta un cierto límite, debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor. Sin embargo, al operar a un espacio-velocidad bajo se dificulta el control de la temperatura de reacción debido al carácter exotérmico de las reacciones, y se favorece el depósito de carbón.

Al aumentar únicamente el espacio-velocidad trae como consecuencia una disminución en el grado de Hidrotratamiento y por lo tanto, en la intensidad de las reacciones catalíticas, de esta forma el consumo de hidrógeno disminuye

✓ Efecto de la relación H_2/HC

Ésta relación se define por el número de moles de hidrógeno dividido entre el número de moles de hidrocarburo. Se ha observado que a un mayor valor de relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el catalizador, aumentando con ello la vida de éste, hasta un cierto límite; dado por las condiciones de operación y contaminantes de las carga.

La presión parcial de hidrógeno aumenta la velocidad de reacción, sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de azufre que incrementan el consumo de hidrógeno.

En algunos diseños de reactores de Hidrodesulfuración se puede usar la inyección de hidrógeno a lo largo del reactor para compensar el consumo del mismo y mantener la relación H_2/HC en un nivel constante, además de usarse como medio de enfriamiento.

De la cantidad total de hidrógeno introducida a la sección de reacción, se consume una pequeña parte, que es la requerida para las reacciones de hidrogenación; la mayor cantidad pasa a través del reactor sin cambio y permite una presión parcial de hidrógeno alta

En la Figura, se muestra gráficamente el efecto de las variables de operación sobre la remoción de azufre en el proceso de Hidrodesulfuración.

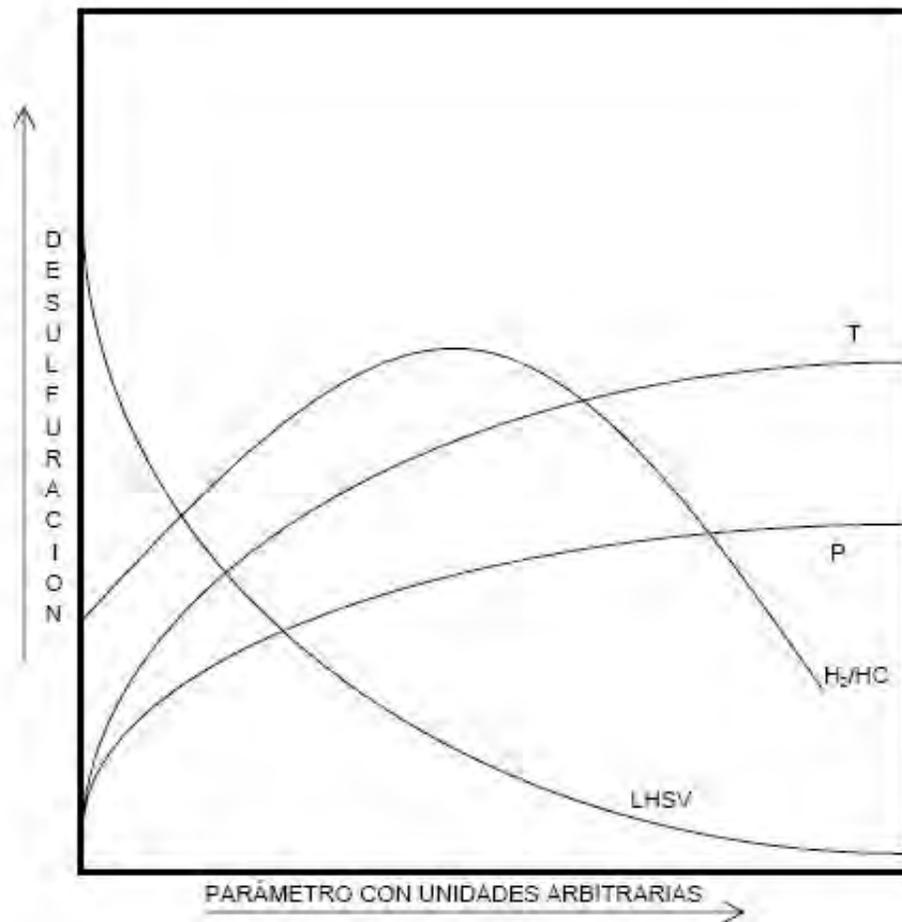


Figura 3.3 Efecto de las variables del proceso de Hidrodesulfuración.
Fuente: De la Rosa, J. (2010)

3.1.9 Importancia del Catalizador en Procesos de HDS

El catalizador desarrollado para el Hidrotratamiento de fracciones livianas y pesadas es heterogéneo. Esto significa que el catalizador y los reactantes están en estados físicos diferentes. En la HDS el catalizador es un sólido localizado en una cama fija dentro del reactor y los reactantes están en movimiento y parcialmente vaporizados. La Hidrodesulfuración progresa en la cama del catalizador reduciendo a su paso el contenido de Hidrógeno del efluente.

El catalizador consiste en átomos de metal (agente activo) disperso sobre los poros sólidos donde se soportan. La reacción tiene lugar entre el agente activo y los reactantes. Las características que están presentes en el catalizador para que esto ocurra son:

- El área superficial del soporte.
- La dispersión del agente activo en el soporte.
- La distribución de poros en el soporte.

Estos parámetros si son satisfactorios tienden a facilitar el fenómeno de la difusión y el acceso de los reactantes para que ocurra la reacción. La superficie aprovechable de contacto entre el catalizador y los reactantes es de alrededor de varios cientos de metros cuadrados por gramo de catalizador. El soporte usado más comúnmente es la alúmina (AL_2O_3) u oxido de silicio (SiO_2).

En la imagen se observa a través de un lente un grano de catalizador ampliado. Ese grano contiene canales grandes conocidos como macroporos y pequeños llamados microporos. La flecha indica el paso de los reactantes a través de los canales para que ocurra la reacción.

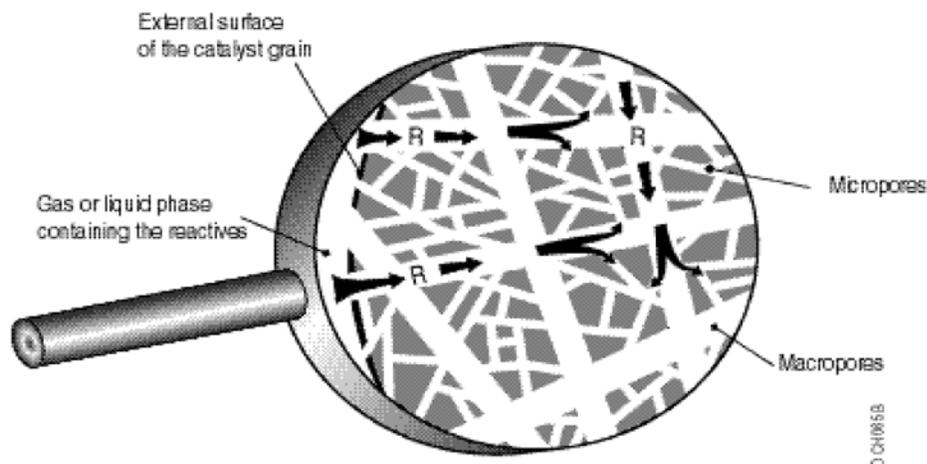


Figura 3.4 Visión macroscópica y microscópica del catalizador.
Fuente: De la Rosa, J. (2010)

En la Alúmina de alta pureza se distribuyen los metales que generalmente son de Co – Mo (Cobalto – Molibdeno), o Ni – Mo (Níquel – Molibdeno) en forma sulfidadas, o sea, está atrapado por capas de Azufre. El Cobalto es muy activo por las moléculas de S (azufre) de los hidrocarburos y el Azufre se va pegando más al Cobalto y se zafa del resto de la molécula. El catalizador es activo cuando se sulfida. Si el metal está en la forma de sulfuro este catalizador en contacto con el aire combustiona. Es por eso, que cuando el catalizador es nuevo y está en forma oxidada requiere un proceso inicial de sulfidación pues se vende en forma no activada. Para ello, se somete horas a un proceso de contacto con mucha cantidad de compuestos de Azufre para lograr activarlo.

Los pasos que ocurren cuando el catalizador está activado y reacciona con los reactantes son los siguientes:

- En la zona de actividad donde está el metal ocurre la adsorción de la molécula de hidrocarburo (con azufre).

- En dependencia de la selectividad del catalizador ocurre la reacción química, esta etapa es muy rápida pues la selectividad del sitio activo propicia más la reacción, que la adsorción propiamente dicha.
- Los productos formados por la reacción química desde los poros del catalizador son liberados y migran a través de los poros hacia la fase líquida o gaseosa, esta corresponde a la desadsorción.

3.1.10 Contaminantes del Catalizador

Los catalizadores son sensibles a un número determinado de impurezas que usualmente actúan como inhibidores de la actividad del catalizador, otras veces como venenos temporales y la peor de todas como venenos permanentes.

- Inhibidores:

Son compuestos fuertemente adsorbidos sobre la superficie activa del catalizador los cuales compiten con los reactantes. Este efecto es reversible y desaparecen lentamente cuando en la alimentación disminuyen. Este es el caso del CO (monóxido de carbono).

- Venenos temporales:

Estos venenos son fuertemente adsorbidos por la superficie del catalizador y acumulativamente lo imposibilitan. En estos casos tratamientos específicos son requeridos para remover estos venenos (reactivación con Hidrógeno, regeneración con vapor y aire etc.)

➤ Venenos permanentes:

En este caso al catalizador no es factible encontrarle solución en la unidad y hay que sustituirlo por catalizador fresco.

3.1.11 Regeneración del catalizador

Durante la corrida, el catalizador se desactiva y el fin de la corrida está dado si las condiciones de operación no permiten obtener las especificaciones del producto final. En estos casos la temperatura utilizada es la máxima, la presión cae y no hay suficiente gas de reciclo. Esta desactivación es el resultado de la deposición del carbón. La actividad se recupera con la combustión del carbón. La regeneración se realiza de la siguiente forma:

Se utiliza una mezcla de aire y nitrógeno donde se controla la concentración de oxígeno presente.

La operación requiere gran cantidad de calor para la combustión del carbón y la oxidación de los Azufres.

La temperatura tiene que ser controlada a un máximo de 550 °C esta temperatura es monitoreada a través de la cantidad de aire en la mezcla.

Primeramente al catalizador se le somete a un proceso de despojamiento de los hidrocarburos remanentes en el catalizador con nitrógeno o vapor a 400 °C, posteriormente se introduce el aire en la corriente hasta alcanzar 500 °C.

3.2 DEFINICIÓN DE LA DISPOSICIÓN FINAL DE LA CARGA DESULFURADA Y DEL SULFURO DE HIDROGENO (H₂S)

3.2.1 Etapa I: Cargas de Procesos Posteriores

Producto del proceso de Hidrodesulfuración resultan las cargas de alimentación de algunos procesos posteriores de mejoramiento y refinación de crudo, a continuación se mencionan las cargas resultantes de la HDS y se describen los procesos a los cuales sirven de alimentación:

Efluente: Nafta pesada desulfurada/Gas Oil pesado desulfurado

Proceso al que sirve de carga: Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

Descripción del Proceso:

El proceso opera a altas temperaturas y baja presión y emplea un catalizador para convertir el gasóleo pesado a partir de la destilación del crudo (y otros flujos pesados) en gases livianos, materias primas de petroquímicos, mezcla de componentes de gasolina (nafta de FCC), y mezcla de componentes de combustible diesel (aceite cíclico ligero).

El FCC ofrece altos rendimientos de gasolina y material destilado (en el rango de 60-75 vol % en la carga de FCC), alta confiabilidad y bajos costos operativos y, flexibilidad operativa para adaptarse a los cambios en la calidad del petróleo crudo y los requisitos de los productos refinados. En sentido amplio, las refinerías orientadas a la producción de combustibles para transporte, la unidad de FCC representa más del 40% del total de la producción de gasolina y combustibles destilados (por ejemplo, diesel) que elabora una refinería.

El FCC también produce cantidades significativas de gases livianos (C1 a C4), incluidas las olefinas. Las olefinas livianas son químicos altamente reactivos y valiosos, ya sea como materias primas de petroquímicos o como materia prima para los procesos de mejoramiento de las refinerías (las cuales producen alto octanaje, mezcla de componentes de gasolina con bajo contenido de azufre). Mediante una adecuada selección de catalizadores, las unidades FCC se pueden diseñar para maximizar la producción de mezcla componentes de gasolina (nafta de FCC), mezcla de componentes de destilados (aceite cíclico ligero) o materias primas de petroquímicos.

El azufre es un “contaminante” para los catalizadores de FCC, es decir, el contacto con el azufre reduce la efectividad de los catalizadores de FCC. Para corregir este problema, muchas refinerías tienen unidades de desulfuración frente al FCC que remueve la mayoría del azufre de la carga de FCC. Incluso si dichas unidades están en su lugar, el flujo de refinación producido por la unidad de FCC aún contiene algo del azufre que se encontraba en la carga de FCC. En realidad, los productos del FCC no tratados (la nafta de FCC y el aceite cíclico ligero) son las principales fuentes de azufre presentes en la gasolina y el combustible diesel. La carga de FCC no tratada (denominada “aceite lodoso”) tiene varias disposiciones en la refinería, incluso la carga para la unidad de coquización (en las refinerías que tienen unidades de FCC y de coquización).

Efluente: Gasóleos desulfurados

Proceso al que sirve de carga: Hidrocraqueo

Descripción del Proceso:

Al igual que el FCC, convierte los destilados y el gasóleo a partir de la destilación del crudo (así como también otros flujos pesados de refinería), principalmente en gasolina y destilados. Este es un proceso catalítico que opera a

temperatura moderada y a alta presión. Aplica hidrógeno generado externamente para descomponer el destilado y las cargas de gasóleo pesado en gases livianos, materias primas de petroquímicos, y mezcla de componentes de gasolina y combustible diesel. Como sucede con el FCC, el hidrocrqueo ofrece altos rendimientos de productos livianos y una extensa flexibilidad operativa.

El rendimiento del producto a partir del hidrocrqueo depende del modo como está diseñada y opera la unidad. Desde un extremo operativo, un hidrocrqueador puede convertir esencialmente toda su carga en mezcla de componentes de gasolina, con rendimientos de ≈ 100 % vol en la carga. De manera alternativa, un hidrocrqueador puede producir combustible pesado y diesel, con rendimientos combinados de 85% a 90 %vol, junto con bajos volúmenes de gasolina.

El hidrocrqueo presenta una notable ventaja respecto del FCC. La entrada de hidrógeno al hidrocrqueador no sólo causa reacciones de craqueo, sino también otras reacciones que extraen los heteroátomos, en especial el azufre, de los flujos hidrocrqueados. Estas reacciones de “Hidrotratamiento” producen flujos hidrocrqueados con contenido de azufre muy bajo y mejores propiedades.

Efluente: Naftas livianas desulfuradas

Proceso al que sirve de carga: Reformado Catalítico

Descripción del Proceso:

Es uno de los procesos de mejoramiento más usados en las refinerías del mundo. Las unidades de reformado procesan diversos flujos de nafta (principalmente, pero no de manera exclusiva, nafta de destilación directa a partir de la destilación del crudo). Los reformadores catalíticos realizan una serie de reacciones catalíticas en estos flujos de nafta, que aumentan significativamente el nivel de octano de los mismos (en algunos casos hasta alcanzar una cantidad de 50 octanos).

El rendimiento del reformador (llamado reformado) es una mezcla de componentes de gasolina especial, de alto octanaje. El reformado catalítico es un proceso de refinación fundamental. Es la principal fuente de refinación para elevar el índice octano para gasolinas. El reformado catalítico puede producir reformados con un Número de octano de investigación (RON, por sus siglas en inglés) superior a 100 (>100 RON). Es el único proceso de refinación en el cual el octano es sujeto a control mediante la manipulación de las condiciones operativas. La alta concentración de componentes aromáticos en el reformado es la fuente principal de octano reformado.

Estos compuestos aromáticos son también valiosos para las materias primas de petroquímicos. Por ende, muchas refinerías ubicadas cerca de centros petroquímicos disponen de procesos para extraer algunos de estos aromáticos para la venta como materias primas de petroquímicos. Los aromáticos, en especial el benceno, se consideran compuestos tóxicos, lo cual ha ocasionado presiones externas para generar octano incremental de fuentes que tienen menor contenido aromático.

3.2.2 Etapa II: Proceso de Conversión Directa

En presencia del catalizador de óxidos metálicos, Co – Mo (Cobalto – Molibdeno), o Ni – Mo (Níquel – Molibdeno), la mezcla del gas y el crudo reacciona, de manera que los compuestos aromáticos de azufre, nitrógeno y oxígeno se transforman respectivamente en ácido sulfhídrico, amoníaco, metales libres y agua, mientras que las olefinas se hidrogenan y pasan a convertirse en hidrocarburos con saturación limitada de aromáticos. Así, y aun que la principal función del Hidrotratamiento es la desulfuración del crudo, se pueden llegar a cabo también desnitrogenaciones, desoxidaciones, deshalogenaciones, hidrogenaciones y craqueos de hidrocarburos.

Una vez detenida la reacción, los metales permanecen en la superficie del catalizador mientras que el resto de productos son extraídos del reactor. Este efluente es enfriado antes de llegar a un separador, donde se separa el crudo tratado del gas rico en hidrógeno. En una columna de rectificación se despoja el crudo de cualquier sulfuro de hidrógeno remanente y de las colas ligeras, y el gas se trata para eliminar el sulfuro de hidrógeno, mediante un proceso conocido como Proceso de Claus.

El Sulfuro de hidrógeno es un ácido inorgánico. Este gas es más pesado que el aire, incoloro, tóxico, inflamable; su olor es desagradable similar al de la materia orgánica en descomposición, como el que presenta los huevos podridos. Es un compuesto químico muy corrosivo y de los más producidos en el mundo. Generalmente se obtiene a partir del dióxido de azufre, por oxidación de óxidos de nitrógeno en disolución acuosa. Este es un gas contaminante presente en el gas natural, el cual representa una impureza que debe eliminarse de la corriente de gas. Esta eliminación debe realizarse antes de que sea inyectado en el sistema de tuberías, ya sean de transporte o distribución.

El sulfuro de hidrógeno se encuentra naturalmente en el gas natural, petróleo crudo, gases volcánicos y manantiales de aguas termales; además se puede encontrar en aguas pantanosas, lagunas, aguas estancadas, desagües, y alcantarillados. Generalmente es producido por la descomposición bacteriana de restos orgánicos en condiciones anaeróbicas, además de ello se genera en refinerías de petróleo.

El sulfuro de hidrógeno es un gas extremadamente nocivo para la salud; la presencia de 20 ppm a 50 ppm en volumen en el aire es lo suficientemente necesario como para generar un malestar agudo que lleva a la sofocación y a la muerte por sobre exposición. La exposición al sulfuro de hidrógeno o ácido sulfhídrico produce irritación de los ojos, nariz o garganta; además puede provocar dificultades respiratorias en personas asmáticas.

Exposiciones breves al sulfuro de hidrógeno, mayores a 500 ppm en volumen, puede causar pérdidas de conocimientos y posiblemente hasta la muerte. Generalmente las personas que sufren pérdida de memoria por exposición al sulfuro de hidrógeno se recuperan sin sufrir otros efectos; sin embargo, algunas personas pueden sufrir efectos permanentes o a largo plazo tales como dolor de cabeza, poca capacidad de concentración, falta de memoria y mala función motora.

3.2.3 Recuperación del Azufre

Como el sulfuro de hidrógeno es un gas altamente tóxico y de complicado manejo lo más conveniente es tratarlo para ser convertido en azufre elemental, esto se logra con el uso de la planta recuperadora de azufre. En la unidad recuperadora de azufre se transforma hasta el 97% del ácido sulfhídrico en azufre sólido o líquido. Para la recuperación del azufre, se debe eliminar el ácido sulfhídrico de la corriente de hidrocarburo y de los gases ácidos. Las plantas recuperadoras de azufre por lo general aplican el proceso Claus.

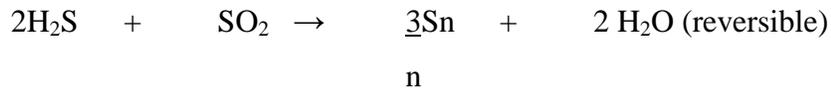
3.2.4 Descripción del Proceso Claus

Este proceso convierte el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental, con una alta pureza, mediante reacciones térmicas catalíticas. El proceso Claus es uno de los más importantes procesos de conversión directa y es uno de los más utilizados, en Venezuela y en el mundo, fue desarrollado en 1983.

La reacción química de conversión que ocurre en el proceso se basa en la reacción entre el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2), generando azufre elemental. La reacción es exotérmica, ocurre con la ayuda del uso de catalizadores como bauxitas, alúminas y aluminosilicatos. En la planta Claus, el gas

ácido es trasladado a los hornos y al reactor, los cuales permiten transformar el ácido sulfhídrico en azufre elemental.

3.2.5 Reacción Claus



n: catalizador (pueden ser bauxita, alúminas y aluminosilicatos).

El proceso Claus aplicado para la recuperación de azufre elemental, es posible ser llevado a cabo en presencia oxígeno; el gas proveniente de refinerías, de las plantas de procesamiento de hidrocarburos y de las plantas de gasificación, por lo general contienen ácido sulfhídrico (H_2S) y otros compuestos que requieren un procesamiento posterior, en la mayoría de los casos estos compuestos son tratados en la unidad recuperadora de azufre.

Dado que requiere un menor costo de inversión, la aplicación de oxígeno en el enriquecimiento del proceso Claus puede ser una opción viable en el caso de un aumento de producción (con la consecuente necesidad de incrementar la capacidad del proceso, debido al mayor contenido de azufre en la alimentación o por razones ambientales o legislativas).

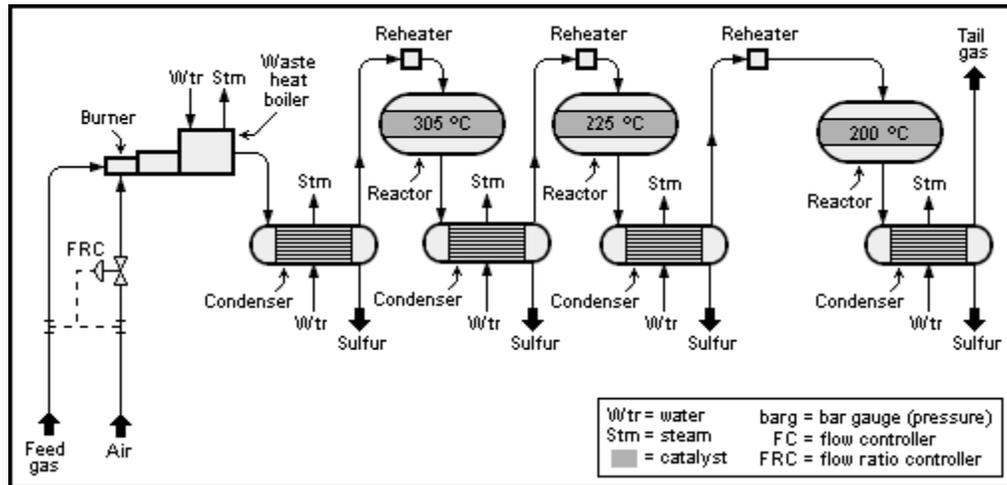


Figura 3.5 Diagrama del proceso Claus.
Fuente: De la rosa, J. (2010)

3.3 IDENTIFICACIÓN DE LAS NUEVAS TECNOLOGÍAS DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE FRACCIONES LIVIANAS Y PESADAS DE HIDROCARBUROS

3.3.1 Patentes comerciales de HDS de fracciones pesadas

Proceso H-Oil

Es un proceso catalítico utilizado para la desulfuración de residuos y combustibles pesados. Su principal característica es que utiliza un reactor de flujo ascendente con unidades en serie. Este tipo de reactores presenta las siguientes ventajas:

- El catalizador puede ser introducido y extraído continuamente durante la operación del reactor.

- La turbulencia interna permite asegurar una distribución isotérmica de la temperatura, lo cual elimina la necesidad de sistemas de enfriamiento para el control de temperatura.
- Como el catalizador está en constante movimiento produce caídas de presión bajas, además se puede usar catalizadores más finos que los utilizados normalmente en sistemas de lecho fijo.

Las unidades diseñadas operan a presiones máximas de 2500 Lpcm y temperaturas de trabajo de 525 °C.

Proceso Residfining (E.R.E)

Este proceso desarrollado por “La EssoResearch&Engineering”, es aplicado para el tratamiento directo de residuos. El “Residfining” utiliza lecho fijo y emplea un catalizador que es capaz de almacenar hasta un 40% de su peso en metales depositados durante el proceso.

Este proceso de desulfuración ha sido combinado por la E.R.E con un tratamiento de coquificación para utilizar residuos de alto contenido de metales. El proceso produce un 60% de productos líquidos desulfurados; el efluente gaseoso puede resultar valioso en zonas sin reservas de gas natural.

Proceso Chevron

Este proceso es utilizado para desulfurar gas-oíl de vacío y residuos de vacío. El tipo de reactor utilizado es de corriente descendente sobre un lecho fijo de catalizador, este tipo de reactor presenta la facilidad de separar las fases líquida y

sólida a la salida del mismo (350-400) °C para evitar craqueo. Este reactor utiliza hidrógeno en puntos intermedios para controlar la temperatura.

La reacción presenta separadores de alta y baja presión al salir del reactor que permite recuperar naftas, amoníaco y otros compuestos volátiles. Además presenta un sistema de adsorción de sulfuro de hidrógeno del gas de reciclo para reducir su efecto inhibitor.

Proceso Shell.

Este proceso utiliza cargas residuales que se desulfuran directamente; presentando tres reacciones en paralelo remoción de azufre, remoción de metales y conversión de asfáltenos a fracciones destilables. El reactor utilizado es de flujo descendente con catalizador fijo producido por laboratorios Shell. Se utiliza este proceso para crudos de puntos de ebullición cercanos a 350 ° C.

Proceso Gulf

Se aplica a residuos atmosféricos y crudos originales, con la particularidad que ninguna parte del crudo es destruido o convertido en otros productos. Este proceso es utilizado para cargas que contiene cantidades moderadas de metales. El catalizador utilizado no es recuperable. La temperatura de reacción es aproximadamente entre (650-800) °F y se utilizan reactores de flujo descendente con lecho fijo.

3.3.2 Patentes comerciales de HDS de fracciones Livianas

Proceso GT-BTXPlus

El proceso GT-BTXPlus pertenece a GTC Technology Inc., y está enfocado para que la Hidrodesulfuración de las fracciones livianas usadas como alimentación de FCC sean beneficiosas, ya que no presenta pérdida de octanos y decrece el consumo de hidrógeno mediante el uso de un solvente patentado por la compañía en un sistema de destilación extractiva. La corriente de gasolina FCC, con punto de ebullición final arriba de 210 °C, es alimentado a la unidad GT-BTXPlus, con extractos de azufre y de aromáticos de la corriente de hidrocarburos.

Los componentes de azufre y de aromáticos son procesados en un hidrotizador convencional para convertir el azufre en H₂S. Puesto que la porción de gasolina inicialmente tratada es reducida en volumen y libre de olefinas, el consumo de hidrógeno y los costos de operación son enormemente reducidos. En contraste con la mayoría de los esquemas de procesos de Hidrodesulfuración convencional de gasolina que utilizan unidades de Hidrotratamiento y de lavado cáustico para eliminar el azufre, en donde esos métodos inevitablemente resultan en saturación de olefinas, pérdidas de octanaje y pérdidas de rendimiento.

Proceso S Zorb

El proceso **S Zorb** que pertenece a Conoco Phillips Company, convierte corrientes de gasolina con alto contenido de azufre a gasolina con bajo contenido de azufre, mientras minimiza pérdidas de octano, pérdidas de rendimiento, y costos de operación usando la tecnología S Zorb para remover el azufre.

La gasolina proveniente de la unidad de FCC se mezcla con una pequeña corriente de hidrógeno y es calentada. La gasolina vaporizada es inyectada al Reactor de lecho fluidizado donde el adsorbente patentado por la compañía, remueve el azufre de la alimentación. Una zona especial en el reactor remueve el solvente suspendido del vapor, el cual sale del reactor para ser enfriado.

El adsorbente (catalizador) es retirado continuamente del reactor y transferido a la sección del Regenerador donde el azufre es removido como SO_2 , y enviado a la unidad de recuperación de azufre. El solvente purificado es reacondicionado y retornado al reactor. El rango de circulación del adsorbente es controlado y ayuda a mantener la concentración de azufre deseada en el producto.

Proceso OCTGAIN 220

El proceso OCTGAIN 220 que pertenece a Exxon Mobil Research and Engineering Co., reduce el contenido de azufre en la gasolina hasta menos de 10 ppm mediante Hidrodesulfuración seguido de procesos de craqueo e isomerización para recuperar el octano perdido. El esquema básico del flujo del proceso OCTGAIN 220 es similar a la de un hidrotratador de nafta convencional. La mezcla de la alimentación y del hidrógeno recirculado es precalentado en intercambiadores de calor de tipo carga/fondos, para posteriormente ser introducido por el domo del reactor.

Proceso SelectFining

El proceso SelectFining que pertenece a UOP en cooperación con PDVSA-INTEPEV., es una tecnología para la desulfuración de gasolina desarrollada para producir gasolina de ultra bajo azufre (UBA) mediante la remoción del más del 99% del azufre presente en la nafta olefínica, mientras:

- Minimiza la pérdida de octano.
- Maximiza el rendimiento líquido.
- Minimiza el consumo de hidrógeno.
- Elimina la recombinación del azufre.

El proceso SelectFining provee a las refinerías una solución simple y flexible para satisfacer las especificaciones actuales y futuras del contenido de azufre en la gasolina. Este proceso puede hidrotratar el rango total de ebullición de la nafta olefínica, o cuando se usa en conjunto con una nafta dividida o alguna fracción del intervalo total de ebullición de la nafta. Esta flexibilidad permite que la carga de la unidad SelectFining sea optimizada en base a ciertos factores específicos de las refinerías como la especificación final de azufre en la gasolina, la disponibilidad de los componentes del mezclado de gasolina, y los tipos y cantidades de olefinas y especies de azufre presentes en la carga.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- ✓ El crudo pesado y extrapesado de la faja petrolífera del Orinoco presenta en su composición un alto porcentaje de azufre, el cual se le presenta como impureza.
- ✓ El azufre se emite directamente como óxidos de azufre o indirectamente como ácido sulfhídrico.
- ✓ La Hidrodesulfuración es un proceso que se aplica de manera común a los diferentes tipos de crudos y cortes de destilación.
- ✓ Las reacciones que se efectúan en el proceso de Hidrodesulfuración son generalmente exotérmicas.
- ✓ El reactor cuenta con un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión a través del lecho catalítico, el cual es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva del material extraño en la parte superior del catalizador.
- ✓ Los catalizadores son altamente sensibles al azufre, el contenido debe estar por debajo de 1 ppm.
- ✓ La reacción de Hidrodesulfuración es exotérmica.
- ✓ Existe un incremento en la temperatura del Reactor, que es función del tipo de carga y de la concentración de contaminantes presentes.
- ✓ El Reactor cuenta con un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión a través del lecho catalítico, el cual es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva del material extraño en la parte superior del catalizador.

- ✓ La unidad de FCC representa más del 40% del total de la producción de gasolina y combustibles destilados (por ejemplo, diesel) que elabora una refinería.
- ✓ El FCC también produce cantidades significativas de gases livianos (C1 a C4), incluidas las olefinas.
- ✓ El reformado catalítico produce reformados con un Número de octano de investigación (RON, por sus siglas en inglés) superior a 100 (>100 RON) y es el único proceso de refinación en el cual el octano es sujeto a control mediante la manipulación de las condiciones operativas.
- ✓ El proceso Claus es un proceso de conversión directa.
- ✓ El proceso de desulfuración ha sido combinado por la E.R.E con un tratamiento de coquificación para utilizar residuos de alto contenido de metales.
- ✓ El proceso de desulfuración produce un 60% de productos líquidos desulfurados; el efluente gaseoso puede resultar valioso en zonas sin reservas de gas natural.
- ✓ El proceso OCTGAIN- 220 reduce el contenido de azufre en la gasolina hasta menos de 10 ppm.
- ✓ La presión parcial del hidrogeno aumenta la velocidad de reacción, sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de azufre que incrementan el consumo de hidrogeno.

4.2 RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar el proceso de desulfuración a la carga de alimentación antes de entrar a los procesos posteriores (reformado catalítico, hidrocraqueo, craqueo catalítico fluidizado, etc.) para evitar envenenamiento de los catalizadores utilizados en dicho procesos para sus respectivas reacciones.

- ✓ Realizar filtrado de la alimentación en la desulfuración de las cargas para evitar taponamientos de los reactores.
- ✓ Reducir la exposición del sulfuro de hidrogeno al medio ambiente para evitar la producción de lluvias acidas y efectos agudos en la salud de las personas.
- ✓ Ampliar el estudio del proceso de desulfuración considerando que: a) existen tecnologías que además de reducir significativamente el porcentaje de azufre de las cargas, contemplan el uso de menores cantidades de hidrogeno y elevar el octanaje de gasolinas desulfuradas y b) es necesario fijar la disposición final y aplicaciones comerciales del azufre recuperado.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TORREALBA A., R (2011) **“Estudio de la recuperación de azufre del mejorador Petrocedeño en el proceso de mejoramiento del crudo”**, Tesis, Universidad de Oriente, Maturín, Estado Monagas.

FAJARDO, E., LINARES, S., NÚÑEZ, R. Y RIVERO, A. (2006), **“Trabajo práctico común EAT 02-B”** Informe Técnico para PDVSA-PETROCEDEÑO.

MARTÍNEZ, V. (2000) **“Actualización y mejora de un programa para simular el proceso de recuperación de azufre”**. [Tesis en línea]. Universidad Autónoma Nacional de México. Distrito Federal, México. Consultada el 2 de Abril de 2013 en <http://UNAM.TGRAEC.mx>

MARTÍNEZ, J. (2010). **“Determinación experimental de la densidad a altas presiones de la mezcla de compuestos con mercaptanos”**. [Tesis en línea]. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Distrito Federal, México. Consultada el 22 de Marzo de 2013 en <http://Edu.IPN.mx>

DE LA ROSA, J. (2010) **“Estudio del impacto del procesamiento de crudos pesados en la Hidrodesulfuración de gasolinas”**. [Tesis en línea]. Universidad del Itsmo. Oaxaca, México. Consultada el 18 de Abril de 2013 en <http://UNITSMO.Saber.mx>

ARTÍCULO PDF OILFIELDREVIEW. **“Yacimientos de Crudo Pesados”**.

ARTICULO PDF OILFIELDREVIEW. **“Explicación de los procesos de refinación”**.

LA COMUNIDAD PETROLERA. (2013). [Página web en línea]. Disponible en:
<http://ingenieria-de-yacimientos.lacomunidadpetrolera.com>

PORTAL WEB MONOGRAFIAS.COM (2013). [Página web en línea]. Disponible en:
<http://www.monografias.com>

WIKI/FAJA_PETROLÍFERA_DEL_ORINOCO#REFERENCIAS.(2013).[Página web en línea].
Disponible en: <http://es.wikipedia.org>



HOJAS METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 1/6

Título	ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACIÓN DE PETRÓLEO Y SU APLICACIÓN EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS
Subtítulo	

El Título es requerido. El subtítulo o título alternativo es opcional.
Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
ABELARDO JOSÉ LEÓN GALINDO	CVLAC	CI: 17.046.118
	e-mail	abelardo.leon@hotmail.com
	e-mail	
MIRIANYELA KARINA ORTEGA	CVLAC	CI: 18.273.328
	e-mail	miriankariserra@hotmail.com
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Desulfuración
Hidrodesulfuración de petróleo
Eliminación del azufre
proceso Claus

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub-área
Tecnología (Ciencias Aplicadas)	Ingeniería de Petróleo

Resumen (Abstract):

En la realización de esta investigación se consideró el proceso de hidrodesulfuración el cual es de gran importancia dentro de los complejos industriales, este consiste en reducir la cantidad de azufre encontrándose en el petróleo desde su formación en el subsuelo. El Azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos, que si no se eliminan, al estar presentes en la combustión de los automóviles u artefactos que utilicen gasolina o diesel causaría una corrosión en los motores u envenenamiento del mismo y al tiempo que contaminaría al ambiente. Es por este motivo que se describe y explica detalladamente el proceso de hidrodesulfuración incluyendo su aplicación para las fracciones livianas y pesadas de hidrocarburos, además se establece la disposición final del efluente del proceso; las cargas desulfuradas y del sulfuro de hidrógeno que es sometido a proceso Claus para la obtención del azufre elemental. Finalmente se mencionan y explican las nuevas tecnologías del proceso de hidrodesulfuración para las cargas livianas y pesadas, desarrolladas por diferentes compañías, todo esto con la finalidad de definir una base de información que permita obtener el conocimiento necesario sobre este proceso y de su aplicación a nivel de refinerías para las cargas y cortes de destilación.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 3/6**Contribuidores:**

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Tomas Marín	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input checked="" type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	11.538.773
	e-mail	tmarin@udo.edu.ve
	e-mail	
Alicia Da Silva	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	8.348.931
	e-mail	Alicia_da_silva@hotmail.com
	e-mail	
Milagro Sucre	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	4.183.842
	e-mail	milagrosucre@gmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2013	06	07

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo
MIRIANYELA ORTEGA.DOCX

Alcance:

Espacial: _____ (opcional)

Temporal: _____ (opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Ingeniero de Petróleo

Nivel Asociado con el trabajo: Ingeniería

Área de Estudio:

Tecnología (Ciencias Aplicadas)

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente, Núcleo Monagas

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI - 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA
RECIBIDO POR *Mazpey*
FECHA *5/8/09* HORA *5:30*

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

Juan A. Bolanos Cunele
JUAN A. BOLANOS CUNELE
Secretario



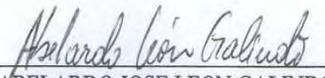
C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

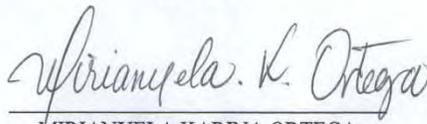
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 6/6

Derechos:

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicado CU-034-2009): “Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad, y solo podrán ser utilizados a otros fines, con el consentimiento del Consejo de Núcleo Respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización.”


ABELARDO JOSE LEON GALINDO

AUTOR


MIRIANYELA KARINA ORTEGA

AUTOR


Ing. Tomas Marin

TUTOR