

CATALIZADOR PARA LA HIDRODESMETALIZACION DE CRUDOS PESADOS

José O. MAYORGA y John W. RAMIREZ
Laboratorio de Petróleo y Catálisis
Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Se prepara y caracteriza un catalizador de arcilla adecuado para la hidrodesmetalización (HDM) de un crudo pesado de la Faja Petrolífera del Orinoco. Se estudia la influencia de algunos parámetros de pretratamiento sobre la actividad. Se encuentra que la acidez tiene un efecto más pronunciado sobre la HDM que la remoción de los óxidos de hierro libres.

ABSTRACT

Catalyst for the hydrodemetalization of heavy crude oils. A low-cost clay catalyst for the hydrodemetalization (HDM) of a heavy oil from the Orinoco Oil Belt was prepared and characterized. The influence of some pretreatment parameters on the activity was also studied. It was shown that acidity affects more the HDM than the removal of free iron oxides.

INTRODUCCION

El rápido agotamiento de las reservas de crudos livianos ha obligado a la explotación de los enormes yacimientos de crudos pesados y extrapesados de composición compleja, donde están presentes junto al azufre cantidades importantes de metales como el vanadio y el níquel.

El vanadio y el níquel producen envenenamiento de los catalizadores empleados en procesos de refinación; su recuperación, particularmente la del vanadio, constituye un proceso metalúrgico interesante por su importancia estratégica y elevado costo.

Hay que considerar adicionalmente el problema de contaminación ambiental asociado con los combustibles que contienen azufre, que por combinación química con el oxígeno genera SO_2 y posteriormente en presencia de vapor de agua las "lluvias ácidas".

Para el mejoramiento de los crudos pesados se ha desarrollado una serie de procesos objeto de patentes entre los cuales pueden mencionarse: Gulf <1>, Shell <2>, H-Oil <3>, Flexicoking <4> y descarbonización por solventes <5>. El empleo de cualquiera de ellos implica para el estado venezolano el desembolso

de cantidades apreciables de dinero del orden de los 1000 millones de bolívares para una carga de 100.000 barriles por día.

Se ha intentado crear una tecnología propia mediante el desarrollo de catalizadores de de bajo costo que obvien los problemas citados, reduzcan los costos e impidan la fuga de divisas. Se ha tenido un éxito considerable al emplear arcillas nacionales mejoradas por tratamientos físicos y químicos en la reducción del contenido de metales pesados y de azufre de los en crudos pesados.

En este estudio se desarrolla un catalizador en base a arcilla de la región de los Andes y se estudia el efecto del tratamiento químico de la arcilla sobre la capacidad hidrodeshmetalizante.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

El crudo pesado proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco, su análisis se muestra en la tabla 1.

El alto contenido de agua dificulta la hidrodeshmetalización, por lo que se realiza una deshidratación previa en un reactor Bench-Scale modelo 2-E-600-DFTW de 1 galón.

La arcilla procedente de la región de los Andes se seca al aire y se hace pasar a través de un tamiz de 2 mm. Se toma la fracción $\leq 2\mu\text{m}$ <6>. La presencia de óxidos libres de hierro y aluminio disminuye la capacidad desmetalizante y promueve la coquificación del crudo, para su eliminación, se ensayan dos métodos: a) Tratamiento ácido con H_2SO_4 que los remueve parcialmente y que promueve la formación de sitios ácidos <7>. b) Tratamiento con ditionito-citrato-bicarbonato de sodio <8> que los elimina totalmente.

Las cantidades de Fe y Al extraídos se determinan por absorción atómica en un Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 103.

La caracterización de la arcilla se realiza mediante la técnica de rayos X <9>, su superficie específica se mide por el método de adsorción de etilenglicol <10>.

Para evaluar la capacidad desmetalizante se introduce el catalizador y el crudo deshidratado en un reactor Parr modelo 4521 de 1l, se cierra el sistema y se inicia el calentamiento, al alcanzar los 100°C se arranca la agitación (1000 rpm) y se hace pasar el hidrógeno (250 a 500 ml. estandar/min); cuando se alcanza la temperatura de trabajo de 375°C , se toma la primera muestra, las demás muestras se toman a intervalos sucesivas de 1 hora hasta completar el tiempo de reacción de 6 horas.

El contenido de vanadio en las muestras se determina por colorimetría <6> en un Espectrofotómetro Perkin Elmer-Coleman modelo 575.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 2 se muestran las cantidades de hierro y aluminio removidos de la arcilla por tratamiento con ácido sulfúrico y con ditionito-citrato-bicarbonato de sodio (DCB).

El ataque químico con DCB remueve una mayor cantidad de Fe y Al que el tratamiento con H_2SO_4 . Se ha determinado previamente <11> que el H_2SO_4 no afecta la estructura de la arcilla. Respecto del DCB, éste es un método de tratamiento que antecede al análisis por Rayos X, por lo cual tampoco modifica la estructura de la arcilla. La eliminación de Fe y Al se explica por un proceso de limpieza de la superficie de la arcilla que extrae los óxidos hidratados, especialmente el de hierro, lo que se observa por el color blanco-grisáceo del material resultante. El empleo del H_2SO_4 promueve los sitios ácidos necesarios para la reacción de hidrodsmetalización.

El diafractograma de rayos X confirma la presencia de las siguientes arcillas: Caolinita, Vermiculita, Cuarzo, llita.

Los resultados correspondientes a la superficie específica se muestran en la tabla 3.

Se observa un pequeño aumento de la superficie específica por el tratamiento ácido y uno mayor cuando se efectúa la remoción de los óxidos de hierro y aluminio. Esto se explica si se considera el efecto de ambos tratamientos sobre tales óxidos: mientras que el H_2SO_4 remueve los iones intercambiables sustituyéndolos por iones hidrógeno, el DCB extrae prácticamente todo el Fe y Al de la superficie generando un aumento más pronunciado de la superficie específica.

El efecto del tratamiento químico sobre la actividad desmetalizante de la arcilla se muestra en la tabla 4.

En todos los casos se nota el efecto que tiene el tratamiento químico de la arcilla tanto con H_2SO_4 como con DCB sobre la capacidad de remoción de mateles del crudo.

Al comparar la arcilla tratada con DCB con la arcilla original se observa un aumento importante de la capacidad desmetalizante que puede atribuirse al incremento de superficie específica (Tabla 3) producida por la remoción de los óxidos de Fe y Al, (Tabla 2)

TABLA 1.-ANALISIS DEL CRUDO HAMACA 2X

Intervalo	3544 a 3559 pies
Gravedad API	9,4
Agua %	40 a 65
Cloruros en agua.ppm	779
Azufre %	3,6
Vanadio ppm	480
Niquel ppm	107

TABLA 2.-EFECTO DEL TRATAMIENTO QUIMICO SOBRE LA REMOCION DE HIERRO Y ALUMINIO

TRATAMIENTO	CANTIDAD EXTRAIDA mg/gr arcilla	
	Fe	Al
H2SO4	1,79	2,11
DCB	23,7	3,34

TABLA 3.-EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA ARCILLA

TRATAMIENTO	SUPERFICIE ESPECIFICA m ² /gr
ninguno	20,7
H2SO4	21,4
DCB	23,5

TABLA 4.-EFECTO DEL TRATAMIENTO QUIMICO SOBRE LA ACTIVIDAD DESMETALIZANTE DE LA ARCILLA(*)

TIEMPO hr	% DESVANADIZACION		
	Sin tratamiento	DCB	H ₂ SO ₄
1	11,8	26,7	31,4
2	22,5	44,3	50,9
3	36,5	57,6	69,2
4	46,8	67,2	73,3
5	56,5	74,7	76,4
6	65,4	77,1	81,3

(*)CONDICIONES DE EXPERIMENTACION

Relación crudo/catalizador :10/1 en peso
 Presión : atmosférica
 Temperatura : 375 °C
 Velocidad de agitación : 1000 rpm
 Tamaño partícula catalizador : -40 + 60 mallas
 Flujo de hidrógeno : 200 a 500 ml estandar/ min.

La arcilla tratada con H_2SO_4 presenta la mayor actividad, lo que muestra la importancia del ión hidrógeno en el fenómeno asociado con la deposición de metales sobre la superficie.

La semejanza de resultados respecto a la capacidad de remoción del vanadio se ha atribuido al efecto promotor del metal que se va depositando <12>, lo que no ocurre con la arcilla sin ningún tratamiento. La remoción es alta en las primeras horas de operación y por ende la acción promotora más pronunciada.

En la superficie del catalizador usado se deposita una cantidad importante de metales (V, Ni, etc) que tienen un alto precio <13> y que pueden extraerse por técnicas conocidas <14> permitiendo la reutilización de la arcilla si se les somete a un proceso de regeneración.

CONCLUSIONES

- se ha desarrollado un material que permite remover hasta un 80% del vanadio de un crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco.
- es importante la presencia de sitios ácidos sobre la arcilla.
- deben removerse el Fe y Al de la superficie de la arcilla para mejorar su capacidad desmetalizante e impedir la coquificación del crudo.
- La acidez de la superficie tiene un efecto más pronunciado sobre la capacidad hidrodesmetalizante que la eliminación de los óxidos libres de Fe y Al.

AGRADECIMIENTO

Al Profesor J.I. Belandria por su desinteresada colaboración. Al C.D.C.H.T. de la Universidad de Los Andes por el apoyo financiero. Al INTEVEP S.A. por el análisis del crudo Hamaca 2X.

REFERENCIAS

- <1> ONDISH, G., STRALFER, H. y YANIK, S.; "Proceso de la Gulf para el mejoramiento no destructivo de crudos pesados y breas". II Jornadas Venezolanas de Refinación. Puerto La Cruz, Noviembre (1976)
- <2> VAN GINNEKEN, A.J.; "Shell processes for the hydrodesulphurisation and hydrodemetallization of residual oils". II Jornadas Venezolanas de Refinación. Puerto La Cruz, Noviembre (1976)
- <3> VERGARA, M., LEHMAN, L. y MARKS, R; "Producción de crudos pesados mediante el proceso H-Oil". II Jornadas Venezolanas de Refinación. Puerto La Cruz, Noviembre (1976)

- <4> RIONDA, J., FUQUA, B. y LAHN, G.; "Uso del proceso Flexicoking para la mejoría de crudos pesados". II Jornadas Venezolanas de Refinación. Puerto La Cruz, Noviembre (1976)
- <5> ATTERIDG, P.T.; "A fresh look at solvent decarbonizing" Oil & Gas J. p. 72, Dec 9, (1963)
- <6> DAY, P.R.; "Particle fractionation and particle-size analysis". In C.A. Black (ed): Methods of Soil Analysis. Part 1. pp. 545-566. Am. Soc. of Agronomy. Madison, Wi., U.S.A. (1965)
- <7> MAYORGA, J.O.; "Desarrollo de una arcilla para la desmetalización y desulfuración de crudos pesados". Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería, U.L.A. (1981)
- <8> KUNZE, G.W.; "Pretreatment for mineralogical analysis" In. C.A. BLACK (ed): Methods of Soil Analysis. Part 1 pp. 568-577 Am. Soc. of Agronomy. Madison, Wi., U.S.A. (1965)
- <9> WHITTIG, L.D.; "X-Ray diffraction techniques for mineralogical identification and mineralogical composition". In C.A. Black (ed): Methods of Soil Analysis. Part 1 pp. 671-696 Am. Soc. of Agronomy. Madison, Wi., U.S.A. (1965)
- <10> MORTLAND, M.M. and REMPER, W.D.; "Specific surface": In C.A. Black (ed): Methods of Soil Analysis. Part 1 pp. 532-543 Am. Soc. of Agronomy. Madison, Wi., U.S.A. (1965)
- <11> CONTRERAS, A.E.; "Preparación y caracterización de una arcilla para el mejoramiento de crudos pesados I". Trabajo de grado. Facultad de Ingeniería, U.L.A. (1981)
- <12> ROSA-BRUSSIN, M.; "Estudio de las propiedades catalíticas de una arcilla: Desintegración catalítica y desmetalización de moléculas modelos y crudos pesados". Trabajo de Ascenso. Facultad de Ciencias U.C.V. (1984)
- <13> Oil & Gas J.p. 48, Sept. 10, (1973)
- <14> BEUTHER, H. and FLINN, R.A.; "Technique for removing metal contaminants from catalysts". Ind. & Eng. Chem. Prod. Res. & Dev. 2, 1, 53 (1963)