

## HIDRODESULFURACION DE CRUDOS PESADOS

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

### RESUMEN

Se estudia la desulfuración de crudos pesados mediante la acción del hidrógeno en presencia de un catalizador. Los resultados demuestran que: la demetalización previa, la presión de hidrógeno, la temperatura, la velocidad de agitación y la relación crudo-catalizador, son variables determinantes en el proceso.

En un crudo de la Faja del Orinoco se logra: desulfuración de 76,9%, reducción de viscosidad de 85%, disminución de densidad de 9,4 a 13,1 °API.

### ABSTRACT

**Hydrodesulfurization of heavy crudes.** The hydrodesulfurization of heavy crudes by the influence of hydrogen and catalyst was studied. It was demonstrated that the hydrodemetallization, hydrogen pressure, the process temperature, the rotational velocity and the crude-catalyst ratio are important over the process.

The crude oil from Orinoco Oil belt show reductions of 76,9% in sulfur, 85% in viscosity and the final specific gravity is 13,1 °API.

### INTRODUCCION

Gran parte de las reservas de petróleo de Venezuela, incluida la totalidad del petróleo de la Faja.Petrolífera del Orinoco, son crudos pesados y extrapesados. Los factores de recuperación logrados para estos crudos son muy bajos, y las técnicas necesarias para mejorar estos factores de producción no están totalmente detallados <1>. Estos crudos pesados tienen una alta viscosidad y alto contenido de metales y de azufre. La alta viscosidad dificulta su transporte; el alto contenido de metales causa corrosión en equipos e instalaciones industriales y disminuye la actividad de los catalizadores utilizados en los procesos de conversión. El azufre reduce la acción del tetraetilo de plomo (TEL) añadido a las gasolinas <2> y envenena los catalizadores de platino en el proceso de reformado. Los combustibles como kerosen, gas-oil, fuel-oil, etc., en ausencia de compuestos de azufre, son menos corrosivos en los motores de combustión y durante reformado dan mejores rendimientos de gasolinas en condiciones menos severas.

La investigación tecnológica nacional se ha orientado hacia la transformación de los crudos pesados en los cuales el azufre está como mercaptanos, disulfuros, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos y otros compuestos más complejos <3>.

Existen varios procesos comerciales utilizados para la desulfuración de residuos de combustibles pesados H-oil <4>, residfining <2>, Chevron <2>, Shell <5>, Gulf <6>; pero hasta ahora no se ha diseñado un proceso capaz de tratar cargas vírgenes de crudos pesados venezolanos.

Se han presentado varios esquemas en los cuales se puede integrar el proceso general de transformación de un crudo virgen sin destrucción; básicamente consisten en: una desmetalización con su consecuente recuperación de metales y regeneración del catalizador, seguida de una desulfuración con recuperación de azufre y regeneración del catalizador.

#### ESTUDIO EXPERIMENTAL

El tipo de activación del catalizador mas adecuado para el proceso y el rango de valores de las variables de operación se determinan en base a resultados obtenidos en experiencias preliminares.

Las experiencias se realizan en un reactor Parr modelo 4521 de un litro de capacidad adaptados para operar en forma semi-continua. Se fijan las condiciones de operación: presión de hidrógeno, temperatura, relación crudo-catalizador, tipo de catalizador y agitación; se carga el reactor con crudo deshidratado y demetalizado; alcanzadas las condiciones de operación se deja el proceso por el tiempo destinado a la prueba. Las muestras se toman a intervalos regulares y se determina el contenido de azufre por métodos estandarizados <7>.

El crudo utilizado proviene de la Faja Petrolífera del Orinoco, su análisis se muestra en la Tabla I. El catalizador es óxido de Co-Mo soportados sobre alúmina.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla II muestra los resultados del efecto de la presión sobre la desulfuración, se observa que esta variable ajerce una notable influencia sobre el proceso. A medida que aumenta la presión el % de desulfuración es más alto.

Al incrementar la presión aumentan la solubilidad del hidrógeno en el crudo y la saturación sobre la superficie del catalizador; dejando de ser controlantes los efectos difusionales.

La Tabla III muestra los resultados del efecto de la agitación sobre la desulfuración. Al incrementar la agitación aumenta el porcentaje de desulfuración debido a la disminución de los efectos de difusión externa que presentan los reaccionantes y productos en la mezcla, se mejora también la distribución del hidrógeno y del catalizador en el reactor disminuyendo los efectos de resistencia a la transferencia de masa.

La Tabla IV muestra los resultados de la influencia de la concentración del catalizador sobre la desulfuración. El efecto favorable del incremento de la masa del catalizador se debe a la mayor área superficial. Se postula que este tipo de reacciones suceden sobre los centros activos del catalizador, formándose primero intermediarios y luego los productos finales; la cantidad de productos intermediarios formados es función del área superficial. El bajo rendimiento a pequeñas relaciones catalizador/crudo se puede atribuir al envenenamiento del catalizador por los metales residuales.

La Tabla V muestra los resultados del efecto de la temperatura sobre el porcentaje de desulfuración. La temperatura mas alta favorece la velocidad del proceso pero disminuye el rendimiento total. Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de la reacción química, pero este efecto no se manifiesta sobre la velocidad global debido a que la etapa controlante pasa a ser la difusión interna.

La Tabla VI muestra los resultados del efecto de la demetalización sobre la desulfuración. En esta prueba realizada a presión atmosférica se observa que la demetalización previa es indispensable para el proceso de desulfuración. Los metales contenidos en los crudos bajo la forma de complejos porfirínicos compiten por los sitios activos del catalizador, disminuyendo también el área superficial por oclusión de los poros <8>.

La Tabla VII muestra las variaciones de viscosidad y gravedad °API cuando se opera en las mejores condiciones determinadas experimentalmente. Las variables estudiadas ejercen notable influencia sobre estas propiedades físicas del crudo. La adición de hidrógeno satura moléculas deficitarias en hidrógeno, sustituye átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno, y en algunos casos craquea moléculas grandes para aumentar la relación H/C, como resultado final disminuyen la viscosidad y la densidad.

TABLA I.-ANÁLISIS DEL CRUDO HAMACA 2X

Gravedad ° API	9,4
Azufre %	3,6
Viscosidad cp a 22°C	120.000
Variedad ppm	480
Agua %	40

TABLA II.-EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA DESULFURACION(\*)

t hr	% desulfuración	
	500 psig	600 psig
0	0,00	0,00
2	15,71	23,14
6	27,20	42,15
9	37,55	49,76
12	45,21	56,61
15	52,87	63,22
18	55,56	65,70

(\*) Condiciones: temperatura °C 350  
 agitación rpm 1000  
 flujo hidrógeno ml/min 500  
 gr catalizador/gr crudo 0,1

TABLA III.-EFECTO DE LA ABITACION SOBRE LA DESULFURACION(\*)

t hr	% desulfuración	
	500 rpm	1000 rpm
0	0,00	0,00
3	20,49	23,14
6	38,52	42,15
9	45,90	48,76
12	53,28	56,61
15	56,97	63,22
18	56,97	65,70

(\*) Condiciones: temperatura °C 350  
 presión hidrógeno psig 600  
 gr catalizador/gr crudo 0,1  
 flujo hidrógeno ml/min 500

TABLA IV.-EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR EN LA DESULFURACION.

t hr	% desulfuración	
	gramos de catalizador/gr crudo	
	0,1	0,05
0	0,00	0,00
3	23,14	5,00
6	42,15	11,43
9	48,76	13,93
12	56,61	15,00
15	63,22	18,57
18	65,70	21,07

Condiciones: temperatura °C 350  
 presión hidrógeno psig 600  
 agitación rpm 1000  
 flujo hidrógeno ml/min 500

TABLA V.-EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DESULFURACION(\*)

t hr	% desulfuración	
	350°C	390°C
0	0,00	0,00
3	23,14	43,39
6	42,15	53,56
9	48,76	56,27
12	56,61	57,97
15	63,22	58,64
18	65,70	58,98

Condiciones: presión psig 600  
 agitación rpm 1000  
 gr catalizador/gr crudo 0,1  
 flujo hidrógeno ml/min 500

TABLA VI.-INFLUENCIA DE LA DEMETALIZACION(\*)

tiempo hr	SIN DEMETALIZAR		DEMETALIZADO	
	Azufre gr S/100 gr crudo	desulfuración %	Azufre gr S/100 gr crudo	desulfuración %
0	3,0	-	2,18	-
3	2,99	0	1,44	33,94

(\*) Crudo Leguillas I  
 Condiciones: presión atmosférica  
 temperatura °C 300  
 agitación rpm 500  
 flujo hidrógeno ml/min 1000

TABLA VII.-EXPERIENCIA EFECTUADA EN MEJORES CONDICIONES DE OPERACION

Presión psig	Temperatura °C	Agitación rpm	Catalizador gr/gr crudo	RESULTADOS(*)	
				Viscosidad cp	°API
600	350	1000	0,1	1700	13,1

(\*) Crudo original: viscosidad cp 120.000  
 densidad °API 9,4

**CONCLUSIONES**

- La demetalización de los crudos pesados debe efectuarse antes de la hidrosulfuración.
- La relación crudo-catalizador, temperatura, presión y agitación son variables importantes en el proceso.
- Las condiciones de operación más favorables son: temperatura 350°C, agitación 1000 rpm, flujo de hidrógeno 500 ml/min, relación crudo a catalizador 10/1.
- Empleando un crudo demetalizado se alcanza una desulfuración de 65,7%, que sube a 76,9% al considerar el azufre removido durante la demetalización.
- El proceso es adecuado para la hidrosulfuración de crudos pesados.

**AGRADECIMIENTO**

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

**REFERENCIAS**

- <1> FUENTES, J., RAMIREZ, J.W., BELANDRIA, J.I.: "Hidrosulfuración de Crudos Pesados de la Faja del Orinoco". Trabajo especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, U.L.A., (1981)
- <2> KRASUK, J.H., ANDREU, P., BARROETA, N.: "Desulfuración y Demetalización de Crudos Pesados y Resíduos". Acta Científica Venezolana, 25, 49-74 (1974)
- <3> SCHUIT, G.A., GATES, B.C.: "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization" AIChE Journal 19(3) 417-437, May (1973)
- <4> VERGARA, M.N., LEHMAN, L.M., MARKS, L.A.; "Producción de Crudos Pesados mediante el Proceso H-Oil". Presentado durante la conferencia de Crudos Pesados, Puerto La Cruz, Venezuela, Nov. 18-20, (1976)
- <5> VAN GINNEKEN, A.J.J.: "Shell Process for the Hydrodesulfurization and Hydrodemetalization of Residual Oils". Presentad durante las Jornadas de Refinación, Puerto La Cruz, Nov. 18-20 (1976)
- <6> ONDISH, G.F., STAIFFER, H.C., YANILC, S.J.: "Proces HDS de la Gulf para el mejoramiento no destructivo de Crudos Pesados y Breas". Gulf Science & Technology Company Pittsburgh Pennsylvania

- <7> ASTM D129-64, Sulfur in Petroleum Products General Bomb Method), Part, 23, p 99-102, (1981)
- <8> BLANCO, J. LINARTE, R.: "Catálisis, fundamentos y Aplicaciones Industriales", 1 Ed., Trillas, México, (1976)