

MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY EMPLEANDO CATALIZADORES ARCILLO-CARBONOSOS DE MOLIBDENO

Marco Gil^{1, 2*}, René Rojas², Susana Pinto Castilla¹

¹ Laboratorio de Físicoquímica de Superficie, Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Miranda-Venezuela.

² Laboratorio de Ingeniería de Yacimientos, Departamento de Subsuelo, Escuela de Ingeniería de Petróleo, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela

*mgilcarpio@gmail.com

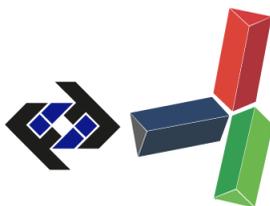
RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvo mediante destilación atmosférica las fracciones livianas del crudo Merey, se determinaron sus características fisicoquímicas como: gravedad API, densidad, color ASTM, destilación simulada, contenido de azufre, contenido de agua. Fueron puestas a reacción en una unidad de hidrotreamiento en un reactor de lecho fijo a alta presión (30 atm) y una temperatura de 350 °C, con un flujo de alimentación de 0,25ml min⁻¹. Se utilizó como agente presulfurante disulfuro de carbono (CS₂), la reacción evaluada fue hidrodesulfuración HDS, los catalizadores usados en estas reacciones estuvieron compuestos por una fase metálica de molibdeno (Mo) y soportada en arcilla (vermiculita), que posteriormente se sometió a un proceso de carburación, de ésta manera se obtuvo la siguiente serie de sólidos MoS1-E3, MoS1-E4, MoS2-E3 y MoS2-E4, los primeros con un contenido metálico superior a los MoS2. También se realizó una reacción con un catalizador industrial, un blanco y una sólo con el soporte. Al final del proceso catalítico se determinaron nuevamente las características fisicoquímicas de las muestras hidrotreatadas, donde se concluyó que el catalizador MoS1-E3 fue el más eficiente, al evaluar la respuesta catalítica de la arcilla se mostró un preferencia hacia la hidrogenación más que a la remoción del azufre en las moléculas sulfuradas, por lo que se concluyó que la fase metálica fue la responsable de la conversión mostrada. La evaluación del sólido MoS1-E3 indicó resultados superiores a los mostrados incluso por el catalizador industrial. De donde se evidencia su potencialidad para ser usado en los procesos de mejoramiento de crudo pesado.

Palabras Clave: Mejoramiento, fracciones de crudo, hidrodesulfuración, catalizadores, características fisicoquímicas.

ABSTRACT

In the present work, the light fractions of Merey crude were obtained by atmospheric distillation. Their physicochemical characteristics were determined by: API gravity, density, ASTM color, simulated distillation, sulfur content, water content. They were reacted in a hydrotreating unit in a fixed bed reactor at high pressure (30 atm) and a temperature of 350 °C, with a feed flow of 0.25 ml min⁻¹. Carbon disulphide (CS₂) was used as presulfurizing agent, the reaction evaluated was HDS hydrodesulfurization, the catalysts used in these reactions were composed of molybdenum (Mo) and supported on clay (vermiculite), and behind they were carburated. The following series



of solids MoS1-E3, MoS1-E4, MoS2-E3 and MoS2-E4 was obtained, with a higher metallic content in MoS1 than MoS2. A reaction was also carried out with an industrial catalyst, a blank test and a reaction with only the support. At the end of the catalytic process, the physicochemical characteristics of the hydrotreated samples were over determined. It was concluded that the MoS1-E3 catalyst was the most efficient, when evaluating the catalytic response of the clay, a preference was towards hydrogenation rather than sulfur removal. Therefore it was concluded that the metal phase was responsible of the conversion obtained. The evaluation of the solid MoS1-E3 indicated results higher than the industrial catalyst. Therefore, these materials showed their potential to be used in the improvement of crude oils.

Keywords: Upgrader, fractions of oil, hydrodesulfurization, catalysts, physicochemical characteristics.

INTRODUCCIÓN

El petróleo constituye un recurso energético muy importante para el mundo actual, desde su descubrimiento la mayor parte de los esfuerzos para su explotación han estado orientados hacia los crudos livianos, por su abundancia y relativa facilidad de explotación. Sin embargo en la actualidad las mayores reservas de petróleo las constituyen los hidrocarburos pesados, estos crudos poseen características fisicoquímicas ($^{\circ}$ API, viscosidad, color, contenido de heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados) que los vuelven más difíciles de tratar que los crudos livianos.

En el caso de Venezuela, sus mayores reservas las constituyen los crudos pesados. Lo cual hace inherente el desarrollo de nuevas tecnologías que faciliten el tratamiento de estos hidrocarburos. Para el proceso de producción de crudo pesado, al ser estos altamente viscosos, se mezclan con un crudo de menor viscosidad y mayor gravedad API o se diluyen con nafta.

Una vez que el crudo es diluido, se somete a un proceso de destilación primaria para la obtención de fracciones más livianas de estos hidrocarburos, tales como nafta ligera y pesada, diésel, kerosene y gasóleo liviano.

Posterior a la obtención de estas fracciones primarias, son sometidas a una serie de complejos procesos tales como el hidrotreatmento que constituye uno de los tratamientos para la eliminación de compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y aromáticos además de metales pesados de las corrientes en los mejoradores.

En función de ello, se estudió en el presente trabajo un proceso para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de las fracciones atmosféricas obtenidas en el proceso de destilación primaria de un crudo Merey, las cuales fueron llevadas a una unidad de hidrotreatmento a escala laboratorio. Se utilizaron diferentes sólidos catalíticos, conformados por sistemas monometálicos híbridos arcillos-metalocarbonoso, para ser empleados como soporte de catalizadores constituidos por molibdeno. La presente investigación se basó en la potencialidad de estos catalizadores para ser empleados en las unidades de hidrotreatmento de los mejoradores industriales.

METODOLOGÍA

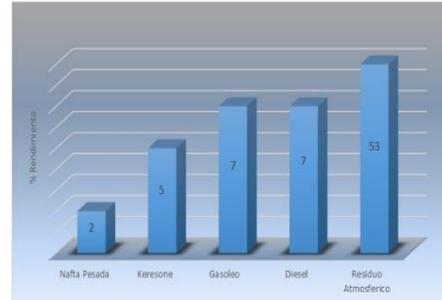
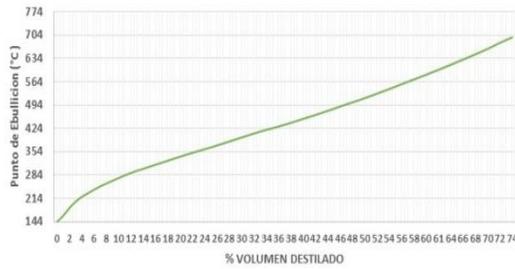
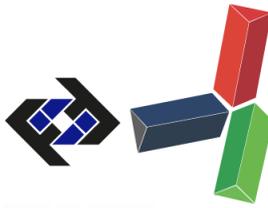
Para lograr los objetivos planteados en la investigación se realizaron los siguientes ensayos:

Una deshidratación del crudo, en el cual se elevó la temperatura hasta 110°C para asegurar la eliminación total del agua en la muestra. Seguidamente el proceso de destilación atmosférica simple (un solo plato) el cual trabajó en un rango de temperatura entre 150 °C hasta 343 ° C permitiendo obtener las fracciones atmosféricas denominadas nafta, kerosene, diesel y gasóleo atmosférico. Se empleó una presión de vacío 3-5 mmHg con el propósito de disminuir los puntos de ebullición de los componentes presentes en la carga. Se realizaron los cálculos de equivalencia de temperatura de trabajo entre la presión atmosférica y la presión de vacío. Una vez obtenido las fracciones atmosféricas se caracterizaron mediante los siguientes ensayos: Destilación simulada ASTM 7169 para el crudo y ASTM 2887-16 para la fracción, ASTM color 1500 haciendo uso del colorímetro marca FISHER COLORIMETER, densidad bajo la norma ASTM D-4052-16 utilizando un densímetro digital marca RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL, gravedad API por método analítico, viscosidad de la fracción aplicando la norma ASTM D-445,04 con un viscosímetro OBBELOHDE, factor de caracterización de Watson por método analítico. Se realizó un análisis discriminado de azufre a cada compuesto sulfurado presentes en la fracción destilada, el contenido del mismo se determinó en partes por millón (ppm). A través de este análisis también se obtuvo el contenido de azufre total de la muestra. Este ensayo se realizó con el método de determinación de compuestos azufrados en fracciones pesadas del petróleo por cromatografía de gases con detección selectiva de azufre, el equipo necesitó un volumen de muestra de 1 μL ; las condiciones iniciales de corrida fueron temperatura de 35 °C, presión = 4,33 psi, flujo de 1,877 ml min^{-1} con un tiempo de corrida de 76,5 min. Una vez caracterizado se llevó a cabo el proceso de hidrotratamiento en estado estacionario en una unidad de lecho fijo en modo de flujo descendente en una planta a escala laboratorio, primero se procedió a una proceso de presulfuración por 2 horas y seguidamente la reacción por 4 horas, se tomaron muestras cada hora además se utilizó heptano como solvente para limpiar el sistema una vez concluido la reacción. Los catalizadores arcillo carbonosos de molibdeno fueron proporcionados por el laboratorio de fisicoquímica de superficies del Centro de Química del IVIC, en los cuales se consideraban dos parámetros mayor y menor contenido metálico, MoS1 y MoS2, en cuanto al tratamiento térmico se incrementó la temperatura hasta 700 °C manteniéndola por 2h (E3) y 1 hora (E4) generándose así los siguientes sistemas MoS1-E3, MoS1-E4, MoS2-E3 y MoS2-E4. De igual manera se utilizó un catalizador industrial AERO 3A (3%Ni-15%Mo/Al₂O₃) para tener un patrón de comparación, una vez el sistema de reacción estuvo a punto con las condiciones de reacción descritas anteriormente se procedió a realizar las siguientes corridas: un blanco, arcilla, catalizador industrial y sistemas arcillos-carbonosos de molibdeno. Finalmente se procedió a realizar la caracterización de la fracción mediante mismos ensayos descritos antes del proceso de hidrotratamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las Fracciones de Crudo

Destilación simulada de Crudo Merey



a)

b)

Figura 1. Gráficos de: a) Verdaderos puntos de ebullición del crudo Merer (TBP) y b) porcentajes de rendimiento de los diferentes cortes presentes en el crudo Merer.

A través de este proceso se establecieron los intervalos de ebullición de las fracciones en el crudo Merer, construyéndose la curva de verdaderos puntos de ebullición (TBP, por sus siglas en inglés) que se aprecia en la figura 1-a, además de reportar el porcentaje de volumen destilado a obtener (Figura 1-b). Es importante señalar que el volumen de destilado obtenido mediante el proceso de destilación atmosférica se correspondió al esperado teóricamente mediante la curva TBP.

Densidad y Gravedad API

A continuación en la tabla 1, se presentan estas propiedades.

Tabla 1. Propiedades determinadas de la fracción obtenida

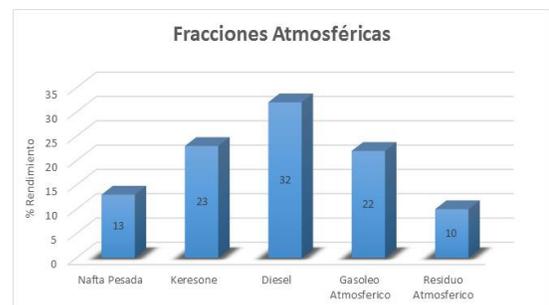
PROPIEDAD	MEZCLA
Densidad (g ml ⁻¹)	0,854 @20°C
Densidad de Destilado A 15 °C (g ml ⁻¹)	0,861
Gravedad API 15 °C	31,63
Gravedad Específica	0,8674

Destilación simulada de las fracciones:

Con este ensayo se conocieron los diferentes puntos de ebullición de los componentes presentes en el destilado final.



a)



b)

Figura 2. a) Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción atmosférica obtenida. b). Porcentaje de volumen destilado para la fracción atmosférica obtenida.

Color ASTM Para este ensayo se utilizó el método de prueba estándar para color ASTM D1500 para productos de hidrocarburos, el cual arrojó un valor de “1.ASTM COLOR”.

Factor de Caracterización de Kuop: Basándonos en la escala ofrecida por este ensayo se pudo constatar que el crudo era de base aromática (Kuop = 7,69) manteniéndose la misma base para la fracción (Kuop= 7,78).

Viscosidad de la fracción: De los cálculos realizados se determinó una viscosidad cinemática $\mu=3,3040 \text{ mm}^2 \text{ seg}^{-1}$ y una viscosidad dinámica $\eta = 2,844 \text{ cp}$

Caracterización de las fracciones después del proceso de hidrotratamiento

Densidad gravedad API y gravedad específica: Esta prueba se realizó para la fracción obtenida, por cada muestra de catalizador, cabe destacar que los resultados obtenidos a partir del blanco,. Además de permitir despreciar los resultados obtenidos por conversión térmica, ubicándose estos valores en el error experimental de la medida. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 2. Propiedades determinadas a las muestras hidrotratadas con los catalizadores

CATALIZADOR	° API	DENSIDAD (g cc ⁻¹)	GRAVEDAD ESPECIFICA
INDUSTRIAL	41,46	0,8141	0,8155
MoS1-E3	54,92	0,7543	0,7557
MoS1-E4	51,38	0,7690	0,7705
MoS2-E3	39,34	0,8342	0,8321
MoS2-E4	34,89	0,8464	0,8480
ARCILLA	43,47	0,8046	0,8061
FRACCION ATMOSFERICA	31,63	0,861	0,8650

Color ASTM D1500: Este ensayo se aplicó para cada muestra hidrotratada con cada catalizador, en general corresponde a un valor de “1.ASTM COLOR” lo cual indica la poca presencia de contaminantes y componentes pesados en la muestra.

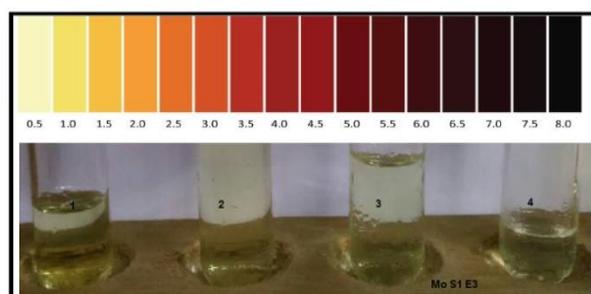


Figura 3. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con solido MoS1 E3.

Destilación Simulada:

De la figura 4 (A) se observa que en todos los casos los catalizadores disminuyen los intervalos de ebullición de los componentes presentes en las muestras con respecto a la fracción inicial. Sin embargo, los sólidos catalíticos MoS1-E3 y MoS1-E4 disminuyen en un rango más amplio los compuestos presentes en la muestra, que el catalizador industrial. También se muestra como aumenta el porcentaje de volumen destilado (figura 4 B) para los compuestos más livianos como

nafta en los sólidos soportados, mientras que la arcilla exhibe un comportamiento similar al catalizador industrial.

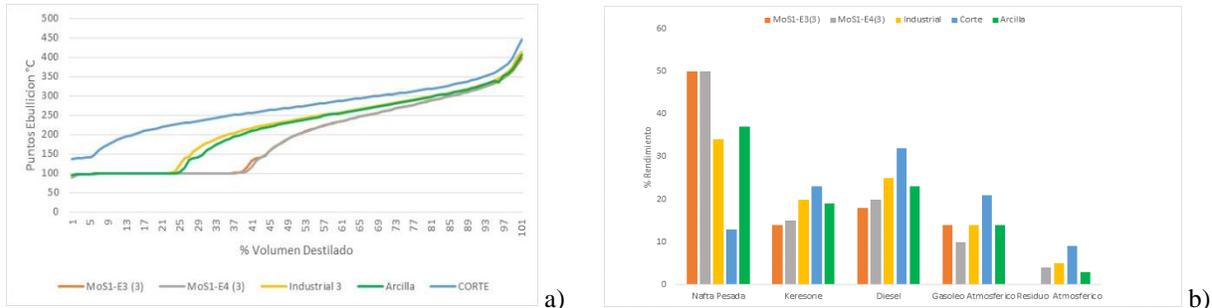


Figura 4. a) Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotreamiento catalítico. b) Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción hidrotreamada con los catalizadores.

A partir de la figura 5 A se observa como las muestras hidrotreamadas catalíticamente exhiben una disminución de sus puntos de ebullición, lo que permite inferir un mayor porcentaje de volumen destilado y componentes livianos (figura 5B), presentes en las mismas, a su vez las muestras hidrotreamadas con los sólidos MoS2-E3 y MoS2-E4 siempre muestran intervalos de ebullición por debajo del corte atmosférico. Además la arcilla muestra un porcentaje de volumen destilado mayor a los sólidos soportados y al corte inicial, es importante señalar que los catalizadores MoS2-E3 y MoS2-E4 poseen un cuarto del contenido metálico del catalizador industrial.

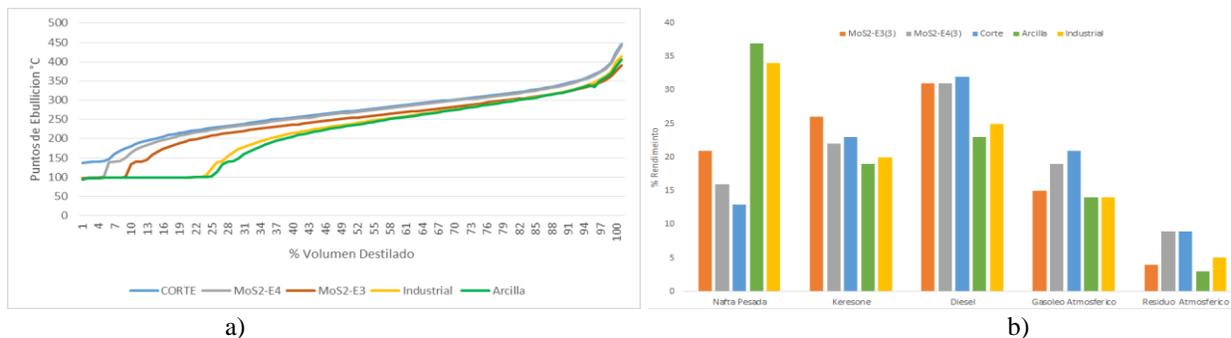


Figura 5. A) Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotreamiento catalítico. B) Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción hidrotreamada con los catalizadores.

Factor de Caracterización Kuop:

Tabla 3. Factor de caracterización de la muestras hidrotreamadas

Catalizador	K _{uop}
INDUSTRIAL	7,897
MoS1-E3	8,411
MoS1-E4	8,254
MoS2-E3	8,000
MoS2-E4	7,868

Análisis Discriminado de Azufre:

Este ensayo se realizó con la finalidad de evaluar la conversión y selectividad de los catalizadores utilizados:

Tabla 4. Porcentaje de Conversión de Azufre

Catalizador	% Conversión
Industrial	60,05
MoS1-E3	70,14
MoS1-E4	23,51
MoS2-E3	41,13
MoS2-E4	32,73
Arcilla	11,35

Selectividad

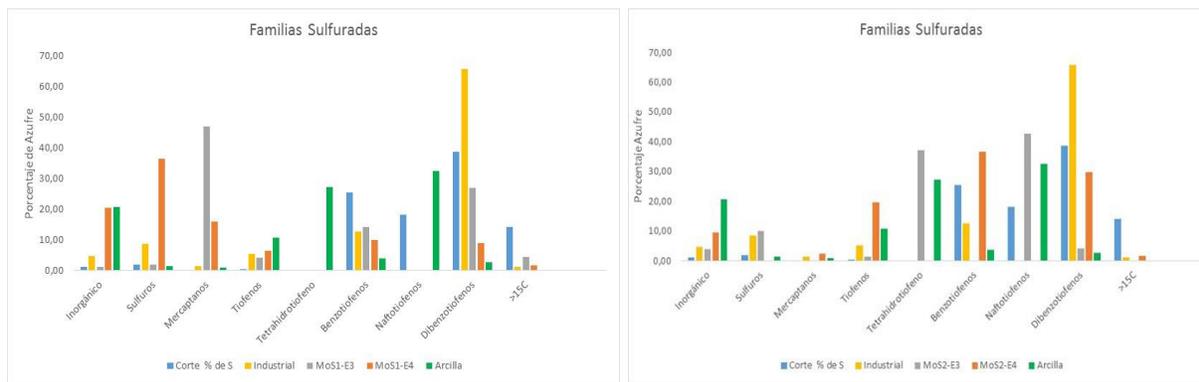


Figura 6. Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento

Una vez evaluada la conversión y selectividad de los catalizadores es importante destacar su potencialidad a ser aplicados en procesos de mejoramiento de crudo, esto debido a que muestran una mayor selectividad en el proceso de desulfuración de moléculas complejas donde el catalizador industrial se dificulta, incluso el catalizador MoS1-E3 muestra una conversión mayor al sólido industrial, de igual forma mejora todas las demás características fisicoquímicas evaluadas tales como color ASTM, densidad y gravedad API sin cambiar la composición química de la fracción atmosférica.

CONCLUSIONES

La evaluación de las propiedades fisicoquímicas de la fracción sometida al proceso de hidrotratamiento demostró una mejora significativa en comparación a la fracción inicial. De los

cuatro (4) sólidos evaluados constituidos por molibdeno se encontró que el MoS1-E3 fue el que demostró una mayor eficiencia en las reacciones de hidrotatamiento catalítico, mejorando las propiedades fisicoquímicas de la muestra en valores superiores a la fracción atmosférica inicial, presentando una conversión del 70% en el contenido de azufre e indicando una preferencia de transformación de moléculas complejas (dibenzotiofenos) hacia moléculas más sencillas como tiofenos. Todos los sólidos demostraron una mayor capacidad para tratar con moléculas complejas que el catalizador industrial, además de seguir una ruta de hidrodesulfuración directa con excepción del MoS2-E3 y la arcilla que mostraron una ruta de hidrogenación. Los catalizadores de la serie MoS1-E3 y MoS1-E4 demostraron ser más eficiente en la mejora de las propiedades fisicoquímicas que los catalizadores MoS2-E3 y MoS2-E4, esto se debió al mayor contenido metálico presentes en los sólidos MoS1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*Gil Marco J. “Mejoramiento de fracciones livianas de crudo Merey empleando catalizadores arcillo-carbonosos de molibdeno”. Trabajo Especial de Grado .Universidad Central de Venezuela. 2018.

*Dra. Susana Pinto Castilla. “Síntesis y caracterización de carburos de molibdeno soportados en materiales arcillo-carbonosos” XXI congreso de catálisis.