

LA HIDRODESULFURACIÓN PREVIA AL REFORMADO CATALITICO COMO METODO PARA DISMINUIR LOS EFECTOS DE LA CORROSIÓN ASOCIADOS A LOS COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN EL DIESEL Y SUS MEZCLAS

Franklin Alexander Reinel Cardenas¹; Ing. Jairo Martínez Consuegra²

1. Estudiante de Profesionalización en Ingeniería Química de la Universidad San Buenaventura.
2. Director de artículo, Programa de Profesionalización en Ingeniería Química de la Universidad San Buenaventura.

RESUMEN

El azufre es uno de los principales contaminantes del diesel y de la gasolina. Los niveles de azufre en el petróleo crudo oscilan entre 1.000 y 30.000 ppm (partes por millón), por lo que eliminarlo de los combustibles implica un esfuerzo financiero importante. La creciente preocupación por la contaminación con regulaciones ambientales cada vez más estrictas ha generado el desarrollo de planes de acción para contrarrestar los efectos causados por la presencia de compuestos basados en azufre en el petróleo causantes de problemas de funcionamiento en plantas y refinerías tales como el envenenamiento de catalizadores en las unidades de reformado catalítico y las emisiones de dióxido de azufre resultantes del uso de combustibles en vehículos automotores, barcos, hornos etc.

El proceso de hidrodesulfuración elimina compuestos azufrados, como el Etanotiol, presente en Diesel haciendo que cumplan con las regulaciones ambientales impuestas para la importación y exportación de combustible con valores menores a 8 ppm y 0,31 %wt en las mezclas de Diesel. A su vez que ayuda a reducir las emisiones de dióxido de azufre al medio ambiente y evita la corrosión aumentando las condiciones de seguridad en las plantas y de los consumidores finales.

Palabras claves: Compuestos azufrados, hidrodesulfuración, corrosión, Regulaciones ambientales.

ABSTRACT

Sulfur is one of the main pollutants in diesel and gasoline. Sulfur levels in the crude oil ranges from 1,000 to 30,000 ppm (parts per million), so that fuel deleting involves considerable expenditure. The growing concern about contamination with increasingly stringent environmental regulations has led to the development of action plans to counteract the effects caused by the presence of sulfur-based compounds in the oil causing performance problems in plants and refineries such as poisoning catalysts in catalytic reforming units, and sulfur dioxide emissions resulting from the use of fuels in vehicles, boats, furnaces, etc.

The hydrodesulfurization process removes sulfur compounds present in Diesel as Ethanethiol making compliance with environmental regulations imposed on the import and export of fuel valued at less than 8 ppm and 0.31 wt% in the blends of Diesel. In turn helping to reduce emissions of sulfur dioxide to the environment and preventing corrosion increasing security conditions in plants and end users.

Keywords: Sulfur Compounds, Hydrodesulphurization, Corrosion, Environment Regulations.

INTRODUCCION

En la actualidad las refinerías se enfrentan al gran reto de mejorar o al menos mantener los márgenes de refino competitivos, siendo obligadas a procesar crudos más pesados con menor precio, pero con altos costos operativos generados por el elevado contenido de metales, alto contenido de azufre y nitrógeno, alta producción de fondos.(Pérez, 2010)

La presencia en los hidrocarburos y los productos petroquímicos que contienen compuestos de azufre genera una preocupación debido a que el azufre se oxida a dióxido de azufre (SO_2), un contaminante que puede causar problemas ambientales. El azufre presenta alta afinidad con metales y el hidrógeno; en su forma soluble se encuentra como sulfuros de hidrógeno y óxidos de azufre, modificando propiedades como la densidad y la viscosidad, influyendo en el valor comercial del mismo. Las formas del azufre predominantes en los petróleos son tiofenos y sulfuros cíclicos, en algunos crudos también disulfuro y mercaptanos. (Oil Production, s.f.) Estos compuestos químicos al no eliminarse promueven la corrosión de los tanques de almacenamiento y líneas de transporte en la red distribución a los clientes externos así como los motores de combustión interna.

Algunos problemas de corrosión dentro de la refinería se le atribuyen al ácido sulfhídrico, como son:

- Reposición de estructuras y maquinaria corroídas, o sus partes, tales como tubos condensadores, silenciadores de tubos de escape, conductos y tuberías, en los que se incluye la mano de obra necesaria.
- El repintado periódico de estructura cuyo motivo principal es evitar la corrosión, o el costo de adquisición y mantenimiento de las tuberías con protección catódica.
- El empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión en aplicaciones donde el acero al carbono cumplirá las exigencias mecánicas, pero no sería utilizable por su insuficiente resistencia a la corrosión; y así mismo comprende el costo del galvanizado o niquelado del acero, el de la adición de inhibidores al agua y el de la deshumidificación de almacenes para equipos metálicos. Sólo en los Estados Unidos se estima, calculando por bajo, que el costo total de todas estas clases de pérdidas es de unos 5500 millones de dólares por año H. Koch (2002). Ahora, está claro que la presencia de ácido sulfhídrico, (H_2S) puede afectar críticamente la viabilidad económica de un yacimiento de hidrocarburos. Si el gas no se puede entregar dentro de los límites de especificación será necesario realizar procesos de endulzamiento (eliminación de gas ácido).

La Evaluación de la densidad de corrosión a través del análisis de las curvas de polarización dinámica (Tafel) basado en que la velocidad de disolución (corrosión) de un metal puede ser representada por una corriente eléctrica. El factor controlante es la diferencia de potencial (E) en la superficie del metal: cuanto más positivo, más rápida la reacción anódica; experimentalmente se aplican corrientes cada vez mayores a una celda electroquímica que contiene un electrolito apropiado en condiciones aeróbicas o anaeróbicas y se grafica el potencial resultante También se suele graficar E vs. $\log I$. (gráfico de Tafel) (Gomez & Alcaraz, 2006) . Para un metal aislado, la condición de corrosión es que las corrientes anódicas y catódicas son iguales. Aplicando el análisis de Tafel para evaluar el desempeño de dos aceros inoxidables 304 y 316L, en el diesel amargo (ADA), diesel dulce (ADD) y diesel del mercado (ADDC). Se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 1. Evaluación de la densidad de corrosión y las constantes de Tafel para evaluar el desempeño de aceros inoxidables antes distintas concentraciones de HS en el diésel.

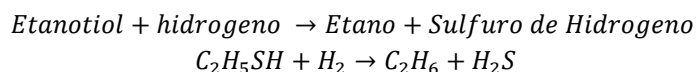
MEDIO	ACERO 304				ACERO 316L			
	Ecorr (V)	Icorr (A/cm ²)	Ba (V)	Bc (V)	Ecorr (V)	Icorr (A/cm ²)	Ba (V)	Bc (V)
ADA	-0.0916	0.1866	0.4592	0.3065	-0.0729	0.1072	0.3363	0.2154
ADDC	-0.0524	0.1237	0.4836	0.1913	-0.0645	0.0487	0.6181	0.1842
ADD	-0.1632	0.0478	0.3796	0.2028	-0.1038	0.0128	0.3238	0.1867

(Tomada de Vuelvas, 2007)

A simple vista se observa que el acero 316L resiste mejor la corrosión para los tres medios, comparado con el acero 304. También se determinó la intensidad de corriente (icorr) y los otros parámetros electroquímicos (E corr , pendientes de Tafel) a través de las curvas para cada uno de los medios, y en una primera instancia la menor densidad de corrosión la presentó el acero 316L en el medio ADD, mientras que la mayor densidad de corriente la presentó el acero 304 en el medio ADA. Sin embargo la mayor actividad electrolítica está dada por la interacción del medio ADD en ambos aceros, lo cual corrobora la mayor concentración de la fracción corrosiva en este combustible en la fase previa de endulzamiento o eliminación de azufre. (Vuelvas, 2007)

La investigación sobre combustibles limpios, incluyendo hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) y desaromatización, se ha convertido en un tema importante de los estudios de catálisis medioambiental en todo el mundo. Regulaciones legislativas en muchos países requieren la producción y uso de combustibles de transporte más respetuosos con el medio ambiente con menor contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos. En condiciones de HDS profundas, cuando la mayor parte del azufre se ha eliminado, las cantidades de compuestos de azufre y nitrógeno son comparables. (EGOROVA, 2003)

El proceso de hidrodesulfuración ocurre en una serie de reacciones químicas con adición de hidrogeno, formando enlaces químicos CH y HX donde C es el carbono, H el hidrogeno y X el azufre; los hidrocarburos reaccionan con el hidrógeno en un reactor de lecho catalítico a presión moderada (entre 20 y 70 bares) y la temperatura (entre 270 ° C y 400 ° C). Los átomos de azufre presentes en el diésel generalmente etanotiol se combinan con el H₂ para crear sulfuro de hidrógeno (H₂S) como se aprecia en la reacción 1. Este gas es luego tratado con procesos de recuperación de azufre que lo transforman en azufre elemental. (Repsol, s.f.).



Reacción 1. Reacción de Hidrodesulfuración del Etanotiol.

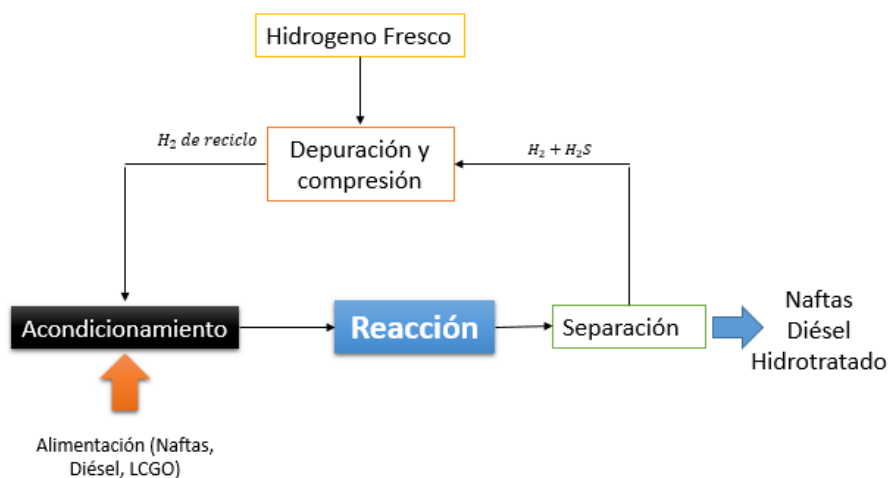
La hidrodesulfuración adquirió mayor importancia tras la aprobación de las nuevas regulaciones sobre los niveles de azufre en los productos derivados del petróleo con el fin de reducir las emisiones de SO₂. Como resultado, las refinerías de petróleo por lo general incluyen en sus procesos el hidrotatamiento y tienen una unidad de HDS.

MATERIALES Y METODOS

Antes de la aplicación de la Hidrodesulfuración (HDS) la contaminación por concentración de compuestos azufrados en el diésel era muy alta, la importación de combustibles de mayor calidad significaba un gran costo económico para el país y el uso de diésel producido causaba un significativo impacto ambiental al no reunir las diferentes especificaciones ambientales. La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso muy importante ya que el gasóleo producido en la destilación atmosférica tiene alto contenido en azufre que debe ser eliminado para obtener Diésel y combustibles de primera calidad. En la reacción principal del proceso HDS se obtiene la ruptura de los enlaces entre carbono y azufre en presencia de hidrógeno transformando el azufre en H_2S .

Una unidad de Hidrodesulfuración debe cumplir con las etapas descritas en el diagrama de bloques de la Figura 1 que contiene tres secciones fundamentales: Sección de reacción, sección de gas de reciclo y la sección de recuperación del producto.

Figura 1 Diagrama de la unidad básica de Hidrodesulfuración (HDS).



En la sección de reacción se lleva a cabo la conversión del azufre contenido en la carga de sulfuro de hidrogeno usando 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 de gas de reciclo se purifica el hidrogeno que puede ser o no cambiado por una alimentación pura para servir de exceso en el reactor, finalmente en la sección de recuperación se utilizan separadores instantáneos que separan la mezcla de productos gaseosos y líquidos y de ser necesario se emplea una torre de fraccionamiento del producto. (Galindo, 2013)

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 carga, debido a que se incrementa la concentración de compuestos de azufre siendo difíciles de remover. En general, las condiciones menos severas se aplican a las naftas, seguida de los destilados intermedios y las más severas para las fracciones pesadas; debido a que se estima en un futuro que el crudo empleado en la industria petroquímica sería el petróleo pesado; se debe tener en cuenta la relación de las temperaturas.

En esta investigación se evaluará las variables dependientes e independientes definidas en la Tabla 2. Para evaluarlas se analizará su comportamiento al ingresar en un proceso de hidrodesulfuración, teniendo en cuenta información encontrada en la literatura, las 3 secciones básicas en la unidad de hidrodesulfuración detallado en la Figura 2.

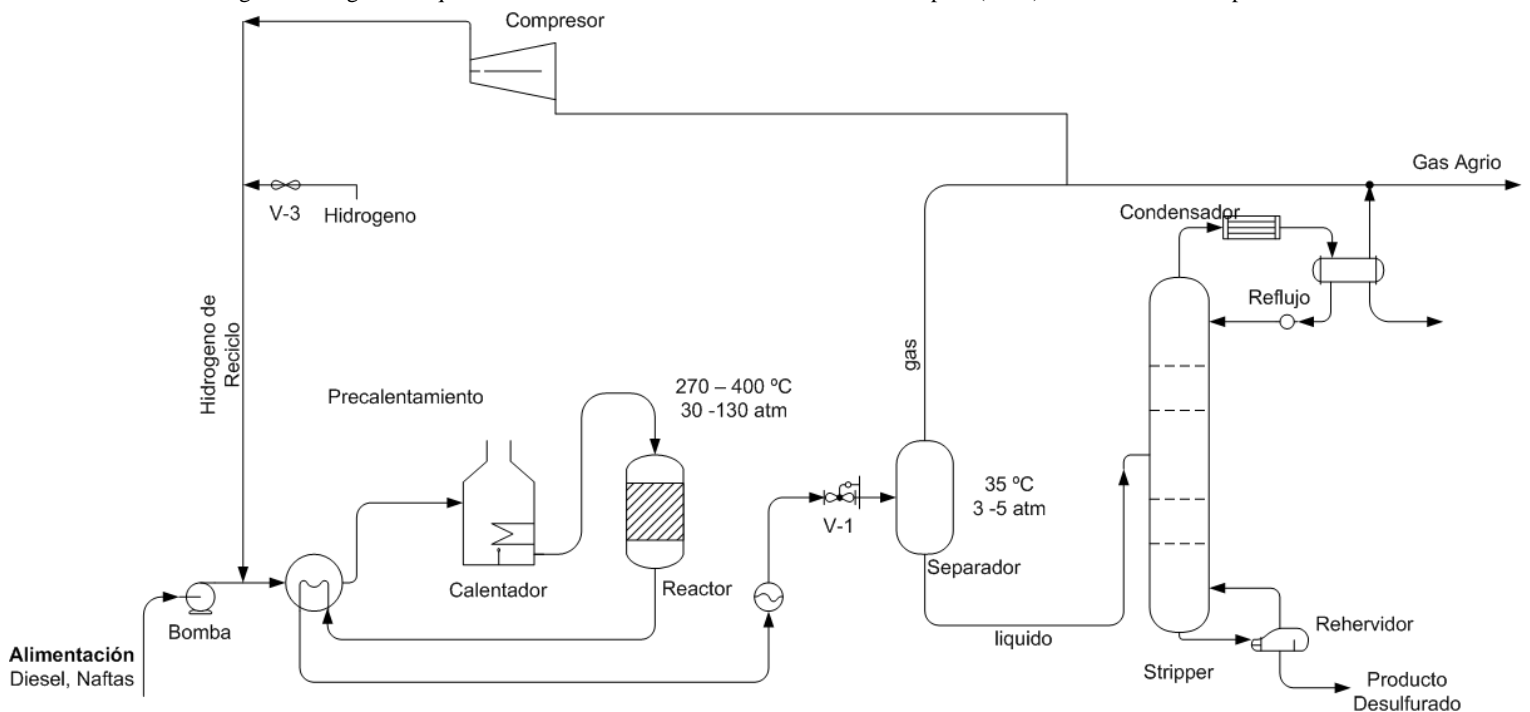
Variables

Tabla 2. Variables dependientes e independientes evaluadas.

Variables Dependientes	Definición	Unidades
H₂/HC	Esta relación se define por el número de moles de hidrogeno dividido entre el número de moles del hidrocarburos.	
Variables Independientes		
Temperatura	La severidad del tratamiento incrementa con la Temperatura, debido al aumento en las velocidades de reacción	°C
Presión	Directamente relacionado con el efecto de la composición del gas de recirculación y la relación H ₂ /HC; al incrementar la presión se aumenta el grado de remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno.	Atm
Espacio-Velocidad	Establece la relación espacio-velocidad en el volumen de carga por hora de volumen de catalizador en el reactor y es un índice de severidad en la reacción.	1/h

Fuente: (Galindo, 2013)

Figura 2. Diagrama esquemático de una unidad de Hidrodesulfurización típica (HDS) en una refinería de petróleo



En los catalizadores de HDS convencionales y que son usados en la refinería como el CoMo y NiMo, el Co y el Ni promueven la ruta de desulfuración directa (DDS) de las moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT); que constituyen la principal fuente de S en este tipo de cortes; esta característica los hace poco eficientes para realizar la HDS de moléculas con impedimentos estéricos; en cuanto a los catalizadores existen investigaciones para evaluar su eficiencia en los reactores se comprobó que la ruta HID de desulfuración del DBT, sobre sistemas PtMo, no está sujeta a restricciones cinéticas, sino que es resultado de las funcionalidades de las fases activas de este tipo de catalizadores. Baldovino-Medrano V; Giraldo S. (2010)

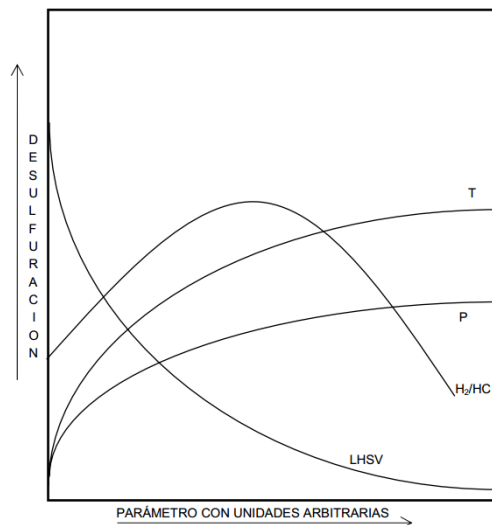
RESULTADOS

El Proceso de Hidrodesulfuración permite obtener productos que cumplen con las especificaciones requeridas para ser comercializados, con cantidades de Azufre que no son significativos a la cantidad inicial contenida en el crudo. En la Figura 2 se aprecia el efecto de las variables dependientes T y P e independientes como la relación de moles de hidrogeno y moles de hidrocarburo inicial H₂/HC, se aprecia el aumento de la T y la P durante el proceso de hidrodesulfuración y es considerable debido a que la reacción ocurre en el reactor a 270-400 °C también el aumento y disminución de la relación de H₂/HC debido a que al transcurrir la reacción la cantidad de hidrogeno va disminuyendo, formando H₂S, removiendo el azufre en el crudo.

La nueva refinería recibirá crudos vía oleoducto principalmente.

- Vasconia - En promedio, tiene 22.5 API y 1.027% (p/p) de azufre.
- Caño Limón - Tiene 29.5 API y 0,50% (p/p) de azufre.
- Ayacucho - tiene 24.6 y 15% (p/p) de azufre.

Figura 2. Efecto de las variables del proceso de hidrodesulfuración (De la Rosa, 2010)



La refinería de Cartagena usa el HDS para la obtención de mezclas con contenidos de azufre aceptable para el Diésel Local y de Exportación incluyen en sus procesos unidades de hidrodesulfuración; en la Tabla 2 y Tabla 3 se presentan los porcentajes de las mezclas de diésel y Nafta manejados en Reficar que se consiguen tras la implementación de esta tecnología. Con cantidades de azufre en el diésel menores a 8 ppm y 0,31 %wt y menores de 50 ppm y 0,33 %wt en el Nafta, en el gasóleo ligero (LCGO) con 0,74 %wt y en la mezcla total 0,46 %wt

TABLA 3. CANTIDAD DE AZUFRE PPM EN EL NAFTA Y EL DIESEL DE REFICAR DESPUÉS DE LA HIDRODESULFURACIÓN		
	Diesel de CDU	Nafta de DCU
AZUFRE, PPM WT.	<8	< 50
FLASH POINT, F	> 130	> 136
ÍNDICE DE CETANO D4737	> 46	> 45
AROMÁTICOS, %WT	< 31.7	< 35

TABLA 4. PORCENTAJE EN PESO DE AZUFRE EN LAS MEZCLAS DE DIESEL

	Diesel de CDU	Nafta de DCU	LCGO	TOTAL MEZCLA
FLUJO, BPSD	14.421	9.188	11.391	35
% MEZCLA	41	26	33	100
API	28.9	63.7	28.9	36.8
AZUFRE, %WT	0.31	0.33	0.74	0.46
NITRÓGENO, %WT	0.026	0.020	0.375	0.144
OLEFINAS, %WT	-	32.3	14.8	12.4

Fuente: Reficar

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La Hidrodesulfuración permite controlar problemas ambientales como la contaminación con compuestos azufrados que generan la lluvia acida, permite aumentar la calidad de los productos terminados (Gasolina, Diésel, etc.) tanto a nivel local como a nivel de exportación, evita efectos corrosivos en piezas de motores. La temperatura es una variable que afecta severamente el proceso de hidrodesulfuración para evitar la formación de olefinas, porque se si esto ocurre y se intenta disminuir el azufre ocurre el efecto contrario. Las Olefinas se recombinan con el ácido sulfhídrico del gas de recirculación para formar mercaptanos

Como recomendación queda evaluar el efecto que trae implementar el proceso de hidrodesulfuración antes y después de las unidades de reformado catalítico, hidrocrackeo; para analizar el efecto de los contaminantes en los catalizadores implementados y analizar los cambios en las concentraciones removidas de estas sustancias. Así también como evaluar mejoras en el proceso de hidrodesulfuración a través de investigaciones de cómo mejorar la pureza del hidrogeno de alimentación mediante el uso de procesos de adsorción o de membranas, y mediante un mejor lavado del ácido sulfhídrico en el gas de reciclo, modificando el tiempo de residencia en el reactor y la evaluación de distribuidores de vapor y líquido dentro del reactor para mejorar la eficiencia de la desulfuración; y como obtener un mejor control de la temperatura del reactor mediante la inyección de gas.

REFERENCIAS

- De la Rosa, J. (2010). ESTUDIO DEL IMPACTO DEL PROCESAMIENTO DE CRUDOS PESADOS EN LA HIDRODESULFURACION DE GASOLINAS.
- Egorova, M. (2003). STUDY OF ASPECTS OF DEEP HYDRODESULFURIZATION BY MEANS OF MODEL REACTIONS. Universidad de Zurich, Zurich, Suiza.
- Galindo, A. J. (2013). ESTUDIO DEL PROCESO DE DESULFURACION DE PETROLEO Y SU APLICACION EN LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS . Escuela De Ingeniería De Petróleo, Monagás, Venezuela.
- Dres. Lobo R. & Ochoa A. (2003) HIDRODESULFURACION PROFUNDA DE DIESEL Universidad Autónoma Metropolitana, México, México
- Ortega, F; Vega, P & Pasaflorez, H. (2006) UNA ALTERNATIVA PARA PRODUCIR DIESEL DE ULTRA BAJO AZUFRE. Revista Tecnología y Ciencia, México
- H. Koch (2002) "CORROSION COSTS AND PREVENTIVE STRATEGIES IN THE UNITED STATES", Gerhardus , CC Technologies Laboratories, Inc., Dublin, Ohio. Publication No. FHWA-RD-01-156.
- Baldovino-Medrano V; Giraldo S. (2010) "COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES PTMO/T-AL2O3-B2O3 EN REACCIONES DE HIDRODESAROMATIZACIÓN DE NAFTALENO E HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO" Universidad Industrial de Santander Centro de Investigaciones en Catálisis, COLCIENCIAS, Colombia.
- Vuelvas S. (2007) EVALUACIÓN DEL FENOMENO DE CORROSION EN EL REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DIESEL. Universidad de Michoacán; Mexico.
- Gomez F.; Alcaraz D. (2006) MANUAL BASICO DE CORROSIÓN PARA INGENIEROS; Universidad de Murcia, Editorial Editum, Murcia, España.
- Sitio Web de CB&I Hidrodesulfuración disponible en línea: <http://www.cbi.com/markets/downstream-oil-gas/refining/hydrodesulfurization>
- Oil Production . (n.d.). Retrieved from <http://www.oilproduction.net/>
- Perez, P. N. (2010). Compuestos de Azufre en la Gasolina y GLP Mercapatanos .
- Repsol. (n.d.). Retrieved from Hidrotreatment Processes: <http://www.repsol.com/>
- Guía Ambiental para el Manejo de Emisiones Gaseosas de Refinerías de Petróleo de Colombia