

# Desulfuración de crudo Maya por desintegración térmica de destilados ligeros primarios

Pavel Rizo Acosta<sup>1</sup>, José Angel Dávila Gómez<sup>1</sup>, María Lourdes Delgado Núñez<sup>1</sup>, María Teresa Linares Vallejo<sup>2</sup>, José Antonio Muñoz Arroyo<sup>2</sup>

Universidad Autónoma Metropolitana<sup>1</sup>, Instituto Mexicano del Petróleo<sup>2</sup>  
México, D. F., México

pavel601@gmail.com \*, [jadg, ldn] @correo.azc.uam.mx, [tlinar, jmunoz]@imp.mx

**Abstract**— This paper analyzes the desulfurization and distribution of sulfur compounds resulting from thermal breakdown and in-situ recombination promoted by recirculation of the Maya crude naphtha primary distillation to reboiler. A sample Maya crude was distilled by a batch differential atmospheric ASTM D2892 distillation below 300 °C temperature and then former distillates recycled to reboiler for knowing the effect of the resulting thermal hydrocracking process on desulfurization action of sulfur species which heavy crude contains. It was observed specific hydrodesulfurization in both, former and recycling distillates as a result of local hydrogen production and selected recombination with hydrocarbons and / or sulfur organic compounds. While the sulfur content of the crude oil is mainly present in complex molecules (for instance, dibenzothiophene), in both distillates they are of light type, product of thermal degradation but showing important differences between the first ones, without recirculation, and those seconds, recirculated to pyrolytic zone.

**Keyword**— *Heavy crudes, Maya Crude, hydroprocessing, hydrocracking, thermal hydrodesulfurization, HDT*

**Resumen**— En este trabajo se analiza la desulfuración y distribución de compuestos de azufre resultantes de desintegración térmica y recombinación in situ promovida por la recirculación de naftas de la destilación primaria del crudo pesado Maya al rehervidor. Así, de una muestra de crudo Maya se realizó una destilación batch diferencial atmosférica ASTM D2892 a una temperatura por debajo de 300 °C y sus primeros destilados fueron reciclados al rehervidor para conocer el efecto del proceso térmico resultante en acción desulfurante de las especies azufradas que contiene el crudo. Se observó hidrodesulfuración específica en ambos destilados resultado de la producción local de hidrógeno y su recombinación selectiva con hidrocarburos y/o compuestos orgánicos azufrados. Si bien, el contenido de azufre del crudo está presente como moléculas complejas (por ejemplo, dibenzotiofeno), en ambos destilados son del tipo ligero, producto de la degradación térmica pero mostrando importantes diferencias entre los primeros sin recirculación, y los segundos, recirculados a la zona de pirólisis.

**Palabras claves**— *Crudos pesados, crudo Maya, hidrotratamiento, hidrodesintegración, hidrodesulfuración térmica, HDT*

## I. INTRODUCCIÓN

El procesamiento de petróleos pesados y sus residuos presentan distintas dificultades que requieren modificaciones a los procesos tradicionales. Para los países productores, el empleo de petróleo de menor calidad respecto a la baja cantidad de destilados y alto contenido de azufre es una realidad puesto que sus crudos más ligeros (y con menos azufre), se utilizan en gran medida, si no en su totalidad, para la exportación. Así, en los últimos años la producción de petróleo crudo Maya en México, que contiene grandes cantidades de azufre y residuos sólidos de óxidos metálicos, ha alimentado cada vez más los procesos de refinamiento nacionales. Por lo tanto, la industria de la refinación, donde se producen combustibles para el transporte, se enfrenta a grandes retos, principalmente para alcanzar los contenidos tanto de azufre como de nitrógeno en los destilados ligeros y medios que la legislación ambiental demanda.

Se han incorporado recientes procesos de hidroprocesamiento que permiten al petróleo pesado incrementar el rendimiento de sus destilados, y a los residuos disminuir su contenido de azufre. En efecto, junto con el proceso de hidrodesintegración ocurren las reacciones de hidrodesulfuración que se

mencionan más adelante; de aquí que la industria de la refinación mundial ha adquirido un extenso conocimiento de estos últimos procesos obteniendo fracciones más ligeras y desulfuradas. Sin embargo, en el caso de los crudos más pesados, la influencia de las reacciones de desintegración térmica es mayor que la de los procesos de hidroprocesamiento catalíticos.

Los aceites pesados y sus residuos contienen compuestos caracterizados por grandes cantidades de hetero-átomos y asfaltenos. La naturaleza y estructura química de estos compuestos complejos son también otros factores que afectan notablemente las reacciones térmicas. Por ejemplo, los asfaltenos, con pequeñas cantidades de anillos aromáticos y gran número de cadenas con compuestos alquilo, son más fáciles de separar y convertir. Junto con los asfaltenos, los compuestos pesados aromáticos de azufre también son desintegrados térmicamente para producir compuestos más ligeros, los cuales pueden ser distribuidos en las diferentes fracciones del petróleo crudo o removido el azufre como  $H_2S$ .

Basados en esta última idea, ha sido posible llevar a cabo solamente el proceso de desintegración térmica de petróleos pesados con el fin de cambiar sus contenidos de azufre y rendimiento de sus destilados ligeros y medios [1].

Por otra parte, para la descomposición térmica del asfalteno han sido propuestos distintos mecanismos de reacción así como también sus principales productos los cuales son alcanos que van desde  $C_1$  a  $C_{40}$ , conteniendo también compuestos aromáticos con 1 a 4 anillos aromáticos [2]. Durante la desintegración térmica o pirólisis de los asfaltenos las cadenas carbono – azufre (C-S), se rompen en un intervalo de temperatura de 350-400 °C mientras que el rompimiento de la unión del enlace carbono – carbono (C-C), es dominante a temperaturas más arriba de 400 °C [3]. Se observa que el asfalteno presenta fragilidad térmica de los grupos alquilo en su superficie debido a la formación de metano y otros alcanos normales durante la pirólisis [4].

Dentro del contexto de un estudio amplio sobre hidrotratamiento por recombinación de hidrógeno producido mediante desintegración de naftas primarias del crudo Maya por reciclamiento de éstas a la zona de pirólisis, desde los trabajos exploratorios se evidenció, además de una recomposición de hidrocarburos en el sentido de mayor homogeneidad de los destilados primeros, una desulfuración asociada a la descomposición de moléculas azufradas a partir del registro del pH de los gases no condensados [5]. Por ello, en este trabajo se analiza la desulfuración y distribución de compuestos de azufre resultantes de desintegración térmica y recombinación *in situ*, por la recirculación de naftas de la destilación primaria del crudo Maya a la zona de pirólisis.

## II. DESULFURACIÓN

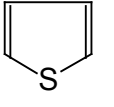
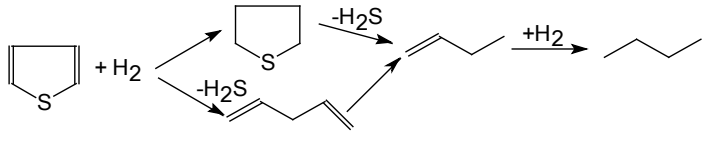
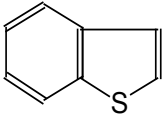
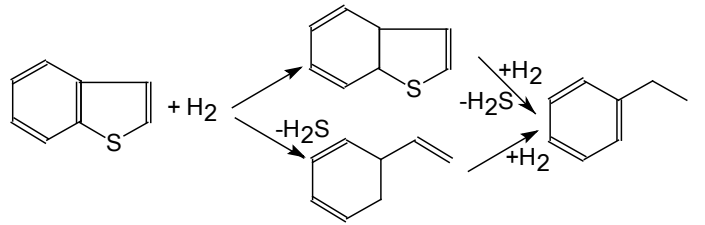
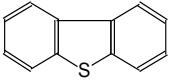
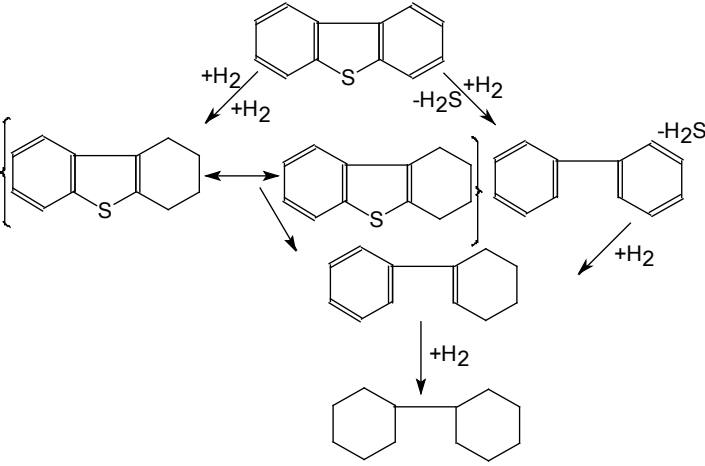
Durante la desulfuración de compuestos aromáticos en presencia de hidrógeno producido por la desintegración térmica, el radical hidrógeno generado ataca el átomo del azufre en lugar del anillo aromático.

Esto se puede atribuir a alguna de las tres razones siguientes:

1. La primera razón es que el radical hidrógeno ataca más electronegativamente al átomo de azufre en lugar del carbón aromático.
2. La segunda razón es que la energía de disociación del enlace de C-S es bastante pequeña en comparación con la del enlace de fenil-C.
3. La tercera razón es que el  $H_2S$  generado afecta a las reacciones en cadena de los radicales [6].

En la Tabla I se muestran diferentes esquemas de reacción de los diferentes compuestos azufrados los cuales son relacionados con los diferentes cortes del petróleo crudo.

Tabla I. Esquema de la reacción de desulfuración de diferentes moléculas azufradas contenidas en el crudo Maya[7].

Compuestos Azufrados	Estructura Química	Esquema de reacción
Mercaptanos	R-S-H	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfitos	R1-S-R2	$R1-S-R2 + H_2 \rightarrow R1-H + R2-H + H_2S$
Disulfitos	R1-S-S-R2	$R1-S-S-R2 + H \rightarrow R1-H + R2-H + H_2S$
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

### III. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

La destilación sin recirculación y la destilación reactiva con recirculación se llevaron a cabo en una torre con empaque estructurado de 4 mm de acero y la longitud del lecho se calculó en 50 cm. Las características del equipo se presentan en las Tablas II y III. La temperatura y presión de operación se alcanzó con una mantilla de calentamiento de 120 V y 400W. El intervalo de temperatura fue de 300-320 °C; la presión atmosférica de 77 kPa. La carga en la torre fue una muestra de petróleo crudo Maya y la recirculación consistió en la nafta separada alimentándose en la posición de la torre más cercana al matraz contenedor. La destilación sin recirculación se realizó de acuerdo a la norma ASTM D-2892 [8] con el fin de encontrar las condiciones de operación a las cuales se obtiene la nafta producto. Una vez alcanzado este objetivo se procedió a recircular esta corriente y se modificó principalmente la temperatura para llevar acabo la destilación con recirculación del petróleo crudo Maya.

Tabla II. Características del equipo de destilación diferencial.

Longitud de la torre	1.70 m
Diámetro externo de la torre	0.030 m
Diámetro interno de la torre	0.10m
Número de platos equivalentes	14-18
Tipo de empaque	Empaque de acero estructurado PRO-PAK®
Volumen del Matraz	1.3 Litros
Material de construcción	Acero inoxidable 304

El equipo auxiliar se muestra en la Tabla III que corresponde a los diferentes accesorios tanto internos como externos de la torre.

Tabla III. Equipo auxiliar de operación de la torre de destilación diferencial.

Control de temperatura	Control PID (Proporcional Integral Derivativo)
Trampa de gases	Trampa con hielo seco
Condensador	Condensador de flujo
Sistema de calentamiento	Energía eléctrica
Sistema de enfriamiento	Etilén-Glicol
Termopares	3
Tipo de termopar	Tipo J
Bomba reflujo	Bomba peristáltica
Válvulas	3 válvulas de tipo globo y 2 válvulas de tipo check

#### IV. DESCRIPCIÓN DE LA DESTILACIÓN DIFERENCIAL DEL CRUDO MAYA

Las pruebas experimentales de la destilación sin recirculación y la destilación con recirculación (o de desintegración térmica), se realizaron utilizando la norma de destilación atmosférica ASTM-D2892. Este método indica el procedimiento para la destilación del petróleo crudo con temperatura máxima de 400°C y ofrece un compromiso entre la eficiencia y el tiempo para que se facilite la comparación de datos de la destilación entre diferentes laboratorios.

El equipo de destilación empleado para ambas operaciones (sin y con recirculación), se muestra en los esquemas a y b de la Figura 1.

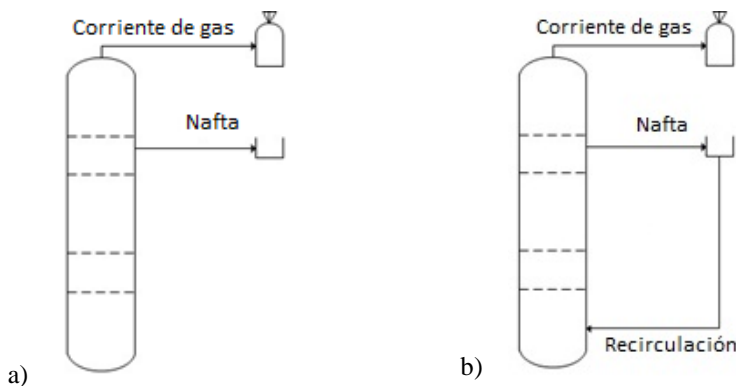


Fig. 1.a) Destilación sin recirculación b) Destilación con recirculación.

En a), una muestra de petróleo crudo se destiló a una temperatura máxima en rehervidor, matraz calentado con mantilla eléctrica regulada por termostato, de 300 °C en una columna de fraccionamiento teniendo una eficiencia en el reflujo total de 14 a 18 platos teóricos. Se mantuvo una relación de reflujo de 5:1, a presión atmosférica.

En b), la recirculación de la nafta se realizó reinyectando la nafta primera destilada, en el rehervidor indicado, modificándose la temperatura en éste a un valor no menor de 300 °C y que se corresponde con la temperatura de desintegración de la nafta.

En ambas operaciones, las observaciones de la temperatura, de la presión, las mediciones del volumen y de la masa se registraron a diferentes intervalos y al final de la operación.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla IV muestra una comparación del análisis de parafinas, iso-parafinas, naftenos y aromáticos (PIONA) obtenido para los primeros destilados (sin recirculación) y los de recirculación (de desintegración térmica). De la información contenida en esta Tabla se observa que los destilados de recirculación registran un aumento significativo del contenido de parafinas e iso-parafinas (9.6 y 2.7 % peso respectivamente). El incremento del contenido de estos compuestos se puede atribuir a la desintegración térmica de los compuestos aromáticos y aromáticos azufrados; también se observa una disminución de los compuestos nafténicos provocada por la ruptura de los enlaces que los conforman dando lugar a la formación de compuestos saturados.

Tabla IV. Comparación de la composición piona del producto líquido obtenido por destilación sin y con recirculación.

		Destilación sin recirculación	Destilación con recirculación	
Familia de Hidrocarburos		% Peso		Diferencia
<b>Total</b>	<b>Parafinas</b>	29.97	39.55	+9.57
<b>Total</b>	<b>Iso-Parafinas</b>	26.60	29.25	+2.65
<b>Total</b>	<b>Olefinas</b>	9.74	7.59	-2.15
<b>Total</b>	<b>Naftenos</b>	20.02	17.15	-2.88
<b>Total</b>	<b>Aromáticos</b>	13.67	6.48	-7.19

Para la corriente de gases no condensables, en la Tabla V se muestra, en análisis cromatográfico de gases de refinería, su composición tanto de los obtenidos en la destilación sin recirculación como los de la destilación con recirculación. De la información contenida en esta tabla se observa que para la primera destilación los gases predominantes en ella son metano, butano, i-pentano y C<sub>5</sub>=/C<sub>6</sub>, con nulos contenidos de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno. Por otro lado, para la corriente de gas obtenida mediante la destilación con recirculación se observa importante variación de la presencia de hidrocarburos parafínicos, y la presencia tanto de hidrógeno (0.5 %<sub>mol</sub>), como de sulfuro de hidrógeno (5.7 %<sub>mol</sub>) con lo que se demuestra que una desulfuración tuvo lugar.

Tabla V. Comparación del análisis de gases de refinería para la destilación sin y con recirculación [9].

Compuestos	Destilación sin recirculación (%mol)	Destilación con recirculación (%mol)	Diferencia
Hidrógeno	0.00	0.47	+0.47
C5=/C6+	13.07	3.88	-9.19
Propano	0.73	8.96	8.23
Acetileno	2.86	0.00	-2.86
Propileno	1.17	0.46	-0.71
Etileno	0.00	0.26	0.26
i-Butano	2.48	0.02	-2.46
Propadieno	0.00	5.35	5.35
n-Butano	3.93	26.02	22.09
Etano	1.86	1.90	0.04
1-Buteno	0.70	0.14	-0.56
i-Butileno	0.73	0.19	-0.54
t-2-Buteno	0.00	0.02	0.02
c-2-Buteno	0.00	0.03	0.03
i-Pentano	2.90	19.89	16.99
Sulfuro de hidrógeno	0.00	5.68	+5.68
n-Pentano	0.00	24.92	24.92
Metano	69.57	0.76	-68.81
Otros no identificados	0.00	1.04	1.04

Finalmente, la Tabla VI muestra la composición de compuestos azufrados incluyendo tioles, tiofenos, alquilo-tiofenos, alquilo-benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquilo-dibenzotiofenos contenidos en el petróleo crudo y en ambos destilados de la destilación diferencial. De la información contenida en esta tabla se observa que para el petróleo crudo existe una variedad de compuestos de azufre que van de C<sub>1</sub> tetrahidro Tiofeno (THT) hasta dibenzotiofenos pesados; para el crudo Maya no se observan compuestos azufrados ligeros menores al THT.

Por su parte los destilados de la destilación sin recirculación y los de la destilación con recirculación muestran especiación de compuestos de azufre no presentes, en su mayoría, en el crudo Maya, por tanto, derivados de la hidrodeseintegración de las moléculas pesadas. En efecto, los de la destilación sin recirculación señalan la presencia de seis compuestos ligeros azufrados con los primeros cuatro no detectados en el análisis del crudo Maya de origen (tioles y tiofenos ligeros). Por su parte, los de la destilación con recirculación contemplan solamente los primeros tres, de los cuatro mencionados, en la serie de ligeros a pesados.

Puede observarse de la comparación entre los tres líquidos analizados, que la diferencia en sus composiciones son en detrimento de los compuestos más pesados (destilación con recirculación), y a favor de los compuestos más ligeros. En efecto los destilados con recirculación muestran mayor proporción de los compuestos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> tioles y tiofeno, que los correspondientes destilados sin recirculación.

Los valores absolutos, mostrados para los destilados sin y con recirculación, dan evidencia de que el tiempo de reacción de la desintegración térmica juega un papel importante en esta desulfuración observada. Con ello, la destilación con recirculación muestra un potencial adicional a considerar para la optimización de la operación respectiva, tanto para efectos de recombinación de compuestos como para los de desulfuración.

Tabla VI. Distribución de compuestos azufrados en la carga y productos de la destilación sin y con recirculación [9].

Familia		CARGA AL DESTILADOR (Crudo Pesado)	Destilación sin recirculación	Destilación con recirculación
		Partes por millón		
Ligeros C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> Tioles		-	161	394
Tiofeno		-	57	184
C <sub>1</sub> tiofenos		-	92	56
Tetrahidro Tiofeno (THT)		-	35	-
C <sub>1</sub> THT		17	52	-
C <sub>2</sub> Tiofenos		34	23	-
C <sub>3</sub> Tiofenos		130	-	-
C <sub>4</sub> Tiofenos		188	-	-
Benzotiofeno		76	-	-
Alquil Benzotiofenos	C <sub>1</sub>	285	-	-
	C <sub>2</sub>	491	-	-
	C <sub>3</sub>	2174	-	96
	C <sub>4</sub>	5933	-	-
Dibenzotiofeno		112	-	-
C <sub>1</sub> Dibenzotiofeno		348	-	-
C <sub>2</sub> Dibenzotiofeno		1344	92	-
C <sub>3</sub> (DBZT) Pesados		72722	-	-
Total de compuestos de Azufre		83853	511	730

Los valores totales de compuestos de azufre presentes en los destilados sin recirculación y con recirculación respecto al del crudo pesado muestran correspondencia respecto a la mayor capacidad de la destilación con recirculación para la recombinación y la desulfuración, lo que confirma las observaciones de las diferencias de los análisis PIONA y gases de refinería de las Tablas IV y V.

## VI. CONCLUSIONES

Este estudio es un intento para conocer el efecto de la recirculación del destilado ligero producto de la destilación batch atmosférica del crudo pesado en condiciones de pirólisis; los resultados obtenidos muestran que es posible contribuir a la desulfuración de los compuestos aromáticos azufrados, por esta vía.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente se observó modificación de la composición tanto de los destilados como de las corrientes gaseosas cuando se recirculan los primeros a la zona de desintegración térmica o de pirólisis, permitiendo desulfuración de las moléculas azufradas de tal manera que compuestos más ligeros se forman dando lugar también a la formación de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno.

En síntesis, una hidrodesulfuración específica se manifestó como resultado de la recirculación de las naftas de la destilación diferencial al motivar la producción de hidrógeno y su recombinación selectiva con hidrocarburos y/o compuestos orgánicos azufrados.

## REFERENCIAS

- [1] Elena Álvarez, Gustavo Marroquín, Fernando Trejo, Guillermo Centeno, Jorge Ancheyta, José A.I. Díaz, "Pyrolysis kinetics of atmospheric residue and its SARA fractions" Fuel Volume 90, Issue 12, December 2011, Pages 3602-3607.
- [2] Douda J, Llanos ME, Álvarez R, Lopez C, Montoya JA. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. J Anal Appl Pyrol 2004; 71:601-12.

- [3] Zhao Y, Gray MR, Chung KH. Molar kinetics and selectivity in cracking of Athabasca asphaltenes. *Energy Fuels* 2001; 15:751–5.
- [4] Ali MF, Saleem M. Thermal decomposition of Saudi crude oil asphaltenes. *Fuel Sci Technol Int* 1991; 9:461–84.
- [5] Agustín Guerrero, José Ángel Dávila, Lourdes Delgado, “Pirólisis e Hidrogenación in situ de Crudos Pesados con Naftas”, *Tecnología Química*, Vol. XXIX, Num. 3, 2009.
- [6] Hiroiku Kawai, Fumio Kumata, “Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds” *Catalysis Today*, Volume 43, Issues 3–4, 27 August 1998, Pages 281-289.
- [7] I.V Babich, J.A Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel*, Volume 82, Issue 6, April 2003, Pages 607-631.
- [8] ASTM (2005), A. S. T. M. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
- [9] Pavel Rizo Acosta, José Ángel Dávila Gómez, María Lourdes Delgado Nuñez, María Teresa Linares Vallejo, Jose Antonio Muñoz Arroyo. “Middle distillates PIONA analysis modification by thermal cracking of heavy Maya crude primary naphthas”, *Int. J. Engg. Res. & Sci. & Tech.* 2014, Vol. 3, No. 3, August 2014.