



*Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química.
Dto. De Química y Aplicada.
Química Industrial I.*

*Proyecto de Química Industrial I
Empresa EcoPetroliq's
Marco teórico*

Integrantes:

Ceballos C. Lorena T.

Dávila Vivas Keydy J.

Duarte S. María de los Angeles.

Gutierrez Mileidys

Muñoz Cintia P.

Capítulo 1

Proceso de Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento forma parte de la refinación del petróleo, por lo que inicialmente se muestra un esquema global de una refinería, a continuación se describe la importancia del hidrotratamiento en la refinación, haciendo hincapié en las principales variables del proceso.

1.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es una de las operaciones más significativas que se llevan a cabo durante la refinación del petróleo. Este proceso ha cobrado una nueva importancia en la actualidad, debido a que a partir de este proceso se cuenta con fracciones de petróleo con una menor cantidad de impurezas, como el azufre (S, S₂, S₈), Nitrógeno (N₂) y algunos metales como el Vanadio (V) que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos. En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por γ -alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto. [10]

1.2. Esquema global de una refinería

La figura 1.1 muestra los procesos de una refinería típica indicando las principales corrientes entre las operaciones [8].

Los procesos de refinación más importantes son los siguientes:

1.2.1. Destilación atmosférica

- Objetivo: Separar el petróleo crudo en sus diversos cortes en base al punto de ebullición.

- Productos principales: Gas de refinería, gas licuado de petróleo (LPG), nafta, queroseno, gasóleos (ligeros y pesados) y un residuo que corresponde a los compuestos más pesados que no llegaron a evaporarse.

1.2.2. Destilación al vacío

- Objetivo: Separar finamente los compuestos más pesados presentes en el residuo de la destilación atmosférica.
- Productos principales: Gasóleos, grasas, aceites, lubricantes, asfalto, residuo de vacío.

1.2.3. Hidrotratamiento

- Objetivo: Reducir los compuestos de azufre, nitrógeno y *aromáticos*.
- Productos principales: Cadenas de hidrocarburos libres de azufre, ácido sulfhídrico, amoníaco.

1.2.4. Isomerización

- Objetivo: Convertir las parafinas normales (corte ligero), en isoparafinas a través de reacciones de isomerización, para aumentar el número de octanos.
- Productos principales: Nafta de alto octanaje (gasolina), hidrógeno.

1.2.5. Reformación de Nafta

- Objetivo: Modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas (corte pesado), con el fin de aumentar el número de octanos.
- Productos principales: Naftas de alto octanaje (gasolina), hidrógeno.

1.2.6. Desintegración Catalítica Fluida (FCC) o craking catalítico

- Objetivo: convertir los hidrocarburos pesados de cadenas largas presentes en los gasóleos de vacío a hidrocarburos ligeros de cadenas cortas, que permite producir gasolina y en consecuencia aumentar el rendimiento de este combustible en las refinerías.
- Productos principales: gasolina, gas seco (metano y etano) y fracciones de 3 a 5 átomos de carbono, que se utilizan como materia prima en la producción de éteres.

1.2.7 Alquilación

- Objetivo: Producir una fracción cuyas características tanto técnicas (alto octano) como ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica) generen uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada.
- Productos principales: Gasolina reformulada de alta calidad.

1.2.8 Endulzamiento y Recuperación de Azufre

- Objetivo: Eliminar el ácido sulfhídrico (H_2S) que acompaña al gas que se separa en la destilación atmosférica y en el proceso de *hidrotratamiento*, con el fin de reducir emisiones de azufre durante el quemado de dicho producto como combustible de la propia refinería. A este gas con alto contenido de H_2S se le conoce como gas amargo.
- Principales productos: H_2S , LPG libre de ácido sulfhídrico (llamado gas LPG dulce), azufre elemental. [17]

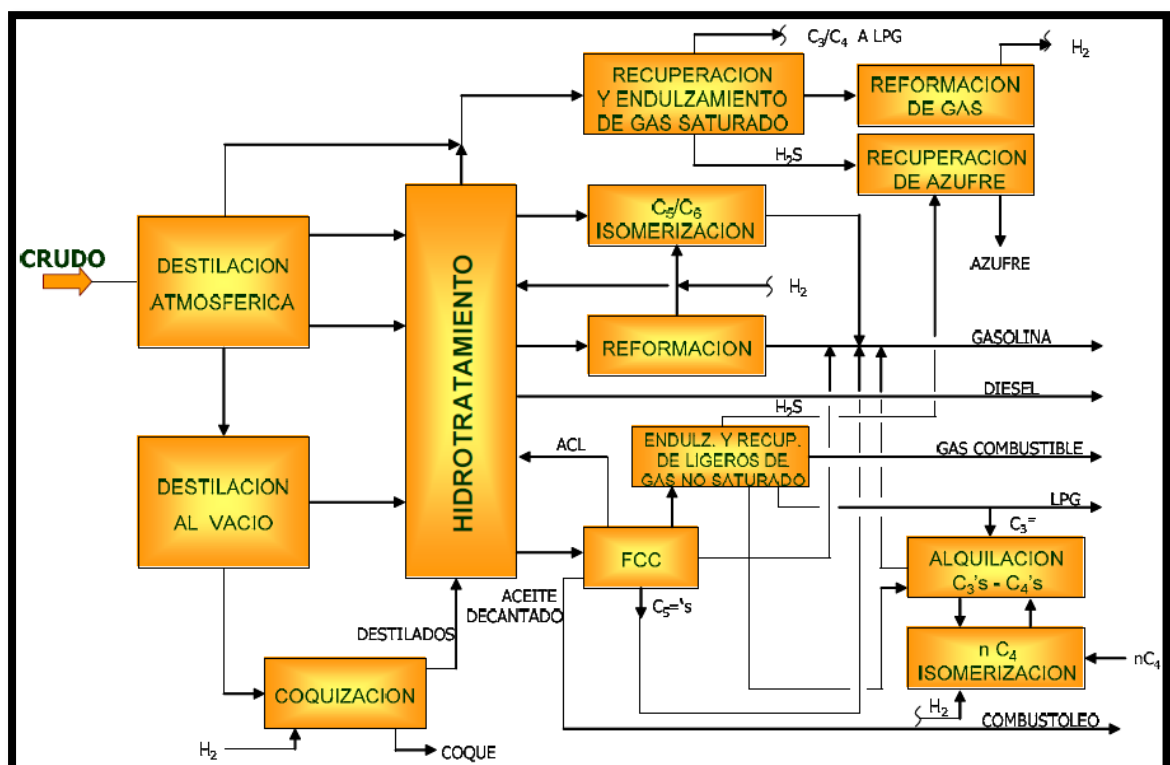


Figura 1. 1 Diagrama de bloques de una refinería típica.

1.3 Importancia del Proceso de Hidrotratamiento

El *hidrotratamiento* (HDT) catalítico es uno de los procesos más importantes dentro de la *refinación del petróleo*. El propósito del HDT es manejar las diferentes fracciones del petróleo tales como naftas, diesel y gasóleos provenientes de la torre de destilación atmosférica y de vacío (ver figura 1.1) con el fin de reducir compuestos contaminantes tales como azufre, nitrógeno y algunos metales. Una planta de hidrotratamiento está formada básicamente por un reactor catalítico de lecho fijo, un par de separadores tipo flash, un sistema de purga y otra instrumentación básica. En la figura 1.2 se muestra un diagrama de bloques de una planta HDT.

En la entrada del reactor catalítico, se tiene la combinación de un flujo gaseoso de hidrógeno fresco, hidrógeno en fase gas de *recirculación* y un flujo líquido de hidrocarburos que al reaccionar generan hidrocarburos dulces (libre de azufre), ácido sulfhídrico, amoníaco e hidrógeno.

En el petróleo, el azufre se encuentra presente bajo muy variados tipos de compuestos. En análisis cuidadosos se han encontrado hasta 43 compuestos orgánicos diferentes de azufre contenidos en una muestra de crudo, siendo los mercaptanos y tiofenos los de mayor *concentración*.

En general, se observa que al aumentar el peso molecular de la fracción de petróleo que se estudia, aumenta la proporción de tiofenos, que son conocidos como elementos refractarios, denominados así por la dificultad que presentan al tratar de desulfurarlos.

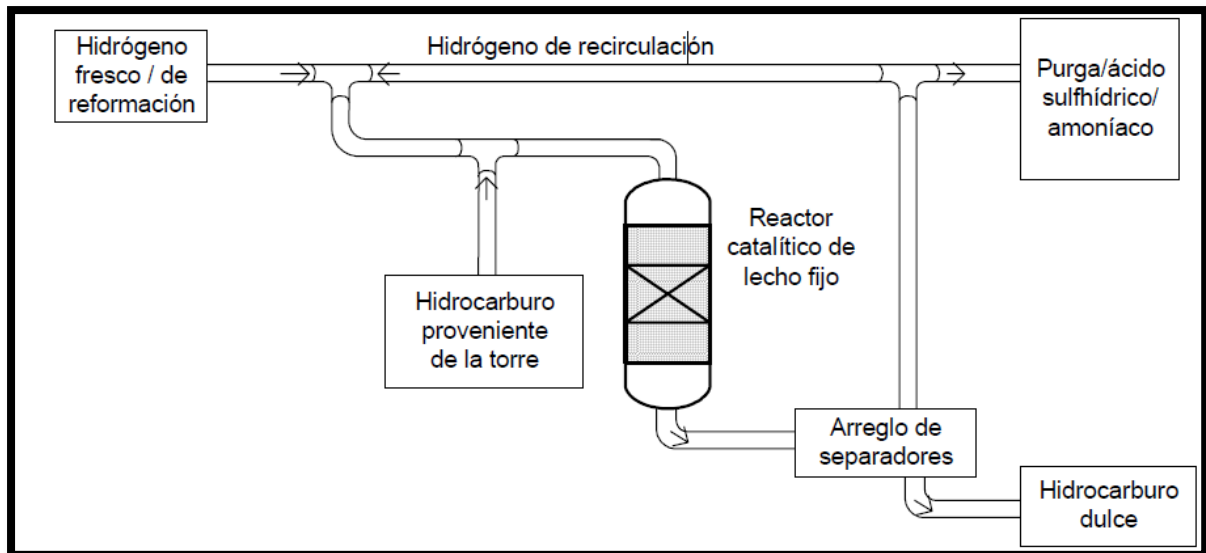


Figura 1.2 Diagrama de bloques de una planta de Hidrotratamiento.

De aquí la gran importancia del HDT, ya que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos se evitan problemas de:

- *Corrosión* del equipo de proceso.
- Disminución de la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de los *catalizadores* del proceso de reformación catalítica.
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles ya que pueden ser el origen de lluvia ácida. [7]

1.4. Descripción de la planta piloto de Hidrotratamiento

En una planta piloto de hidrotratamiento participan diferentes operaciones unitarias que se clasifican básicamente como de reacción, separación e intercambio de energía. Siendo un reactor de lecho fijo, los separadores de alta y baja presión y los intercambiadores de calor respectivamente los equipos más importantes. En la figura 1.3 se muestra la conjugación de estas operaciones para conformar la planta de *hidrotratamiento*.

La alimentación de la carga líquida (en este caso gasóleo de vacío) proviene del tanque de almacenamiento **1** y es impulsada a través de la bomba **2** que es de desplazamiento positivo, generando una velocidad de flujo máxima de 2400 cm³/h; esta carga ha sido precalentada hasta cerca de 100°C para reducir su viscosidad.

Por otra parte el módulo que suministra la carga en fase gas (hidrógeno) está conformado por el compresor tipo diafragma **3** que presuriza al hidrógeno contenido en el tanque **4** hasta 45 MPa. El tanque **5** tiene la función de amortiguar los efectos del flujo pulsante provocado por el compresor. En esta línea se instala un medidor-controlador-actuador de flujo másico que garantiza un flujo normal de 3 Nm³/h. Finalmente estas dos líneas junto con la *recirculación* en fase gas proveniente del tanque **10** se combinan y entran al reactor de lecho fijo **6** donde se llevarán a cabo las reacciones de *hidrotratamiento*.

El reactor cuenta con un indicador de presión diferencial para conocer la caída de presión a través del lecho catalítico, lo cual entre otros factores es una medida de la resistencia al flujo por acumulación excesiva de material extraño en la parte superior del reactor.

El reactor está diseñado con un tubo de diámetro interior de 3 cm y una longitud de 125 cm. y está subdividido en tres secciones, la primera tiene una longitud de 33 cm y contiene partículas inertes de SiC, esta sección de entrada es usada para calentar la mezcla a una temperatura máxima de 500°C y ayudar a generar una distribución uniforme de gas y líquido, la siguiente sección tiene una longitud de 66.5 cm y contiene 160 gramos de *catalizador*, el *catalizador* usado es del tipo comercial de Níquel y Molibdeno sobre un soporte de Alumina, NiMo/Al₂O₃ de forma trilobular extrusado con un diámetro equivalente de 1.72 mm. La sección de salida está formada por partículas inertes con las mismas características de la primera sección.

A lo largo del eje axial del reactor se encuentra instalado un *termopozoque* que contiene 3 *termopares* usados para controlar la temperatura; ésta se mantiene en el punto deseado gracias a 3 resistencias eléctricas que propician un comportamiento isotérmico a lo largo de la sección activa del reactor.

El sistema de enfriamiento **7** se monta cerca de la salida del reactor para enfriar el efluente hasta cerca de 50°C. Los separadores de alta y baja presión **8** aseguran que la fase gas se encuentre libre de líquidos. En esta línea se encuentra instalado un regulador de presión cuya función es ayudar al reactor a mantener constante la presión de operación, a este regulador se le conoce como "back pressure". Una

parte del flujo gas es recirculado a través del compresor **9** tipo diafragma, el tanque acumulador **10** tiene la misma función del tanque **5**. La otra parte del flujo gas es purgada con la finalidad de reducir la cantidad de contaminantes que pudiesen recircular al reactor. [20]

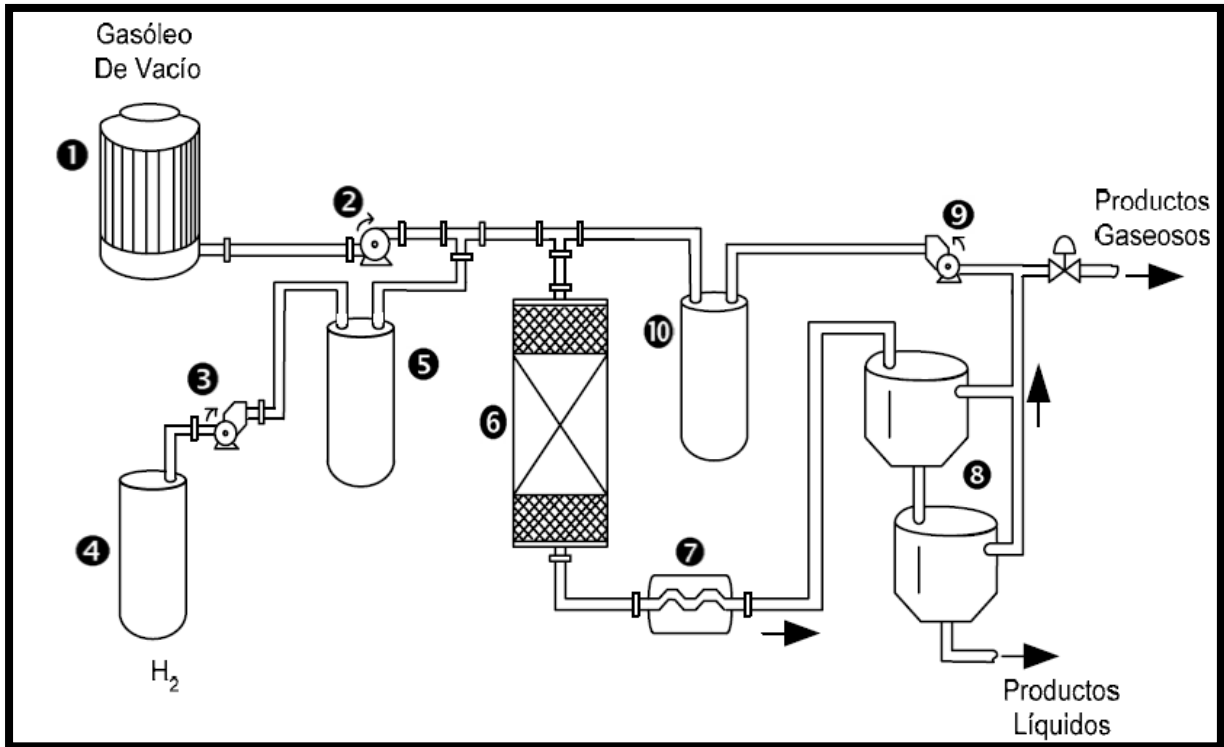


Figura 1. 3 Esquema simplificado de una planta piloto de hidrotratamiento.

1.5 Efectos de las variables de operación en la planta de Hidrotratamiento

Las principales variables de operación que permiten el buen funcionamiento tanto de la planta como del *catalizador* son: temperatura, presión, relación *espacio-velocidad (LHSV)*, *relación hidrógeno-hidrocarburo (H₂/HC)*

En la figura 1.4 se aprecia el comportamiento de la *hidrodesulfuración* ante los cambios de las variables.

1.5.1 Efecto de la temperatura

El incremento de la temperatura afecta directamente la severidad del *hidrotratamiento* debido al aumento en las velocidades de *reacción* generándose un incremento del depósito de carbón sobre la superficie del *catalizador* y una consiguiente reducción en su tiempo de vida. El consumo de hidrógeno aumenta

hasta una saturación y posteriormente disminuye debido a la inicialización de las *reacciones de hidrogenación*.

La temperatura debe mantenerse lo más baja posible pero en el nivel de actividad requerido, y así, conservar el nivel de carbón al mínimo y retardar la desactivación del *catalizador*. Sin embargo la temperatura se debe incrementar progresivamente para compensar la pérdida de actividad por agotamiento del catalizador teniendo como intervalos típicos de operación entre 350 y 410 grados centígrados. [20]

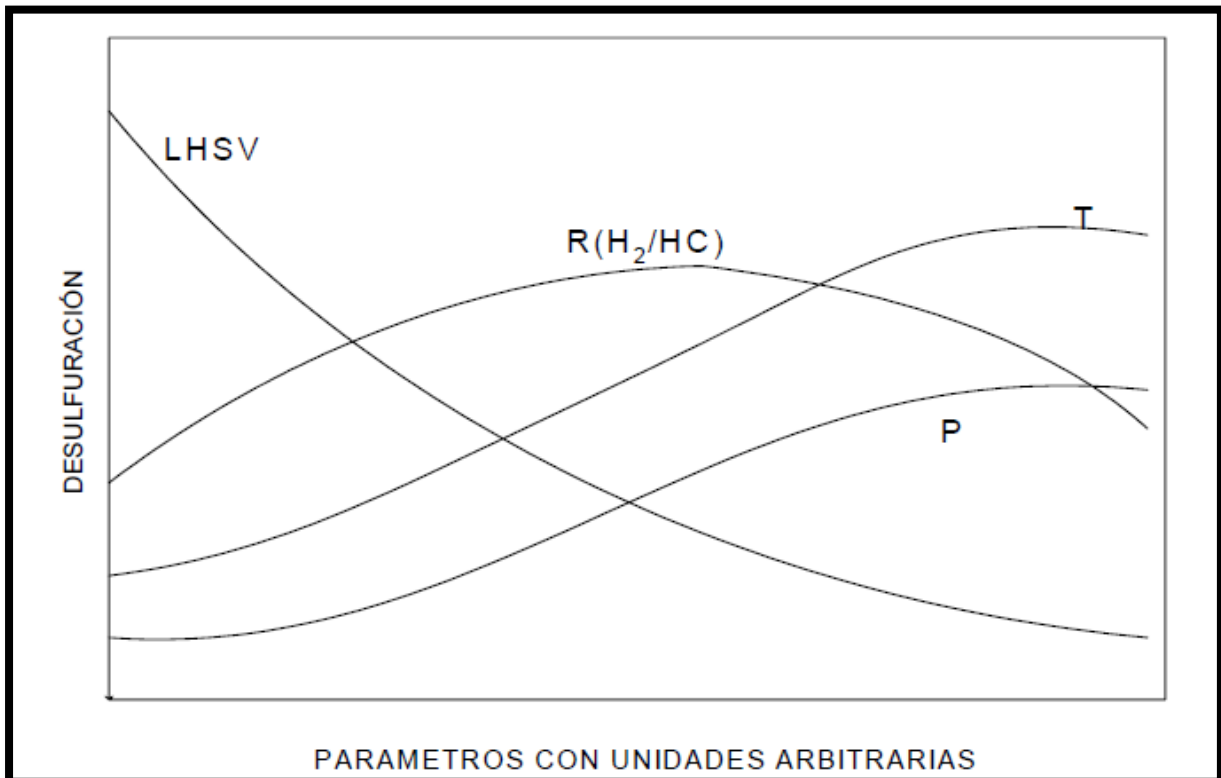


Figura 1. 4 Efecto de las variables de proceso sobre la desulfuración.

1.5.2 Efecto de la presión

El efecto de la presión está directamente relacionado con el efecto de la composición del gas de *recirculación* y la relación hidrógeno/hidrocarburo. Al aumentar la presión se incrementa hasta cierto grado la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, la conversión de *aromáticos* y la saturación de olefinas; además se obtiene un efecto favorable para la disminución del depósito de carbón en el *catalizador* gracias al incremento en la *presión parcial* de hidrógeno, esencial para llevar a cabo las reacciones de *hidrodesulfuración*. Teniendo como intervalos típicos de operación entre 8 y 15 MPa. [7]

1.5.3 Efecto de la relación espacio-velocidad

Al disminuir la relación *espacio-velocidad* y manteniendo las demás variables constantes, se incrementa el grado de *hidrotratamiento* hasta un cierto límite, debido al aumento de *tiempo de residencia* en el reactor. Sin embargo, al operar un *espacio-velocidad* bajo se dificulta el control de la temperatura de *reacción* debido al carácter exotérmico de las reacciones y se favorece un alto depósito de carbón.

Al aumentar únicamente el *espacio-velocidad* trae como consecuencia una disminución en el grado de *hidrotratamiento* y por lo tanto, en la intensidad de las reacciones catalíticas; de esta forma el consumo de hidrógeno disminuye, un parámetro típico de operación es de 0.90 h⁻¹.

1.5.4 Efecto de la relación hidrógeno-hidrocarburo

A un mayor valor de relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el *catalizador*, aumentando con ello la vida de éste. La *presión parcial* de hidrógeno aumenta la *velocidad de reacción* sobre todo cuando las cargas contienen compuestos pesados de hidrógeno. Como parámetro típico de operación se tiene 1,100 NI H₂/ kg. de carga. [7]

1.6. Hidrotratamiento de gasóleo de carga de FCC

Esta opción ofrece varias ventajas, por ejemplo, la desulfuración de un gasóleo de vacío de 2.5% a 0.15% de azufre, y conlleva los siguientes beneficios:

- Incremento en el rendimiento de la gasolina de FCC (7-9% en volumen), a una temperatura de salida constante
- Importante disminución del número de reemplazos del catalizador de FCC
- Disminución del contenido de azufre en el aceite cíclico ligero (ACL) de 3 a 0.2%.
- Disminución en el contenido de azufre en la gasolina de 1200ppm a 500ppm
- Disminución de la producción de coque de FCC (0.6-0.7% peso).
- Disminución en el nivel de SO₃ del regenerador de FCC (en un factor 10).

El tratamiento de la carga a FCC también puede usarse para manejar cargas refractarias o difíciles, como los residuos atmosféricos o de vacío, lo cual requiere de condiciones de operación muy severas y más altos consumo de hidrogeno. Por lo regular, el pretratamiento requiere de la instalación de una planta de hidrogeno y una planta de azufre. Sin embargo debe mencionarse que los resultados de estudios económicos han demostrado que cuando hay restricciones presupuestarias, la configuración optima (para obtener una TIR atractiva), requiere que junto con el hidrotratamiento de la carga se considere la expansión de la planta combinada de la refinería, lo cual representa una limitante económica muy importante para su implementación, o en su caso, incluir algún proceso de coquización retardada; con estos cambios, el pretratamiento de gasóleo de carga a catalíticas puede tener un costo de 450 millones de dólares, integrando la planta de hidrogeno y la planta de azufre. [4]

Capítulo 2

Desulfuración

En este capítulo se describe los aspectos fundamentales de la desulfuración, el motivo de por qué se desulfura, la desulfuración dentro del proceso de refinación y además se describen las tecnologías utilizadas actualmente para la desulfuración de las fracciones del Petróleo.

2.1 Aspectos fundamentales de la Desulfuración

Es la eliminación de compuestos sulfurados en el crudo o subproductos de este, mediante el tratamiento con hidrogeno u otras sustancias en presencia o no de catalizadores

Históricamente, la desulfuración se desarrolló al intentar eliminar los mercaptanos (R-SH) presentes en las naftas para satisfacer las condiciones requeridas por los motores de combustión interna

Inicialmente, se logró eliminar los compuestos sulfurados lavando con NaOH u otros reactivos costosos, debido al escaso volumen de procesado la inversión era moderada. Otras técnicas empleadas fueron absorción en fase de vapor sobre arcillas naturales, bauxita natural y alúmina sintética. Estos procesos se siguen aplicando en refinerías de poca capacidad de producción.

El proceso de desulfuración ha adquirido mayor interés en los últimos años debido al aumento de demanda mundial de combustible de manera vertiginosa, y los agotamientos de crudos livianos, que ha inclinado a la industria petrolera a utilizar crudos pesados con un alto contenido de azufre y metales.

Existen varias razones por las cuales es conveniente desulfurar tanto las fracciones como el crudo original:

- 1) a partir de cierto nivel de azufre en la gasolina se reduce la actividad del tetraetilo de plomo (T.E.L), esto implica que hay que añadir cantidades adicionales de (T.E.L), Para lograr contenidos de octanos requeridos en las gasolinas.
- 2) Si la nafta contiene azufre antes de someterse a unidades de reformado puede envenenar los catalizadores de platino utilizados en este proceso.
- 3) En los combustibles como kerosenos, gas-oil, fuel-oil, etc. Cuando se les suprime el azufre; se reduce la corrosividad en los motores de combustión, da lugar a mejores rendimientos de gasolina y condiciones de craking menos severas y además se mejora la estabilidad en los carburantes para reactores.
- 4) Las normas de protección ambiental han limitado en niveles máximos de azufre permitidos en los combustibles

Debido a estas causas y al descubrimiento de nuevas reservas de crudos pesados, la investigación tecnológica nacional se ha orientado al estudio de la transformación y el transporte de estos crudos en las plantas convencionales existentes en el país. [12].

2.2 ¿Por qué se desulfura?

Se debe reducir el contenido de Azufre de las fracciones de del crudo, por las siguientes razones:

- a- Debido a que los catalizadores del reformado catalítico son altamente sensibles al azufre su contenido debe estar por debajo de 1ppm.
- b- Los controles estándar de contaminación de aire requieren de una remoción del 80% o más del contenido de azufre presente en los combustibles
- c- La mayoría del azufre presente en un GAS-OIL alimentado aun Cracking catalítico, puede ser depositado en forma de Coque el cual puede convertirse a SO₂ en el regenerador y puede ser emitido a la atmosfera en los gases de combustión.

- d- También debe eliminarse el azufre presente en la alimentación la “Hidrocracking” para evitar el envenenamiento del catalizador utilizado en la unidad.
- e- La reducción del contenido de azufre disminuye la corrosión durante el refinado y el manejo y mejora el olor del producto final. [12]

2.3 Desulfuración en las refinerías del petróleo.

El petróleo crudo requiere de un proceso de refinación, que consiste en separar la amplia gama de hidrocarburos presentes y remover los contaminantes, para así obtener productos de uso práctico, de mayor valor agregado y que cumplan las especificaciones ambientales y técnicas. Los principales productos de la refinación son: gas licuado de petróleo (GLP), gasolina, turbosína, diesel y gasóleos.

Es importante señalar que la refinación del petróleo requiere de un alto consumo de hidrógeno (H_2), así mismo se produce ácido sulfhídrico que es usualmente enviado a un proceso Claus para la recuperación del azufre elemental.

El primer proceso durante la refinación del petróleo es la destilación atmosférica donde las fracciones ligeras, medianas y pesadas son separadas mediante corrientes laterales. Esta separación es posible debido a los diferentes puntos de ebullición de cada corte. Las corrientes de salida típicas son: gas amargo, gasolina, naftas, destilados intermedios, gasóleos y residuo atmosférico, estas contienen en diversa proporción los contaminantes que posteriormente serán removidos y generalmente *las fracciones más pesadas (con alto peso molecular) contienen mayor concentración compuestos de azufre.* [14]

La corriente de gas amargo que es la más ligera, es una mezcla de ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros y vapor de agua, que pasa por una sección de desulfuración y posteriormente se separan los hidrocarburos (esencialmente metano) que constituyen al gas licuado de petróleo (GLP). Los demás compuestos se envían al proceso Claus para la recuperación del azufre. [5]

La corriente de gasolina pasa a una sección de desulfuración y posteriormente es mezclada y acondicionada con aditivos para su comercialización. La corriente de naftas es así mismo desulfurizada y pasa a una unidad reformadora cuyo propósito es mejorar su número de octano. Los destilados intermedios (querosina y turbosina) pasan a un proceso de desulfuración para su posterior utilización como combustibles. La corriente de gasóleo se utiliza principalmente para la producción de diesel.

La corriente de a los residuos atmosféricos contiene principalmente hidrocarburos de alto peso molecular. Estos son destilados al vacío para recuperar gasóleo de vacío como destilado y el residuo de vacío como producto de fondo. [5]

Después de la destilación atmosférica y de vacío, son necesarios diversos procesos para mejorar y descontaminar las fracciones del petróleo, algunos de los más importantes se presentan en la tabla 2.1.

Adicionalmente en el mezclado y acondicionamiento se combinan los diferentes efluentes para obtener combustibles de mejor calidad, se agregan aditivos para mejorar el desempeño de los combustibles durante su combustión en los vehículos automotores y así mismo cumplir con las normatividades actuales.

La *desulfuración* es uno de los procesos más importantes en la refinación del petróleo y tiene como objetivo reducir la concentración de compuestos de azufre en una fracción de petróleo. Esto se efectúa mediante un sistema de separación física, en este caso A (tabla 2.1) es un solvente; o bien haciéndolos reaccionar con otro compuesto en presencia de un catalizador, en este caso A (tabla 1.2) es un reactivo. [3].

Proceso	Ejemplo
Desulfuración	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-H} + \text{A} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-H} + \text{AS}$ Etil-mercaptano Etano
Desintegración catalítica fluida	$\text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow 2 \text{C}_8\text{H}_{17}$ Hexadecano Octeno
Hidrodesintegración	$\text{C}_{32}\text{H}_{66} + 3 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{C}_8\text{H}_{18}$ Tricontano Octano
Reformado	$\text{C}_7\text{H}_{16} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 4 \text{H}_2$ Heptano Tolueno

Tabla 2.1 Reacciones características en los diversos procesos de refinación del petróleo

2.4 Tecnologías de Desulfurización.

Existen diversas rutas tecnológicas para la desulfuración de las fracciones del petróleo. Algunas requieren del rompimiento de enlaces para formar otros compuestos y otras del uso de agentes de extracción. En base a estos lineamientos es posible hacer una clasificación de acuerdo al tipo de transformación de los compuestos de azufre (Fig. 2.1). [3]

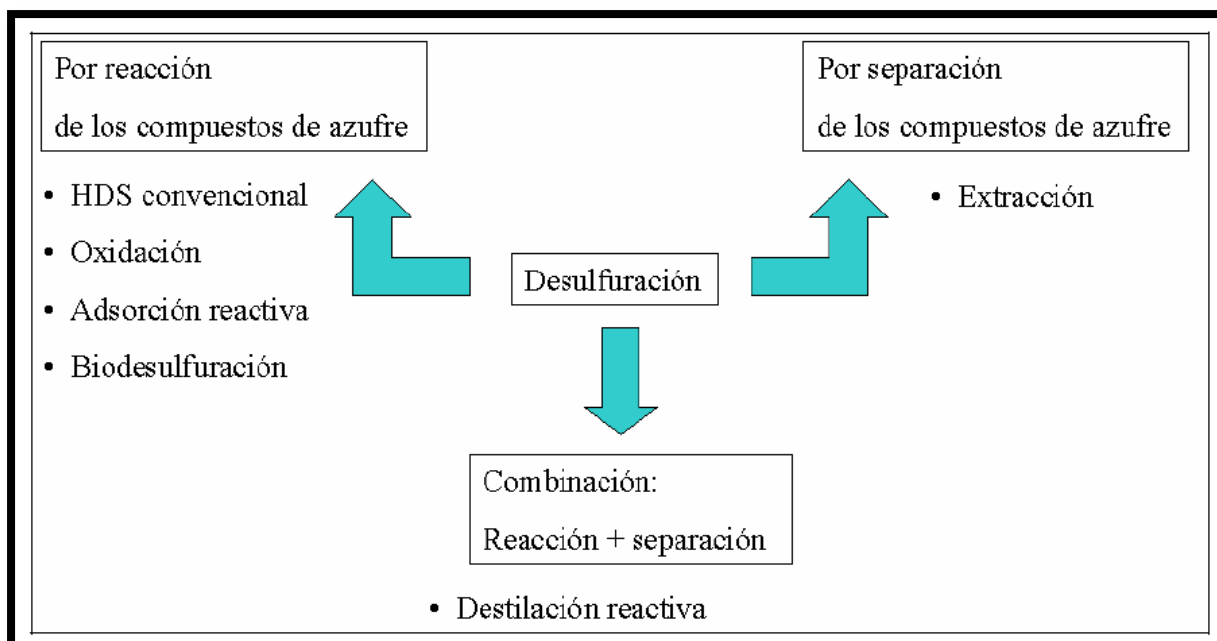


Figura 2.1. Clasificación de las tecnologías de desulfuración

En las tecnologías basadas en la reacción de los compuestos de azufre se producen nuevos compuestos que posteriormente son separados, los hidrocarburos se recuperan o permanecen en el proceso, se conocen las siguientes tecnologías: *hidrodesulfuración (HDS)*, *oxidación*, *adsorción reactiva* y *Biodesulfuración*. En las tecnologías basadas en la separación de los compuestos de azufre se requieren de un agente de separación, este se agrega a las fracciones de petróleo alterando la volatilidad relativa de cada compuesto y facilitando así la separación de los compuestos de azufre, el agente de separación debe ser recuperable y reutilizable debido a su costo, la tecnología más representativa es la *extracción con solventes*. [3]

En las tecnologías basadas en la combinación reacción - separación en un solo equipo se le denomina *destilación reactiva* (Fig.2.1). A continuación se da una breve descripción de cada tecnología.

2.4.1 Hidrodesulfuración (HDS)

En esta tecnología las fracciones del petróleo junto con los compuestos de azufre se hacen reaccionar con hidrógeno (H_2) en presencia de un catalizador, se

obtienen como resultado de la reacción hidrocarburos no azufrados y ácido sulfhídrico (H₂S).

El nivel de desulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H₂S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador [16]

2.4.2 Oxidación.

Esta tecnología se basa en la oxidación de los compuestos de azufre para producir sulfonas, se requiere un sistema de recirculación para recuperar el agente oxidante, no requiere el consumo de H₂ y no se altera la composición del combustible procesado (Fig.2.2). [1]

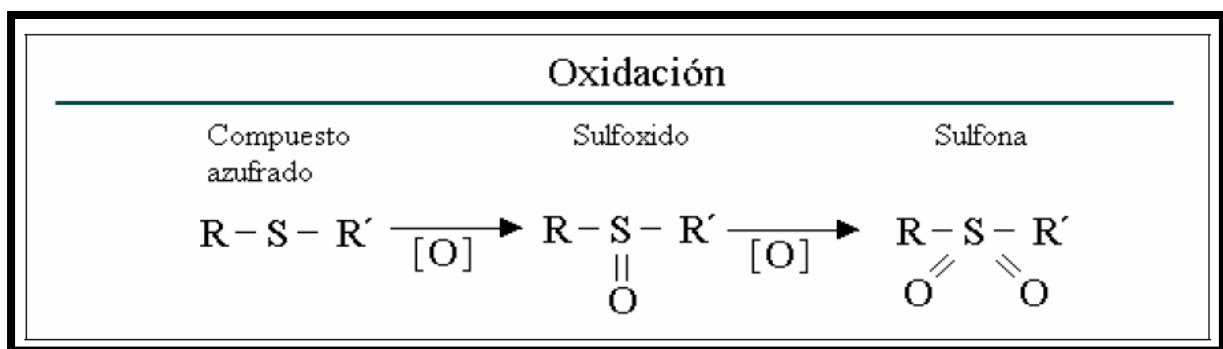


Figura 2.2 Reacción de oxidación de los compuestos de azufre

La compañía UniPure Corp. (de Estados Unidos, EU) publicó un diagrama de proceso utilizando esta tecnología (Fig. 2.3), la alimentación al reactor es diesel a 366 K (200°F) mezclado con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y agua (H₂O), el reactor opera a 1 bar. El diesel y los compuestos oxidados en el reactor son separados en un decantador, el diesel se pasa a través de un adsorbente para retirar las sulfonas remanentes y el contenido de azufre del diesel es menor a 5 ppm. [1]

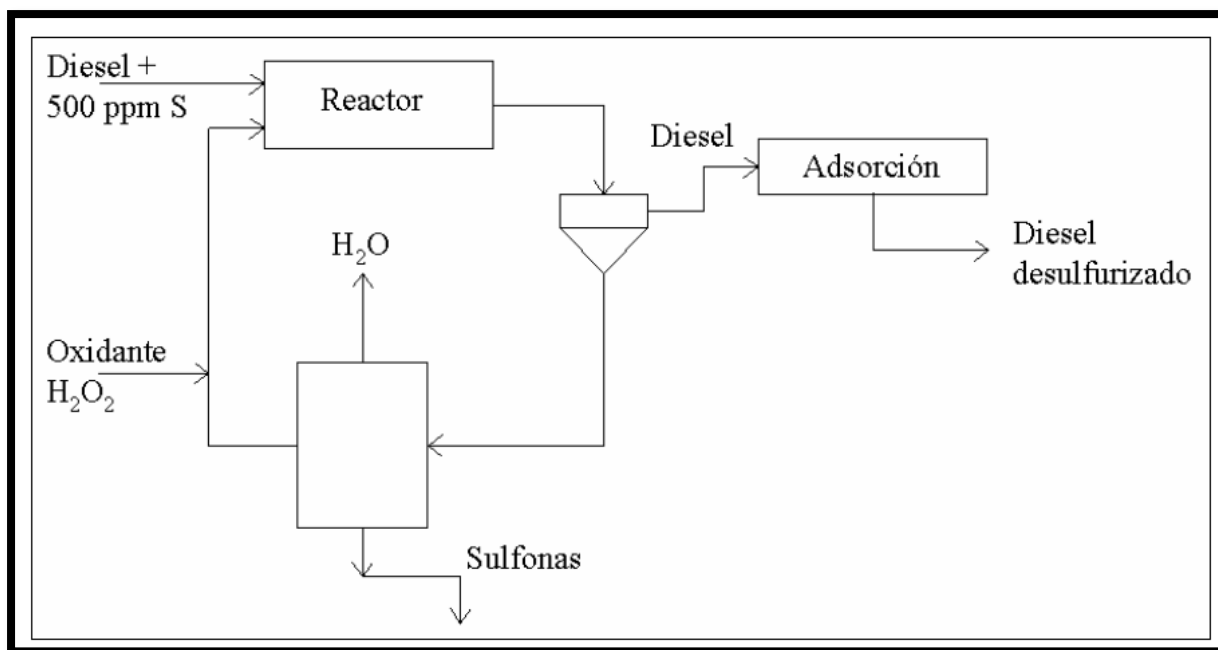


Figura 2.3 Diagrama del proceso de desulfuración oxidativa

La extensión a otros tipos de alimentación está aún en desarrollo, los mecanismos de reacción no están disponibles en literatura abierta y se reporta una planta en construcción. [22]

2.4.3 Adsorción reactiva.

En esta tecnología la fracción del petróleo se pone en contacto con un adsorbente en presencia de hidrógeno, como resultado el azufre presente en las moléculas de los compuestos se enlaza al adsorbente y se recupera la parte orgánica de la molécula (Fig 2.4). [17]

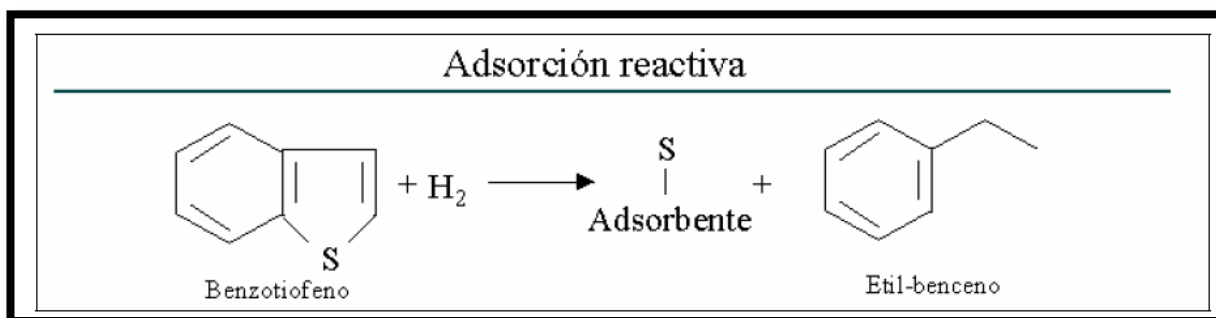


Figura 2.4 Desulfuración por adsorción reactiva.

La compañía Conoco Phillips (EU) presenta un esquema basado en esta tecnología. Este proceso consta de un reactor de lecho fluidizado y una sección de regeneración donde el adsorbente es recuperado. Los productos pasan a una sección de estabilización donde son separados los componentes ligeros del diesel (Fig. 2.5). [14]

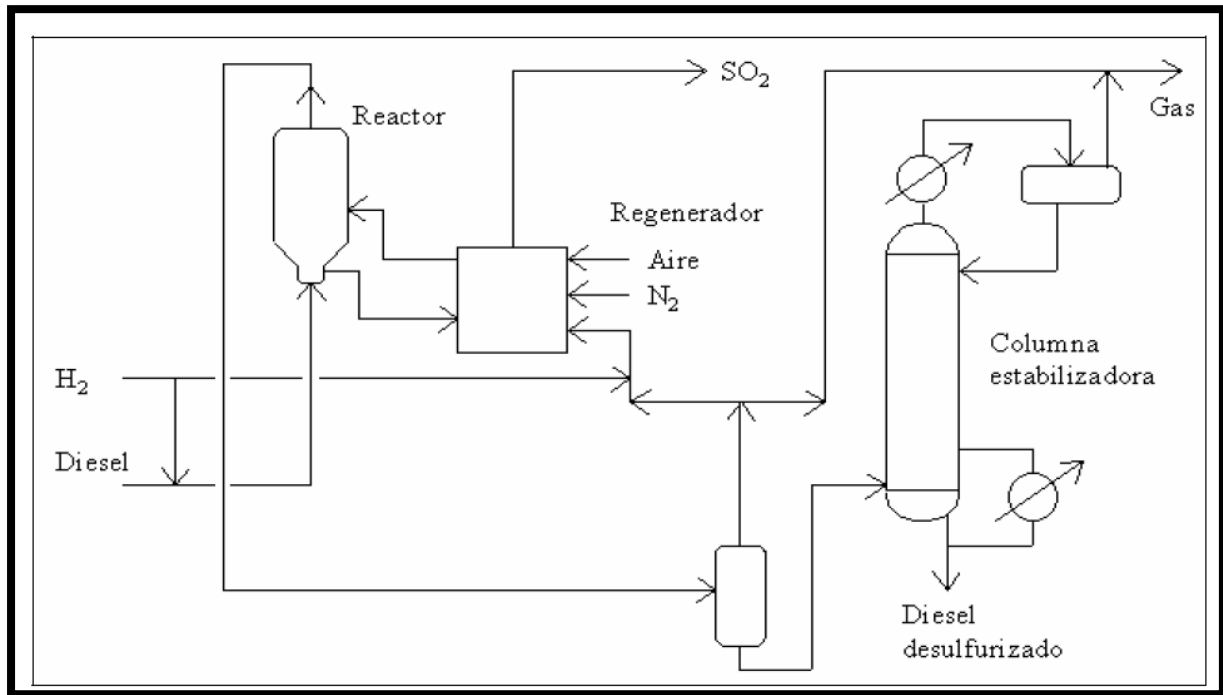


Figura 2.5 Diagrama para la desulfuración por adsorción reactiva

El azufre es removido como SO_2 en la sección de regeneración. Con este esquema se alcanza una reducción de azufre total menor a 10 ppm, sin embargo la eficiencia de este proceso está limitada a la capacidad de adsorción que a su vez depende de la afinidad del adsorbente con los compuestos de azufre. La composición del adsorbente no es de dominio público.

2.4.4 Extracción con solventes.

Esta tecnología se basa en la diferencia de solubilidades entre los compuestos de azufre y los hidrocarburos en un solvente. Los compuestos de azufre son más solubles en el solvente, el cual debe reunir diversas características:

- Un punto de ebullición diferente a la de los compuestos de azufre. Esto permite recuperarlo mediante destilación

- Un costo relativamente bajo para asegurar la factibilidad económica del proceso.

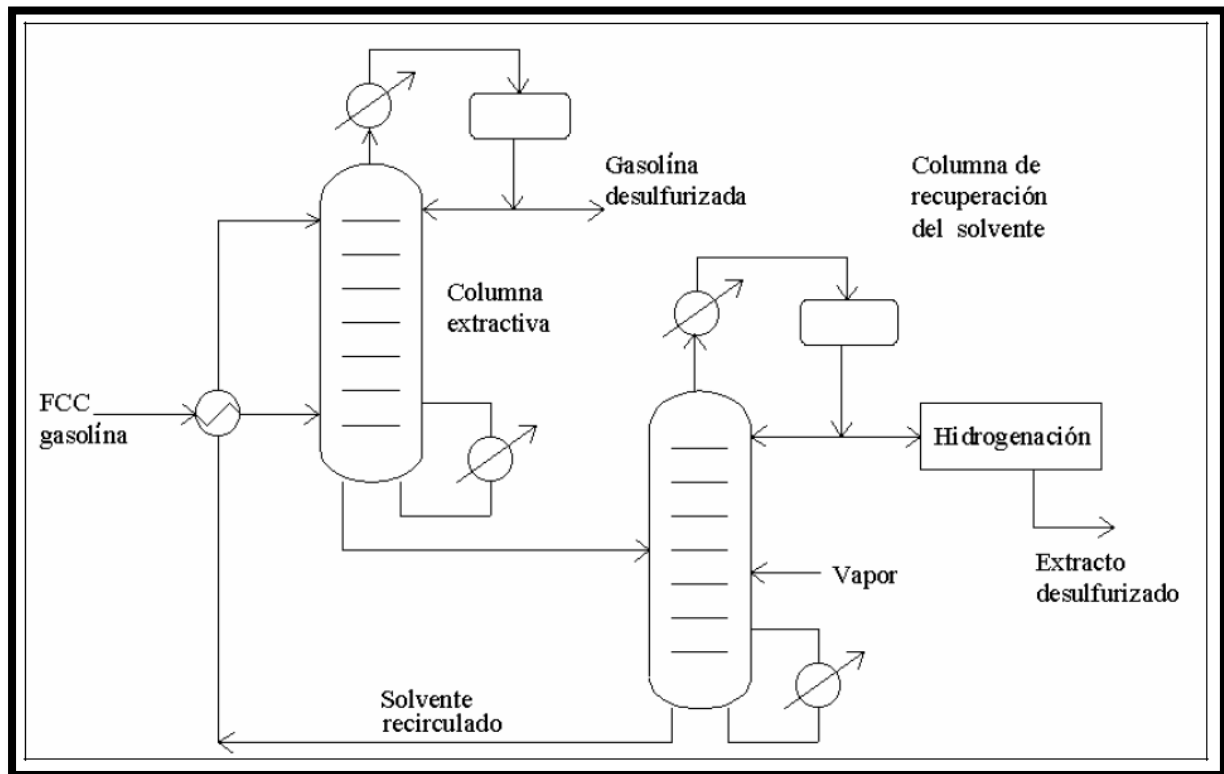


Figura 2.6 Diagrama de desulfuración extractiva.

La compañía GTC Technology (EU) presenta un esquema de desulfuración de gasolina provenientes de la FCC mediante extracción con solventes (Fig.2.6), consta de dos columnas una de destilación extractiva en la que se alimenta la gasolina y solvente recirculado se obtiene como destilado, gasolina con bajo contenido de azufre y como residuo una mezcla de solvente y compuestos de azufre, en la segunda columna se recupera el solvente y se recircula.

Para este proceso se reporta que no se altera la estructura química de los compuestos de azufre, el solvente es más bien una mezcla de solventes i.e. acetona-metanol. Con esta tecnología se alcanza una reducción de 20 ppm de contenido de azufre en gasolina proveniente de la unidad de FCC. [22]

2.4.5 Destilación reactiva

La combinación de destilación y reacción en un mismo equipo se conoce como destilación reactiva (DR), actualmente muchos procesos están siendo

investigados por el potencial de esta integración. La compañía CDTECH (EU) presenta un diseño para la hidrodesulfuración de gasolinas provenientes de la FCC vía destilación reactiva (llamado CDHDS), la columna consta de dos zonas reactivas, el hidrógeno se alimenta en la parte inferior y la gasolina se introduce entre las dos zonas reactivas. [19]

En la zona inferior reaccionan los compuestos de azufre más pesados (i.e. Dibenzotiofenos) y en la zona superior reaccionan los compuestos de azufre ligeros (i.e. Tioles), esto es importante porque se remueven continuamente los compuestos pesados de la zona del catalizador, que son precursores de la formación de coke en la superficie del mismo (Fig.2.7).

El destilado está compuesto principalmente de gases (H_2 y H_2S) y una corriente líquida de hidrocarburos ligeros que son mezclados con la corriente de fondos que contiene gasolina desulfurizada (Fig. 2.7). [18]

Este proceso puede integrarse con el proceso CDHydro (hidrogenación de corrientes de naftas mediante DR) de la misma compañía (CDTECH), mejorando así la eficiencia en el uso de la energía y los reactivos. Es importante señalar que los mecanismos de reacción para el tipo de catalizador utilizado no son de dominio público. [13]

Con esta tecnología es posible reducir el contenido de azufre hasta 95% y se reporta un ahorro hasta del 25% en los costos de instalación y operación con respecto al proceso convencional, la compañía CDTECH ha instalado tres unidades de hidrodesulfuración de gasolinas vía destilación reactiva y tiene 17 más en construcción. [22]

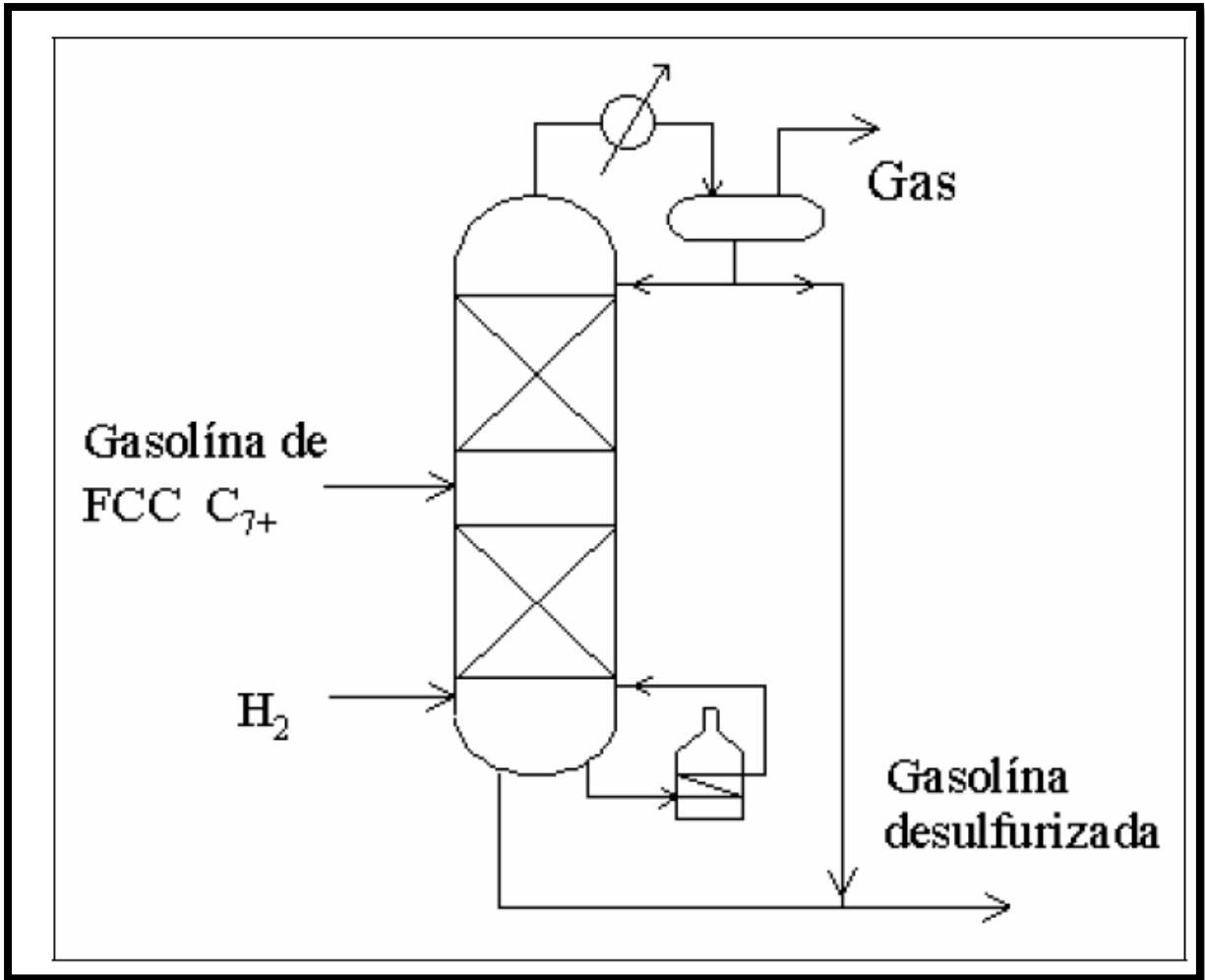


Figura 2.7 Diagrama de hidrodesulfuración vía destilación reactiva de gasolina

Otra alternativa para la desulfuración de fracciones de petróleo mediante la combinación reacción – separación es la oxidación de los compuestos azufre. Esto debido a que los sulfóxidos producidos tienen puntos de ebullición mayores a los reactivos, por tanto la oxidación se puede complementar con la destilación para remover el azufre y por ende tener un proceso de desulfuración mediante destilación oxidativa.[3]

Capítulo 3

Proceso de Hidrodesulfuración

Uno de los procesos que ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de Hidrodesulfuración el cual consiste en reducir la cantidad de azufre que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Es por ello que en este capítulo se describirá a continuación los aspectos generales, las variables de operación, los procesos utilizados y la Biodesulfuración.

3.1. Hidrodesulfuración

La Hidrodesulfuración es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a crudos pesados, livianos y cortes de destilación en presencia de catalizadores. Los objetivos son mejorar la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, entre otros. Durante el proceso se eliminan compuestos sulfurados en forma de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, diolefinas y otros.

Durante este proceso se depositan sobre los catalizadores carbón y metales que no han sido totalmente extraídos en procesos previos; que compiten con los compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador disminuyendo su actividad durante el tratamiento. Esto obliga a combinarlos o regenerarlos constantemente para restablecer su actividad. [12]

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el

catalizador. El catalizador es una sustancia que acelera una reacción formando compuestos intermedios que facilitan que la reacción ocurra y que desaparezca al finalizar la reacción de tal manera que catalizador no se gaste a lo largo de ésta. Un ejemplo de catalizadores puede ser alúmina. [15]

El principal propósito del proceso de Hidrodesulfuración es la eliminación del azufre contenido en la corriente de alimentación a la Unidad correspondiente, bien porque lo exigen las especificaciones de los productos comerciales, bien para preservar la integridad de catalizadores situados en unidades posteriores, como es el caso de las naftas tratadas en el Reformado Catalítico. Los procesos de Hidrodesulfuración usan catalizadores en presencia de cantidades sustanciales de hidrógeno, bajo altas presiones y temperaturas, con el fin de promover la reacción del hidrógeno con las impurezas de la carga.

En el proceso de Hidrodesulfuración, la fracción hidrocarbúrica es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador de Hidrodesulfuración bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. En un proceso así, el objetivo es el de romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento. En este proceso, el objetivo es convertir tanto como sea posible del contenido de azufre orgánico en hidrocarburos. [11]

3.2. Aspectos generales de la Hidrodesulfuración

- ❖ La hidrodesulfuración y de forma general, la Hidrodefinación de HC, es un tratamiento con hidrogeno en presencia de determinados catalizadores. Los objetivos: conseguir una mejora en la calidad del producto en cuanto a color, olor, estabilidad entre otros.

- ❖ Se lleva a cabo rangos de temperaturas 500-825°F, con presiones 150-3000 psig, con flujos de H₂ 250-10000 SCF/Barril, y la velocidades espaciales 0.5-5 V.L/V.C.hr

- ❖ A estas condiciones y con un catalizador de sulfuro metálico sobre alumina o sílice- alumina, los compuestos sulfurados, reaccionan para producir sulfuros de hidrogeno e hidrocarburos.
- ❖ Fracciones de bajo punto de ebullición se ha encontrado tioles alifáticos, sulfuros alifáticos y sulfuros alicíclicos.
- ❖ Fracciones de alto punto de ebullición se han encontrado tiofenos complejos, sulfuros bicíclicos complejos. Para residuos se han encontrado 50% de azufre tiofenico y 50% no tiofenicos.
- ❖ Fracciones que antes del craqueo contiene azufre no tiofenico después del proceso su composición puede ser exclusivamente tiofenicos.
- ❖ Durante el proceso de HDS pueden ocurrir varios tipos de reacciones:
 - De Hidrodesulfuración propiamente dicha.
 - De desulfuración (si la P H₂ es baja y la temperatura alta)
 - De Coquización
 - De descomposición de compuesto órgano-metales (HDM)
 - De eliminación de compuesto nitrogenados (HDN)
 - Hidrogenación y deshidrogenación (olefinas y aromáticos). [12]

3.3. Descripción del Proceso

El proceso de Hidrodesulfuración de cortes petroleros para eliminar la cantidad de azufre contenida en los mismos se divide básicamente en tres secciones

- ❖ Sección de los reactores o sección de reacción.
- ❖ Sección de gas de reciclo.
- ❖ Sección de recuperación del producto.

Estas secciones mayores de la unidad de HDS proveen las instalaciones para desulfurar catalíticamente los gasóleos y preparar productos para uso inmediato o para mezcla adicional.

En la sección de reacción se lleva a cabo la conversión del azufre contenido en la carga en sulfuro de hidrogeno, mediante el uso de un reactor de lecho fijo, donde el contenido de azufre, nitrógeno y oxigeno son convertidos en H_2S , NH_3 y H_2O , sobre el catalizador.

En la sección del gas de reciclaje se purifica el hidrogeno, que puede o no ser combinado con la alimentación fresca para servir de exceso en el reactor, dependiendo de la severidad del proceso.

En la sección de despojamiento se utilizan separadores instantáneos, que separan la mezcla en productos gaseosos y líquidos, y de ser necesario, se emplea una torre de fraccionamiento del producto. [21]

A continuación se realiza una descripción más detallada de cada parte del proceso.

3.3.1 Sección de los reactores o sección de reacción

La sección de los reactores incluyen los filtros de la alimentación, el tambor de compensación de alimentación, las bombas de alimentación, los intercambiadores de precalentamiento, el horno, dos reactores, un separador de alta presión y los equipos auxiliares.

La alimentación proveniente de la Unidad de Desintegración Catalítica y de Flexicoker es filtrada en los filtros de alimentación para evitar taponamiento en el tope de los reactores, antes de entrar al tambor de compensación de alimentación (ayuda a prevenir variaciones en la composición, velocidad y temperatura de la alimentación).

La alimentación combinada es bombeada del tambor de compensación por las bombas de alimentación a la sección de los reactores se alta presión. La

alimentación se precalienta en intercambiadores antes de fluir a la sección de convección del horno. El gas tratante se combina con la alimentación a la entrada de la sección radiante del horno para calentarse a la temperatura deseada a la entrada de los reactores. La nafta pesada se combina con la alimentación en las líneas de transferencia a los reactores. La mezcla de alimentación e hidrogeno entra en los reactores, en los cuales las reacciones químicas deseadas son activadas por el catalizador. La reacción que predomina entre la gran cantidad de reacciones que ocurre en los reactores en la hidrogenación del compuesto del azufre y los del nitrógeno. El efluente de los reactores es enfriado en intercambiadores antes de que el gas y el líquido se separen en el separador de alta presión. El gas pasa a la sección de gas de reciclaje y el líquido pasa a la sección de recuperación del producto. [12]

Para los procesos de Hidrodesulfuración de naftas y gasóleos la corriente de alimentación se envía hasta la sección de reacción de alta presión mediante las bombas correspondientes. La alimentación se mezcla con hidrógeno recirculado más hidrógeno fresco, y se precalienta intercambiando calor con el efluente del reactor antes de entrar al horno, del cual sale con la temperatura requerida para la desulfuración: 300 a 350°C para desulfurar naftas, 350 a 400°C para gasóleo. La mezcla corte/hidrógeno combinado entra al reactor donde las reacciones químicas deseadas son promovidas por lechos fijos de catalizadores cobalto-molibdeno sobre una base de alumina. Allí ocurren las reacciones de tal manera que a la salida del reactor hay una mezcla de producto desulfurado y gases.

En la *Hidrodesulfuración de naftas* el efluente del reactor se enfría en un intercambiador de calor y luego se lleva a un tambor separador frío de alta presión, en donde la mayor parte del hidrogeno se extrae del producto, y por el fondo del tanque sale una mezcla líquida, que se compone de nafta, sulfuro de hidrogeno y algunos ligeros, producidos por craqueo.

En la *hidrodesulfuración de gasóleos* una vez enfriado el efluente del reactor, se envía a un recipiente separador caliente a alta presión. El gas entra a la sección de reciclaje y el líquido va a la sección de recuperación de producto. [21]

3.3.2 Sección de gas de reciclo

La sección del gas de reciclo consiste en un compresor de gas de reciclo, un separador de gas combinado con un absorbedor de sulfuro de hidrogeno y los equipos auxiliares.

Los gases del separador de alta presión se enfrían y se condensan parcialmente antes de entrar en el separador del gas de reciclo antes de entrar en el separador del gas de reciclo absorbedor de sulfuros de hidrogeno. Los hidrocarburos condensados se asientan en el fondo de la torre y pasan a la sección de recuperación de producto. Los gases fluye a través de la torre, en la cual H_2S y amoniaco son absorbidos con monoetanolamina (MEA) en la sección intermedia, y se lava con agua en la sección superior para eliminar la MEA que pueda ser arrastrada. La mayor porción del gas limpio se recircula a la sección del reactor con el compresor del gas reciclo. Una pequeña cantidad del gas se purga, el hidrogeno de reemplazo se inyecta a la sección del reactor; el punto de inyección es en la descarga del compresor de reciclo. [12]

En la *Hidrodeshulfuración de naftas* no es necesaria la recirculación de hidrógeno, puesto que la cantidad de azufre a eliminar de la corriente de nafta es relativamente pequeña. Se tiene una nafta de 84.3 ppm de azufre y debe ser llevada de 1 a 10 ppm, que son los niveles de azufre permisibles para la alimentación a la unidad de reformación catalítica.

En la *hidrodeshulfuración de gasóleos*, el vapor del separador caliente de alta presión se enfría y parcialmente se condensa antes de entrar en el separador frio a alta presión, cuyo objetivo es la separación de la mayor cantidad posible de H_2 , que posteriormente será recirculado (puesto que este proceso si requiere el reciclo de hidrógeno), asegurando que no se arrastren cantidades grandes de nafta. El líquido condensado entra a la sección de recuperación del producto; y el gas va al absorbedor de sulfuro de hidrógeno (purificador de gas). Los vapores ascienden a través de la torre donde el sulfuro de hidrógeno es absorbido por la monoetanolamina (MEA). Por la cabeza del purificador sale el hidrógeno de

recirculación. La mayor parte del gas limpio se retorna a la sección del reactor mediante el compresor de gas de reciclo y el resto se purga. [21]

3.3.3 Sección de Recuperación del Producto

Los equipos involucrados en la sección de recuperación de los productos son: un separador caliente de baja presión, un separador frío de baja presión, un despojador del producto y un generador de vapor.

El líquido del separador de alta presión y del fondo pasa al separador caliente de baja presión D-302. Los gases se enfrían y se condensan parcialmente antes de entrar al separador frío de baja presión D-304. Los gases del D-304 pasan a FMAY para removerles H₂S antes de entrar en el sistema de gas combustible. El líquido del D-302 y del D-304 pasa al despojador del producto T-302.

Este producto (gasóleo desulfurado- DGO) es despojado con vapor en la T-302, y después que precalienta la alimentación se enfría en los intercambiadores que genera vapor. Finalmente el DGO pasa por un enfriador de aire, antes de ser enviado para la mezcla de combustibles de bajo contenido de azufre. [12]

En la *hidrodesulfuración de naftas*, el fondo del recipiente de alta presión sufre una expansión brusca y se transfiere a un segundo recipiente de baja presión, en el cual el sulfuro de hidrógeno se separa del líquido por la parte superior casi en su totalidad; el producto final que sale por el fondo está listo para ser almacenado o usado en procesos posteriores.

En la *hidrodesulfuración de gasóleos*, los flujos provenientes de los separadores de baja presión entran a los separadores de baja presión. En el separador caliente a alta presión se obtiene una fase rica en sulfuro de hidrogeno y ligeros; este vapor es enfriado y parcialmente condensado antes de entrar al separador frío a baja presión, que tiene por finalidad la separación de la mayor cantidad de nafta, por el fondo. El producto de la parte superior entra a una unidad de tratamiento de gas combustible. El líquido proveniente de los separadores de baja presión entra al despojador de producto, donde el gasóleo de vacío es separado con vapor

saturado, luego enfriado y finalmente enviado a la unidad de FCC. Los vapores de cabeza del despojador son enfriados y parcialmente condensados antes de ser separados en el acumulador de cabeza. El producto de cabeza, nafta inestable, se envía a otras unidades para posterior procesamiento. [12]

3.4 Variables de operación del proceso

Las unidades HDS han sido diseñadas para eliminar azufre y otros contaminantes de los gasóleos de alimentación y suplir componentes con un bajo contenido de azufre para mezclar combustóleos. De acuerdo a las condiciones de operación del proceso, se pueden obtener varios grados de hidrogenación. La siguiente lista muestra las variables de operación que afectan las reacciones químicas catalizadas en una unidad de HDS:

- ❖ Velocidad espacial
- ❖ Presión parcial del hidrogeno
- ❖ Temperatura del reactor
- ❖ Catalizador

Aunque se trate de variables de operación, algunas de ellas han sido fijadas en el diseño para satisfacer los objetivos del proceso. No obstante el operario tiene cierta flexibilidad en el manejo de equipo para regular el grado de desulfuración. A excepción del catalizador, las otras condiciones pueden ser controladas por el operador, cada una de estas variables se explican a continuación más detalladamente. [12]

3.4.1. Velocidad espacial

La velocidad espacial puede ser definida como la cantidad de aceite que hace contacto con el catalizador en un periodo de tiempo determinado. Esta medida del tiempo de contacto entre el aceite y el catalizador puede ser abreviada así:

$$\frac{VH}{H} = \text{Volumen de aceite por hora/Volumen del catalizador} = \frac{\text{pie}^3/\text{h}}{\text{pie}^3}$$

Para obtener la velocidad espacial, se divide el volumen de la carga de aceite, en pies cúbicos /hora, entre el volumen del catalizador en el reactor, en pies cúbicos.

$V/H/V =$ Barriles por día de operación $\cdot 0,234/$ Pies cúbicos de catalizador

El volumen total de catalizador en ambos reactores de una unidad HDS es 22.500pies cúbicos aproximadamente.

Según se disminuya la velocidad espacial, la hidrogenación aumenta. Sin embargo. Como el volumen de catalizador en el sistema es fijo, la velocidad espacial puede disminuir solamente reduciendo el flujo de alimentación. [16]

3.4.2. Presión parcial del hidrógeno

La presión parcial del hidrógeno puede ser definida como la porción de la presión de vapor aportada por el hidrogeno que esté presente en el sistema. El aumento de la presión parcial del hidrogeno aumentara la desulfuración. También, cuanto más alta sea la presión parcial del hidrogeno, más lenta será la rata de desactivación del catalizador y la vida del catalizador será más larga.

La presión parcial del hidrogeno en una función de la presión total de reactor, de la concentración de hidrogeno y de la relación hidrogeno-hidrocarburo. Por lo tanto, se puede aumentar la presión parcial como sigue:

- a) Aumentando la presión del reactor
- b) Aumentando la concentración de hidrogeno en el gas de tratamiento

La relación de diseño entre el gas de tratamiento y la carga a la unidad es 1200 pie 3/Barril, con una concentración mínima de hidrogeno de 80% mol en el gas de tratamiento al inicio de la operación y con 70% mol a la terminación de la operación. Con una presión de entrada al reactor de 800 Lppcm, la presión parcial del hidrogeno variara entre 580 y 650 Lpcm durante un ciclo de operación. Se puede anticipar un mejoramiento de las reacciones de desulfuración cuando la

relación entre el hidrogeno y la alimentación de hidrocarburos sea aumentada por encima de 1500 PC/B. se puede hacer esto aumentando la relación entre el gas de tratamiento y el flujo de la alimentación de gasóleos. El flujo mínimo de gas tratante debe ajustarse para una alimentación dada de aceite. Una alta presión en el reactor prolonga la vida del catalizador (385-430 Lpcm). [9]

3.4.3 Temperatura del reactor

La variable más conveniente que puede ser usada para controlar el nivel de desulfuración es la temperatura. La hidrogenación (desulfuración) aumenta rápidamente con el aumento de la temperatura. Hasta aproximadamente 600°F. Por encima de los 600 °F, la tasa de mejoramiento con la subida de la temperatura es más lenta y el máximo de hidrogenación es obtenido a una temperatura de 700°F aproximadamente por encima de los 700 °F, el catalizador empieza a desactivarse rápidamente con el aumento de la temperatura. Posiblemente reacciones de craqueo predominan sobre las de desulfuración, hay que regenerar catalizador.

Es de resaltar que las reacciones de desulfuración y de hidrogenación de los compuestos no saturados, contenidos en la alimentación desintegrada (HKGO, ICCO y HKN) son altamente exotérmicas. Como el diseño original no contemplaba alimentación desintegrada, es necesario recircular producto desulfurado como sea necesario para no exceder temperatura de diseño de los reactores (790F). Este reciclo actúa como inerte para absorber la mayor cantidad de calor que se genera al procesar alimentación insaturada y permitirá operar la unidad hasta una T de 760 F. se ha estimado que el reciclo necesario de producto a final de operación es de 38 KBD.

El porcentaje de alimentación craqueada en la alimentación total a cada unidad no debe ser mayor de 42 % aproximadamente para evitar aumentos incontrolables de temperatura en los reactores. [11]

3.4.4. Tipo de Catalizador

Un catalizador es una entidad que modifica la velocidad con el cual una reacción química se aproxima al equilibrio sin causar alteración en la energía libre de los cambios involucrados.

La teoría de las colisiones y del estado de transición establecen que para asegurar el efecto del catalizador sobre la reacción química, la energía de activación de la reacción catalizada y no debe exceder los 24 Kcal/mol.

Los catalizadores para reacciones heterogéneas presentan una estructura porosa de notable complejidad que puede tener valores de área superficial superior a los $1.000\text{m}^2/\text{gr}$.

Las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales por lo tanto se ven favorecidas por catalizadores de área superficial elevadas. Se debe tener presente que el tamaño de los poros debe permitir una libre entrada y salida de reactantes y productos durante la reacción. Es necesario conocer el valor del diámetro medio del poro (distribución porosa), ya que una relación entre el área superficial y el tamaño de poro permiten conocer el efecto de esta variable sobre las velocidades de reacción. En el siguiente cuadro se observan algunos valores de área superficial:

Los catalizadores utilizados en sistemas de reacciones heterogéneas son fabricados sobre materiales llamados soportes que sirven de base a la base activa. Estos soportes proporcionan un aumento en el área superficial del catalizador y en algunas ocasiones actúan sobre la reacción (catalizadores bifuncionales) ejerciendo una acción paralela.

Los soportes comúnmente utilizados son alúminas y sílice-alumina; la fase activa que interviene directamente en la reacción son óxidos metálicos y/o combinaciones de óxidos metálicos.

Para la hidrodesulfuración los más usados por su eficiencia y selectividad son de Cobalto-Molibdeno, Níquel-Molibdeno y Níquel-Wolframio.

La reacción de hidrogenación puede controlarse considerablemente con la selección cuidadosa del catalizador. Frecuentemente, la reacción puede dirigirse selectivamente al producto o a los productos deseados. El tipo de catalizador que se escoja depende del objetivo principal del proceso; la saturación de olefinas o diolefinas la eliminación de nitrógeno o azufre u otra reacción.

Por ejemplo, los catalizadores de níquel son usados normalmente para la saturación de un doble enlace entre dos átomos de carbono, mientras que los cromitos de cobre son selectivos para la hidrogenación de un doble enlace de carbono-oxígeno.

Los catalizadores de molibdeno, especialmente aquellos que han sido sulfurados, se emplean con buenos resultados para la hidrogenación de los enlaces de carbono-azufre. Los catalizadores de molibdeno reforzados con cobalto son superiores para la reacción de hidrodesulfuración. [16]

El catalizador usado en las unidades de HDS es un catalizador de cobalto molibdeno y tiene una forma cilíndrica con diámetro de 1/162, pero longitud variable. Este catalizador ha sido seleccionado debido a que el objetivo principal del proceso es la desulfuración de las alimentaciones de gasóleo. Sin embargo también ocurrirá hidrogenación de los compuestos no saturados contenidos en las alimentaciones integradas que se procesaran (HKN, ICCO y HDGO), por lo que el consumo de hidrogeno será mayor con respecto al procesamiento de solo gasóleo de vacío.

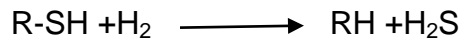
Aproximadamente el año de operación, será necesario efectuar una operación de descontratamiento, la cual consiste en reemplazar los 4 primeros pies de catalizador del primer lecho. La necesidad de efectuar un descontratamiento se manifestara por una excesiva caída de presión a través de los reactores y una perdida aparente de actividad, ocasionadas por deposición de carbón y productos de corrosión en el tope del lecho de catalizador. El reemplazo del catalizador se realizara cuando se opere a la máxima temperatura permisible y el nivel de azufre en el producto aumente sobre el valor deseado. La caída de presión debe estar

entre 40 -60 LPC si aumenta se debe a mal funcionamiento del equipo por taponamiento [12]

3.5. Reacciones durante el Proceso de Hidrodesulfuración

Hidrogenolisis

1. Enlace C-S (HDS)



2. Enlace C-C (HDC)



3. Enlace C-N (HDN)



Durante el hidrocraqueo

1. Ruptura de enlace C-C(Principal)
2. Hidrogenación de Olefinas
3. Hidrogenación de aromáticos
4. HDS, HDN, HDM
5. Hidro de Oxigenación [17]

3.6. Procesos utilizados para la Hidrodesulfuración

3.6.1. Condiciones de Operación y Reactores

Los procesos utilizados para la hidrodesulfuración presentan condiciones de operación diferentes que dependen de un número de variables y factores para reducir el porcentaje de azufre, tanto de refinados como de crudos vírgenes. Entre las variables se puede mencionar la naturaleza química, tecnológica y sanitaria.

El proceso de desulfuración se lleva a cabo en fase gaseosa para destilados livianos con presiones de 10^6 N/m^2 a 10^7 N/m^2 y temperaturas de (302-523) °K; en

algunos casos la temperatura se incrementa para compensar la actividad declinante causada por la acumulación de coque, los reactores comúnmente usados son de lecho fijo.

Para alimentaciones pesadas se utilizan reactores trickle-bed para el contacto gas-sólido-líquido; con condiciones más severas debido a que la alimentación se hace menos reactiva. La temperatura utilizada es de (335-452) °C y presiones de (3 a 20) $\times 10^6$ N/m². Para este tipo de carga el coque y los compuestos metálicos causan desactivación prematura de los catalizadores.

Para las diferentes cargas el catalizador más usado es de óxido de cobalto y molibdeno soportados sobre alúmina.

Las reacciones de hidrodesulfuración son exotérmicas con valores de reacción del orden de (5 a 9) $\times 10^4$ joule/mol de hidrógeno consumido.

Existen otro tipo de reactores usados comercialmente en la desulfuración de residuos como son de lecho fluidizado que permite utilizar partículas de catalizadores más pequeños.

A nivel de laboratorio se utilizan reactores semicontínuos, microreactores tubulares y reactores no continuos.

Las condiciones de operación son ajustadas para obtener la conversión deseada y lograr que la reacción sea lo más selectiva posible, ya que existen reacciones secundarias como son saturación de hidrocarburos, denitrificación, ente otras, que consumen cantidades adicionales de hidrógeno cuando se tratan fracciones pesadas. [12]

3.6.2. Procesos Comerciales.

3.6.2.1. Proceso H-Oil

Es un proceso catalítico utilizado para la desulfuración de residuos y combustibles pesados. Su principal característica es que utiliza un reactor de flujo

ascendente con unidades en serie. Este tipo de reactores presenta las siguientes ventajas:

- El catalizador puede ser introducido y extraído continuamente durante la operación del reactor.
- La turbulencia interna permite asegurar una distribución isotérmica de la temperatura, lo cual elimina la necesidad de sistemas de enfriamiento para el control de temperatura.
- Como el catalizador está en constante movimiento produce caídas de presión bajas, además se puede usar catalizadores más finos que los utilizados normalmente en sistemas de lecho fijo.

Las unidades diseñadas operan a presiones máximas de 2500psig y temperaturas de trabajo de 525 °C. [5]

3.6.2.2. Proceso Residfining (E.R.E)

Este proceso desarrollado por “La Esso Research & Engineering”, es aplicado para el tratamiento directo de residuos. El “Residfining” utiliza lecho fijo y emplea un catalizador que es capaz de almacenar hasta un 40% de su peso en metales depositados durante el proceso.

Este proceso de desulfuración ha sido combinado por la E.R.E con un tratamiento de coquificación para utilizar residuos de alto contenido de metales. El proceso produce un 60% de productos líquidos desulfurados; el efluente gaseoso puede resultar valioso en zonas sin reservas de gas natural. [4]

3.6.2.3. Proceso Chevron

Este proceso es utilizado para desulfurar gas-oíl de vacío y residuos de vacío. El tipo de reactor utilizado es de corriente descendente sobre un lecho fijo de catalizador, este tipo de reactor presenta la facilidad de separar las fases líquida y sólida a la salida del mismo (350-400) °C para evitar craqueo. Este reactor utiliza hidrógeno en puntos intermedios para controlar la temperatura.

La reacción presenta separadores de alta y baja presión al salir del reactor que permite recuperar naftas, amoníaco y otros compuestos volátiles. Además presenta un sistema de adsorción de sulfuro de hidrógeno del gas de reciclaje para reducir su efecto inhibitorio. [12]

3.6.2.4. Proceso Shell.

Este proceso utiliza cargas residuales que se desulfuran directamente; presentando tres reacciones en paralelo: remoción de azufre, remoción de metales y conversión de asfaltenos a fracciones destilables. El reactor utilizado es de flujo descendente con catalizador fijo producido por laboratorios Shell. Se utiliza este proceso para crudos de puntos de ebullición cercanos a 350 °C. [5]

3.6.2.5 Proceso Gulf

Se aplica a residuos atmosféricos y crudos originales, con la particularidad que ninguna parte del crudo es destruido o convertido en otros productos. Este proceso es utilizado para cargas que contienen cantidades moderadas de metales. El catalizador utilizado no es recuperable. La temperatura de reacción es aproximadamente entre (650-800) °F y se utilizan reactores de flujo descendente con lecho fijo. [5]

3.7 Proceso de Hidrodesulfuración de diesel.

Los procesos convencionales de HDS constan básicamente de un sistema de reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrógeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico, un sistema de separación para remover compuestos ligeros (i.e. H₂, H₂S e hidrocarburos ligeros) del diesel y un sistema de recirculación, existen diversas tecnologías basadas en esta configuración.[22]

El sistema de reacción consta usualmente de reactores empacados de tres fases: son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gas (H₂ y H₂S) y la fase sólida (catalizador). Estos son operados a co-corriente,

es decir, la fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador se mantiene fija. A continuación se presenta el proceso de HDS convencional

3.7.1. Proceso convencional.

El esquema de este proceso se presenta en la figura 3.1, la alimentación de gasóleo se mezcla con una corriente de hidrógeno y es precalentada en un horno con el flujo de salida del reactor. La carga y el gas rico en hidrógeno se introducen por la parte superior del reactor que contiene catalizadores con óxidos de cobalto, níquel y/o molibdeno soportados en alúmina. Los compuestos de azufre, como son los mercaptanos, sulfuros y, tiofenos, reaccionan con el hidrógeno para formar ácido sulfhídrico. [20]

El efluente del reactor es enfriado y enviado a un separador de fases. El gas rico en hidrógeno es separado del hidrocarburo, recirculado, comprimido y mezclado con hidrógeno fresco para reponer el hidrógeno consumido durante la reacción. El exceso de ácido sulfhídrico es removido purgando parte del hidrógeno de recirculación (Fig. 3.1).

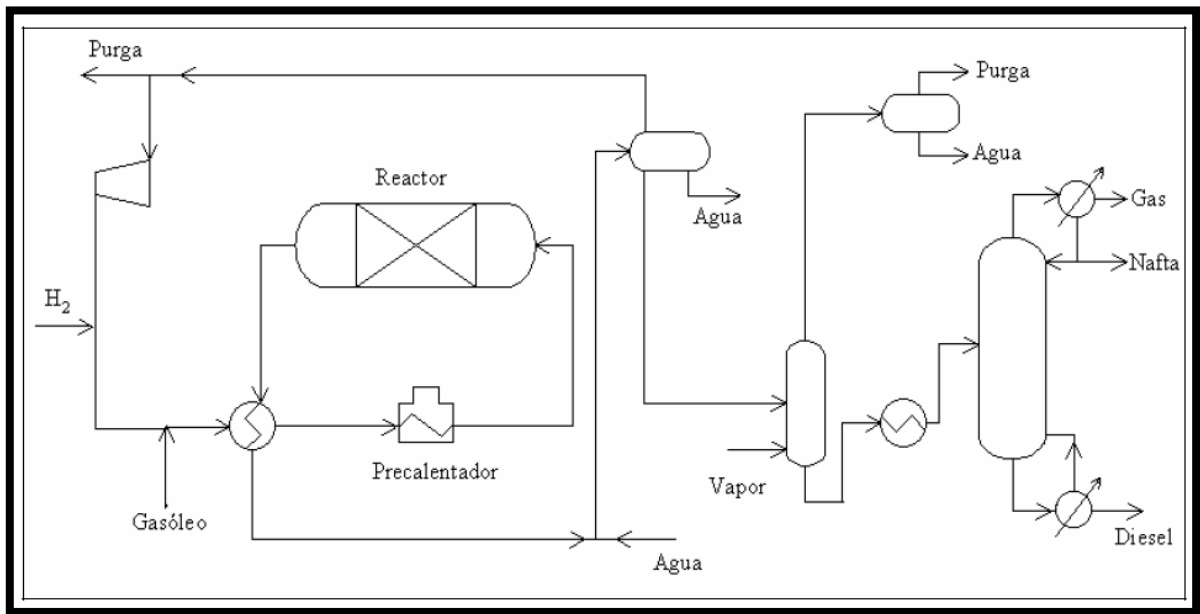


Fig. 3.1 Esquema del proceso de HDS convencional

El producto hidrodesulfurizado pasa a una torre fraccionadora donde se obtiene como producto de fondo el diesel y por el domo gas amargo y nafta (Fig. 1.9). La temperatura de operación del reactor está en el intervalo de 613 K a 653 K (340°C-380°C) y la presión de 49.2 a 68.6 bar (54 a 70 kg/cm²). [20]

3.8 Desarrollo de nuevos procesos

Las líneas de investigación que con esta finalidad se han desarrollado en los últimos años se sintetizan a continuación:

- ❖ Nuevas formulaciones de catalizadores que aumentan la actividad catalítica en la hidrodesulfuración.
- ❖ Mejoras de las condiciones de reacción en el proceso.
- ❖ Diseño de nuevas configuraciones de los reactores.
- ❖ Desarrollo de nuevos procesos como:
 - Adsorción y extracción de átomos de azufre, utilizando metales reducidos que reaccionan con el azufre para formar sulfuros metálicos a elevadas temperaturas en atmosferas con H₂.
 - Adsorción selectiva de compuestos de azufre, en condiciones normales de temperatura y presión, y sin la acción del H₂.
 - Oxidación y extracción en fase acuosa, con o sin radiación ultrasónica.
 - Biodesulfuración: eliminación de los átomos de azufre mediante acción microbiana. [5]

3.9 Biodesulfuración para los nuevos diesel

El azufre es un elemento químico presente en los distintos carburantes procedentes de petróleo, como las gasolinas y el diesel. La combustión del azufre de estos carburantes provoca la emisión a la atmosfera de partículas (determinantes en la probabilidad de desarrollo de ciertos tipos de cáncer y compuestos oxidados de azufre que son, entre otros factores, el origen de la lluvia acida.

Las tendencias actuales del mercado automovilístico muestran un progresivo basculamiento del parque hacia los motores diesel. Sin embargo en líneas generales, las emisiones que provoca un motor diesel son más perniciosas que las de motor de gasolina. Se observa que los gases contienen mayor cantidad de partículas, especialmente en cuanto a la fracción más fina se refiere, particularmente por el hecho de que es capaz de penetrar y permanecer en el tracto respiratorio. Para evitar la contaminación de estos contaminantes a la atmósfera, se plantean dos opciones:

1. Realizar la combustión de estos combustibles sulfurados y añadir elementos de contención que eviten la emisión de los gases residuales (por ejemplo, los catalizadores añadidos al tubo de escape de escape de los vehículos

La tendencia actual es seguir la opción de desulfurar los combustibles antes de su puesta en el mercado, y así lo confirman las diferentes normativas.

En la legislación americana está previsto que para 2006 dejen de comercializarse gasolinas con más de 30 ppm de azufre, y diesel con más de 15 ppm. En Europa se ha seguido la misma línea de restricciones en el contenido de azufre de los combustibles en varias Directivas que se han incorporado al ordenamiento jurídico español a través del real decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolina, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburos. [2]

3.10. Estado del arte de la Biodesulfuración: Perspectiva global

La Biodesulfuración (BDS) es una técnica innovadora que sirve de las bacterias como catalizador para eliminar el azufre de las corrientes. Es un proceso BDS, se pone en contacto la fase orgánica del producto a tratar con la fase acuosa que contiene el biocatalizador en su seno. Los compuestos organosulfurados, como el dibenzotiofeno (DBT) y sus homólogos alquilados se oxidan utilizando microorganismos, y el azufre se elimina como sulfato soluble en medio acuoso. Se hace necesaria después de la etapa de reacción, una etapa de separación de

ambas fases que permita la obtención del producto depurado y la recirculación del catalizador. [2]

3.11 Diseño del proceso Biodesulfuración

La esencia del proceso de BDS, tal como hemos comentado, consiste en poner en contacto el biocatalizador con el combustible para a continuación separar el producto desulfurado y recuperar y reciclar el biocatalizador. La mayor parte del material concerniente a la BDS se centra en la caracterización del biocatalizador y su mejora mediante métodos microbiológicos clásicos e ingeniería genética. Son muy pocos los informes acerca de diseño de procesos de BDS y análisis de costes. A continuación recogemos una breve guía molecular respecto al diseño de un proceso de Biodesulfuración. [2]

3.11.1 Producción del biocatalizador

La producción en masa del biocatalizador con alta actividad desulfuradora es clave para conseguir el proceso BDS biocatalizador. La preparación del biocatalizador implica el empleo de técnicas tradicionales de fermentación, con lo que muy probablemente deba llevarse a cabo fuera de la refinería. Dado que la BDS implica una ruta metabólica compuesta de varios pasos, son necesarias células completas para lograr el proceso, sin la posibilidad de emplear enzimas aisladas. Las reacciones se llevan a cabo empleando células en estado latente, ya que además de que conservan gran parte de la actividad enzimática de las células en crecimiento, permiten una mayor concentración celular.

3.11.2. Preparación de la corriente de alimentación

La preparación de la corriente de alimentación para la BDS implica reducciones de presión y temperatura, en función de las características del catalizador a emplear. Con organismos extremófilicos no sería necesario trabajar con temperaturas y presiones ambiente, reduciendo de esta forma los costes de operación asociados a estos ajustes en las condiciones de operación.

3.11.3. Diseño del reactor

Con respecto al diseño del bioreactor, se han empleado diferentes modelos de tanques agitados, tanques de agitación por inyección de aire, contactores biológicos e incluso reactores de lecho fluido con células inmovilizadas. La mayor parte de los estudios se han realizado con tanques agitados, los contactores fueron diseñados para minimizar la cantidad de agua introducida en el combustible, sin embargo, de acuerdo con los informes, no se han obtenido velocidades de desulfuración muy elevadas usando esta configuración. Por su parte, se ha constatado que la configuración del reactor como lecho fluido puede ser ventajosa, puesto que el biocatalizador permanece estático en un matriz permitiendo operación continua y una separación del producto sencilla. Sin embargo, para que esta última configuración sea competitiva, las investigaciones señalan que debe desarrollarse un biocatalizador más estable. El tiempo de reacción y la longevidad del catalizador deberían ser 1 y 400 horas, respectivamente, para conseguir un proceso BDS eficaz en cuanto a cortes se refiere. Además, el reciclado del biocatalizador es absolutamente necesario a escala industrial. [2]

3.11.4. Diseño del separador

La separación del combustible desulfurado del biocatalizador no es sencilla y es otra cuestión a tener en cuenta a la hora de diseñar un proceso BDS. En caso de los biocatalizadores basados en *Rhodococcus* se forma una emulsión fina muy estable entre las células y el combustible. La naturaleza hidrofóbica de los microorganismos *Rhodococcus* les hace adherirse de forma preferente a la interfase aceite-agua. Esta propiedad es muy conveniente de cara a alcanzar elevadas velocidades de desulfuración, sin embargo complica gran medida la separación del combustible desulfurado del biocatalizador, especialmente con elevadas concentraciones celulares. La dificultad a la hora de romper esas emulsiones por centrifugación condujo al desarrollo de nuevas formas de separación basadas en filtros, hidrociclones y tecnologías de membrana. [2]

3.11.5 Escalado y estudios de viabilidad del proceso de Biodesulfuración

Es difícil encontrar publicados datos precisos acerca de bioprocesos de desulfuración, con lo que los costes implicados en la implantación de los mismos son francamente complicados de evaluar. Varias empresas y organizaciones públicas, entre ellas el departamento de energía de EE.UU (DOE) y el PEC de Japón, han invertido unos 100 millones de euros en I+D del proceso de BDS. EBC anuncio la construcción y puesta en marcha de dos plantas piloto de BDS de diesel. En cualquier caso, el escalado de este proceso siempre ha sido considerado problemático. Se estima que el proceso BDS podría dar como resultado una emisión en las emisiones de CO₂ y un consumo de entre 70 a 80% menos energía consumida por barril comparando con la HDS. Además de los cortes estimados de capital para la BDS son 2/3 los de HDS y los cortes de operación se reducen previsiblemente en un 15%. A pesar de todos estos procesos en la investigación, todavía no hay un proceso de BDS comercial totalmente implantado. En los ensayos realizados, la BDS de forma aislada no ha sido capaz de conseguir menos de 50 ppm de azufre, objetivo que si sería factible empleando la BDS. A pesar de ello, para obtener garantías de alcanzar valores de contenido de azufre de 10 ppm es necesario continuar con el desarrollo de biocatalizadores que actúen sobre las moléculas más recientes al proceso de BDS. [2]

Otro de los problemas que presenta la BDS es que requieren cantidades importantes de agua a añadir al combustible para disponer de un medio en el que los microorganismos puedan realizar su función. Los valores que proporcionan la bibliografía por lo general indican bajas proporciones combustible/agua. Recientes desulfuraciones descritas por Monot y colaboradores utilizando bacterias Rhodocci fueron capaces de trabajar en un medio bifásico (fase orgánica/fase acuosa) con una proporción fase orgánica/fase acuosa que oscilaba entre 80:20 y 20:80 mezclar y separar estas emulsiones no es una tarea sencilla, y en teoría, la

BDS debería desarrollarse sin apenas adición de agua o con una misma proporción en todo caso.

Dentro del panorama de la desulfuración del diesel, está claro que existen unos procesos, que persiguen el mismo objetivo de reducir el contenido en azufre de la fracción. Tenemos la hidrodeshulfuración: un proceso ya asentado, que cuenta, sin embargo, con varias desventajas que hacen más que deseable la consideración de alguna alternativa sustitutiva o complementaria:

- Es una tecnología antigua, que lleva existiendo casi medio siglo, y que tiene prácticamente agotado su potencial de mejora.
- Es muy intensiva en cuanto a consumos de energía, y requiere altas presiones y temperaturas.
- Estas condiciones extremas de presión y temperatura, añaden un importante componente de riesgo al proceso.
- A causa del gran consumo de energía, a lo largo del ciclo se emiten grandes cantidades de gases de efecto invernadero.
- Es muy cara de instalar y operar.

La Biodesulfuración, por su parte, plantea una serie de beneficios, como son:

- Costes de operación reducidos, gracias a que trabaja en condiciones ambientales de presión y temperatura.
- Escasos consumo energético y emisión de gases de efecto invernadero.
- Eliminación eficaz de compuestos resistentes, que apenas se van alterando en la hidrodeshulfuración.

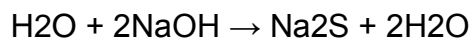
Sin embargo, la aplicación de esta tecnología hoy en día está limitada porque, a pesar de que se han realizado numerosas pruebas en laboratorio, apenas se han llevado a cabo diseños de plantas piloto y estimaciones de costes. Queda trabajo por hacer: es necesario un esfuerzo tractor que ponga a punto la tecnología y pule los detalles necesarios para su implantación. En este sentido, centros como el nuestro están dando los pasos necesarios en el estudio de optimización y viabilidad de aplicación de un proceso que a todas luces deberá ser tenido en

cuenta en el diseño de las futuras refinerías, bien sea como complemento a la HDS o como técnica sustitutiva de esta.[2]

3.12. Procesos para la limpieza de azufre de productos petroleros

3.12.1. Procesos “Caustico”

Se usan para mejorar el color y olor por remoción de ácidos orgánicos y compuestos sulfurados (Mercaptanos, H₂S). El corte se mezcla con una solución de NaOH o soda caustica.



Se usan soluciones de 5-20%, 20-45°C, 5-40 psi y relaciones de solución-producto 1:1- 1:10. En algunos casos se usan químicos (alkifenols) para incrementar la habilidad para disolver mercaptanos pesados, estos químicos se conocen como promotores de la solubilidad

El tratamiento con polisulfuros en proceso químico NO regenerativo usado para remover azufre elemental de los líquidos de la refinería, la solución contiene Na₂S y azufre elemental en soda caustica. [4]

3.12.2 Proceso Dualayer para destilados

Este proceso se utiliza una solución caustica y ácido cresílico (Cresol + Metilfenol). Este proceso extrae sustancias orgánicas acidas incluyendo mercaptanos de destilados combustible, craqueados o vírgenes.

3.12.3. Proceso Ferrocianuro

Es un proceso químico regenerativo para remover mercaptanos de naftas, gasolinas naturales usando reactivos ferrocianuro- solución caustica. Los mercaptanos son convertidos a disulfuros insolubles y se remueven por lavado del Hc.

3.12.4. Proceso Unisol

Es un proceso regenerativo para extraer no solo mercaptanos, sino también compuesto de nitrógenos de gasolinas o destilados agrios. El proceso consiste en poner la gasolina libre de H₂S, en contracorriente con solución caustica-metanol alrededor de los 40°C, la solución se regenera en una torre de despojamiento (145-150°C) donde el metanol, agua y mercaptanos se remueven. [5]

3.12.5. Tratamientos oxidativos

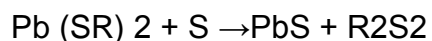
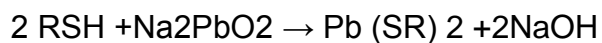
Se usan para convertir los mercaptanos a disulfuros



Los disulfuros tienden a reducir la susceptibilidad del tetraetilo de plomo en las gasolinas.

3.12.6. Método doctor

Este método consiste en tratar destilados agrios con una solución alcalina de plumbito de sodio (solución doctor) en presencia de pequeñas cantidades de azufre libre. Se forma un precipitado de sulfuro de plomo y un material resultante sin olor (pero con azufre).



Para reducir los requerimientos de Plumbito algunas veces se somete el destilado Agrio a un tratamiento con Alkali para remover trazas de sulfuros de hidrógenos de algunos mercaptanos de bajo peso molecular. [12]

Bibliografía

- [1] Avidan, A. (2001), "Desulfurization via selective oxidation; Pilot plant results and comercialization plants", NPRA Annual Meeting.
- [2] Arias, J. (2006), "Biodesulfuración para los nuevos de diesel". Revista Ingeniería Química. Nº 442, pp. 100-106. Madrid, España.
- [3] Babich, I. (2003), Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Chicago, U.S.A.
- [4] Benito, A. (2002), "Procesos de hidrotratamiento para la producción de diésel de bajo azufre", Revista Ingeniería Química. Nº 390, pp. 87-92. Madrid, España.
- [5] Chávez, R. (2002), "Procesos y materiales utilizados en refinería de petróleo", IMP. Ciudad de México. México.
- [6] Corrales J. (2005), "Nuevos proyectos de refino" Revista Ingeniería Química.
Nº 430, pp. 74-77. Madrid, España.
- [7] Cruz, S. (2005), "Diseño de un control difuso para la relación de alimentación de hidrógeno en un reactor para una planta piloto de hidrotratamiento". Tesis que para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería eléctrica. . Instituto politécnico nacional escuela superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. México, D.F.
- [8] Gary, J. (1980), "Petroleum Refining, Technology And Economics", Editorial Reverte.

- [9] Muñoz, A. (1999), "Simulador del reactor de Hidrodesulfuración de Naftas", Journal of the Mexican Chemical Society, vol. 43 N° 005. México, D.F.
- [10] Palacios, S. (2002), "Dimensionamiento de una unidad para la producción de hidrogeno a partir de gases residuales", Proyecto para obtener el grado académico de licenciado en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa. México.
- [11] Paz, J. (2004), "Modelación de un reactor de Hidrodesulfuración de naftas", Trabajo de Ascenso para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería química, Escuela Superior de Ingeniería Química e industrias Extractivas , Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.
- [12] Ramírez J. (1981), "Hidrodesulfuración de crudos pesados", Trabajo de Ascenso para optar a la categoría de Profesor Agregado, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
- [13] Rock, K. (1998), "Improvements in FCC Gasoline desulphurization via catalytic distillation", NPRA Annual Meeting, pp. 98-37. Chicago, U.S.A.
- [14] Rosales, A. (2004), "Modelo dinámico de una columna de destilación reactiva para la hidrodesulfuración de gasóleo ligero", Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en Ingeniería Química. Instituto Politécnico nacional escuela superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. México D.F.
- [15] Salcedo C. (1983), "Hidrodesmetalización e Hidrodesulfuración de crudos pesados", Trabajo de Ascenso, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.
- [16] Shafi, R. (2000), "Hydrodesulfuration of hindered dibenzothiophenes: an Overview", Catalysis Today, N° 59, pp. 423-442. Colorado, U.S.A.

[17] Self, F. (2000), "Refining Overview Petroleum, Processes And Products" Section of the American Institute of Chemical Engineers, Fuels and petrochemicals divisions, South Texas, U.S.A.

[18] Sundmacher, K. (2003), "Reactive distillation: Status and future directions", Willey-VCH.

[19] Taylor, R. (2000), "Modeling of a reactive distillation", Chem. Eng. Sci., N° 55, pp. 5183-5229. Chicago, U.S.A.

[20] Vargas, F, (2001), "Optimización de una planta de hidrotreatmento de gasóleo ligero", CAIP.

[21] Verruschi, E. (2002), "Condiciones de operación en el refino de petróleo (II) Unidad de hidrosulfuración" Revista Ingeniería Química. N° 386, pp. 245-250. Madrid, España.

[22] Wageneck, B. (2002), "Refining process", Hydrocarbon Processing, pp.85-148. U.S.A.

