



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

INFORME DE MATERIA INTEGRADORA

“Evaluación del proceso Fenton para la desulfuración oxidativa a escala de laboratorio como etapa previa al proceso de destilación atmosférica del crudo desalado de una refinería”

Previo a la obtención del título de
INGENIERO QUÍMICO

Autores:

CRISTOPHER IVAN CHELE VILLAFUERTE
STEPHANIE DENISSE SALINAS SÓCOLA

GUAYAQUIL – ECUADOR

AÑO 2018

RESUMEN

El alto contenido de azufre presente en el crudo que procesa Refinería Estatal de Esmeraldas representa una problemática, debido a que la calidad de los derivados producidos se ve afectada junto con la capacidad operativa de la planta, de modo que la refinería no pueda trabajar a su máxima capacidad. Todo esto conlleva a que el país deba importar derivados de mayor calidad para mezclarlos con los derivados producidos y que de esta forma puedan ser vendidos dentro del país cumpliendo con las normas INEN establecidas.

Bajo esta perspectiva, se plantea un proceso de desulfuración oxidativa para crudo desalado empleando el proceso Fenton, teniendo en cuenta que este proceso permite ahorrar costos de producción, puesto que, se opera a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Dicho proceso se realizó variando las condiciones de operación tales como la relación peróxido de hidrógeno/azufre, tiempo de reacción y tiempo de extracción. Además, se evaluó la eficiencia de los catalizadores tipo Fenton, sulfato ferroso y cloruro férrico, y de los solventes extractores empleados, tales como agua destilada y etanol.

Finalmente, se determinó que la mejor relación peróxido de hidrógeno/azufre fue de 6 y el tiempo óptimo de reacción fue de 15 minutos usando sulfato ferroso y cloruro férrico, puesto que se logró una remoción de azufre del 44,208% y 42,790% respectivamente. Todo esto se logró empleando etanol, en relación 1:1, como solvente extractor en dos fases con un tiempo de extracción de 10 minutos cada una. Mientras que, cuando se empleó agua destilada, en una relación 1:10 con el crudo tratado, como solvente extractor se obtuvo un porcentaje de remoción de azufre del 35,46% con sulfato ferroso y 42,45% con cloruro férrico, con un tiempo de extracción de 30 minutos y manteniendo constante las variables ya mencionadas.

Palabras claves: crudo, desulfuración, Fenton, catalizador.

ABSTRACT

The high sulfur content in crude oil processed by the Esmeraldas State Refinery represents a problem because the quality of the produced derivatives is affected along with the operation of the plant, so that, the refinery can't work at its maximum capacity. All this leads to the country must import higher quality derivatives to mix with the derivatives produced so that these can be sold within the country complying with established INEN standards.

Under this perspective, an oxidative desulfurization process is proposed for desalted crude using the Fenton process, considering that this process allows to save production costs since it is operated at room temperature and at atmospheric pressure. This process was carried out by varying the operating conditions such as the hydrogen peroxide/sulfur ratio, reaction time and extraction time. In addition, the efficiency of Fenton type catalysts, ferrous sulfate and ferric chloride, and the extractive solvents used, such as distilled water and ethanol, were evaluated.

Finally, it was determined that the best hydrogen peroxide/sulfur ratio was 6 and the optimal reaction time was 15 minutes using ferrous sulfate and ferric chloride, since a sulfur removal of 44,208% and 42,790% respectively was achieved. All this was achieved using ethanol, in a 1: 1 ratio, as an extractor solvent in two phases with an extraction time of 10 minutes each one. While, when distilled water was used, at 10% of the volume of crude oil treated, as extraction solvent, a sulfur removal percentage of 35,46% with ferrous sulphate and 42,45% with ferric chloride was obtained, with an extraction time of 30 minutes and keeping the other variables constant.

Keywords: crude, desulfurization, Fenton, catalyst.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres, Wilson Salinas y Maria Elena Socola, por su apoyo incondicional, por darme fortaleza para continuar con cada uno de mis objetivos planteados, por enseñarme a no rendirme jamás y sobretodo por confiar en mí, lo cual me ha permitido crecer como persona. A mi hermano Kevin, por su compañía diaria y sobretodo por ser mi motivación para seguir continuamente dando lo mejor de mí.

A mis tías Maria del Carmen, Jenny y Jacqueline, y a mis abuelos Raquel, Rosa, Timoteo y Alberto por creer en mí y de todo de lo que soy capaz.

A mis mejores amigos, Jorge, Gabriela, Ronald y Adriana por enseñarme que las verdaderas amistades existen, por siempre ser mi mano derecha y darme su apoyo incondicional y sobretodo por acompañarme en toda esta etapa de mi vida.

A mi compañero de tesis, Christopher Chele, por confiar en mí para poder llevar a cabo este trabajo. Por la paciencia que ha forjado y por permitirme compartir este éxito con él.

Stephanie Salinas

Sin dudarlo este trabajo se lo dedico a mi madre Viviana Villafuerte y a mi abuelita Magaly Campozano, quienes a pesar de todo siempre me apoyan incondicionalmente en todos mis objetivos, además de siempre ayudarme y darme las fuerzas necesarias para cumplir todas mis metas en mi vida profesional y personal, espero que hoy se sientan orgullosas de mi y que sean tan felices como yo me encuentro por este nuevo logro cumplido.

A mi tío Jonas quien siempre me apoyo a lo largo de mi carrera y aun lo sigue haciendo en mi vida personal, gracias tío por todo lo que ha hecho por mí.

A mis hermanos, Ariel y Rafaella que me dan la fuerza para continuar y lograr terminar mi carrera, espero que puedan llegar a esta etapa y sientan esta felicidad tengo en este momento.

A mi padre Eduardo Chele, quien a pesar de todo está conmigo y se preocupa por lo que me ocurre, y que hoy puede compartir conmigo esta felicidad.

A la familia Torres Briones, quienes me han apoyado a lo largo de mi vida profesional y personal, depositando confianza en mi y creyendo en que podría salir adelante y quienes han estado dispuestos a ayudar estirando su mano cuando más lo necesito.

A mi compañera de tesis quien me ha permitido compartir este éxito junto a ella, confiando en mi trabajando arduamente en este proyecto, teniéndome paciencia y ayudándome cuando más lo necesito.

Y a mis amigos porque siempre han confiado en mí, en que puedo salir adelante y han estado en los momentos en que más los necesito estando dispuesto a estirar sus manos para ayudarme.

Cristopher Chele

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a Dios por llenarnos de sabiduría a lo largo del proyecto y permitirnos culminar una etapa más en nuestras vidas.

A nuestras familias, por darnos su apoyo incondicional, el cual nos permitió afrontar cada obstáculo con optimismo, permitiéndonos crecer tanto a nivel personal como profesional.

Al Ing. Iván Torres, por habernos ayudado en el desarrollo de la tesis gestionando las solicitudes, para de esta manera obtener los permisos para realizar los análisis concluir la experimentación.

Al MSc. Raúl Serrano, por brindarnos su conocimiento a lo largo de nuestra carrera profesional, por su orientación y dedicación. Además, por habernos permitido trabajar este proyecto bajo su tutela, el cual hemos realizado con mucho esfuerzo.

Al. MSc. Oswaldo Valle, Ex-Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y matemáticas, por facilitarnos las solicitudes necesarias para la recolección de la muestra y análisis respectivo de la misma.

Al Ing. Antonio Morales, Superintendente de la Refinería Estatal de Esmeraldas, por facilitarnos la muestra de crudo desalado necesaria para la realización del proyecto.

Al Ing. Alex Espinoza, por ayudarnos con la gestión para obtener la muestra de crudo desalado de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

Al Ing. Jhonson Soto, Subgerente de Poliductos del Terminal Pascuales, por brindarnos su apoyo y facilitarnos el ingreso al Departamento de Control y Calidad del Terminal Pascuales, para de esta forma lograr analizar las muestras tratadas.

Al Ing. Marcos Intriago, Jefe del Departamento de Control y Calidad del Terminal Pascuales por permitirnos realizar los análisis necesarios en su laboratorio.

A los Ingenieros Francisco Hidalgo, Certorio Cárdenas, Juan Contreras y Manuel Ruiz, Técnicos del Departamento de Control y Calidad del Terminal Pascuales, por ayudarnos y guiarnos en el manejo de los equipos usados para los análisis respectivos.

A los Ingenieros Eduardo Sandoval y Fausto Carvajal, personal encargado de la Jefatura del Laboratorio de Control de Calidad de la Refinería Libertad, por facilitarnos la entrada al mismo para poder llevar a cabo los análisis de calidad a las muestras de crudo tratado.

Al Ing. Abraham Suarez, Técnico del Laboratorio de Control de Calidad de Refinería La Libertad, por brindarnos su ayuda con los análisis de calidad de las muestras tratadas.

Al Ing. Camilo Ramírez, por su colaboración con nuestro proyecto, facilitándonos los equipos necesarios para la realización del mismo.

Al Ing. Luis Vaca, por brindarnos su apoyo y su conocimiento para poder llevar a cabo las experimentaciones del proyecto. Además, por ser un gran amigo y ayudarnos a lo largo de toda nuestra formación profesional.

Al Ing. Tyrone Alcívar, por facilitarnos el Laboratorio de Hidrocarburos de la ESPOL para poder llevar a cabo la realización del proyecto. Además, por su ayuda al brindarnos los materiales y reactivos necesarios.

A la Dra. Maribel Jaramillo, por brindarnos su ayuda para conseguir los materiales y reactivos que necesitamos para poder realizar el proyecto.

Stephanie Salinas y Cristopher Chele

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido desarrollado en la presente propuesta de la materia integradora corresponde exclusivamente al equipo conformado por:

Cristopher Iván Chele Villafuerte
Stephanie Denisse Salinas Sócola

Y el patrimonio intelectual del mismo a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”.

Cristopher Chele Villafuerte

Stephanie Salinas Sócola

SIGLAS

REE	Refinería Estatal de Esmeraldas
ODS	Desulfuración Oxidativa
ASTM	American Society of Testing Materials
WTI	West Texas Intermediate
INEN	Instituto Ecuatoriano de Normalización
API	American Petroleum Institute
BSW	Basic Sediment and Water
TBP	True Boiling Point
HDS	Hidrodeshulfuración
DBT	Dibenzotiofeno
PTB	Pounds Per Thousand Barrels
SDT	Sólidos Disueltos Totales
pH	Potencial de Hidrógeno
°C	Grados Centígrados
atm	Atmósfera
rpm	Revoluciones Por Minuto
ppm	Partes Por Millón

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	V
DECLARACIÓN EXPRESA.....	VII
SIGLAS.....	VIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. EL CRUDO	3
1.2. PROPIEDADES DEL CRUDO	3
1.2.1. Gravedad API	4
1.2.2. Contenido de azufre.....	5
1.2.3. Contenido de sales	8
1.2.4. Contenido de agua y sedimento (BS&W)	9
1.2.5. Viscosidad.....	9
1.2.6. Carbón CONRADSON.....	10
1.2.7. Punto de fluidez	10
1.2.8. Rango de ebullición.....	10
1.3. CRUDO REFERENCIAL	10
1.3.1. West Texas Intermediate (WTI).....	12
1.4. CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO ECUATORIANO.....	12
1.5. CARACTERÍSTICA DEL CRUDO DE CARGA A LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE)	13
1.6. PROCESOS PARA DESULFURAR LOS CRUDOS.....	14
1.6.1. Hidrodesulfuración	14
1.6.1.1. Variables óptimas para el proceso de hidrodesulfuración.....	15
1.6.2. Proceso de desulfuración oxidativa del crudo	16
1.7. PROCESO FENTON	18
1.7.1. Parámetros que influyen en el proceso	19
1.7.1.1. Influencia del pH	20
1.7.1.2. Influencia del agente oxidante y sales de hierro.....	20
1.7.1.3. Influencia de la temperatura.....	21
1.7.1.4. Influencia del tiempo de reacción.....	21

1.7.2. Ventajas e inconvenientes del proceso	21
CAPÍTULO 2	23
METODOLOGÍA	23
2.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	23
2.1.1. Materiales y equipos utilizados.....	23
2.1.1.1. Materiales	23
2.1.1.2. Equipos.....	23
2.1.2. Etapas consideradas en el desarrollo de la investigación.....	24
2.1.2.1. Toma de muestra.....	24
2.1.2.2. Selección del agente oxidante	25
2.1.2.3. Selección del catalizador.....	26
2.1.2.4. Selección del solvente extractor.....	27
2.1.2.5. Desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton	28
2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	30
2.2.1. Etapas del proceso experimental	30
2.2.1.1. Toma de muestra.....	30
2.2.1.2. Preparación del agente oxidante.....	31
2.2.1.3. Preparación del catalizador.....	31
2.2.1.4. Proceso de desulfuración oxidativa mediante el empleo del proceso Fenton	31
2.2.1.5. Análisis de calidad al crudo tratado.....	35
2.2.2. Tratamiento propuesto y dimensionamiento básico de las unidades	35
CAPÍTULO 3	36
RESULTADOS.....	36
3.1. CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO DESALADO.....	36
3.2. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO SULFATO FERROSO COMO CATALIZADOR	37
3.2.1. Porcentaje de azufre final en cada muestra de crudo analizada.....	37
3.2.2. Porcentaje de azufre removido en cada muestra de crudo desulfurizada...	41
3.3. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO CLORURO FÉRRICO COMO CATALIZADOR.....	44
3.3.1. Porcentaje de azufre final en cada muestra de crudo analizada.....	45
3.3.2. Porcentaje de azufre removido en cada muestra de crudo desulfurizada...	47
3.4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES, ASÍ COMO LOS SOLVENTES EXTRACTORES EMPLEADOS EN EL PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA	

3.4.1. Evaluación de los solventes extractores.....	49
3.4.2. Evaluación de los catalizadores	53
3.5. ANÁLISIS DE PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD	54
3.5.1. Resultado de análisis de calidad al crudo tratado empleando como solvente extractor etanol	54
3.5.2. Resultado de análisis de control de calidad al crudo tratado empleando como solvente extractor agua destilada	55
3.6. DIMENSIONAMIENTO Y COSTOS DE EQUIPOS	56
CAPÍTULO 4	62
ANÁLISIS DE RESULTADOS	62
4.1. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO MÉTODO FENTON.....	62
4.2. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES.....	64
4.3. EVALUACIÓN DE SOLVENTES EXTRACTORES	65
4.4. CALIDAD DEL CRUDO TRATADO.....	66
4.5. PROCESO Y COSTOS DE EQUIPOS.....	67
CAPÍTULO 5	69
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
5.1. CONCLUSIONES	69
5.2. RECOMENDACIONES	70
CAPÍTULO 6	72
REFERENCIAS.....	72
CAPÍTULO 7	76
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	76
APÉNDICES	78
APÉNDICE A: CÁLCULOS	78
A.1. CÁLCULO DE REACTIVOS	78
A.2. CÁLCULO DE EQUIPOS	83
A.3. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE PRODUCCIÓN	86

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1. Compuestos azufrados presentes en el crudo.....	7
Figura 1.2. Variación del precio del crudo Oriente, Napo y WTI en los últimos 3 años. ...	13
Figura 1.3. Objetivos para llevar a cabo la hidrodeshulfuración.....	15
Figura 1.4. Diagrama del proceso para la ODS.	17
Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de desulfuración oxidativa mediante el empleo de proceso Fenton.	24
Figura 2.2. Metodología experimental empleada en el proceso de desulfuración oxidativa.	30
Figura 3.1. Porcentaje de azufre final vs tiempo para la relación $H_2O_2/S=6$	39
Figura 3.2. Porcentaje de azufre final vs tiempo para la relación $H_2O_2/S=9$	39
Figura 3.3. Tendencia lineal del porcentaje de azufre final con respecto al tiempo para la relación molar $H_2O_2/S=6$	40
Figura 3.4. Tendencia lineal del porcentaje de azufre final con respecto al tiempo para la relación molar $H_2O_2/S=9$	40
Figura 3.5. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=6$	42
Figura 3.6. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=9$	42
Figura 3.7. Tendencia del porcentaje de azufre removido con respecto al tiempo para la relación molar $H_2O_2/S=6$	43
Figura 3.8. Tendencia del porcentaje de azufre removido con respecto al tiempo para la relación molar $H_2O_2/S=9$	43
Figura 3.9. Diagrama de barras del porcentaje de azufre removido vs las relaciones molares $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ en los diferentes tiempos de reacción.	44
Figura 3.10. Porcentaje de azufre final vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=6$	46
Figura 3.11. Porcentaje de azufre final vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=9$	46
Figura 3.12. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=6$	48
Figura 3.13. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=9$	48
Figura 3.14. Diagrama de barras del porcentaje final de azufre vs las relaciones molares $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ en los diferentes tiempos de reacción.	49

Figura 3.15. Porcentaje de remoción de azufre empleando sulfato ferroso como catalizador y solventes extractores: agua y etanol en un tiempo de 15 minutos y con una relación molar $H_2O_2/S=6$	50
Figura 3.16. Porcentaje de remoción de azufre empleando cloruro férrico como catalizador y solventes extractores: agua y etanol con una relación $H_2O_2/S=6$ y variando el tiempo de reacción.	51
Figura 3.17. Diagrama de barras del porcentaje de azufre removido en base a los solventes extractores, agua y etanol, empleando cloruro férrico y sulfato ferroso.	52
Figura 3.18. Porcentaje de remoción de azufre con respecto a los catalizadores empleados en el proceso de desulfuración oxidativa, para la relación $H_2O_2/S=6$ y un tiempo de reacción de 15 minutos.....	53
Figura 3.19. Diagrama de flujo del proceso de desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton.	60

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición del crudo.	3
Tabla 1.2. Análisis realizados al crudo.	4
Tabla 1.3. Tipos de crudo según la gravedad API.	5
Tabla 1.4. Compuestos de azufre presentes en el crudo.	8
Tabla 1.5. Crudos de referencia en la industria petrolera.	11
Tabla 1.6. Ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación Fenton.	22
Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de los distintos agentes oxidantes.	25
Tabla 2.2. Reactivos utilizados en el proceso Fenton.	28
Tabla 2.3. Condiciones de operación para el proceso Fenton.	29
Tabla 2.4. Cantidades en volumen utilizados de H ₂ O ₂ y Catalizador para 50 mL de crudo desalado.	32
Tabla 2.5. Desulfuración empleando cloruro férrico como catalizador.	33
Tabla 2.6. Desulfuración empleando sulfato ferroso como catalizador.	34
Tabla 3.1. Resultados de los análisis de los parámetros de calidad.	36
Tabla 3.2. Porcentaje de azufre final en muestras tratadas con sulfato ferroso.	38
Tabla 3.3. Porcentaje de azufre removido en muestras tratadas con sulfato ferroso.	41
Tabla 3.4. Porcentaje de azufre final en muestras tratadas con cloruro férrico.	45
Tabla 3.5. Porcentaje de azufre removido en muestras tratadas con cloruro férrico.	47
Tabla 3.6. Resultados obtenidos del porcentaje de azufre removido, variando la cantidad de solvente, extractor etanol y agua, empleando la relación molar H ₂ O ₂ /S=6 y un tiempo de reacción de 15 minutos.	52
Tabla 3.7. Resultados de los análisis del agua de lavado, cuando se empleó agua destilada como un solvente extractor.	54
Tabla 3.8. Resultados de análisis realizados al agua destilada.	54
Tabla 3.9. Parámetros de calidad medidos al crudo tratado por desulfuración oxidativa empleando etanol como extractor.	55
Tabla 3.10. Parámetros de calidad medidos al crudo tratado por desulfuración oxidativa empleando agua destilada como extractor.	56
Tabla 3.11. Estimación de costos de equipos para el proceso de desulfuración oxidativa por método Fenton, empleando sulfato ferroso o cloruro férrico.	56
Tabla 3.12. Estimación de costos de producción diarios para la desulfuración de crudo desalado REE, utilizando como catalizador sulfato ferroso.	58
Tabla 3.13. Estimación de costos de producción diarios para la desulfuración de crudo desalado REE, utilizando como catalizador cloruro férrico.	58

Tabla 3.14. Nomenclatura de los equipos usados en el proceso de desulfuración oxidativa.	61
Tabla A.1. Tabla de datos para el cálculo de las cantidades necesarios de agente oxidante y catalizador.	78
Tabla A.2. Tabla masa en gramos de FeSO_4 por cada gramo de H_2O_2 al 50%.....	80
Tabla A.3. Tabla masa en gramos de FeCl_3 por cada gramo de H_2O_2 al 50%	81
Tabla A.4. Tabla de datos de las cantidades necesarias de catalizador y agente oxidante para las relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ de 6 y 9.....	82
Tabla A.5. Tabla de datos a considerar para el dimensionamiento de los equipos para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa.	83
Tabla A.6. Tabla de datos necesarios para el cálculo de la estimación de costos de producción.	86
Tabla A.7. Tabla de datos con las cantidades necesarias y los costos por unidad, para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa.	86

INTRODUCCIÓN

El porcentaje de azufre en el crudo que es procesado actualmente por la Refinería Estatal de Esmeraldas reduce la capacidad operativa de la planta debido a que fue diseñada para operar con un bajo contenido de azufre. El azufre presente en el hidrocarburo produce que los derivados obtenidos tales como la nafta y el diésel posean una elevada composición de compuestos órganoazufrados, de modo que, éstos deben ser tratados en una unidad hidrosulfuradora cuya capacidad no es suficiente para la producción diaria. Otros problemas que acarrea el alto porcentaje de azufre presente en el crudo son la pérdida de eficiencia en los equipos, así como la corrosión de los mismos y en tuberías, envenenamiento de catalizadores usados en el proceso de reformado catalítico y emisiones de compuestos de azufre a la atmósfera mediante la combustión de los derivados producidos.

Sin embargo, los problemas más significativos del azufre presente en el crudo son la disminución en el precio de exportación puesto que no cumple con los parámetros del crudo referencial que es el West Texas Intermediate (WTI), el cual posee 0,37% de azufre; y la baja calidad de los productos obtenidos en la destilación atmosférica y al vacío. Esto puede traer consigo problemas en la venta de los derivados debido a que incumplirán con las normas INEN, en cuanto al contenido de azufre. Además, este crudo no podría ser exportado, de tal forma que se debería mezclar con uno de mejor calidad con la finalidad de obtener un producto de calidad intermedia.

Entre los métodos empleados actualmente para la eliminar compuestos de azufre presente en los hidrocarburos de encuentran la hidrogenación catalítica (HDS), biodesulfuración (BDS) y la desulfuración oxidativa (ODS). Sin embargo, la hidrogenación catalítica y la biodesulfuración son empleados sólo con los derivados y no permiten la remoción de compuestos cíclicos azufrados tales como tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos, los cuales corresponden a un 70% del contenido total de azufre. De esta manera, el proceso de desulfuración oxidativa presenta ventajas ante los procesos antes mencionados debido a que permite trabajar con crudo, el cual puede ser tratado previo al proceso de destilación atmosférica y de esta forma aumentar la capacidad operativa de la Refinería Estatal de Esmeraldas. Se puede llevar a cabo la ODS usando catalizadores tipo Fenton, tales como cloruro

férrico (FeCl_3) y sulfato ferroso (FeSO_4), y un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En este caso, el peróxido de hidrógeno reacciona con el catalizador para generar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), el cual es un agente oxidante muy fuerte que reacciona con los compuestos sulfurados para producir sulfóxidos y/o sulfonas. Estos compuestos son más polares que las especies no oxidadas, por lo que pueden extraerse con un solvente orgánico polar, tales como acetonitrilo y alcohol etílico, o pasándolos a través de una columna iónica. Este proceso se realiza a condiciones de operación moderadas, es decir, que trabaja a una temperatura menor a 100°C y a presión atmosférica. Sin embargo, la desventaja del proceso es que el avance de la reacción es lento. También se debe tener en cuenta que en un proceso ODS se tienen dos fases líquidas: la del combustible y del disolvente de extracción. Esta última operación tiene el objetivo de remover del combustible los compuestos órganoazufrados, como sulfóxidos y sulfonas, producidos por el peróxido de hidrógeno con ayuda de un catalizador.

Por lo tanto, basándose en la desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton se busca reducir el contenido de azufre en un 40% en el crudo desalado proveniente de la Refinería Estatal de Esmeraldas previo al proceso de destilación atmosférica, con el fin de eliminar los compuestos orgánicos sulfurados que no pueden ser eliminados por otros procesos. Para esto, es necesario calcular la relación volumétrica ideal entre el peróxido de hidrógeno y el crudo desalado. Además de establecer el tiempo de reacción adecuado para verificar la eficiencia de la ODS. Y para determinar cuál sal de hierro cumple mejor con la función de desulfurar el crudo tratado se evaluará la eficiencia del cloruro férrico y sulfato ferroso en la ODS.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1. EL CRUDO

El petróleo o crudo, es la materia prima básica para las refinerías, a pesar de que, en ciertas áreas, aceites de crudo sintético y gas natural líquido son incluidos como materia prima en las mismas. El crudo está compuesto de elementos químicos tales como el carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno, donde estas composiciones no varían de acuerdo con el tipo de crudo. En la Tabla 1.1, se puede observar una distribución de la composición del crudo.

Tabla 1.1. Composición del crudo.

Elemento	% Peso
Carbono	84 – 87
Hidrogeno	11 – 14
Azufre	0 – 3
Nitrogeno	0 – 0,6

Fuente: (Gary & Handwerk, 2001)

Según Gary & Handwerk (2001) al crudo se lo puede clasificar como base parafínica, base nafténica, base asfáltica o también la llamada base mezclada. Sin embargo, existen tipos de crudo, que contienen un alto contenido de aromáticos, alrededor del 80%, estos son conocidos como crudos de base aromática.

1.2. PROPIEDADES DEL CRUDO

El crudo es una mezcla de varios tipos de hidrocarburos y a excepción de los compuestos con un bajo punto de ebullición, no es necesario analizar todos los componentes puros que contiene el petróleo. Sin

embargo, para caracterizar el crudo se deben realizar pruebas analíticas y con los resultados que se obtienen, más el empleo de correlaciones empíricas, se puede evaluar al crudo como materia prima y definir su posterior refinación.

Además, el mismo autor menciona que cada tipo de crudo es comparado con otros desde el punto de vista económico, debiendo ser caracterizados en función del costo operativo de refinación. Las pruebas analíticas que se realizan al crudo se indican en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Análisis realizados al crudo.

ANÁLISIS	NORMA ASTM
Gravedad API	D-1298
Contenido total de azufre	D-4294
Contenido de Sales	D-3230
Contenido básico de agua y sedimento (BSW)	D-96
Viscosidad	D-445
Carbon Conradson	D-189
Punto de Fluidez	D-97
Rango de ebullición (TBP)	D-86

1.2.1. Gravedad API

La gravedad API es la forma en la que se expresa la densidad de los aceites del petróleo, esta posee una relación inversamente proporcional con la gravedad específica, es decir, un aumento de la gravedad específica hará que la gravedad API disminuya y viceversa. Sus unidades son °API y puede ser calculada mediante la ecuación (1.1) que se presenta a continuación.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Gravedad específica}} - 131,5 \quad (1.1)$$

Cabe recalcar que en la ecuación (1.1), la gravedad API y la gravedad específica se refieren al peso por unidad de volumen a una temperatura de 60^a F comparada con la del agua a 60^a F. Además, la gravedad API puede variar de acuerdo con el tipo de crudo analizado, llegando a ser menor a 10 °API hasta más de 40 °API como se indica en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Tipos de crudo según la gravedad API.

TIPO DE CRUDO	Gravedad API
Livianos	°API > 40
Medios	30 > °API > 40
Pesados	10 > °API > 30
Extrapesados	°API < 10

Fuente: (Wauquier, 2004)

1.2.2. Contenido de azufre

El contenido de azufre junto con la gravedad API son las propiedades del crudo que generan un mayor impacto en el precio del mismo, a pesar de que se está aumentando el contenido de metales pesados y de nitrógeno. Se puede expresar el contenido de azufre como porcentaje en peso y se lo puede encontrar en un rango de 0,1 % hasta un 5,0% dependiendo del tipo de crudo. Para aquellos crudos que posean un porcentaje mayor a 0,5% de azufre, se requieren de procesos adicionales para la eliminación de este elemento. (Gary & Handwerk, 2001)

El mismo autor menciona que para clasificar a los crudos de acuerdo con el contenido de azufre se los ha dividido en dos grupos, el crudo agrio con un contenido de azufre mayor al 0,5 % y el crudo dulce el cual corresponde a un contenido de azufre menor al 0,5 % en peso.

El azufre orgánico que se encuentra presente en el crudo está formado por una gran variedad de compuestos, principalmente

conformados por hidrocarburos que poseen uno o más átomos de azufre que se encuentran unidos al resto de la estructura molecular. Existen muchos compuestos derivados del petróleo que contienen carbono, hidrogeno y azufre, incluso algunos de estos pueden llegar a tener heteroátomos, entre los cuales estos pueden ser alifáticos, aromáticos, compuestos saturados, compuestos no saturados, cíclicos, cíclicos fusionados; de los cuales los átomos de azufre pueden combinarse con estas estructuras formando tioles, tioéteres, sulfuros, disulfuros. Las estructuras de estos compuestos se lo presentan en la Figura 1.1. (Yen, Mei, & Lu, 2002)

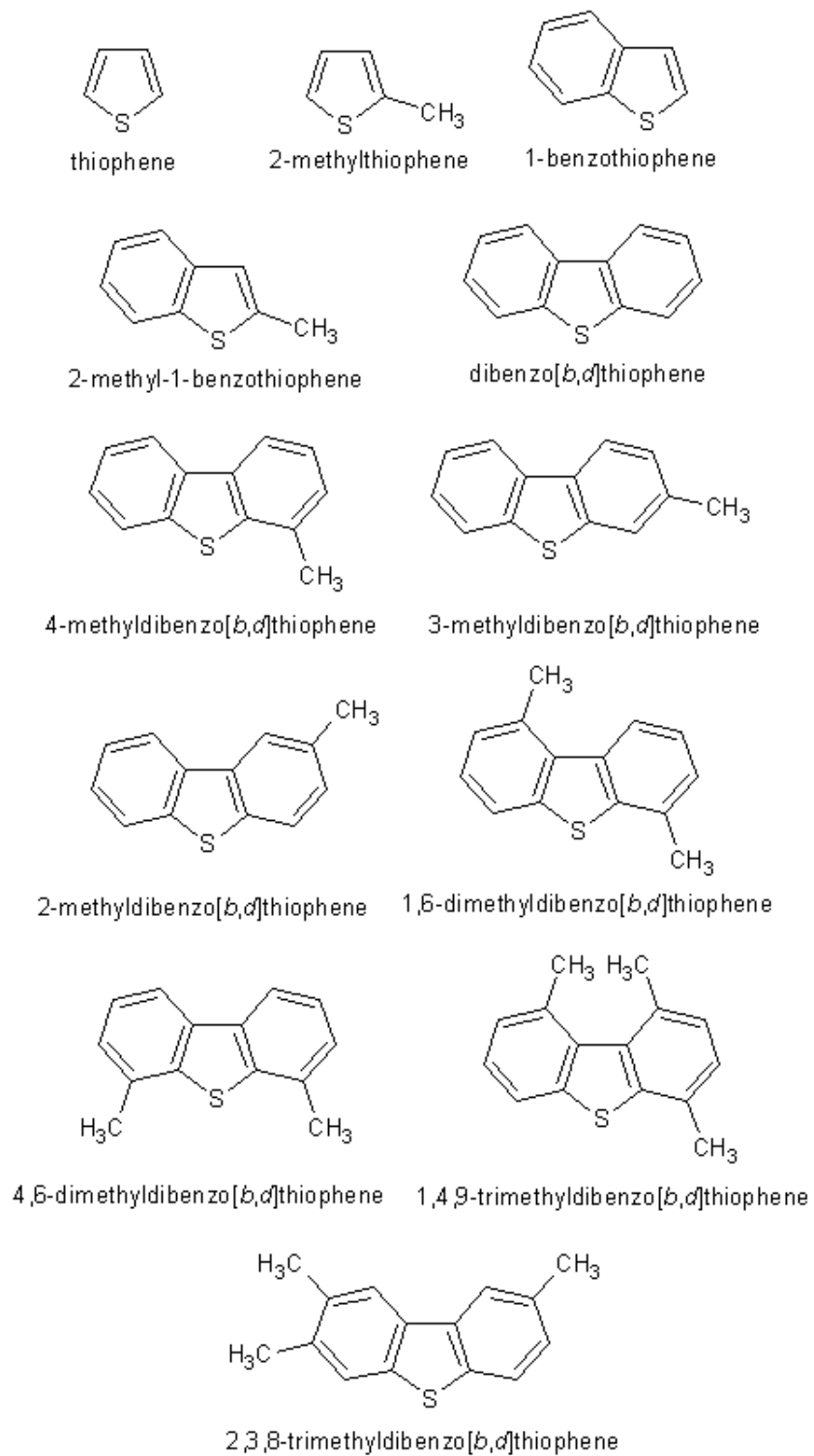


Figura 1.1. Compuestos azufrados presentes en el crudo.

Fuente: (Yen et al., 2002)

Los principales compuestos sulfurados presentes en el crudo se encuentran detallados en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Compuestos de azufre presentes en el crudo.

Compuesto	Descripción
Azufre libre (S)	Raramente se encuentra presente en el crudo, el crudo más rico en azufre libre es el Goldsmith con un 1% en peso, del contenido total que es de 2,17%.
Sulfuro de hidrógeno	Se lo encuentra en yacimiento de gases y disuelto en mínimas proporciones en el crudo. Sin embargo, se produce en el proceso de refinación, justamente en la hidrodesulfuración o en la descomposición térmica de hidrocarburos.
Tioles o mercaptanos	Los tioles son compuestos ácidos, proveniente de la fusión S-H con un radical metil, obteniendo como resultado R-S-H, tienen la característica de ser corrosivos y poseer un olor desagradable. Su concentración es baja, pero esta aumenta con las operaciones de refino, encontrándose principalmente en los cortes más ligeros.
Sulfuros	Son químicamente neutros, pueden poseer una estructura cíclica o lineal, en comparación a los mercaptanos estos tienen un punto de ebullición mayor, con un mismo número de átomos de carbono.
Disulfuros	Son compuestos difíciles de separar, ya que son pocos los que se han podido identificar.
Tiofenos y derivados	la mayor fracción de la concentración de azufre en el crudo se encuentra en los cortes más pesados y en los residuos, estos en forma de benzotiofenos.

Fuente: (Wauquier, 2004)

1.2.3. Contenido de sales

El contenido total de sales es expresado como cloruro de sodio NaCl, si este es mayor a 10 lb NaCl/1000 bbl crudo es necesario desalarlo antes de que entre en el proceso de refinación. Caso contrario se podrán encontrar problemas de corrosión e incrustaciones en los equipos y en las tuberías. (Gary & Handwerk, 2001)

1.2.4. Contenido de agua y sedimento (BS&W)

El contenido de agua y sedimento (BS&W) es una de las evaluaciones que se realiza al crudo para determinar un tipo de impurezas en el mismo. El agua se encuentra presente en el crudo en emulsión poco estable o disuelta, lo cual se debe a la presencia de asfaltenos, o de ciertos agentes tensoactivos como los mercaptanos o ácidos nafténicos. Los sedimentos son productos sólidos insolubles tanto en los hidrocarburos como en el agua y son arrastrados con crudo. Además, éstos se constituyen de finas partículas de arena, barros de perforación, restos de rocas o metales en su forma mineral o en estado libre como el caso del hierro, plomo, níquel, cobre y vanadio. (Wauquier, 2004)

La presencia de una alta concentración de agua y sedimentos en el crudo trae consigo problemas en el almacenamiento y transporte del mismo, debido a que puede llegar a taponar tuberías o presentar problemas en el funcionamiento de las unidades de refinación, deteriorando de esta forma la calidad de los combustibles.

1.2.5. Viscosidad

Para determinar las pérdidas de carga en los oleoductos, tuberías o conducciones en una refinería se mide la viscosidad a distintas temperaturas. Ésta varía dependiendo de que crudo se esté analizando, dado que un crudo parafínico aumenta rápidamente su viscosidad si la temperatura baja, mientras que para crudos nafténicos este aumento de viscosidad es progresivo. (Wauquier, 2004)

1.2.6. Carbón CONRADSON

El carbón CONRADSON es una medida del carbón residual, medido como porcentaje en peso wt%, determinado por la destilación hasta obtener un residuo de coque, esto en ausencia de aire. Se encuentra relacionado con el contenido de asfalto del crudo y con la fracción de aceite lubricante. En general, si se obtiene un bajo carbón residual entonces más valioso será el crudo.

1.2.7. Punto de fluidez

El punto de fluidez es un indicador muy aproximado de la parafinidad o aromaticidad de un crudo, de esta manera cuando el punto de fluidez es menor, entonces el crudo tendrá un bajo contenido de parafinas y posera un mayor contenido de compuestos aromáticos y viceversa. La principal aplicación de esta propiedad es que permite el adecuado transporte y bombeo del crudo a través de las tuberías.

1.2.8. Rango de ebullición

El rango de ebullición del crudo da una indicación de las cantidades de los diversos productos presentes. El tipo de destilación más útil se conoce como destilación de verdadero punto de ebullición (TBP) y generalmente se refiere a una destilación realizada en un equipo que logra un grado razonable de fraccionamiento.

1.3. CRUDO REFERENCIAL

Gonzáles Navarro (2015) menciona que una de las fuentes de energía más usada en el planeta es el petróleo, lo que lo lleva a ser considerado vital en el soporte económico para la humanidad y a diario presenta constantes subidas y bajadas de precio, las cuales se deben a la inestabilidad presente en zonas de producción y los conflictos políticos, bélicos, entre otros.

El crudo referencial describe al petróleo que es extraído de fuentes específicas y que gracias a sus propiedades de gravedad API, contenido de azufre y las temperaturas del rango de ebullición es tomado como referencia para la comercialización de los crudos a nivel mundial.

De esta forma, el autor menciona que los crudos más livianos son los que presentan una mayor demanda en el mercado y su precio es más elevado en comparación a crudos más pesados. Sucede lo mismo con los crudos dulces que presentaran un mayor costo en comparación a los crudos agrios donde su precio se reducirá cuanto más azufre presente el crudo procesado.

Además, el precio del petróleo se establece en relación con el crudo referencial que se encuentre geográficamente próximo lo cual se puede evidenciar en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5. Crudos de referencia en la industria petrolera.

Crudo referencial	Zonas de referencia
Brent Blend	Europa África Oriente
WTI (West Texas Intermediate)	Estados Unidos Países americanos
Dubái	Región Asia-Pacífico
Tapis (Malasia)	Lejano Oriente
Minas (Indonnesia)	

Fuente: (Roldán Vilorio, 2013)

1.3.1. West Texas Intermediate (WTI)

El petróleo WTI (West Texas Intermediate), se obtiene principalmente de la región petrolera de Estados Unidos. Es un crudo de alta calidad porque posee 39,6° API y 0,24% contenido de azufre, lo que hace caracterizarlo como crudo liviano y dulce. Debido a las características antes mencionadas, el crudo proporciona un alto rendimiento al momento de su refinación porque los derivados obtenidos van a poseer un alto valor agregado, como es el caso de la gasolina y el diésel. Todo esto junto con el transporte del mismo, se ven reflejados en el precio del crudo. (Bisso, 2015)

1.4. CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO ECUATORIANO

El Ecuador exporta dos tipos de crudo, el crudo Oriente con una gravedad API promedio de 23 y con un contenido de azufre de aproximadamente 1,45% en peso y el crudo Napo el cual posee una gravedad API que va desde 18 hasta 21 y con un contenido de azufre, mayor que el crudo Oriente, el cual puede llegar hasta 2,10 % en peso. (Telegrafo, 2015)

En comparación al crudo referencial WTI, tanto el crudo Oriente como el crudo Napo son de menor calidad. En la actualidad el crudo Oriente representa el 67 % del total de las exportaciones, mientras que el restante 33% de las exportaciones está representado por el crudo Napo. Además, debido la mejor calidad del crudo Oriente este se lo puede cotizar con un mayor precio. (Araujo, 2015)

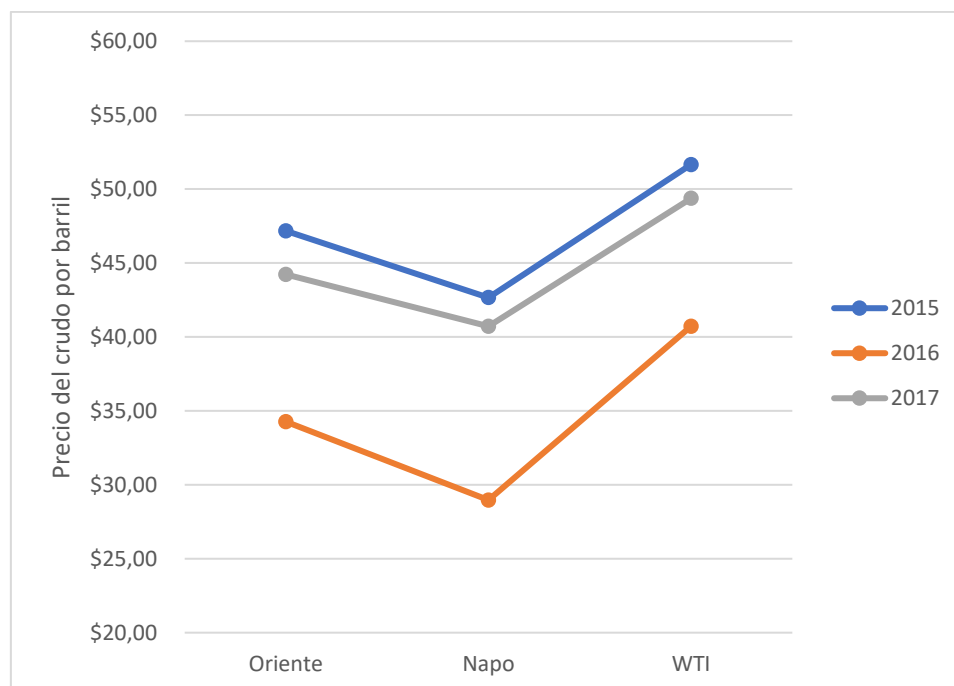


Figura 1.2. Variación del precio del crudo Oriente, Napo y WTI en los últimos 3 años.

Fuente: BCE, 2017

Como se muestra en la Figura 1.2 para el año 2017 el precio del crudo oriente está en \$44,22 aproximadamente mientras que el crudo napo se encuentra en \$40,72, como ya se había mencionado previamente estos precios están referenciados al crudo WTI el cual tiene un precio de \$49,37. Esto en comparación con el año 2016 representa un alto incremento en los precios que se encontraban en \$34,26 para el crudo oriente, \$28,97 para el crudo Napo y \$ 40,72 para el crudo referencial WTI.

1.5. CARACTERÍSTICA DEL CRUDO DE CARGA A LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE)

La REE fue diseñada para procesar un crudo liviano con una gravedad API de 29. Sin embargo, debido a la pérdida de la calidad de los crudos producidos en el oriente ecuatoriano la planta fue modificada para poder procesar un crudo con un rango de gravedad API de 23 a 27, además fue diseñada para crudos con un bajo contenido de azufre. (Economía, 2008)

El ex ministro de Hidrocarburos, Carlos Pareja Yannuzzelli en el año 2015, señaló que para que la refinería opere a su máxima capacidad el crudo debe poseer alrededor de 28°API y un bajo contenido de azufre. Sin embargo, explico que el crudo procesado si es de 28° API pero con un alto contenido de azufre lo que no permite operar al 100 % de su capacidad la refinería. (Andes, 2015)

Dicha fuente señala que se analiza tomar como una solución importar un mejor crudo y mezclarlo con el que se posee, de esta manera se podría operar a una mayor capacidad la refinería. En la actualidad el crudo procesado por la REE posee una gravedad API de 25 y un contenido de azufre de 2,1 % en peso.

1.6. PROCESOS PARA DESULFURAR LOS CRUDOS

El proceso de desulfuración del crudo tiene como objetivo eliminar compuestos sulfurados para minimizar los impactos que tienen estos compuestos en los catalizadores usados en ciertos equipos de refinación. Por esta razón, es importante eliminar estas impurezas para poder darle un mayor valor agregado a los derivados obtenidos después de la refinación del petróleo.

Existen diversas tecnologías que permiten la desulfuración donde algunas requieren rupturas de enlace y otras el uso de agentes extractores, siendo su principal diferencia sus costos de operación.

1.6.1. Hidrodesulfuración

Comúnmente, para reducir azufre en combustibles pesados se utiliza un proceso de hidrogenación el cual es conocido como hidrodesulfuración HDS, donde los enlaces C-S se rompen y producen H₂S, esto en condiciones de operación muy elevadas con temperaturas de 300 ° C y presión de 100 bar. (Schacht et al., 2003)

La HDS involucra una serie de reacciones con el fin de remover los compuestos de azufre presente en el crudo convirtiendo estos compuestos a H₂S y la formación de hidrocarburos más ligeros en la Figura 1.3 se presentan varios puntos por lo que es importante llevar a cabo una hidrodesulfuración. (Paz, Muñoz, Burgos, & Rodríguez, 1999)

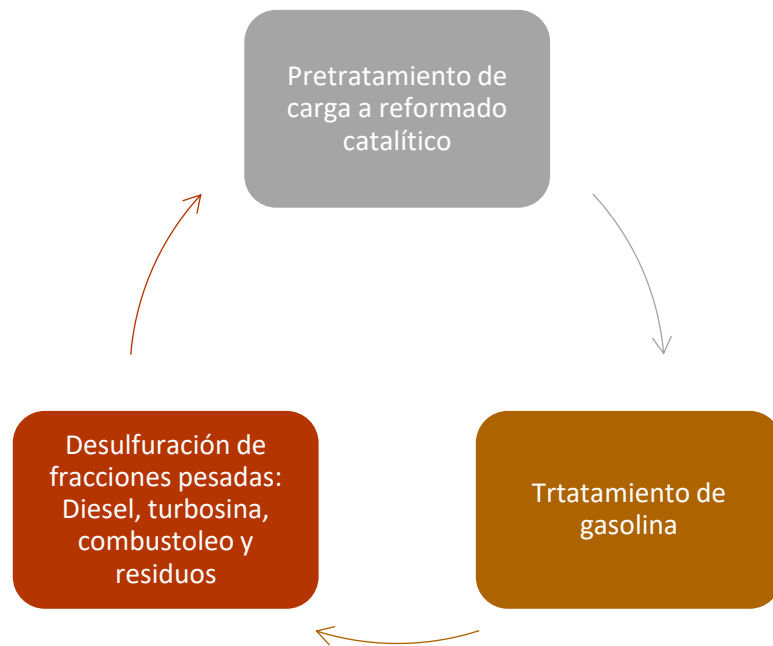


Figura 1.3. Objetivos para llevar a cabo la hidrodesulfuración.

Fuente: (Paz et al., 1999)

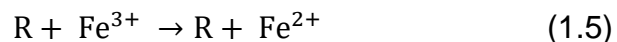
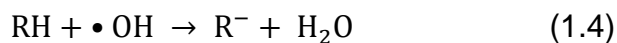
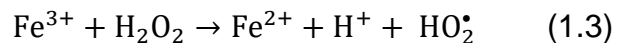
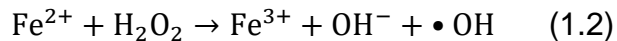
1.6.1.1. Variables óptimas para el proceso de hidrodesulfuración.

Las variables más importantes del proceso de HDS son la temperatura, presión, presión parcial de H₂, relación Gas/Crudo y la velocidad espacial del líquido por hora (VELH). Se ha demostrado que la reacción aumenta cuando el crudo posee un bajo contenido de azufre y un aumento de la temperatura, presión parcial de H₂ y bajas VELH. (Andari, Abu-Seedo, Stanislaus, & Qabazard, 1996)

1.6.2. Proceso de desulfuración oxidativa del crudo

Una de las desventajas de desulfurar por medio de un hidrotratamiento son las condiciones de operación donde se necesitan altas temperaturas y altas presiones para lograr eliminar grandes cantidades de azufre. (Flores, Rodas, & Chavarria, 2004)

Así mismo, se menciona que la desulfuración oxidativa (ODS) es presentada como una alternativa para la eliminación de azufre en el crudo, donde se utiliza un agente oxidante como el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y un catalizador de tipo Fenton que no es más que una sal de hierro. De esta forma el peróxido de hidrógeno reacciona con el catalizador, generando radicales oxidrilos ($\bullet OH$), el cual es un fuerte agente oxidante que puede reaccionar con los compuestos azufrados obteniendo sulfóxidos y sulfonas como productos, estos compuestos son más polares en comparación a las especies no oxidadas, lo que permite ser extraído por un solvente polar orgánico como el etanol.



La ventaja del proceso es que se lo puede llevar a cabo en condiciones normales de operación, es decir temperatura ambiente y presión atmosférica.

En general, la ODS puede ser más eficiente para remover compuestos de azufre como el dibenzotiofeno (DBT) y además de producir una gasolina con un bajo contenido de azufre. (Lu, Fu, Li, Zhao, & Cai, 2014)

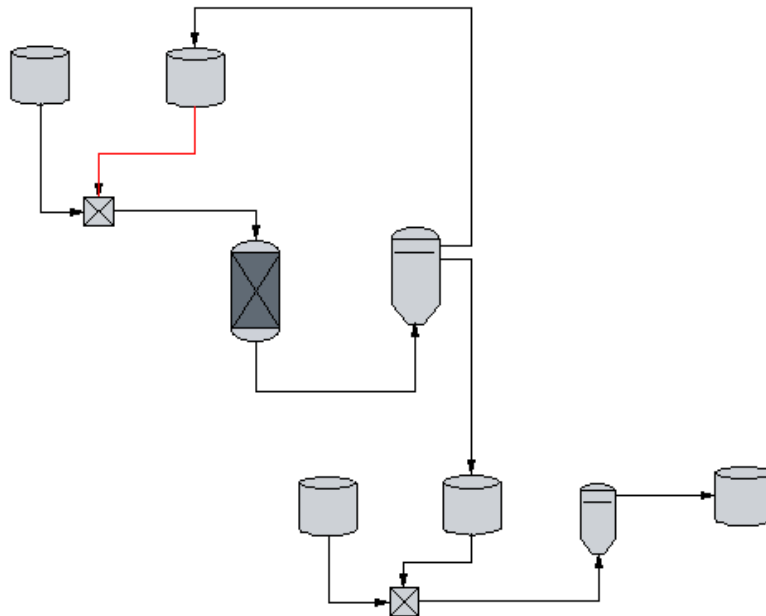


Figura 1.4. Diagrama del proceso para la ODS.

Fuente: Hielscher

En la Figura 1.4 se muestra el proceso para llevar a cabo la ODS donde se tiene un tanque en el que se almacena el crudo y otro donde se almacena el peróxido de hidrogeno, el cual funciona como agente oxidante, estos pasan a un mezclador estático para posteriormente ser enviados a un reactor en el cual se producirá el proceso de desulfuración, luego el producto obtenido de la desulfuración será enviado a una centrifuga en la cual se recuperará una parte del peróxido de hidrogeno y el restante será enviado a un proceso de extracción con un solvente de esta manera se podrá separar los residuos del crudo que será utilizado en la refinería, en este caso el solvente será etanol. Una vez finalizado el proceso de extracción el crudo es enviado a un mezclador estático y pasa por una centrifuga para ser separado, finalmente el crudo desulfurado será almacenado en un tanque para su posterior refinación.

(Flores et al., 2004) investigaron sobre la desulfuración de combustibles utilizando un proceso oxidativo donde se estudió el

efecto de la concentración del H_2O_2 esta con respecto al combustible utilizado con un tiempo de reacción de aproximadamente 8 minutos donde se logró obtener aproximadamente hasta un 35 % de remoción del contenido de azufre inicial, esto de acuerdo con la concentración del agente oxidante con la que se esté trabajando.

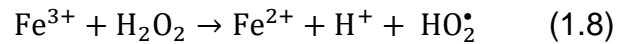
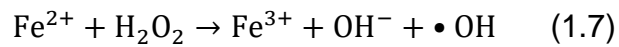
En la misma investigación se utilizaron catalizadores de tipo Fenton donde entre otros catalizadores se estudiaron el $FeCl_3$ y el $CuSO_4$ en la cual se lograron reducir hasta un 40% el contenido inicial de azufre para el cloruro férrico y un 34 % para el sulfato cúprico. Cabe recalcar que para dichas pruebas se tomaron las condiciones de operación ya antes mencionadas.

En otra investigación realizada por (Yen et al., 2002) donde se investigó la reducción del contenido de azufre por medio de un proceso oxidativo empleando ultrasonido, para lo cual se utilizaron catalizadores como el $FeCl_3$ y el $FeSO_4$ con una relación de crudo/agua a temperatura constante y con un pH por debajo de 3. Para dicha investigación se lograron obtener remociones de hasta un 40% para el cloruro férrico y un 35% para el sulfato ferroso.

1.7. PROCESO FENTON

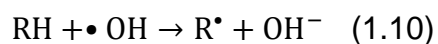
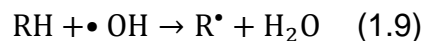
Es un proceso de oxidación que consiste en la formación de radicales hidroxilos ($\bullet OH$) al adicionar sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en medio ácido. La combinación de las sales de hierro con H_2O_2 se denomina reactivo Fenton como se evidencia en las reacciones (1.2) y (1.3). (Ghosh, Samantha, & Ray, 2010; Neyens & Baeyens, 2003)

La ventaja del reactivo Fenton es que no necesita energía externa para descomponer el H_2O_2 en radicales $\bullet OH$. Además, este reactivo favorece una catálisis homogénea y sus compuestos son fácil de manipular. (Salas, 2010)



Además, durante la reacción no sólo se forman radicales $\bullet\text{OH}$ sino también se producen radicales perhidroxilo (HO_2^\bullet), los cuales son los responsables de iniciar una reacción de oxidación en cadena y así eliminar materia oxidable. Sin embargo, los radicales perhidroxilo presentan menor poder de oxidación que los radicales hidroxilos. (Domènech, Jardim, & Litter, 2001)

Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo con los radicales perhidroxilo e hidroxilos es la abstracción de hidrógenos (1.4), adición a la estructura del contaminante (1.5) o transferencia de carga (1.6), cuando el proceso Fenton es usado para el tratamiento de aguas contaminadas. (Rubio-Clemente, Chica, & Peñuela, 2014)



Asimismo, los autores mencionan que los iones férricos resultantes (1.2) pueden también reaccionar con el H_2O_2 y así conducir a la regeneración del Fe^{2+} . La constante de velocidad de esta reacción es aproximadamente $0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, razón por la cual es considerada la reacción que limita el proceso.

1.7.1. Parámetros que influyen en el proceso

Los rendimientos del proceso Fenton dependen principalmente de la concentración del agente oxidante y del catalizador empleado, temperatura, pH y tiempo de reacción.

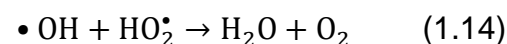
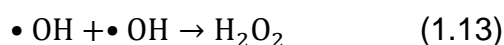
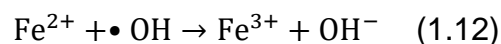
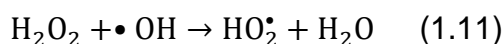
1.7.1.1. Influencia del pH

El pH tiene un efecto determinante en el proceso Fenton debido a que la reacción se efectúa a un pH ácido para que se generen los radicales $\bullet\text{OH}$ y obtener velocidades de oxidación superiores. Además, el pH está relacionado con el estado en que se encuentre el hierro, el cual también influye a la formación de los radicales $\bullet\text{OH}$. (Salas, 2010)

Lo recomendable en el proceso Fenton es que el pH se encuentre en un rango de 2-4, debido a que un aumento de éste conduce a la precipitación del hierro como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, impidiendo la reacción (1.3) y por ende la regeneración de Fe^{2+} . Asimismo, a pH muy ácidos se forma $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, el cual reacciona lentamente con el H_2O_2 , realizando la generación de radicales $\bullet\text{OH}$. (Malíková, Hajdukov, & Nezvalov, 2009; Pignatello, Oliveros, & Mackay, 2006)

1.7.1.2. Influencia del agente oxidante y sales de hierro

Una mayor producción de radicales $\bullet\text{OH}$ se debe a un exceso de H_2O_2 o a una mayor regeneración de Fe^{2+} (1.3). Además, una concentración mayor de $\bullet\text{OH}$ y H_2O_2 aumenta la velocidad de reacción e implica la desaparición de estos como se muestra en las reacciones (1.11), (1.12), (1.13) y (1.14).



Además, se debe recalcar que al existir un exceso de H_2O_2 , permanece un residual después de la reacción lo que aporta toxicidad y obliga a usar otros métodos para disminuir la dosis de H_2O_2 en el efluente. (Salas, 2010)

1.7.1.3. Influencia de la temperatura

El proceso Fenton se lo realiza comúnmente a temperatura ambiente, sin embargo, un aumento de ésta favorece la cinética de las reacciones involucradas. No obstante, se debe tener en cuenta que elevadas temperaturas (mayor a $40^{\circ}C$) pueden disminuir la estabilidad de H_2O_2 y que éste se degrade con facilidad a O_2 Y H_2O . (Alves, Homem, Dias, & Santos, 2009)

1.7.1.4. Influencia del tiempo de reacción

Realizar el proceso Fenton con altos tiempos de residencia no es práctico debido a que en el proceso se necesitan de periodos cortos de reacción, y se consigue degradar los contaminantes de forma satisfactoria en comparación con otros procesos químicos de oxidación. (Burbano, Dionysiou, & Suidan, 2008; Espuglas, Giménez, Contreras, Pascual, & Rodríguez, 2002)

1.7.2. Ventajas e inconvenientes del proceso

Las principales ventajas e inconvenientes del uso del proceso Fenton como método oxidativo se presentan en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Ventajas e inconvenientes del proceso de oxidación Fenton.

Ventajas	Inconvenientes
<p>Gran aplicabilidad, tanto en tratamiento de aguas, como en la degradación de contaminantes y oxidación de compuestos de azufre.</p> <p>Los reactivos empleados son abundantes, de fácil acceso y manejo.</p> <p>Los reactores empleados no son complejos lo que facilita su fácil operación. Además, no limita la transferencia de masa.</p> <p>No emplea fuentes de energía externa para generar radicales $\bullet\text{OH}$ y las reacciones se llevan a temperatura ambiente y presión atmosférica.</p>	<p>Se debe agregar constantemente el agente oxidante por lo que va a traer como consecuencia</p> <p>Se requiere ajustar el pH adecuadamente antes y después del tratamiento.</p> <p>Se pueden formar complejos de hierro estables en caso de presentar aniones.</p>

Fuente: (Rubio-Clemente et al., 2014)

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1.1. Materiales y equipos utilizados

2.1.1.1. Materiales

El desarrollo de la investigación se realizará en el Laboratorio de Hidrocarburos de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Los principales materiales y equipos que se utilizarán son plancha de calentamiento con agitación magnética, matraces Erlenmeyer de 250 mL, pipetas graduadas de 10 mL, embudo de decantación de 500 mL, matraces volumétricos y probetas de 100 mL.

2.1.1.2. Equipos

Los análisis de contenido de azufre se realizarán acorde a la norma ASTM D-4294 mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X con dispersión de energía provista por el espectrómetro marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo X-Supreme 8000. Estos análisis se realizaron en el Departamento de Control y Calidad del Terminal Pascuales Almacenamiento y Distribución de productos limpios. Mientras que, los análisis de gravedad API, contenido de sales, contenido de agua y sedimento (BSW), viscosidad, carbón CONRADSON y punto de fluidez se realizaron a los mejores resultados obtenidos en cuanto a contenido de azufre y acorde a las normas

establecidas en la Tabla 1.2. Dichos análisis se trabajaron en el Laboratorio de Control de Calidad de la Refinería La Libertad.

2.1.2. Etapas consideradas en el desarrollo de la investigación

En la Figura 2.1 se indican las diferentes actividades que se emplearán en la investigación del proceso de desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton.

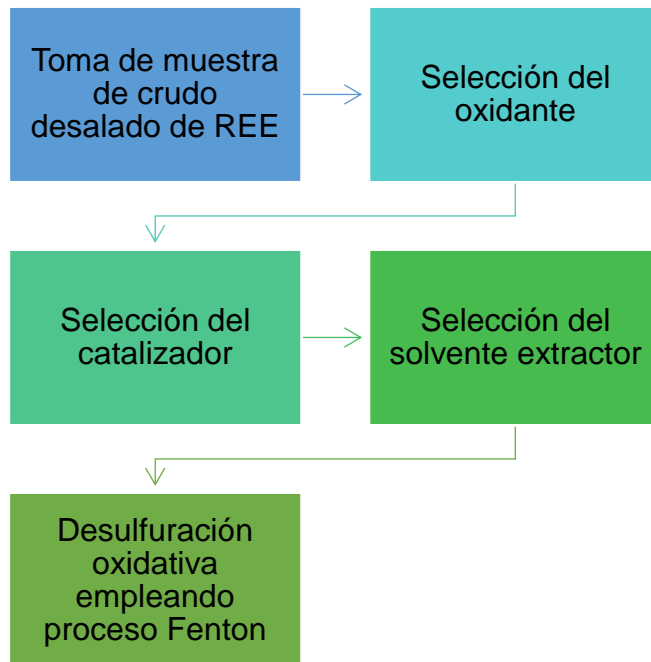


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso de desulfuración oxidativa mediante el empleo de proceso Fenton.

2.1.2.1. Toma de muestra

Se tomará una muestra de crudo desalado en la Refinería Estatal de Esmeraldas, para llevar a cabo la experimentación del proceso de desulfuración oxidativa mediante el empleo del proceso Fenton.

2.1.2.2. Selección del agente oxidante

Para llevar a cabo una reacción de tipo Fenton es necesario utilizar un agente oxidante como reactivo, según los autores Campos-Martin, Capel-Sanchez, Perez-Presas, & Fierro en su publicación del 2010, mencionan que existen varios tipos de agentes oxidantes como lo son los perácidos orgánicos, los hidroperóxidos orgánicos, el peróxido de hidrógeno y los líquidos iónicos, estos son detallados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de los distintos agentes oxidantes.

AGENTE OXIDANTE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Perácidos orgánicos	Agente oxidante muy potente	Compuestos altamente reactivos y corrosivos por lo cual sólo se producen in situ. Elimina azufre en cantidades menores en comparación a la concentración de agente oxidante empleado. Limita la transferencia de masa.
Hidroperóxidos orgánicos	Permite el empleo de un reactor simple con un sistema de lecho fijo.	Elevado coste de los compuestos. Posee una baja cantidad de oxígeno activo por unidad de masa (10-17%).
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	Presenta una gran cantidad de oxígeno activo por unidad de masa (47%). Producto de fácil obtención. Emplea catalizadores que pueden ser sales hierro o de metales de transición.	Reacción lenta para uso industrial debido a limitaciones de transferencia de masa.

Líquidos iónicos	Permiten gran remoción de azufre del combustible en el cual se empleen. Se pueden regenerar mediante tratamiento del extracto con un exceso de parafinas de bajo punto de ebullición.	En ausencia de oxidantes no proporcionan un alto grado de eliminación de azufre. Por lo que, al emplearlos solos se necesitaría una relación alta de H ₂ O ₂ /S para alcanzar altos niveles de eliminación de azufre.
------------------	---	---

Fuente: (Campos-Martin et al., 2010)

Como se mencionó previamente existen una serie de agentes oxidantes que podrían ayudar en el proceso Fenton. Sin embargo, debido a las ventajas y desventajas presentadas en la Tabla 2.1 de cada uno de ellos se decidió utilizar el peróxido de hidrogeno por su fácil obtención en el mercado, capacidad oxidativa y afinidad con catalizadores de tipo Fenton.

2.1.2.3. Selección del catalizador

La reacción típica del proceso Fenton emplea especies Fe²⁺ y Fe³⁺, las cuales actúan como catalizadores y activan al agente oxidante, tal como se muestra en las reacciones (1.2) y (1.3). Como es de conocimiento, los catalizadores afectan la cinética de la reacción, la cual varía de acuerdo con la concentración de estos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que un exceso de estas sales de hierro dará como resultado una disminución en la eficacia debido a que se pueden generar reacciones secundarias no deseadas. (Vela-Monroy, 2016)

Entre los catalizadores que comúnmente se emplean para el proceso Fenton se encuentran el cloruro férrico, sulfato de cobre como lo mencionan los autores Flores, Rodas, & Chavarria en el año 2004. Además, Mohammed, Isah, Umaru,

Ahmed, & Abdullahi en su publicación del año 2012 mencionan que se pueden utilizar como catalizador el sulfato de estaño, sulfato ferroso. Armir & Shiralizadeh mencionan al ácido fórmico, ácido acético y ácido etanoico como buenos catalizadores para el proceso Fenton en el año 2015.

Los catalizadores comúnmente empleados son las sales de hierro, las cuales presentan una mejor eficacia frente a otros catalizadores. (Pignatello & Sun, 1995)

Con el objetivo de analizar la eficiencia de las sales de hierro como catalizadores dentro del proceso de desulfuración oxidativa del crudo empleando el proceso Fenton, se seleccionaron dos compuestos; sulfato ferroso (FeSO_4) y cloruro férrico (FeCl_3), las cuales corresponden a las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} respectivamente.

2.1.2.4. Selección del solvente extractor

La extracción de los compuestos órgano azufrados formados durante la reacción depende de la solubilidad de estos compuestos orgánicos en algunos solventes. Para esto, se realiza un proceso de extracción líquido-líquido, donde las dos fases deben ser inmiscibles; y por decantación se separa el crudo tratado de solvente. (Javadli & de Klerk, 2012)

Entre los tipos de disolventes eficientes en este proceso de desulfuración oxidativa, se encuentran compuestos como etanol, acetona, polietilenglicoles, los cuáles dan como resultado una extracción del 50-90% según la cantidad de ciclos de extracción realizadas. (Funakoshi, Miyada, & Fukuoka, 1998)

El disolvente elegido debe permitir una separación física adecuada entre el solvente y el crudo, además que el disolvente debe tener un punto de ebullición diferente a los compuestos de azufre que extrae del crudo en caso de que éste posea una viscosidad alta. (Javadli & de Klerk, 2012)

Debido a sus propiedades físicas, la solubilidad de sulfóxidos y sulfonas en éste y el costo del mismo, se eligió al etanol como solvente extractor en las pruebas. Sin embargo, con el fin de analizar el proceso de desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton a nivel industrial, se procedió a realizar una doble extracción con agua destilada a los mejores resultados obtenidos en la extracción con etanol.

2.1.2.5. Desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton

Como ya se mencionó previamente, para llevar a cabo una reacción de tipo Fenton es necesario de un agente oxidante y de un catalizador, donde los reactivos a utilizar son mencionados en la Tabla 2.2 y los cálculos respectivos se encuentran en el APÉNDICE A. Además, es necesario mantener las condiciones óptimas de operación, donde se controla el pH de la solución, la temperatura, la presión y la agitación. Estos parámetros son descritos en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2. Reactivos utilizados en el proceso Fenton.

Agente Oxidante	Solución de peróxido de hidrogeno al 30% v/v
Catalizador	Solución Sulfato Ferroso 1,3 % w/w
	Solución Cloruro Férrico 1,4 % w/w

Tabla 2.3. Condiciones de operación para el proceso Fenton.

Parámetro	Valor/Rango	Unidad
Temperatura	25 - 28	°C
Presión	1	atm
pH	2 - 4	-
Agitación	700 – 800	rpm

Así mismo, durante el proceso se variará la relación molar H_2O_2/S en 6 y 9, así como los tiempos de residencia, los cuáles serán de 15, 30, 45 y 60 minutos empleando sulfato ferroso como catalizador. Mientras que, cuando se use cloruro férrico los tiempos de reacción serán de 15 y 30 minutos.

Además, se evaluará como solvente extractor etanol al 98% en volumen y se analizará los mejores resultados, en cuanto a remoción de contenido de azufre. De igual manera, se procederá mediante el empleo de agua.

2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.2.1. Etapas del proceso experimental

En la Figura 2.2 se indican las diferentes actividades que se consideran en la experimentación para lograr la desulfuración oxidativa de crudo mediante el proceso Fenton.

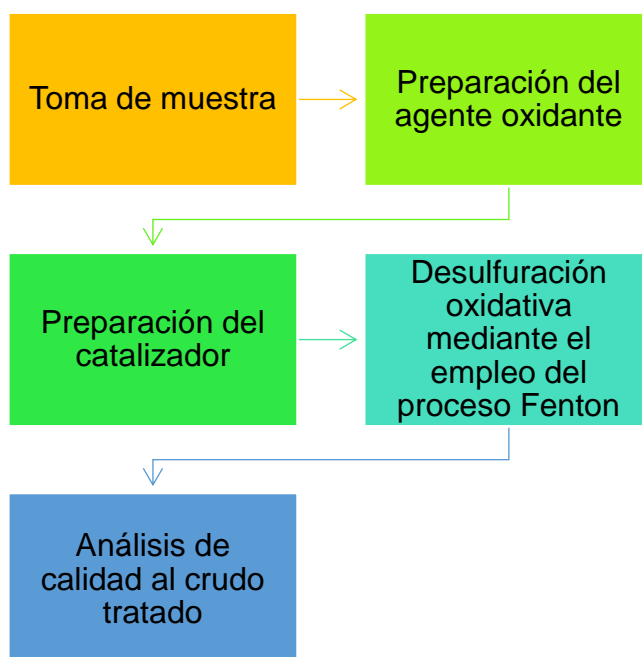


Figura 2.2. Metodología experimental empleada en el proceso de desulfuración oxidativa.

2.2.1.1. Toma de muestra

La muestra fue tomada en la Refinería Estatal de Esmeraldas en octubre del 2017, correspondiente a crudo desalado, el cual poseía 4,82 PTB de sales. La muestra de crudo fue tomada luego del proceso de desalado debido a su bajo contenido de sales, las cuales representan una interferencia en las reacciones del proceso Fenton, por lo que es necesario trabajar con un crudo con una baja concentración de estas. Además, se realizaron los análisis de calidad tales como gravedad API,

contenido total de azufre, contenido básico de agua y sedimento (BSW), viscosidad, carbón CONRADSON y punto de fluidez.

2.2.1.2. Preparación del agente oxidante

Para llevar a cabo la reacción Fenton, se utilizó peróxido de hidrógeno a una concentración del 30% en volumen.

2.2.1.3. Preparación del catalizador

Para la preparación del catalizador se utilizaron soluciones de ambas sales, el FeSO_4 al 1,3 % en peso y FeCl_3 al 1,4 % en peso. Para la primera sal se pesó 1,3 g del FeSO_4 y se lo diluyó en 100 mL de agua destilada; para la segunda sal se procedió a diluir 1,4 g de FeCl_3 para luego diluirla en 100 mL de agua destilada.

2.2.1.4. Proceso de desulfuración oxidativa mediante el empleo del proceso Fenton

Para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton se emplearon 50 mL de crudo desalado proveniente de la REE, luego se procedieron a medir las cantidades de agente oxidante y catalizador, las cuales son detalladas en la Tabla 2.4 donde se refleja el volumen de la solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% y el de la solución de catalizador necesario de acuerdo con la relación utilizada en cada corrida. Los cálculos respectivos se presentan en el APÉNDICE A.

Tabla 2.4. Cantidades en volumen utilizados de H₂O₂ y Catalizador para 50 mL de crudo desalado.

Catalizador empleado	Relación molar H ₂ O ₂ /S	H ₂ O ₂ 30% [mL]	Solución de catalizador [mL]
FeSO ₄ / FeCl ₃	6	1,4	1,4
	9	2,1	2,1

Una vez mezclados los reactivos con el crudo, y asegurando que se cumplan las condiciones de operación indicadas en la Tabla 2.3 se procedió a iniciar la agitación y esperar el tiempo de reacción en cada corrida.

En la Tabla 2.5 y en la Tabla 2.6 se reportan las corridas experimentales, rotuladas como DSC para las reacciones en las cuales se empleó cloruro férrico y DSS cuando se empleó sulfato ferroso, junto con las variables independientes del proceso; las cuales corresponden a la relación molar H₂O₂/S, el tiempo de reacción y el solvente extractor.

Las réplicas de cada corrida se rotulan como DSC-x.1, DSC-x.2 y DSC-x.3 para cloruro férrico. Así mismo las réplicas de sulfato ferroso se rotulan como DSS-x.1, DSS-x.2 y DSS-x.3, donde x corresponde al número de corrida realizada en las pruebas con ambos catalizadores.

Las relaciones molares empleadas de H₂O₂/S fueron de 6 y 9 trabajando con sulfato ferroso y cloruro férrico. Los tiempos de reacción fueron de 15, 30, 45 y 60 minutos cuando se empleó sulfato ferroso como catalizador, mientras que para el cloruro férrico los tiempos de reacción fueron de 15 y 30 minutos.

El solvente extractor para las reacciones con cloruro férrico y sulfato ferroso fue el etanol en una relación 1:1 con el crudo

tratado. Además, para asegurar una buena extracción, se empleó dos etapas, en las cuales el tiempo de retención fue de 10 minutos en cada una respectivamente. Sin embargo, se evaluó la eficiencia del agua destilada como solvente extractor a los mejores resultados obtenidos con respecto al porcentaje de remoción de azufre, manteniendo las mismas de condiciones de extracción ya mencionadas.

Tabla 2.5. Desulfuración empleando cloruro férrico como catalizador.

REACCIÓN				EXTRACCIÓN	
No. Corrida	Muestra	Relación molar H_2O_2/S	Tiempo [min]	Solvente extractor	Tiempo [min]
1	DSC-1.1	6	15	Etanol	20
	DSC-1.2				
	DSC-1.3				
2	DSC-2.1		30		
	DSC-2.2				
	DSC-2.3				
3	DSC-3.1	9	15		
	DSC-3.2				
	DSS-3.3				
4	DSC-4.1		30		
	DSC-4.2				
	DSC-4.3				
5	DSC-5.1	6	15	Agua destilada	
	DSC-5.2				
	DSC-5.3				
6	DSC-6.1	9	30		
	DSC-6.2				
	DSC-6.3				

Tabla 2.6. Desulfuración empleando sulfato ferroso como catalizador.

REACCIÓN				EXTRACCIÓN	
No. Corrida	Muestra	Relación molar H ₂ O ₂ /S	Tiempo [min]	Solvente extractor	Tiempo [min]
1	DSS-1.1	6	15	Etanol	20
	DSS-1.2				
	DSS-1.3				
2	DSS-2.1		30		
	DSS-2.2				
	DSS-2.3				
3	DSS-3.1		45		
	DSS-3.2				
	DSS-3.3				
4	DSS-4.1		60		
	DSS-4.2				
	DSS-4.3				
5	DSS-5.1	15			
	DSS-5.2				
	DSS-5.3				
6	DSS-6.1	30			
	DSS-6.2				
	DSS-6.3				
7	DSS-7.1	40			
	DSS-7.2				
	DSS-7.3				
8	DSS-8.1	60			
	DSS-8.2				
	DSS-8.3				
9	DSS-9.1	6	15	Agua destilada	
	DSS-9.2				
	DSS-9.3				

2.2.1.5. Análisis de calidad al crudo tratado

Al finalizar las experimentaciones mencionadas previamente, se procedió a realizar análisis de contenido de azufre a cada una de las muestras con sus réplicas según la norma ASTM D-4294.

Además, a las muestras que presentaron los mejores resultados, en cuanto al porcentaje de azufre removido, se procedió a medir los parámetros de calidad tales como gravedad API, contenido total de azufre, contenido de sales, contenido de agua y sedimento (BSW), viscosidad, carbón CONRADSON y punto de fluidez, con el fin de determinar que las propiedades del crudo no hayan variado después del tratamiento.

2.2.2. Tratamiento propuesto y dimensionamiento básico de las unidades

En base a los mejores resultados obtenidos durante la experimentación del proceso de desulfuración oxidativa empleando el procedo Fenton, considerando el caudal que debe procesar la Refinería Estatal de Esmeraldas y el uso de los reactivos químicos se establecerán las condiciones del proceso mencionado y se realizará el dimensionamiento de los equipos necesarios para el tratamiento. Por otra parte, se realizará un análisis de costos de producción en base a los mejores resultados obtenidos con respecto a los catalizadores y al solvente extractor más eficiente.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1. CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO DESALADO

Previo al proceso de desulfuración oxidativa se realizaron análisis de gravedad API, contenido total de azufre, contenido de sales, contenido básico de agua y sedimento (BSW), viscosidad, carbón CONRADSON y punto de fluidez, esto con el objetivo de controlar los parámetros de calidad del crudo desalado tomado en la REE. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas antes mencionadas.

Tabla 3.1. Resultados de los análisis de los parámetros de calidad.

ANÁLISIS	RESULTADOS	UNIDAD
Gravedad API (15,6°C)	24,7	° API
Contenido total de azufre	1,41	% (w/w)
Contenido de Sales (21°C)	4,82	PTB
Contenido de agua y sedimento (BSW)	0,3	% (v/v)
Viscosidad (40°C)	72,94	mm ² /s
Carbón CONRADSON	7,68	%
Punto de Fluidez	-6	° C

3.2. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO SULFATO FERROSO COMO CATALIZADOR

En base a la metodología mencionada y según el contenido inicial de azufre presente en el crudo, manteniendo las condiciones de operación detalladas en la Tabla 2.3, se procedió a realizar el proceso de desulfuración oxidativa empleando una solución de sulfato ferroso 1,3% (w/w) y peróxido de hidrógeno como agente oxidante y etanol 98 % (v/v) como solvente extractor.

3.2.1. Porcentaje de azufre final en cada muestra de crudo analizada

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos en cuanto al porcentaje final de azufre leído en cada corrida realizada utilizando etanol como solvente extractor.

Por otro lado, con el fin de comparar y poder determinar la eficiencia del agua destilada como solvente extractor se tomó el mejor resultado de las pruebas en las que se utilizó como solvente extractor etanol en una relación 1:1 con el crudo y dos fases de extracción en tiempos de 10 minutos cada una.

Tabla 3.2. Porcentaje de azufre final en muestras tratadas con sulfato ferroso.

Porcentaje de azufre inicial		1,41				
Solvente extractor: Etanol						
No. Corrida	Relación molar H_2O_2/S	Tiempo [min]	DSS-1 [%]	DSS-2 [%]	DSS-3 [%]	DSS - Promedio [%]
1	6	15	0,79	0,81	0,76	0,787
2		30	1,09	1,06	1,01	1,053
3		45	1,11	1,14	1,16	1,137
4		60	1,19	1,20	1,24	1,210
5	9	15	1,34	1,35	1,32	1,337
6		30	1,30	1,32	1,29	1,303
7		45	1,28	1,25	1,26	1,263
8		60	1,21	1,21	1,23	1,217
Solvente extractor: Agua destilada						
9	6	15	0,90	0,88	0,90	0,893

En la Figura 3.1 y en la Figura 3.2 se detallan en diagramas de barras el porcentaje final de azufre obtenido concluido el proceso de desulfuración oxidativa de acuerdo con los tiempos de reacción para las relaciones molares $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente, utilizando como solvente extractor etanol en doble etapa con un tiempo de extracción de 10 minutos cada etapa.

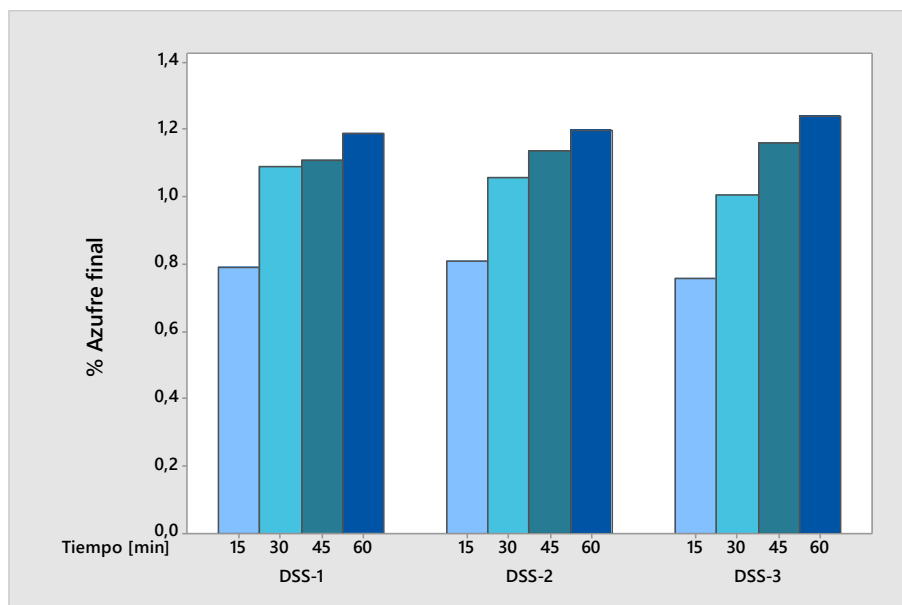


Figura 3.1. Porcentaje de azufre final vs tiempo para la relación $H_2O_2/S=6$.

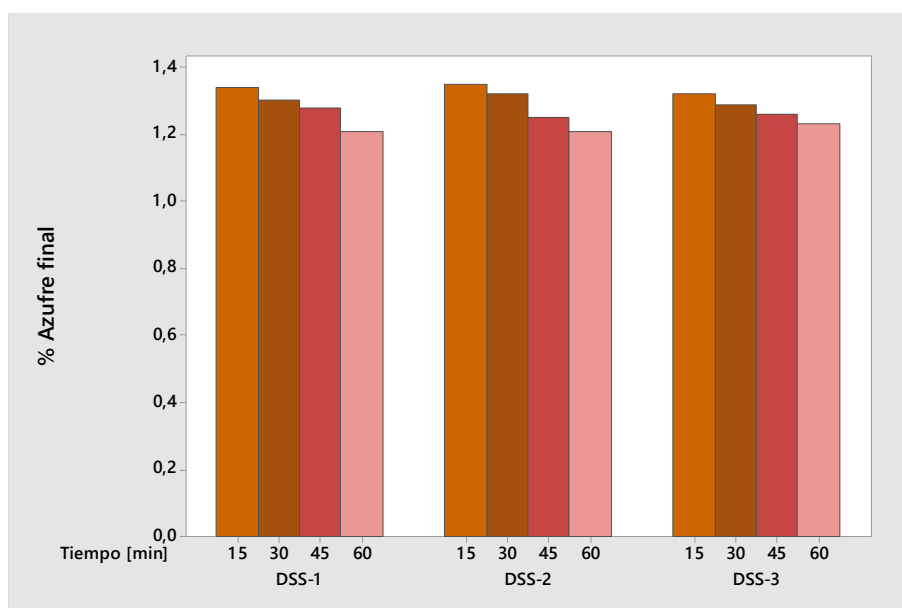


Figura 3.2. Porcentaje de azufre final vs tiempo para la relación $H_2O_2/S=9$.

Por otra parte, en la Figura 3.3 y en la Figura 3.4 se presentan las tendencias lineales de los datos obtenidos en cuanto al porcentaje final de azufre con respecto al tiempo para las relaciones molares de $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente, utilizando como solvente extractor etanol en doble etapa con un tiempo de extracción de 10 minutos cada etapa.

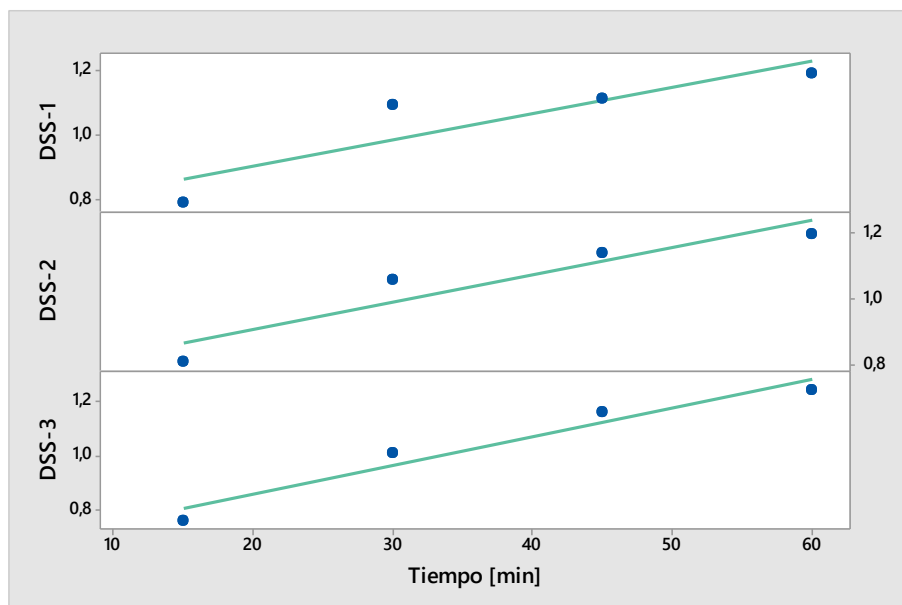


Figura 3.3. Tendencia lineal del porcentaje de azufre final con respecto al tiempo para la relación molar H₂O₂/S=6.

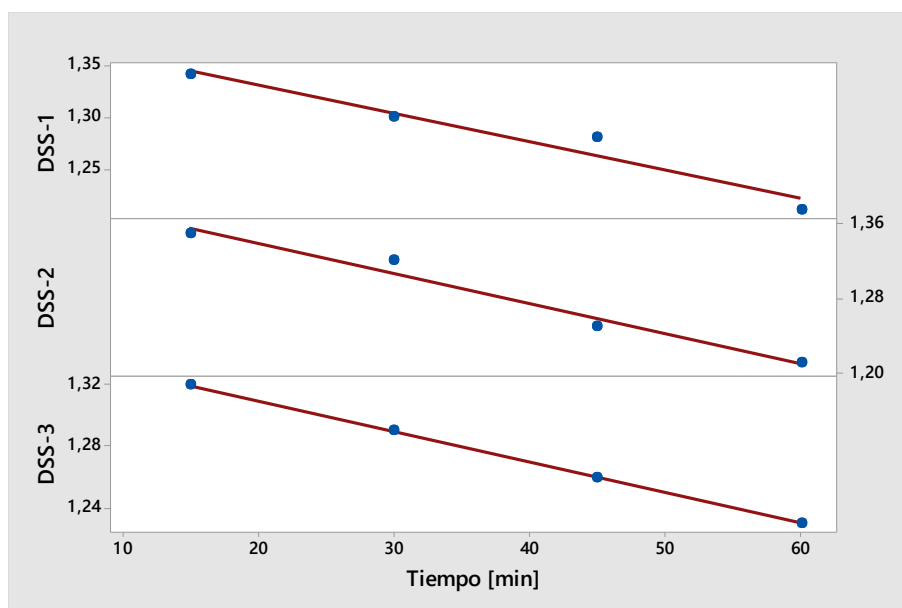


Figura 3.4. Tendencia lineal del porcentaje de azufre final con respecto al tiempo para la relación molar H₂O₂/S=9.

3.2.2. Porcentaje de azufre removido en cada muestra de crudo desulfurizada

En la Tabla 3.3 se detallan los porcentajes de azufre removido obtenidos en las pruebas realizadas para las relaciones molares de $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente. Además, se presenta el porcentaje de remoción de azufre utilizando como solvente extractor agua destilada, con el fin de analizar su eficiencia como solvente.

Tabla 3.3. Porcentaje de azufre removido en muestras tratadas con sulfato ferroso.

Porcentaje de azufre inicial			1,41			
Solvente extractor: Etanol						
No. Corrida	Relación molar H_2O_2/S	Tiempo [min]	RS-1 [%]	RS-2 [%]	RS-3 [%]	RS - Promedio [%]
1	6	15	43,972	42,553	46,099	44,208
2		30	22,695	24,823	28,369	25,296
3		45	21,277	19,149	17,730	19,385
4		60	15,603	14,894	12,057	14,184
5	9	15	4,965	4,255	6,383	5,191
6		30	7,801	6,383	8,511	7,565
7		45	9,220	11,348	10,638	10,402
8		60	14,184	14,184	12,766	13,712
Solvente extractor: Agua destilada						
9	6	15	36,170	37,589	36,170	36,643

Por otro lado, en la Figura 3.5 y la Figura 3.6 los diagramas de barras representan el porcentaje de azufre removido con respecto a los tiempos de reacción utilizados en el proceso de desulfuración oxidativa, para las relaciones molares de $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente, utilizando como solvente extractor etanol en doble etapa con un tiempo de extracción de 10 minutos cada etapa.

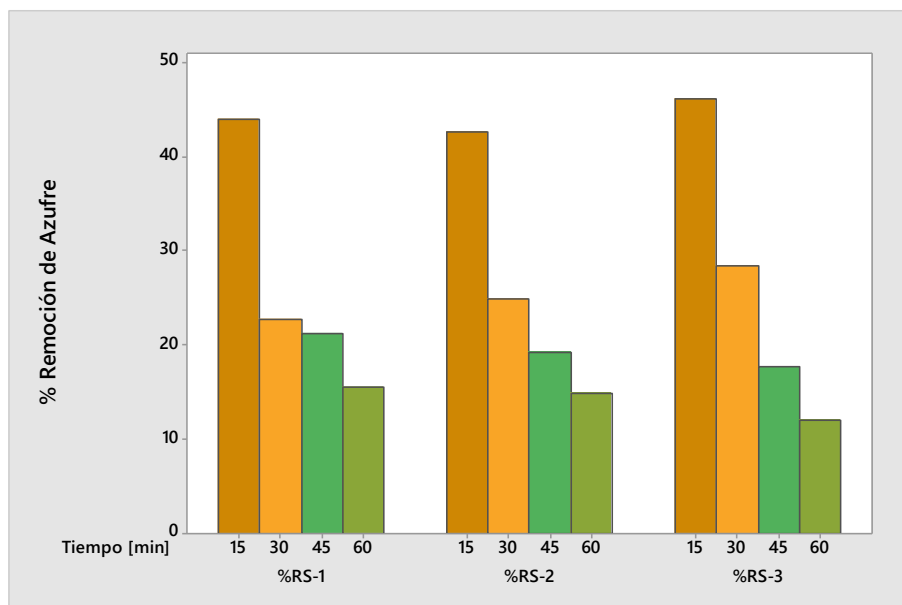


Figura 3.5. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar H₂O₂/S=6.

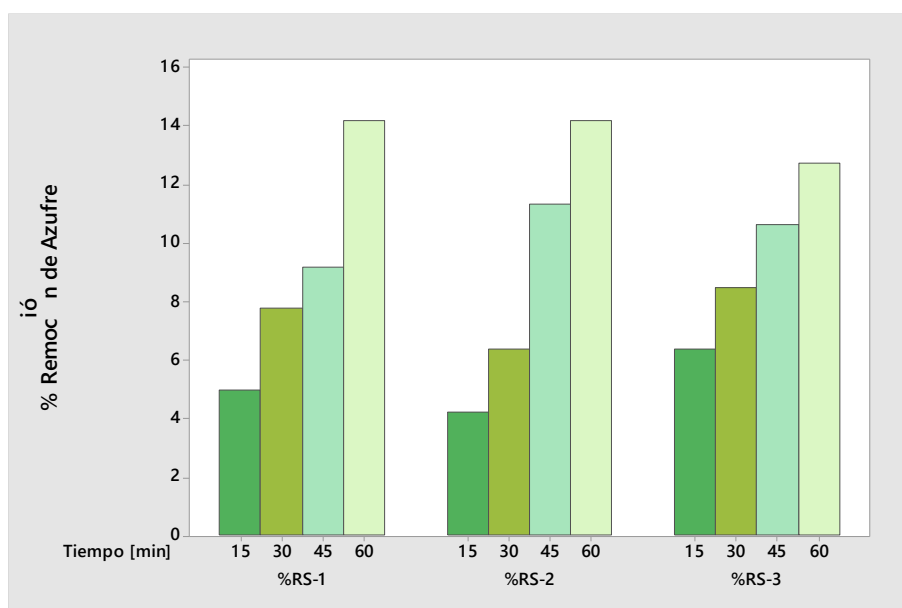


Figura 3.6. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar H₂O₂/S=9.

Mientras que, en la Figura 3.7 y en la Figura 3.8 se presentan las tendencias exponenciales en base al porcentaje de azufre removido en cada prueba versus el tiempo, para las relaciones molares de H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9 respectivamente, empleando etanol como solvente extractor.

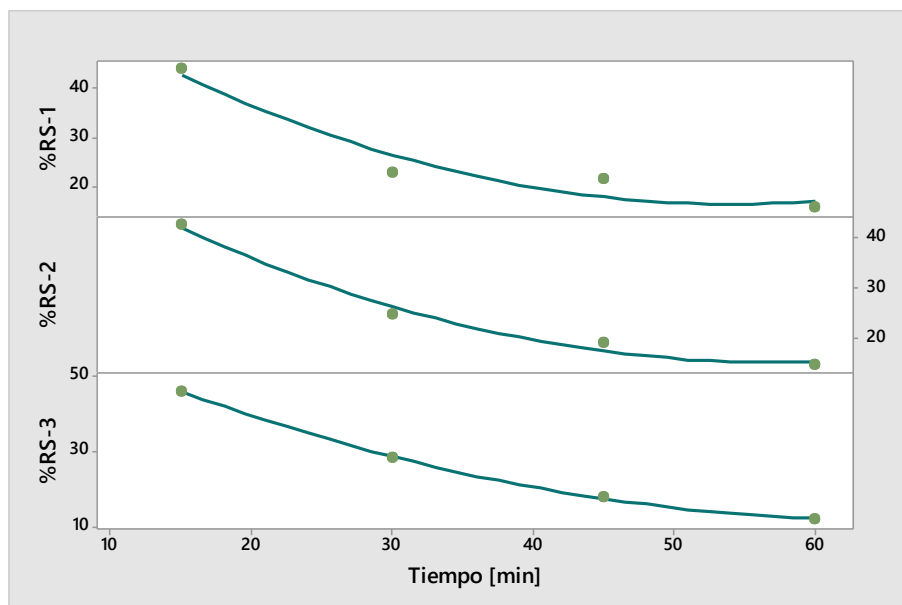


Figura 3.7. Tendencia del porcentaje de azufre removido con respecto al tiempo para la relación molar H₂O₂/S=6.

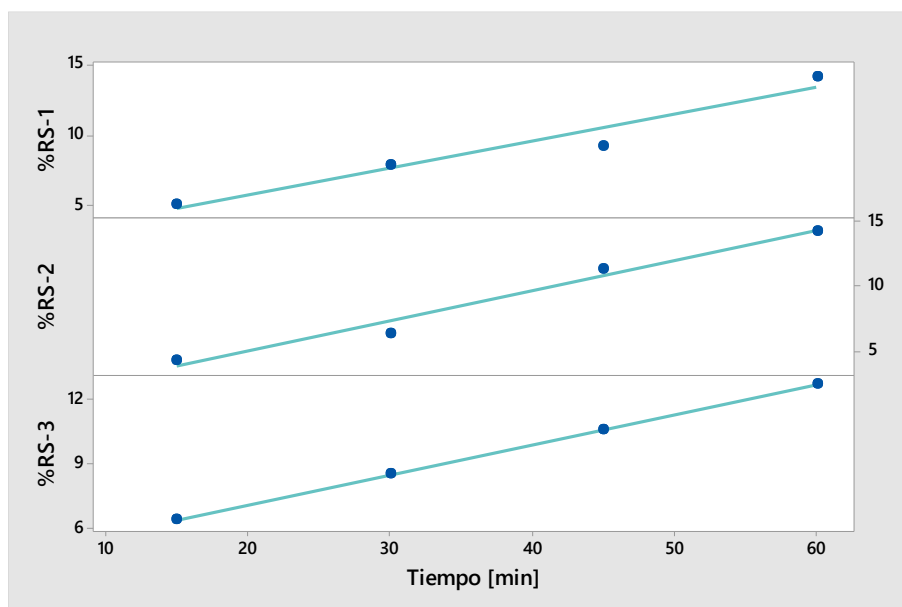


Figura 3.8. Tendencia del porcentaje de azufre removido con respecto al tiempo para la relación molar H₂O₂/S=9.

Finalmente, en la Figura 3.9 se presenta un diagrama de barras donde se presenta el porcentaje de remoción de azufre con respecto a las relaciones molares H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9 para los diferentes tiempos de reacción utilizados en el proceso de desulfuración oxidativa, empleando etanol como solvente extractor.

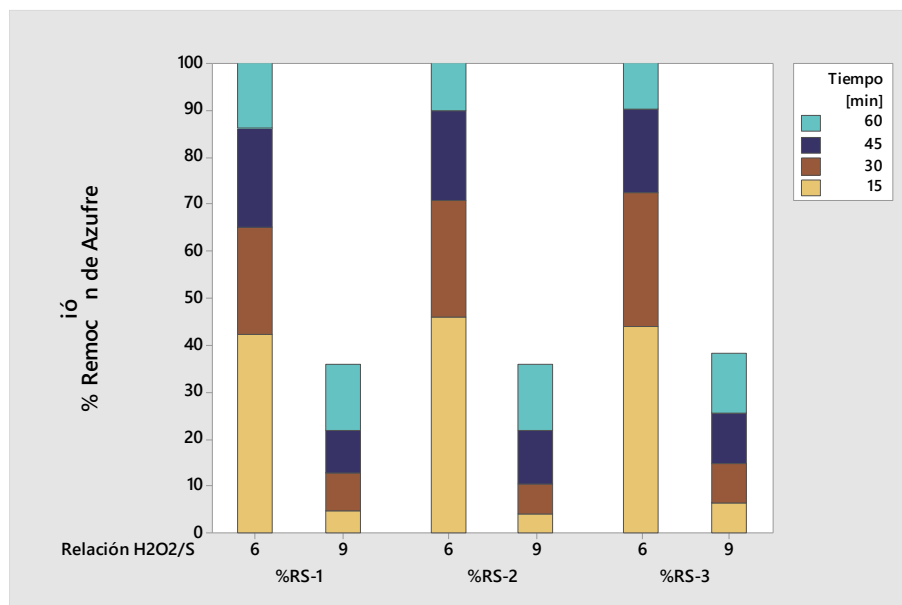


Figura 3.9. Diagrama de barras del porcentaje de azufre removido vs las relaciones molares H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9 en los diferentes tiempos de reacción.

3.3. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO CLORURO FÉRRICO COMO CATALIZADOR

En base a la metodología mencionada y manteniendo las condiciones de operación detalladas en la Tabla 2.3, se procedió a realizar el proceso de desulfuración oxidativa empleando una solución de cloruro férrico 1,4% (w/w) y peróxido de hidrógeno al 30% como agente oxidante y etanol 98% (v/v) como solvente extractor. Además, tomando en cuenta las tendencias de desulfuración presentadas en las Figura 3.3 y Figura 3.4 se tomó tiempos de reacción de 15 y 30 minutos junto con las relaciones molares H₂O₂/S de 6 y 9, para llevar a cabo el proceso utilizando cloruro férrico como catalizador.

3.3.1. Porcentaje de azufre final en cada muestra de crudo analizada

En la Tabla 3.4 presentan los resultados obtenidos en cuanto al porcentaje final de azufre conseguido en cada corrida realizada, utilizando como solvente extractor etanol. La extracción se realizó en una relación 1:1 con el crudo en doble etapa de 10 minutos cada una. Así mismo, se realizó pruebas a los mejores resultados en cuanto a remoción de azufre, para comparar la eficiencia de los solventes extractores utilizando en este caso agua destilada.

Tabla 3.4. Porcentaje de azufre final en muestras tratadas con cloruro férrico.

Porcentaje de azufre inicial		1,41				
Solvente extractor: Etanol						
No. Corrida	Relación molar H ₂ O ₂ /S	Tiempo [min]	DSS-1 [%]	DSS-2 [%]	DSS-3 [%]	DSS - Promedio [%]
1	6	15	0,83	0,78	0,81	0,807
2		30	1,35	1,30	1,32	1,323
3	9	15	1,17	1,21	1,19	1,190
4		30	0,91	0,89	0,87	0,890
Solvente extractor: Agua destilada						
5	6	15	1,26	1,25	1,28	1,263
6	9	30	1,21	1,19	1,23	1,210

En la Figura 3.10 y en la Figura 3.11 se detallan en diagramas de barras el porcentaje final de azufre obtenido concluido el proceso de desulfuración oxidativa, de acuerdo con los tiempos de reacción que fueron utilizados en la experimentación y para las relaciones molares H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9 respectivamente, cuando se empleó etanol como solvente extractor.

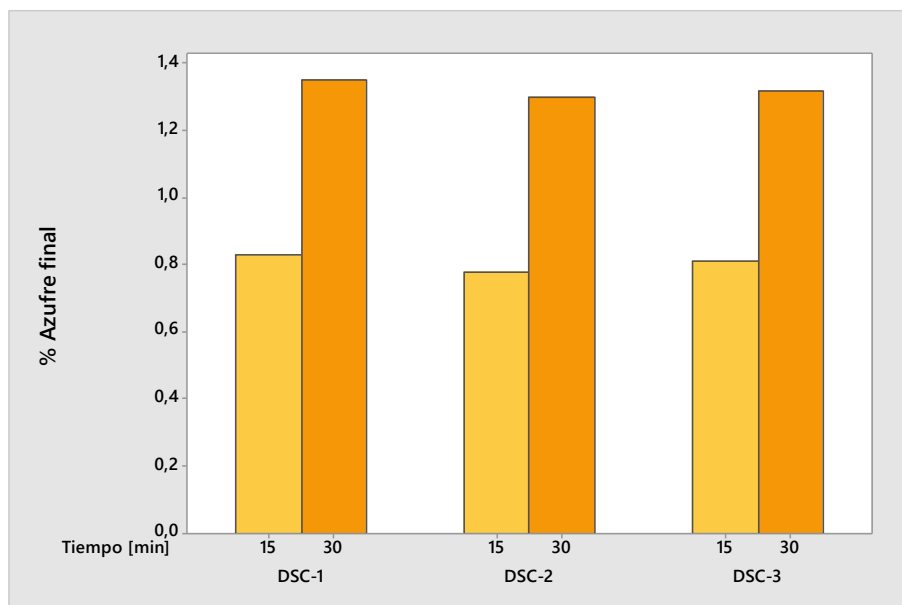


Figura 3.10. Porcentaje de azufre final vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=6$.

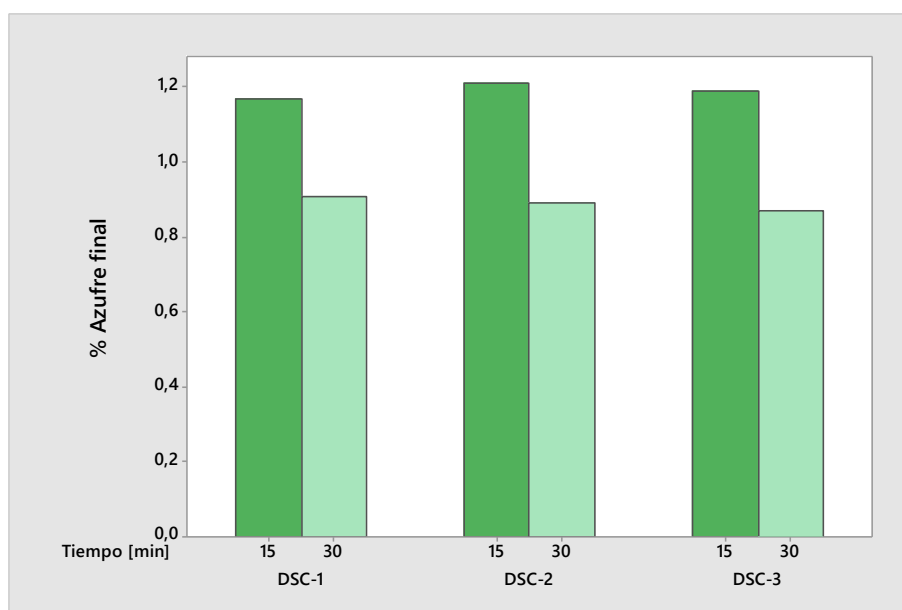


Figura 3.11. Porcentaje de azufre final vs tiempo de reacción para la relación molar $H_2O_2/S=9$.

3.3.2. Porcentaje de azufre removido en cada muestra de crudo desulfurizada

En la Tabla 3.5 se detallan los porcentajes de azufre removido obtenidos en las pruebas realizadas para las relaciones molares de $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente. Por otra parte, se presenta el porcentaje de remoción del mismo resultado utilizando agua destilada como solvente extractor.

Tabla 3.5. Porcentaje de azufre removido en muestras tratadas con cloruro férrico.

Porcentaje de azufre inicial			1,41			
Solvente extractor: Etanol						
No. Corrida	Relación molar H_2O_2/S	Tiempo [min]	RS-1 [%]	RS-2 [%]	RS-3 [%]	RS - Promedio [%]
1	6	15	41,135	44,681	42,553	42,790
2		30	4,255	7,801	6,383	6,147
3	9	15	17,021	14,184	15,603	15,603
4		30	35,461	36,879	38,298	36,879
Solvente extractor: Agua destilada						
5	6	15	10,638	11,348	9,220	10,402
6	9	30	14,184	15,603	12,766	14,184

Así mismo, en la Figura 3.12 y en la Figura 3.13 se presentan los diagramas de barras del porcentaje de azufre removido con respecto a los tiempos de reacción utilizados en el proceso de desulfuración oxidativa, para las relaciones molares de $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ respectivamente, utilizando como solvente extractor etanol.

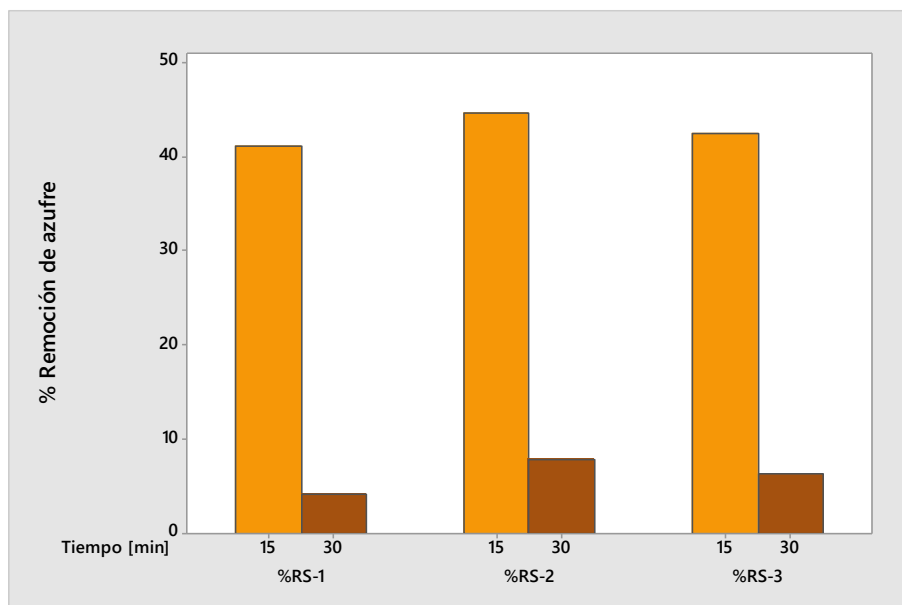


Figura 3.12. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar H₂O₂/S=6.

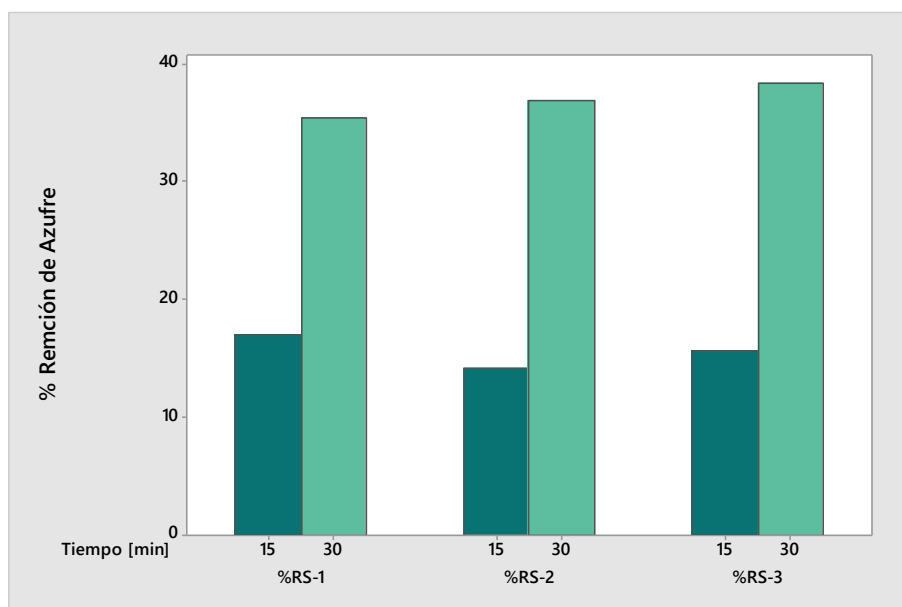


Figura 3.13. Porcentaje de azufre removido vs tiempo de reacción para la relación molar H₂O₂/S=9.

Finalmente, en la Figura 3.14 se presenta un diagrama de barras donde se presenta el porcentaje de remoción de azufre con respecto a las relaciones molares H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9, empleando etanol como solvente extractor, para los diferentes tiempos de reacción utilizados en el proceso de desulfuración oxidativa.

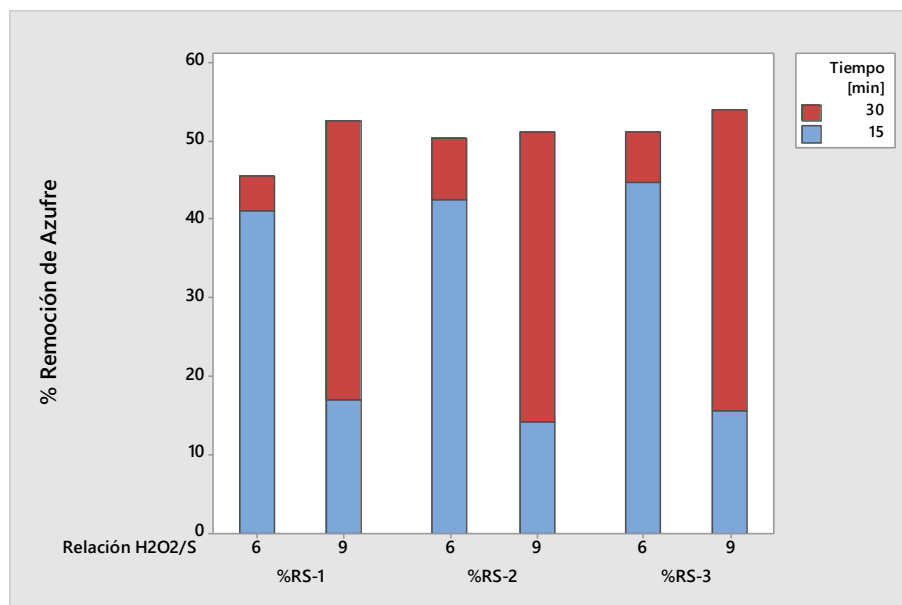


Figura 3.14. Diagrama de barras del porcentaje de azufre removido vs las relaciones molares H₂O₂/S=6 y H₂O₂/S=9 en los diferentes tiempos de reacción.

3.4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES, ASÍ COMO LOS SOLVENTES EXTRACTORES EMPLEADOS EN EL PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA

3.4.1. Evaluación de los solventes extractores

En la Figura 3.15 se presenta un diagrama de barras donde está reflejado el porcentaje de remoción de azufre con respecto al solvente extractor que se utilizó, los cuales fueron agua destilada y etanol. Para una relación molar H₂O₂/S=6 y un tiempo de 15 minutos empleando sulfato ferroso como catalizador. Los valores tomados se encuentran tabulados en la Tabla 3.3.

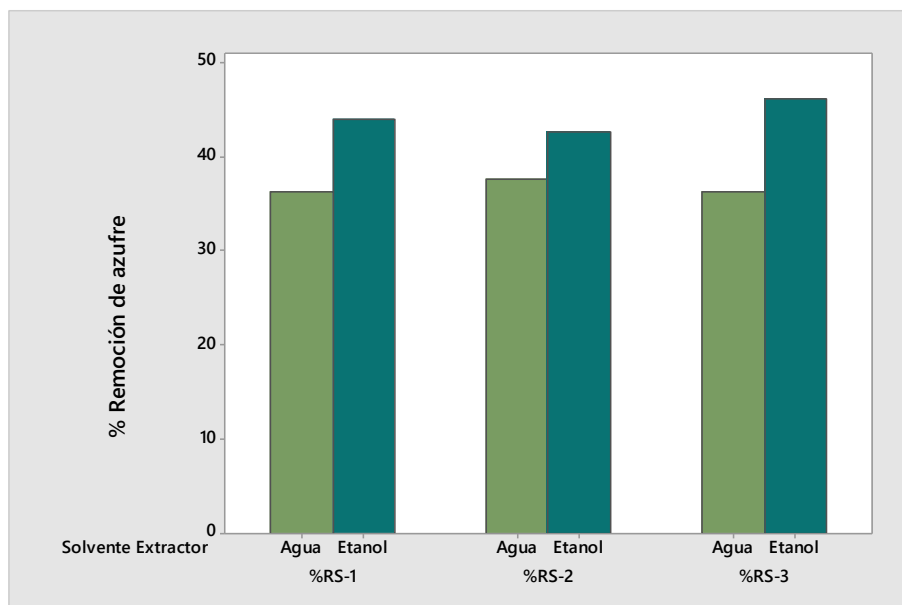


Figura 3.15. Porcentaje de remoción de azufre empleando sulfato ferroso como catalizador y solventes extractores, agua y etanol, en un tiempo de 15 minutos y con una relación molar $H_2O_2/S=6$.

En la Figura 3.16 se presenta un diagrama de barras donde se refleja el porcentaje de remoción de azufre con respecto a las relaciones molares $H_2O_2/S=6$ y $H_2O_2/S=9$ con respecto a los solventes extractores, agua destilada y etanol, para tiempos de reacción de 15 y 30 minutos cuando se utilizó como catalizador cloruro férrico. Se debe agregar que, los datos fueron tomados de la Tabla 3.5.

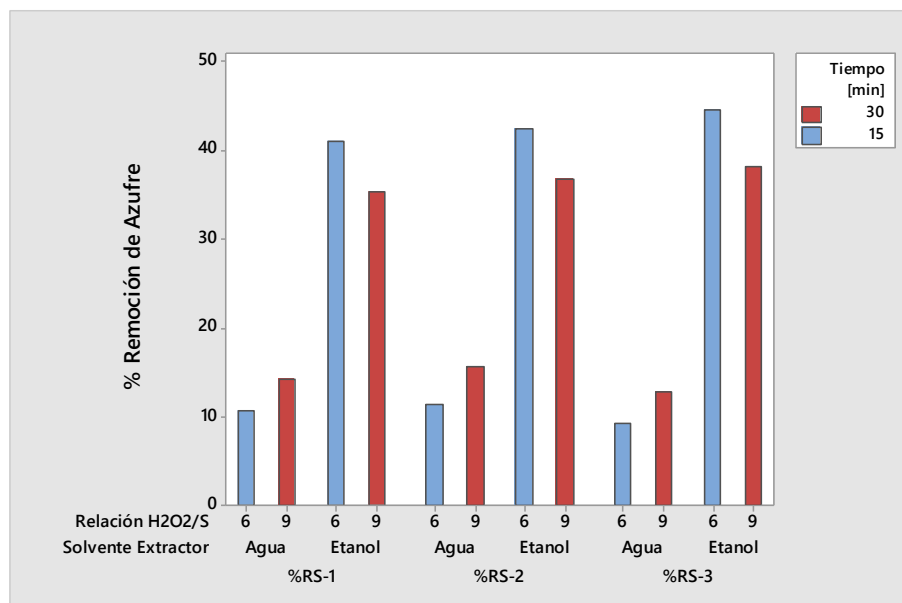


Figura 3.16. Porcentaje de remoción de azufre empleando cloruro férrico como catalizador y solventes extractores: agua y etanol con una relación H₂O₂/S=6 y variando el tiempo de reacción.

Debido a que se plantea simular el proceso de desulfuración oxidativa para las capacidades diarias de la REE, se evaluó el proceso de extracción asemejándolo a una desaladora, la cual trabaja con un porcentaje de agua entre el 8 y 10% con respecto al flujo de entrada de crudo.

Por esta razón, se tomó como alternativa analizar el uso del agua destilada como solvente extractor, reduciendo a un 10 % en volumen la cantidad utilizada. Es decir, por cada 50 mL de crudo desulfurado se utilizaron 5 mL de solvente extractor. Para lo cual se obtuvieron los resultados detallados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Resultados obtenidos del porcentaje de azufre removido, variando la cantidad de solvente, extractor etanol y agua, empleando la relación molar $H_2O_2/S=6$ y un tiempo de reacción de 15 minutos.

Catalizador	Solvente extractor	Tiempo de extracción [min]	Porcentaje de azufre final	Porcentaje de azufre removido (%)
FeSO ₄	Etanol	30	1,25	11,35
	Agua destilada		0,91	35,46
FeCl ₃	Etanol		1,21	14,18
	Agua destilada		0,84	40,45

En la Figura 3.17, se muestra un diagrama de barras que refleja el porcentaje de azufre removido respecto a los catalizadores sulfato ferroso y cloruro férrico, empleando en ambos casos agua y etanol como solventes extractores en una relación 1:10 con un tiempo de extracción de 30 minutos.

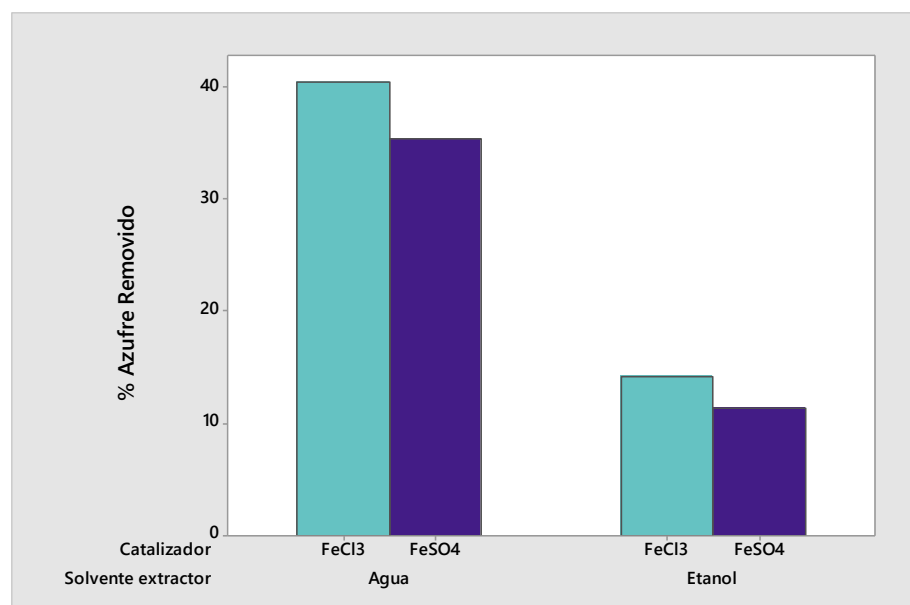


Figura 3.17. Diagrama de barras del porcentaje de azufre removido en base a los solventes extractores, agua y etanol, empleando cloruro férrico y sulfato ferroso.

3.4.2. Evaluación de los catalizadores

En la Figura 3.18 se presenta un diagrama de barras donde se refleja el porcentaje de remoción de azufre con respecto a los catalizadores empleados en el proceso de desulfuración oxidativa, los cuales son sulfato ferroso y cloruro férrico. Para una relación molar H_2O_2/S de 6 y un tiempo de reacción de 15 minutos, empleando como solvente etanol. Los datos para realizar dicho diagrama fueron tomados de la Tabla 3.3 y la Tabla 3.5.

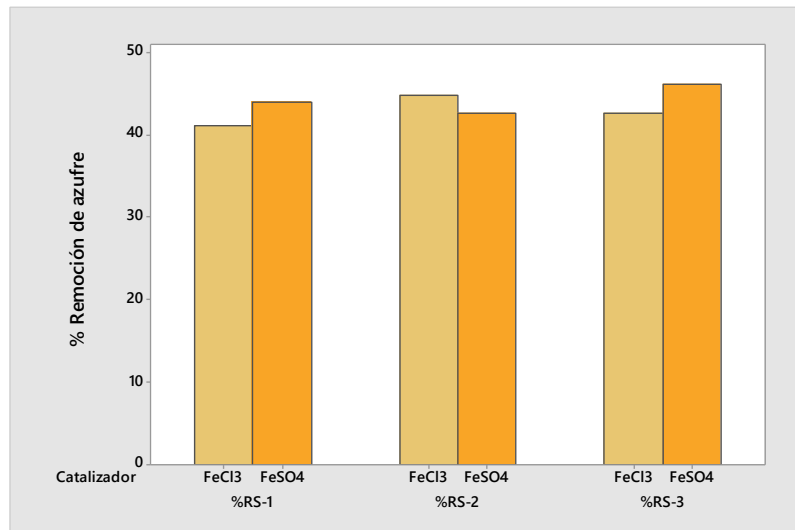


Figura 3.18. Porcentaje de remoción de azufre con respecto a los catalizadores empleados en el proceso de desulfuración oxidativa, para la relación $H_2O_2/S=6$ y un tiempo de reacción de 15 minutos.

A los extractos obtenidos en los mejores resultados de la Tabla 3.6 se procedió a realizar análisis al agua obtenida luego del proceso de extracción, entre los cuales constan el pH, sólidos totales disueltos (SDT), sulfatos y cloruros, dichos resultados son detallados en la Tabla 3.7. Las variables dentro del proceso fueron: relación molar $H_2O_2/S=6$ con un tiempo de reacción de 15 minutos.

Tabla 3.7. Resultados de los análisis del agua de lavado, cuando se empleó agua destilada como un solvente extractor.

Catalizador	Tiempo de extracción [min]	pH	SDT [ppm]	Sulfuros [ppm S ²⁻]	Cloruros [ppm Cl ⁻]
FeSO ₄	30	4,01	988,6	1200	-
FeCl ₃		2,37	468,3	-	230,43

Los parámetros del agua destilada empleada como solvente extractor se encuentran detallados en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados de análisis realizados al agua destilada.

Reactivo	pH	SDT [ppm]	Sulfuros [ppm S ²⁻]	Cloruros [ppm Cl ⁻]
Agua destilada	6,1	0,7	11,4	35,5

3.5. ANÁLISIS DE PARÁMETROS DE CONTROL DE CALIDAD

3.5.1. Resultado de análisis de calidad al crudo tratado empleando como solvente extractor etanol

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de desulfuración empleando etanol como solvente extractor, en una relación 1:1 con el crudo tratado, se tomaron muestras del crudo desulfurado con una relación molar de H₂O₂/S de 6 y con un tiempo de reacción de 15 minutos para los catalizadores FeSO₄ y FeCl₃, para proceder a realizar los análisis de gravedad API, contenido total de azufre, contenido de sales, BSW, Viscosidad, Carbón CONRADSON y punto de fluidez. Los resultados obtenidos de dichos análisis son detallados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros de calidad medidos al crudo tratado por desulfuración oxidativa empleando etanol como extractor.

ANÁLISIS	SULFATO FERROSO	CLORURO FÉRRICO	UNIDAD
Gravedad API (15,6°C)	26,1	25,5	° API
Contenido total de azufre	0,80	0,83	% (w/w)
Contenido de Sales (21°C)	4,40	4,37	PTB
Contenido de agua y sedimento (BSW)	0,2	0,3	% (v/v)
Viscosidad (40°C)	70,32	71,77	mm ² /s
Carbón CONRADSON	5,15	6,94	%
Punto de Fluidez	-12	-9	° C

3.5.2. Resultado de análisis de control de calidad al crudo tratado empleando como solvente extractor agua destilada

De acuerdo con los resultados obtenidos en el proceso de desulfuración empleando agua destilada como solvente extractor, en una relación 1:10 con el crudo tratado, se tomaron muestras del crudo desulfurado con una relación de H₂O₂/S de 6 y con un tiempo de reacción de 15 minutos para los catalizadores FeSO₄ y FeCl₃, para proceder a realizar los análisis de gravedad API, contenido total de azufre, contenido de sales, BSW, Viscosidad, Carbón CONRADSON y punto de fluidez. Los resultados obtenidos de dichos análisis son detallados en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Parámetros de calidad medidos al crudo tratado por desulfuración oxidativa empleando agua destilada como extractor.

ANÁLISIS	SULFATO FERROSO	CLORURO FÉRRICO	UNIDAD
Gravedad API (15,6°C)	25,2	25,0	° API
Contenido total de azufre	0,93	0,86	% (w/w)
Contenido de Sales (21°C)	4,35	4,30	PTB
Contenido de agua y sedimento (BSW)	0,2	0,2	% (v/v)
Viscosidad (40°C)	71,83	71,98	mm ² /s
Carbón CONRADSON	5,05	5,98	%
Punto de Fluidez	-14	-10	° C

3.6. DIMENSIONAMIENTO Y COSTOS DE EQUIPOS

Finalmente, se realizó una estimación de costos de los equipos que se utilizaran en el proceso de desulfuración oxidativa, los resultados son presentados en la Tabla 3.11 y los cálculos respectivos son presentados en el APÉNDICE A.

Tabla 3.11. Estimación de costos de equipos para el proceso de desulfuración oxidativa por método Fenton, empleando sulfato ferroso o cloruro férrico.

Cantidad	Equipo	Volumen [m ³]	Precio unitario	Precio total
1	Tanque para H ₂ O ₂ 30%	7500	\$ 1.153.666,00	\$ 1.153.666,00
1	Tanque para catalizador	7500	\$ 1.153.666,00	\$ 1.153.666,00
2	Reactor	100	\$ 945.700,00	\$ 1.891.400,00
2	Extractor	100	\$ 555.768,00	\$ 1.111.536,00
TOTAL				\$ 5.310.268,00

Fuente: (Peters, Timmerhaus & West, 2002)

Los tanques para el almacenamiento de la solución de H_2O_2 al 30% y de la solución de catalizador, poseen un volumen de 7500 metros cúbicos, considerando un almacenaje de 15 días, siendo el material de los mismos, acero inoxidable 316. Sin embargo, para evitar oxidación del catalizador, el tanque de este debe recubrirse en caucho.

Además, se emplearán dos reactores, los cuales servirán para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa. Ambos reactores constan de un tanque con agitación, fabricados de acero inoxidable 316 y que poseen un volumen de 100 metros cúbicos cada uno. Finalmente, se utilizarán dos extractores los cuales constan de una columna empacada de acero inoxidable 316 con un diámetro de 3,5 metros y una altura de 6 metros y de una capacidad de 100 metros cúbicos cada uno.

Por otro lado, se realizó una estimación de los costos de la producción diaria utilizando como catalizador sulfato ferroso y cloruro férrico, los cuales son detallados en la Tabla 3.12 y Tabla 3.13 respectivamente.

Tabla 3.12. Estimación de costos de producción diarios para la desulfuración de crudo desalado REE, utilizando como catalizador sulfato ferroso.

Reactivo		Cantidad	Precio unitario	Precio total
Solución de sulfato ferroso	Sulfato ferroso [kg]	6557	\$ 2,00	\$ 13.114,00
	Agua desmineralizada [m ³]	490	\$ 0,18	\$ 88,20
Solución de peróxido de hidrógeno 30% [m ³]		490	\$ 24,00	\$ 11.760,00
Agua desmineralizada para extracción [m ³]		1399,05	\$ 0,18	\$ 251,83
Precio total				\$ 25.214,03
Precio por desulfurar un barril de crudo				\$ 1,44

Tabla 3.13. Estimación de costos de producción diarios para la desulfuración de crudo desalado REE, utilizando como catalizador cloruro férrico.

Reactivo		Cantidad	Precio unitario	Precio total
Solución de cloruro férrico	Cloruro férrico [kg]	7004	\$ 1,00	\$ 7.004,00
	Agua desmineralizada [m ³]	490	\$ 0,18	\$ 88,20
Solución de peróxido de hidrógeno 30% [m ³]		490	\$ 24,00	\$ 11.760,00
Agua desmineralizada para extracción [m ³]		1399,05	\$ 0,18	\$ 251,83
Precio total				\$ 19.104,03
Precio por desulfurar un barril de crudo				\$ 1,09

3.7. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO PROPUESTO

En la Figura 3.19 se presenta el diagrama de flujo propuesto para llevar a cabo la desulfuración oxidativa del crudo mediante el proceso Fenton. El mismo consta de dos tanques, uno para la solución de peróxido de hidrógeno al 30% y el otro para una solución de catalizador, los cuales serán mezclados junto con el crudo desalado, posteriormente estos serán divididos en dos flujos de igual volumen y enviados a dos reactores con agitación respectivamente. Cada reactor poseerá un volumen de 100 m^3 y operará con un tiempo de residencia de 15 minutos, donde el crudo será desulfurado. Posteriormente, cada flujo será mezclado con agua desmineralizada, a una relación 8:100 de agua/crudo, dentro de un extractor en el cual la mezcla se mantendrá por 30 minutos. Una vez finalizado este tiempo, la mezcla será separada en dos fases, una acuosa donde se encontrarán los compuestos sulfurados oxidados del proceso junto con el agua y el catalizador y otra fase oleosa donde se encuentra el crudo desulfurado, el mismo que será enviado a almacenamiento para su posterior refinación.

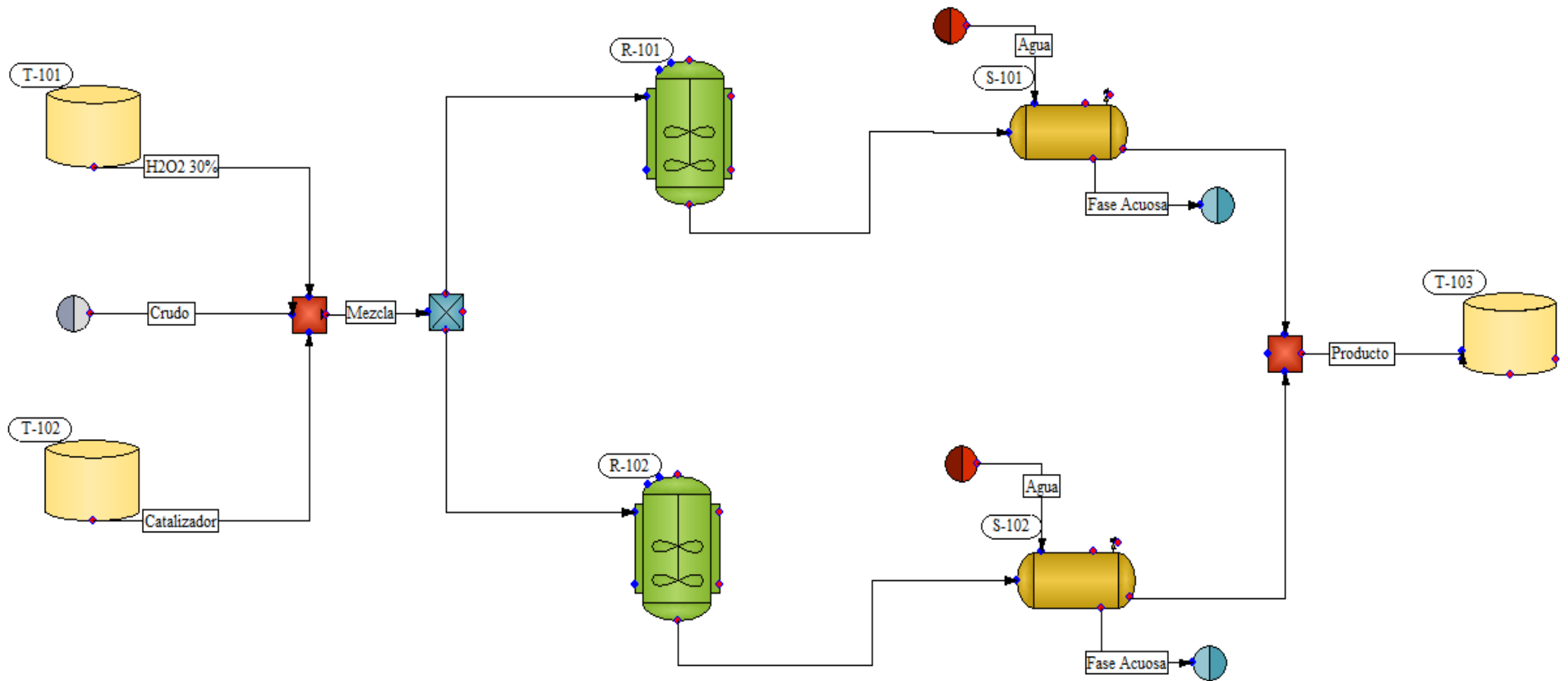


Figura 3.19. Diagrama de flujo del proceso de desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton.

En la Tabla 3.14 se detallan los equipos empleados en el proceso acorde a la Figura 3.19.

Tabla 3.14. Nomenclatura de los equipos usados en el proceso de desulfuración oxidativa.

Nomenclatura	Detalle del equipo
T-101	Tanque para la solución H ₂ O ₂ 30%
T-102	Tanque para la solución de catalizador
T-103	Tanque para el crudo desulfurado
R-101	Reactor ODS 1
R-102	Reactor ODS 2
S-101	Extractor 1
S-102	Extractor 2

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA EMPLEANDO MÉTODO FENTON

Se evalúa el efecto del catalizador sulfato ferroso por medio del porcentaje de azufre final, presentado en la Tabla 3.2, donde es evidente que el mejor resultado es de 0,787% lo cual corresponde a un 44,208% de remoción de azufre, valor detallado en la Tabla 3.3, para una relación molar H_2O_2/S de 6 y un tiempo de reacción de 15 minutos. Mientras que, para la relación molar H_2O_2/S de 9 y un tiempo de reacción de 60 minutos, el mejor porcentaje de azufre final es de 1,217% lo cual corresponde a un 13,712% de remoción de azufre. Todo esto se da empleando como solvente extractor etanol en doble etapa con un tiempo de 10 minutos de extracción en cada etapa. No obstante, se puede observar que para la relación molar H_2O_2/S con mejor porcentaje de remoción la cual es de 6 y 15 minutos de reacción, se realizaron pruebas empleando agua destilada como solvente extractor, manteniendo las condiciones de operación previamente mencionadas, obteniendo un porcentaje final de azufre de 0,893% lo cual representa un 36,643% de remoción de azufre, lo cual nos indica que el etanol es más eficiente en estas condiciones debido a que remueve una mayor cantidad de compuestos de azufre oxidados que el agua.

En la Figura 3.3 se puede evidenciar la tendencia lineal de la relación de porcentaje de azufre final versus el tiempo de reacción, donde se puede observar que a mayor tiempo de reacción se obtendrán mayores porcentajes finales de azufre, lo cual indica la existencia de

una relación directamente proporcional entre las variables mencionadas, esto se da para una relación molar H_2O_2/S de 6.

Mientras que para una relación molar H_2O_2/S de 9 como se muestra en la Figura 3.4 es evidente que la tendencia lineal de la relación de porcentaje de azufre final versus el tiempo de reacción es inversamente proporcional con respecto a las variables mencionadas, es decir que a mayor tiempo de reacción se obtendrán menores porcentajes finales de azufre, siendo mínima la diferencia del porcentaje de azufre inicial respecto al porcentaje de azufre final.

En la Figura 3.9 se presenta un diagrama de barras donde se detalla el porcentaje de azufre removido para las relaciones H_2O_2/S de 6 y 9, empleando tiempos de reacción de 15, 30, 45 y 60 minutos indicando que la relación molar H_2O_2/S de 6 es la óptima para lograr una adecuada desulfuración, Mientras que el tiempo de reacción donde se obtiene un mayor porcentaje de remoción es a los 15 minutos. Todo esto cuando se trabajó con sulfato ferroso como catalizador y etanol como solvente etanol.

Al evaluar la eficiencia del cloruro férrico como catalizador, se puede evidenciar claramente en la Tabla 3.4 que los mejores resultados de azufre final, respecto al azufre inicial, se dan cuando se emplea una relación molar H_2O_2/S de 6 en un tiempo de 15 minutos (0,807%) y con una relación molar H_2O_2/S de 9 en 30 minutos de reacción (0,890%); todo esto se da cuando se emplea etanol como solvente extractor en dos fases en una relación 1:1 con el crudo. Sin embargo, cuando se emplea agua destilada para la extracción de compuestos de azufre oxidados, manteniendo las condiciones previamente mencionadas, el porcentaje de azufre final baja considerablemente a 1,263% y 1,210% para relaciones molares H_2O_2/S de 6 a 15 minutos y relación molar H_2O_2/S de 9 a 30 minutos respectivamente, haciendo del agua destilada un solvente extractor no apto para este proceso.

En la Figura 3.14 se puede observar la variación del porcentaje de azufre removido cuando las variables H_2O_2/S son de 6 y 9 con tiempos de reacción de 15 y 30 minutos respectivamente. Esto nos indica la eficiencia del proceso Fenton para trabajar a tiempos cortos, debido a que, aunque se puede desulfurar 36,879%, lo cual es un valor alto, con una relación molar H_2O_2/S de 9 y 30 minutos de reacción, se consigue una mayor desulfuración (42,790%) con el empleo de una relación molar H_2O_2/S de 6 y 15 minutos de tiempo de residencia.

4.2. EVALUACIÓN DE CATALIZADORES

Se presenta en la Figura 3.18 un diagrama de barras con los porcentajes de remoción de azufre en base a los catalizadores utilizados, sulfato ferroso y cloruro férrico, fijando las condiciones de operación tales como, el tiempo de reacción de 15 minutos, la relación molar H_2O_2/S de 6 y empleando etanol como solvente extractor; donde se aprecia que el catalizador más eficiente en el proceso desarrollado es el sulfato ferroso, llegando a remover en promedio 44,208% de azufre. Sin embargo, la función del cloruro férrico también es buena porque logró desulfurar hasta el 42,790% del azufre inicial.

Posteriormente, después de realizada la extracción, se realizó análisis al agua de lavado en las experimentaciones usando cloruro férrico y sulfato ferroso, empleando agua destilada como solvente extractor. Estos análisis nos indican la cantidad de catalizador remanente en el agua de lavado, el cual es importante tener en cuenta para poder tratar dicha agua y no cargar al sistema de aguas residuales. En la Tabla 3.7 se observa que la cantidad de sulfuros presente en el agua cuando se usó sulfato ferroso es de 1200 ppm, así como la cantidad de cloruros presentes en el agua cuando se usó cloruro férrico, el cual fue de 230,43 ppm. Mientras que el agua destilada posee 11,4 ppm de cloruros y 35,5 ppm de sulfuros, valores presentados en la Tabla 3.8. De esta manera, se comprueba que las aguas de lavado poseen

una elevada concentración de catalizadores, los cuales podrían ser recuperados en un proceso adicional.

Además, se puede observar que a medida que el tiempo de reacción incrementa de 15 minutos hasta 60 minutos, la relación molar H_2O_2/S se mantiene de 6 y se usa un catalizador de tipo Fenton, el porcentaje de remoción de azufre disminuye de 44,208 % hasta un 14,184 % esto puede deberse a las propiedades fisicoquímicas del crudo durante el proceso de reacción, puesto que, aparte de la oxidación de los compuestos sulfurados se producen reacciones de deshidrogenación, recombinación de moléculas y fraccionamiento. Por lo tanto, estas reacciones impiden que el agente oxidante pueda llegar a reaccionar con los compuestos de azufre, haciendo que se pierda notablemente la eficiencia del proceso.

4.3. EVALUACIÓN DE SOLVENTES EXTRACTORES

En la Figura 3.15 se puede observar la variación del porcentaje de remoción de azufre cuando se emplea sulfato ferroso como catalizador a una relación molar H_2O_2/S de 6 y un tiempo de reacción igual a 15 minutos. Esto nos indica que el etanol es mejor solvente extractor que el agua destilada, cuando se trabaja a una relación 1:1 en dos fases, a pesar de que los valores de azufre removido se encuentren cercanos.

Manteniendo las condiciones de relación 1:1 en dos fases, se puede observar en la Figura 3.16 que el etanol cumple mejor la función de solvente extractor en comparación al agua destilada ya sea para la relación molar de H_2O_2/S de 6 y 15 minutos de reacción, así como para la relación molar H_2O_2/S de 9 y 30 minutos de reacción.

Sin embargo, para la extracción de compuestos de azufre generados se necesita una alta cantidad de solvente, lo que no permite a este

proceso ser apto para llevarlo a escala industrial. De esta forma, al estudiar la función del etanol y agua destilada, en una relación 1:10 con el crudo, se obtuvo que con el agua destilada se logró reducir el azufre a 35,46% cuando se empleó sulfato ferroso y 40,45% cuando se empleó cloruro férrico a una relación molar H_2O_2/S de 6 y un tiempo de reacción de 15 minutos. Estos resultados se pueden apreciar en la Tabla 3.7 y en la Figura 3.17, donde también se observa que el etanol no fue eficiente debido a que no logró remover ni el 15% de azufre del crudo inicial.

4.4. CALIDAD DEL CRUDO TRATADO

Se observa en la Tabla 3.9 los análisis de calidad realizados al crudo tratado cuando se empleó sulfato ferroso y cloruro férrico a una relación molar H_2O_2/S de 6 y un 15 minutos de reacción, junto con etanol como solvente extractor en una relación 1:1 con el crudo. En dicha tabla, se aprecia que la gravedad API aumenta en pequeñas cantidades, dando como resultado una gravedad API de 26,1 para sulfato ferroso y 25,5 para cloruro férrico, en comparación a la gravedad API inicial (24,7); lo cual se puede deber al rompimiento de las moléculas de azufre unidas a un anillo de benceno, que es el objetivo del proceso de desulfuración oxidativa.

Además, estos valores aumentan debido a que en el crudo analizado aún se encuentran residuos de etanol. De esta forma, la mejora de la gravedad API conlleva a que los demás parámetros medidos también mejoren, teniendo poca variabilidad en el contenido de sales y contenido básico de agua y sedimento (BSW), siendo de 4,37 PTB para cloruro férrico y 4,40 PTB para sulfato ferroso; y BSW 0,2% para sulfato ferroso y 0,3% para el cloruro férrico.

En la Tabla 3.10 se presentan los resultados de análisis de calidad al crudo tratado cuando se empleó sulfato ferroso y cloruro férrico a una

relación molar H_2O_2/S de 6 y un 15 minutos de reacción, junto con agua destilada como solvente extractor en una relación 1:10 con el crudo, donde se observa que la gravedad API varió en pequeñas cantidades en comparación al crudo original, siendo de 25,2°API para sulfato ferroso y 25,0°API para cloruro férrico. El contenido de sales para sulfato ferroso fue de 4,35 PTB y 430 PTB para cloruro férrico. Mientras que BSW se mantuvo constante en 0,2% para ambos catalizadores. Al comparar estos valores con los obtenidos empleando etanol como solvente extractor, se aprecia claramente que con agua destilada los parámetros no varían considerablemente respecto a los parámetros iniciales, debido a que en la extracción se removió la mayor cantidad de la misma, mientras que con etanol quedaban residuos, los cuales influyeron en los resultados finales.

4.5. PROCESO Y COSTOS DE EQUIPOS

Se presenta en la Tabla 3.11 la estimación del costo total de los equipos necesarios para llevar a cabo la desulfuración oxidativa empleando el proceso Fenton, el cual es de \$ 5.310.268,00 , donde está contemplado un tanque de almacenamiento para la solución de peróxido de hidrógeno al 30% y uno para la solución de catalizador de tipo Fenton, además de incluir el costo de dos tanques con agitación, los cuales cumplirán la función de reactores, siendo la agitación necesaria para aumentar el contacto entre las fases, favoreciendo la cinética de la reacción. Finalmente, en la misma tabla se observa dos columnas empacadas las cuales estarán dispuestas de manera horizontal y tendrán la función de extraer los compuestos de azufre oxidados, catalizador y solvente extractor. Dicho equipo trabajará de igual manera que un desalador y utilizará como solvente extractor el agua desmineralizada en una relación 8:100 con respecto al volumen total del crudo a tratar.

En la Tabla 3.12 y en la Tabla 3.13 se presentan los costos estimados para el tratamiento diario de 110000 barriles de crudo, capacidad máxima operativa de REE, siendo de \$ 25.214,03 para el proceso de desulfuración oxidativa con una relación molar H_2O_2/S de 6 y un tiempo de reacción de 15 minutos, utilizando como solvente agua desmineralizada y sulfato ferroso como catalizador. Mientras que el costo para las mismas condiciones de operación, empleando cloruro férrico tiene un precio de \$ 19.104,03. Llegando a tener el barril un costo de \$ 1,44 para el sulfato ferroso y de \$ 1,09 para el cloruro férrico, indicando que el proceso más viable, en términos económicos, es el cloruro férrico.

Estos precios varían de acuerdo con las cantidades de los catalizadores, ya que son los únicos reactivos que cambian entre un proceso y el otro, siendo el cloruro férrico el catalizador más adecuado ya que posee un precio de \$ 1,00 el kilogramo y al ser utilizado en el proceso de desulfuración tiene un 40,45 % de remoción de azufre. A diferencia del sulfato ferroso, que tiene un precio de \$ 2,00 el kilogramo, siendo 2 veces más que el cloruro férrico, sin embargo, posee un porcentaje de remoción de azufre del 35,46%.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

El proceso Fenton como desulfuración oxidativa, empleando como catalizador cloruro férrico, logró reducir el contenido de azufre que se encuentra presente en el crudo desalado proveniente de la Refinería Estatal de Esmeraldas en un 45%.

Se determinó que el catalizador más eficiente es el cloruro férrico en comparación con el sulfato ferroso, debido a que se obtuvo un porcentaje de remoción del 40,45% con el cloruro férrico y 35,46% con el sulfato ferroso.

Durante la evaluación de los solventes extractores, etanol y agua, se determinó que el solvente extractor más eficiente es el agua en una relación 1:10 (agua:crudo). Mediante el uso del agua y cloruro férrico como catalizador se logró una remoción del 40,45% del azufre presente en el crudo.

Las condiciones óptimas de operación del proceso de desulfuración para la etapa de oxidación se obtuvieron con el cloruro férrico como catalizador junto con un tiempo de residencia de 15 minutos y trabajando con una relación molar peróxido de hidrógeno/azufre de 6, logrando reducir el contenido de azufre desde 1,41% hasta 0,807%.

En la etapa de extracción, las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso fueron mediante el uso de agua como solvente extractor, con una relación 1:10 de agua:crudo y un tiempo de residencia de 30 minutos.

En base a las condiciones establecidas del proceso, relación molar H_2O_2/S , tiempo de reacción, relación solvente extractor/crudo, se realizó la estimación de costos de los principales equipos para llevar a cabo este proceso. De esta forma se obtuvo que la incidencia en el costo del crudo es \$0,07 por barril, debido a la influencia del uso del peróxido de hidrógeno y del cloruro férrico, habiendo la posibilidad de recuperar este último.

Mediante la presente investigación se ha demostrado que el proceso Fenton como desulfuración oxidativa podría ser aplicado a las refinerías de crudo del país. Sin embargo, es necesario continuar con estudios más profundos de esta investigación.

5.2. RECOMENDACIONES

Ampliar la presente investigación a escala piloto, con volúmenes de crudo, peróxido de hidrógeno y catalizador a mayor escala.

Continuar con este proyecto de desulfuración de crudo mediante el proceso Fenton, contemplando la etapa de recuperación del catalizador, con la finalidad de reducir el costo del tratamiento diario de las aguas residuales y así evitar la saturación de estas con sales de hierro.

Combinar el proceso de desulfuración oxidativa con un equipo de ultrasonido y analizar los tiempos de reacción acorde a los porcentajes de remoción que se obtendrán en cada prueba.

Con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso y abaratar los precios de producción diario, se recomienda el estudio de otros catalizadores de tipo Fenton, tales como los líquidos iónicos, sulfato

cuproso, perclorato de hierro o sal de Mohr. Además, de estudiar otro tipo de solventes extractores orgánicos que puedan mejorar el proceso de extracción disminuyendo el tiempo de contacto y mejorando el porcentaje de remoción.

Amplificar el estudio de desulfuración oxidativa, aplicado al crudo desalado de las Refinería la Libertad y Refinería Shushufindi, analizando la viabilidad del proyecto.

Se recomienda que el proceso de desulfuración oxidativa sea estudiado utilizando derivados livianos y pesados como materia prima, con el objetivo de utilizar el proceso como un complemento a la hidrodesulfuración.

Difundir los resultados de la presente investigación a la comunidad universitaria ecuatoriana y presentarlo a los directivos de EP Petroecuador.

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

- Alves, A., Homem, V., Dias, Z., & Santos, L. (2009). Preliminary feasibility study of benzo(a)pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *Journal of Environmental and Public Health*, 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/149034>
- Andari, M. K., Abu-Seedo, F., Stanislaus, A., & Qabazard, H. M. (1996). Kinetics of individual sulfur compounds in deep hydrodesulfurization of Kuwait diesel oil. *Fuel*, 75(14), 1664–1670.
- Andes. (2015). Refinería de Esmeraldas, en Ecuador, procesará crudo importado en 2016 para mejorar producción. *Andes*, p. 1. Retrieved from <http://www.andes.info.ec/es/noticias/economia/1/46047/refineria-esmeraldas-ecuador-procesara-crudo-importado-2016-mejorar-produccion>
- Araujo, A. (2015, March 18). El petróleo ecuatoriano se cotizó entre USD 34 y USD 49 en el primer bimestre. *El Comercio*, p. 1. Retrieved from <http://www.revistalideres.ec/lideres/cotizacion-petroleo-ecuadoriano.html>
- Armir, F., & Shiralizadeh, P. (2015). Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method. *Petroleum & Coal*.
- Bisso, C. S. (2015). The behavior of West Texas Intermediate crude-oil and refined products prices volatility before and after the 2008 financial crisis: an approach through analysis of futures contracts. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 23(3), 395–405.
- Burbano, A. A., Dionysiou, D., & Suidan, M. T. (2008). Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*, 42(12), 3225–3239.
- Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C., Perez-Presas, P., & Fierro, J. L. G. (2010). Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(7), 879–890. <https://doi.org/10.1002/jctb.2371>
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes*

- Por Fotocatálisis Heterogénea*, (August 2016), 3–26.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.090>
- Economía. (2008, February 5). Ecuador mejora calidad de crudo a 24 grados API. *La Hora*, p. 1. Retrieved from <https://lahora.com.ec/noticia/677981/ecuador-mejora-calidad-de-crudo-a-24-grados-api>
- Espuglas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36(4), 1034–1042.
- Flores, R., Rodas, A., & Chavarria, W. (2004). Desulfurization of fuel oils using an advanced oxidation method. *Fuel Chemistry Preprints of American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49, 341–342.
- Funakoshi, I., Miyada, M., & Fukuoka, K. (1998). Process for recovering organic sulfur compounds from fuel oil. United States.
- Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (2001). Petroleum Refining: Technology and Economics. In *New York* (p. 441). <https://doi.org/10.1201/9780824745172>
- Ghosh, P., Samantha, A. N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(6), 1021–1026.
- González Navarro, J. (2015, November 16). En el mundo hay 161 tipos de petróleo. *ABC*, p. 1. Retrieved from http://www.abc.es/economia/abci-mundo-161-tipos-petroleo-201511162118_noticia.html
- Javadli, R., & de Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1(1–4), 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
- Lu, C., Fu, H., Li, H., Zhao, H., & Cai, T. (2014). Oxidation-extraction desulfurization of model oil over Zr-ZSM-5/SBA-15 and kinetic study. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8(2), 203–211. <https://doi.org/10.1007/s11705-014-1420-3>
- Malíková, P., Hajdukov, J., & Nezvalov, L. (2009). Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons By Fenton Reaction Fentonovou Reakcí. *GeoScience Engineering*, LV(4), 23–28.
- Mohammed, A. D., Isah, A. G., Umaru, M., Ahmed, S., & Abdullahi, Y. N. (2012). Comparative study on sulphur reduction from heavy petroleum - Solvent

- extraction and microwave irradiation approach. *International Journal of Energy and Environment*.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), 33–50.
- Paz, C. De, Muñoz, A., Burgos, E., & Rodríguez, J. E. (1999). HDS. Simulador del reactor de hidrodesulfuración de naftas. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 43, 149–154.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & Mackay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84.
- Pignatello, J. J., & Sun, Y. (1995). Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 29(8), 1837–1844.
- Roldán Viloría, J. (2013). *Energía renovables. Lo que hay que saber* (Ediciones). Madrid.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E., & Peñuela, G. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. 2014, 16(2), 211–223. [https://doi.org/10.1016/S1135-2523\(12\)60123-3](https://doi.org/10.1016/S1135-2523(12)60123-3)
- Salas, G. (2010). Tratamiento Por Oxidación Avanzada (Reacción Fenton) De Aguas Residuales De La Industria Textil. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím*, 13(1), 30–38.
- Schacht, P., Hernandez, G., Cedeno, L., Mendoza, J., Ramirez, S., Garcia, L., & Ancheyta, J. (2003). Hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on stabilized TiO₂. *Energy & Fuels*, 17(1), 81–86.
- Telegrafo, E. (2015, September 4). El crudo liviano mejoraría rendimiento de Refinería. *El Telegrafo*, p. 1. Retrieved from <http://www.eltelegrafo.com.ec/noticias/economia/8/el-crudo-liviano-mejoraria-rendimiento-de-refineria>
- Vasquez Salvador, R. D. (2017). *Reporte de resultados de análisis de rutina*. Esmeraldas.
- Vela-Monroy, C. A. (2016). Catalizadores homogéneos y medio acuoso diluido

- Homogeneous and heterogeneous catalysts, *19*(37), 13–28.
- Wauquier, J. P. (2004). *El refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquema de fabricación* (1st ed.). Madrid: Diaz De Santos.
- Yen, T. F., Mei, H., & Lu, S. H. (2002). Oxidative desulfuration of fossil fuels with ultrasound.

CAPÍTULO 7
GLOSARIO DE TÉRMINOS

CAPÍTULO 7

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Abstracción: Acción o efecto de abstraerse o abstraer.

Alifático: Compuesto químico orgánico que posee una cadena abierta.

Azufre libre: Elemento químico, con símbolo S y número atómico 16.

Catálisis: Cambio producido en la velocidad de una reacción química, producida por la adición de un catalizador.

Catalizador: Compuesto químico que tiene como objetivo acelerar o retardar una reacción química, sin alterar su estructura molecular.

Compuesto no saturado: Compuesto químico con cadenas de átomos de carbono unidos a un doble enlace.

Compuesto saturado: Compuesto químico con cadenas de átomos de carbono unidos con enlaces simples.

Compuestos Aromático: Compuesto orgánico cíclico.

Compuestos cíclicos: Compuestos orgánicos formados por una serie de átomos de carbono, forman un lazo o un anillo.

Corrosión: Acción de corroerse o de corroer.

Crudo base aromática: Crudo con una composición alta de compuestos aromáticos y con un bajo peso molecular, también poseen pequeñas cantidades de asfaltos y aceites lubricantes.

Crudo base asfáltica: Son crudos que tienen altos rendimientos de brea, aceites combustibles pesados y asfalto.

Crudo base nafténica: Son crudos que tienen una composición con poco o casi nula cantidad de parafinas, pero si posee grandes cantidades de asfaltenos y aceites lubricantes.

Crudo base parafínica: Crudo con una alta composición de parafinas y escaso contenido de material asfáltico.

Desalar: Quitar toda o una fracción de sales disueltas que se encuentran presentes en el crudo.

Destilación: Proceso donde una sustancia volátil que se encuentra en una mezcla es separada.

Desulfuración: Proceso químico que consiste en la eliminación total o parcial del azufre presente en una muestra.

Incrustación: Capa de residuos minerales que se forma en la superficie de algunos cuerpos.

Oleoducto: Tubería diseñada para el transporte de petróleo desde un punto a otro.

Oxidación: Fenómeno químico en el cual se transforma un compuesto por medio de la acción de un oxidante.

Petróleo: Mezcla de hidrocarburos, se encuentra en estado natural en yacimientos subterráneos.

Refinación: Proceso industrial en el cual se hace más pura una sustancia.

Refinería: Industria donde se refina un producto.

Sulfonas: Compuesto químico con grupo funcional sulfonilo el cual está unido a dos átomos de carbono.

Sulfóxidos: Compuesto con un grupo sulfonilo el cual se encuentra enlazado con dos átomos de carbono.

CAPÍTULO 8

APÉNDICES

APÉNDICES

APÉNDICE A: CÁLCULOS

A.1. CÁLCULO DE REACTIVOS

1. Cálculo cantidades a utilizar de agente oxidante y catalizador para el proceso de desulfuración oxidativa.

En la Tabla A.1 se presentan los datos necesarios para llevar a cabo los cálculos de las cantidades de agente oxidante y reactivos necesarios para el proceso de desulfuración oxidativa.

Tabla A.1. Tabla de datos para el cálculo de las cantidades necesarios de agente oxidante y catalizador.

Datos	Cantidad	Unidad
Crudo	50	mL
SG Crudo	0,9047	-
Densidad del crudo	0,0009047	kg/ml
% Azufre	1,41	g S/kg crudo
PM S	32	g/mol
PM H ₂ O ₂	34	g/mol
PM FeSO ₄	151,8457	g/mol
PM FeCl ₃	162,2047	g/mol
Concentración H ₂ O ₂	30	%
Densidad H ₂ O ₂ 30%	1,1	g/cc
Densidad H ₂ O ₂ 50%	50	%
Densidad H ₂ O ₂ 50%	1,2	g/cc
g H ₂ O ₂ / mL H ₂ O ₂ 30%	0,33	g/mL
g H ₂ O ₂ / mL H ₂ O ₂ 50%	0,6	g/mL

2. Conversión de relación molar H₂O₂/S a relación másica para valores de 6 y 9.

$$\frac{H_2O_2}{S} = n$$

➤ Para relación H₂O₂/S=6

$$\frac{6 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } S} * \frac{1 \text{ mol } S}{32 \text{ g } S} * \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} = 6,375 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{g } S}$$

➤ Para relación H₂O₂/S=9

$$\frac{9 \text{ mol } H_2O_2}{1 \text{ mol } S} * \frac{1 \text{ mol } S}{32 \text{ g } S} * \frac{34 \text{ g } H_2O_2}{1 \text{ mol } H_2O_2} = 9,563 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{g } S}$$

3. Cálculo del volumen de solución de H₂O₂ al 30% por cada 50 ml de crudo desalado.

➤ Para relación H₂O₂/S=6

$$6,375 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{g } S} * \frac{1,41 \text{ g } S}{1 \text{ Kg Crudo desalado}} = 8,988 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{kg Crudo desalado}}$$

$$8,988 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{kg Crudo desalado}} * \frac{1 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{0,33 \text{ g } H_2O_2} = 27,238 \frac{\text{mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{\text{kg crudo desalado}}$$

$$27,238 \frac{\text{mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{\text{kg crudo desalado}} * \frac{0,0009047 \text{ kg crudo desalado}}{1 \text{ mL crudo desalado}}$$

$$* 50 \text{ mL crudo desalado} = \frac{1,232 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}}$$

➤ Para relación H₂O₂/S=9

$$9,563 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{g } S} * \frac{1,41 \text{ g } S}{1 \text{ Kg Crudo desalado}} = 13,483 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{kg Crudo desalado}}$$

$$13,483 \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{kg Crudo desalado}} * \frac{1 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{0,33 \text{ g } H_2O_2} = 40,858 \frac{\text{mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{\text{kg crudo desalado}}$$

$$40,858 \frac{\text{mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{\text{kg crudo desalado}} * \frac{0,0009047 \text{ kg crudo desalado}}{1 \text{ mL crudo desalado}}$$

$$* 50 \text{ mL crudo desalado} = \frac{1,848 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}}$$

Debido a que el porcentaje de azufre que posee el crudo puede variar en pequeñas unidades, pudiendo llegar a ser mayor que 1,41%, los volúmenes de peróxido de hidrogeno necesarias para llevar a cabo la desulfuración oxidativa será multiplicado por un factor del 10% adicional al necesario. De esta manera se asegura que la cantidad necesaria siempre sea la adecuada para obtener la mejor eficiencia del proceso.

- Para relación $H_2O_2/S=6$

$$\frac{1,232 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}} * 1,10 = \frac{1,4 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}}$$

- Para relación $H_2O_2/S=9$

$$\frac{1,848 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}} * 1,10 = \frac{2,1 \text{ mL } H_2O_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL crudo desalado}}$$

4. Cálculo de las cantidades de catalizador necesarias para llevar a cabo la desulfuración oxidativa.

A continuación, se presentan en la Tabla A.2 y en la Tabla A.3, los datos referentes a las cantidades másicas necesarias de sulfato ferroso y cloruro férrico por cada gramo de peróxido de hidrógeno al 50% respectivamente.

Tabla A.2. Tabla masa en gramos de $FeSO_4$ por cada gramo de H_2O_2 al 50%

Sulfato Ferroso	
H_2O_2 [g]	$FeSO_4$ [g]
0	0
220	8,183
440	16,366
880	32,732
3520	130,928
4400	163,66
5280	196,392
7040	261,856

Tabla A.3. Tabla masa en gramos de FeCl₃ por cada gramo de H₂O₂ al 50%

Cloruro férrico	
H ₂ O ₂ [g]	FeCl ₃ [g]
0	0
220	8,74124891
440	17,4824978
880	34,9649957
3520	139,859983
4400	174,824978
5280	209,789974
7040	279,719965

A partir de los datos presentados en la Tabla A.2 y en la Tabla A.3, se determinaron las relaciones correspondientes entre los gramos de sulfato ferroso y cloruro férrico por gramo de peróxido de hidrógeno a una concentración del 50%.

$$\frac{8,183 \text{ g FeSO}_4}{220 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} = 0,03719 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}$$

$$\frac{8,741 \text{ g FeCl}_3}{220 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} = 0,03973 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}$$

5. Cálculo para determinar los gramos del catalizador sulfato ferroso por mililitros de peróxido de hidrógeno al 30%.

$$0,03719 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} * 0,6 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} = 0,02231 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}$$

$$0,02231 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} * \left(\frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}{1,67 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} \right) = 0,01340 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}$$

6. Cálculo para determinar los gramos del catalizador sulfato ferroso por cada 50 mililitros de crudo desalado.

➤ Para relación H₂O₂/S=6

$$0,01340 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} * \frac{1,4 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL Crudo desalado}} = \frac{0,01875 \text{ g FeSO}_4}{50 \text{ mL Crudo desalado}}$$

➤ Para relación H₂O₂/S=9

$$0,01340 \frac{\text{g FeSO}_4}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} * \frac{2,1 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL Crudo desalado}} = \frac{0,02812 \text{ g FeSO}_4}{50 \text{ mL Crudo desalado}}$$

7. Cálculo para determinar los gramos del catalizador cloruro férrico por mililitros de peróxido de hidrógeno al 30%.

$$0,03973 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} * 0,6 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} = 0,02384 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}$$

$$0,02384 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}} * \left(\frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 50\%}}{1,67 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} \right) = 0,01430 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}$$

8. Cálculo para determinar los gramos del catalizador cloruro férrico por cada 50 mililitros de crudo desalado.

➤ Para relación H₂O₂/S=6

$$0,01430 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} * \frac{1,4 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL Crudo desalado}} = \frac{0,02003 \text{ g FeCl}_3}{50 \text{ mL Crudo desalado}}$$

➤ Para relación H₂O₂/S=9

$$0,01430 \frac{\text{g FeCl}_3}{\text{mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}} * \frac{2,1 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \text{ 30\%}}{50 \text{ mL Crudo desalado}} = \frac{0,03004 \text{ g FeCl}_3}{50 \text{ mL Crudo desalado}}$$

En la Tabla A.4 se presentan las cantidades necesarias para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa tanto del agente oxidante como de los catalizadores para relaciones molar H₂O₂/S de 6 y 9.

Tabla A.4. Tabla de datos de las cantidades necesarias de catalizador y agente oxidante para las relaciones H₂O₂/S de 6 y 9.

Relación molar H ₂ O ₂ /S	ml H ₂ O ₂ 30%/ ml crudo	ml H ₂ O ₂ 30%/50 ml crudo*factor	g FeSO ₄ /50 mL crudo	g FeCl ₃ /50 mL Crudo
6	1,23213972	1,4	0,01874651	0,02002541
9	1,84820957	2,1	0,02811976	0,03003811

A.2. CÁLCULO DE EQUIPOS

En la Tabla A.5 se presentan los valores a considerar de la solución del agente oxidante y de la solución de catalizador sulfato ferroso junto con el tiempo de reacción, necesarios para dimensionar el reactor.

Tabla A.5. Tabla de datos a considerar para el dimensionamiento de los equipos para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa.

Datos	Valores
Solución H ₂ O ₂ 30%	1,4 m ³ / 50m ³ crudo
Solución del catalizador sulfato ferroso	1,4 m ³ / 50m ³ crudo
Tiempo de reacción	15 minutos

1. Cálculo del volumen del reactor.

$$t_{\text{reacción}} = \frac{V_{\text{reactor}}}{Q}$$

$$V_{\text{reactor}} = Q * t_{\text{reacción}}$$

$$Q = \frac{110000 \text{ bl}}{1 \text{ día}} * \frac{1 \text{ m}^3}{6,29 \text{ bl}} = 17.488,1 \frac{\text{m}^3 \text{ de crudo desalado}}{\text{día}}$$

$$V_{\text{reactor}} = \left(\frac{17.488,1 \text{ m}^3 \text{ de crudo desalado}}{1 \text{ día}} * \frac{1 \text{ día}}{1440 \text{ minutos}} \right) * 15 \text{ minutos}$$

$$V_{\text{reactor}} = 182,167 \text{ m}^3$$

Debido a que el volumen del reactor es de 182 m³ por cuestiones de diseño se decide dimensionar el reactor a un volumen de 200 m³.

$$V_{\text{reactor}} = 200 \text{ m}^3$$

Para el dimensionamiento del reactor se considerará una relación de la altura igual a 2 veces el diámetro del equipo. Además, de considerar dos reactores con un flujo de 100 m³ cada uno.

$$h = 2 * d$$

$$V_{\text{reactor}} = \frac{2 * \pi * d^3}{4}$$

$$100 = \frac{\pi * d^3}{2}$$

$$d = 3,50 \text{ m}$$

$$h = 6 \text{ m}$$

2. Cálculo del volumen del equipo de extracción.

Para el cálculo del equipo extractor se considera el caudal de crudo acorde al tiempo de residencia del proceso de desulfuración el cual es de 15 minutos y adicional un 8% en volumen de agua desmineralizada el cual será utilizada como un solvente extractor.

$$V_{\text{H}_2\text{O desmineralizada}} = \frac{182,167 \text{ m}^3 \text{ de crudo desalado}}{\text{lote}} * (1,08)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O desmineralizada}} = 14,5734 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{extractor}} = V_{\text{crudo}} + V_{\text{H}_2\text{O desmineralizada}}$$

$$V_{\text{extractor}} = 182,167 + 14,5734$$

$$V_{\text{extractor}} = 196,7409 \text{ m}^3$$

Debido a que el volumen del reactor es de 196,7409 m³ por cuestiones de diseño se decide dimensionar el extractor a un volumen de 200 m³.

$$V_{\text{extractor}} = 200 \text{ m}^3$$

Debido a que la REE opera con dos equipos desaladores los cuales operaran de forma similar para los extractores, se considerará para el dimensionamiento dos equipos extractores con un flujo de 100 m³ cada uno.

Además, se considerará una relación de la altura igual a 2 veces el diámetro del equipo.

$$h = 2 * d$$

$$V_{\text{extractor}} = \frac{2 * \pi * d^3}{4}$$

$$100 = \frac{\pi * d^3}{2}$$

$$d = 3,50 \text{ m}$$

$$h = 6 \text{ m}$$

3. Cálculo de volúmenes de los tanques de almacenamiento de reactivos para el proceso de desulfuración oxidativa.

Para el cálculo de los tanques de abastecimiento se considera el volumen diario necesario para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa durante 15 días de producción.

$$\frac{17.488,1 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}}{1 \text{ día}} * \frac{1,4 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 30\%}{50 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}} = \frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 30\%}{1 \text{ día}}$$

$$\frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 30\%}{1 \text{ día}} * 15 \text{ días} = 7344 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 30\% \approx 7500 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 30\%$$

Empleando como catalizador cloruro férrico:

$$\frac{17.488,1 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}}{1 \text{ día}} * \frac{1,4 \text{ m}^3 \text{ FeCl}_3}{50 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}} = \frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ FeCl}_3}{1 \text{ día}}$$

$$\frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ FeCl}_3}{1 \text{ día}} * 15 \text{ días} = 7344 \text{ m}^3 \text{ FeCl}_3 \approx 7500 \text{ m}^3 \text{ FeCl}_3$$

Empleando como catalizador sulfato ferroso:

$$\frac{17.488,1 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}}{1 \text{ día}} * \frac{1,4 \text{ m}^3 \text{ FeSO}_4}{50 \text{ m}^3 \text{ crudo desalado}} = \frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ FeSO}_4}{1 \text{ día}}$$

$$\frac{489,67 \text{ m}^3 \text{ FeSO}_4}{1 \text{ día}} * 15 \text{ días} = 7344 \text{ m}^3 \text{ FeSO}_4 \approx 7500 \text{ m}^3 \text{ FeSO}_4$$

A.3. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE PRODUCCIÓN

En la Tabla A.6 se presentan los datos necesarios para el cálculo de la estimación de los costos de producción diarios de crudo desulfurado. Mientras que en la Tabla A.7 se presentan los datos con las cantidades necesarias y los costos unitarios, de materia prima necesaria para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa mediante el proceso Fenton.

Tabla A.6. Tabla de datos necesarios para el cálculo de la estimación de costos de producción.

Datos	Valores
Volumen crudo [barril/día]	110000
Volumen crudo por lote [m ³ /día]	17488,08
Agua para extracción [%]	8
m ³ H ₂ O ₂ 30%/ 50 m ³ crudo	1,4
kg FeSO ₄ / L H ₂ O ₂ 30%	0,0134
kg FeCl ₃ / L H ₂ O ₂ 30%	0,0143
kg FeSO ₄ / 100 L H ₂ O	1,3390
kg FeCl ₃ / 100 L H ₂ O	1,4304

Tabla A.7. Tabla de datos con las cantidades necesarias y los costos por unidad, para llevar a cabo el proceso de desulfuración oxidativa.

Reactivo	Unidad	Cantidad	Precio
Agua desmineralizada para solución	m ³	490	\$ 0,18
Agua desmineralizada para extracción	m ³	1399,05	
Sulfato Ferroso	kg	6557	\$ 2,00
Cloruro Férrico	kg	7004	\$ 1,00
Peróxido de Hidrogeno al 30%	m ³	490	\$ 0,0007

