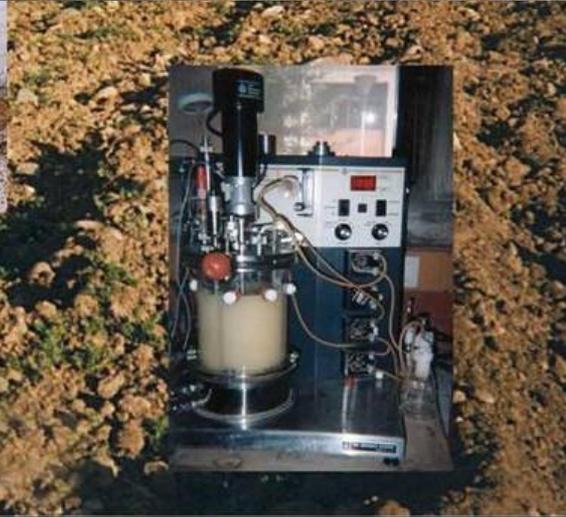
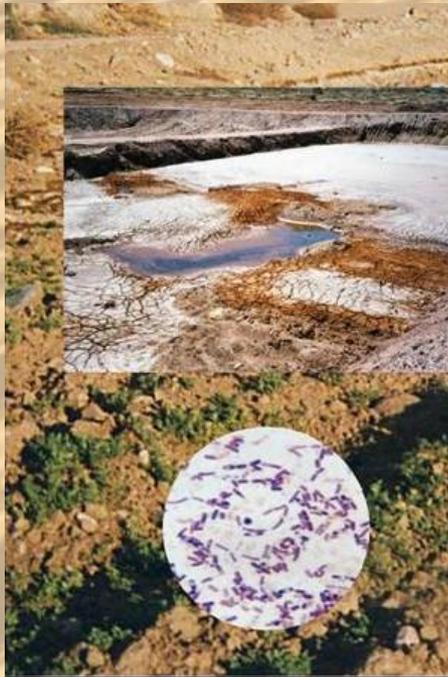


Biotecnología del Petróleo



Mgter Ing. José Antonio Gálvez



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO
MENDOZA, ARGENTINA

BIOPROCESOS



FACULTAD
DE INGENIERÍA

Biodesulfurización de petróleo

Introducción

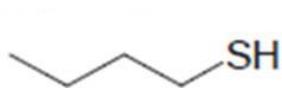
El Azufre es el tercer compuesto más abundante en el petróleo después del Carbono y el Hidrógeno

Los compuestos de azufre pueden ser orgánicos e inorgánicos

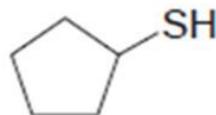
El contenido de azufre del petróleo varía entre 0,05 % y 5 % con extremos del orden del 13 %. Los crudos que tienen menos del 0,5 % se llaman dulces y los de más de 0,5 % agrios.



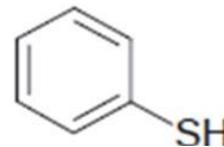
Mercaptanos



Alquílicos

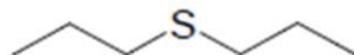


Cíclicos

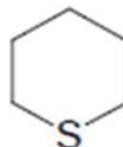


Aromáticos

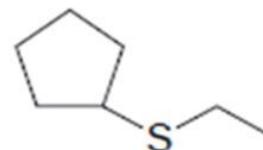
Sulfuros



Dialquílicos

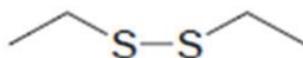


Cíclicos

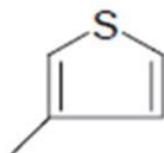


Alquilcicloalquílicos

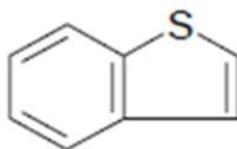
Disulfuros



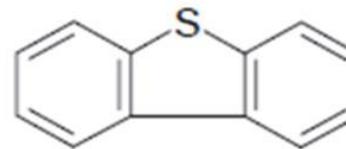
Tiofenos



Alquílicos

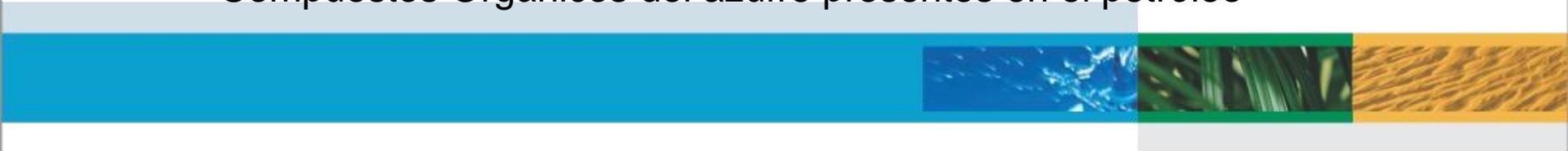


Benzo



Dibenzo

Compuestos Orgánicos del azufre presentes en el petróleo



Efectos de los compuestos de azufre presentes en los combustibles refinados

Salud humana: efecto sobre los pulmones

Material particulado PM 2.5 y compuestos de azufre y nitrógeno

Instalaciones industriales: corrosión

Ambiente

Lluvia ácida

Contaminación de aguas

Efectos atmosféricos: calentamiento global

El azufre reacciona o se retiene en el metal de los catalizadores de los vehículos aumentando las emisiones de NO_x , CO, hidrocarburos

Económicos

Derivados de los problemas de salud

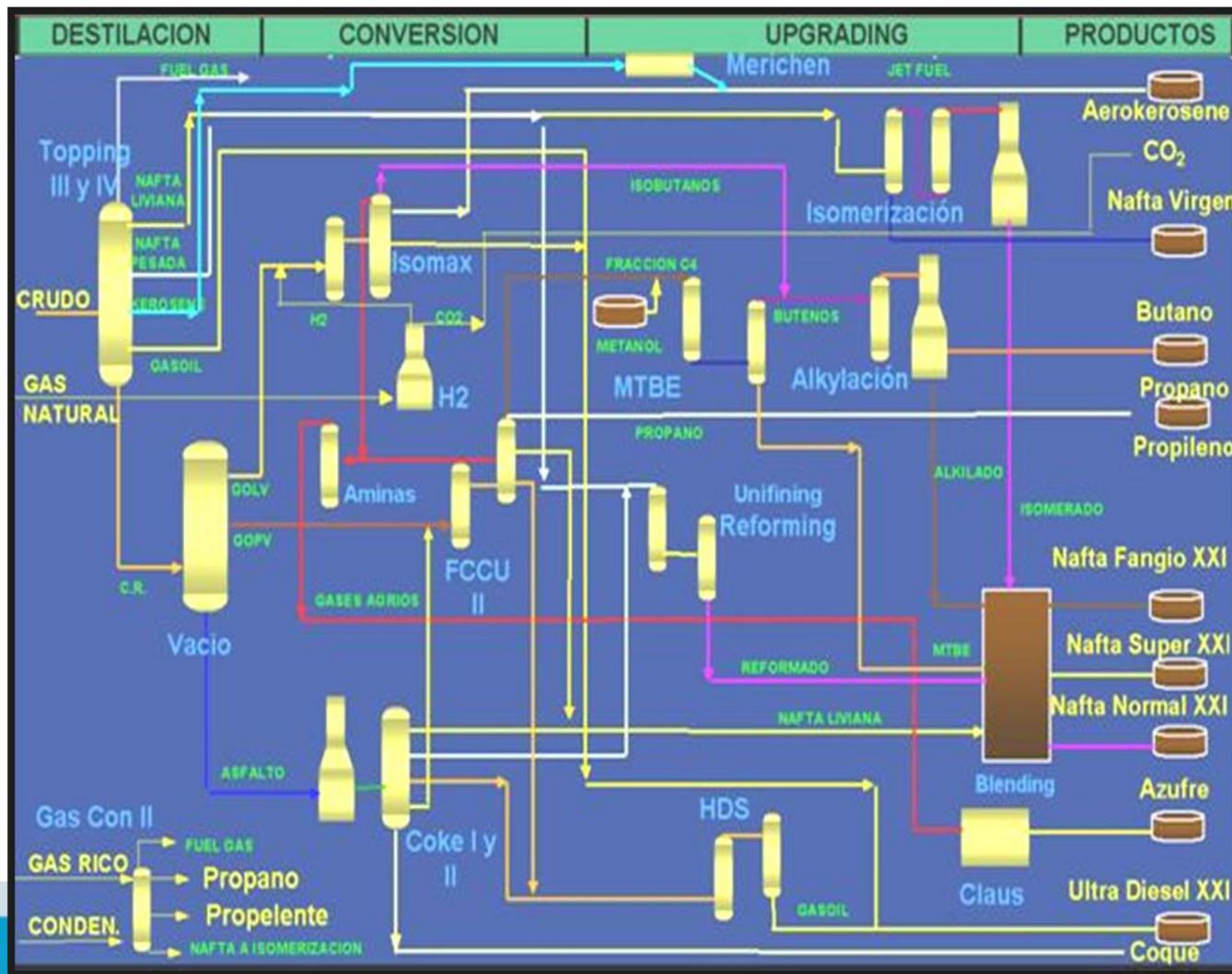
Derivados de los problemas ambientales por ejemplo la lluvia ácida

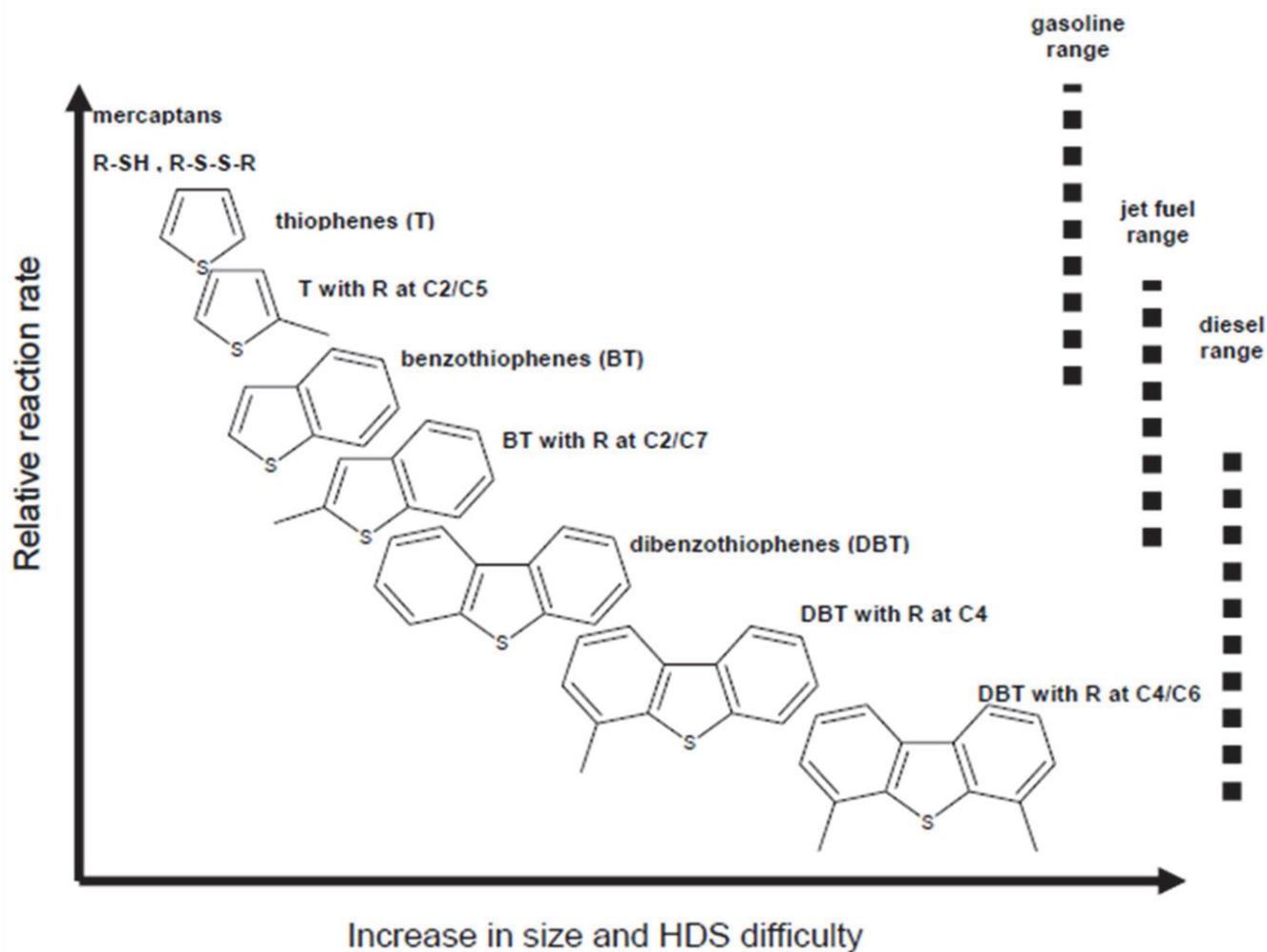
Derivados de la corrosión de las instalaciones

[S] = 10 a 15 ppm



Esquema refinación





Tecnologías utilizadas para desulfurizar

Hidrodeshulfurización (HDS)

Usa un catalizador químico

$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$

Presiones entre 150 y 3000 psi (10 y 200 atm),
y temperaturas entre 290 y 455 °C

Este proceso da como resultado H_2S que antes se quemaba y ahora se transforma en S elemental mediante proceso Claus



Desulfurización Oxidativa (ODS)

Oxida los compuestos de azufre a Sulfóxidos y Sulfonas

Agrega uno o dos átomos de oxígeno al azufre sin modificar la estructura del enlace C-S, transformándolos en compuestos polares que se extraen selectivamente por solventes o adsorción sobre sólidos.

Puede usar H_2O_2 , O_2 o peróxidos orgánicos

Opera a baja presión y temperatura ($50\text{ }^\circ\text{C}$). Puede incorporar un catalizador



Procesos de adsorción

Adsorción reactiva

Usa agentes reactivos en el adsorbente que actúan sobre los compuestos de azufre

Son procesos patentados, utilizan la combinación de adsorción sobre un sólido y hidrosulfurización a baja presión de hidrógeno y altas temperaturas. Actúa sobre los compuestos heterocíclicos de azufre.

Usa compuestos de Ni y ZnO

Adsorción física

Usa un adsorbente que retiene la molécula completa, luego se debe tratar para regenerar el adsorbente



Biodesulfurización

Es el uso de microorganismos o enzimas para producir la descomposición de los compuestos organosulfurados.

Puede hacerse en forma aeróbica o anaeróbica

En algunos casos se descompone parte del hidrocarburo

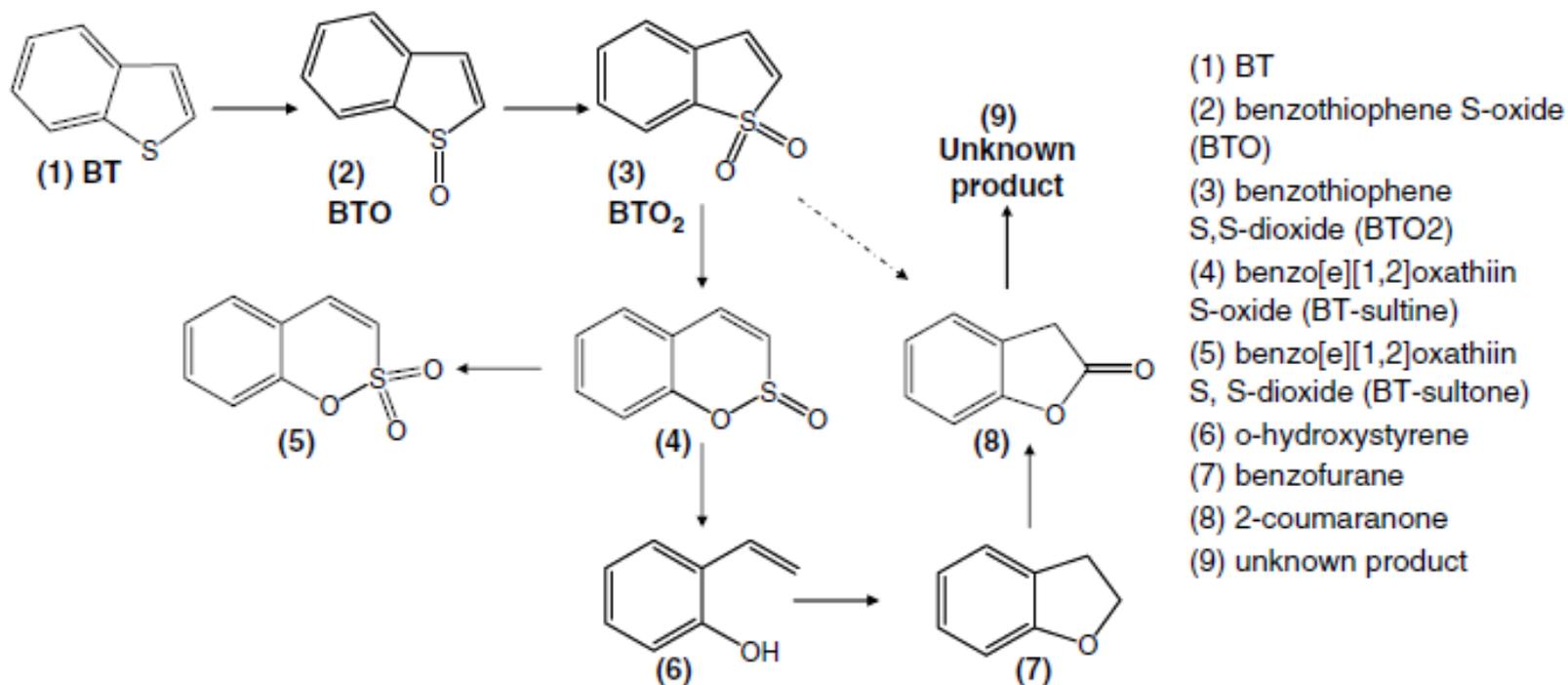
Requiere el uso de cepas o consorcios microbianos interactivos que actúen específicamente sobre el enlace S-C

El mecanismo de bioreacción es complejo

El producto es un compuesto orgánico y sulfato

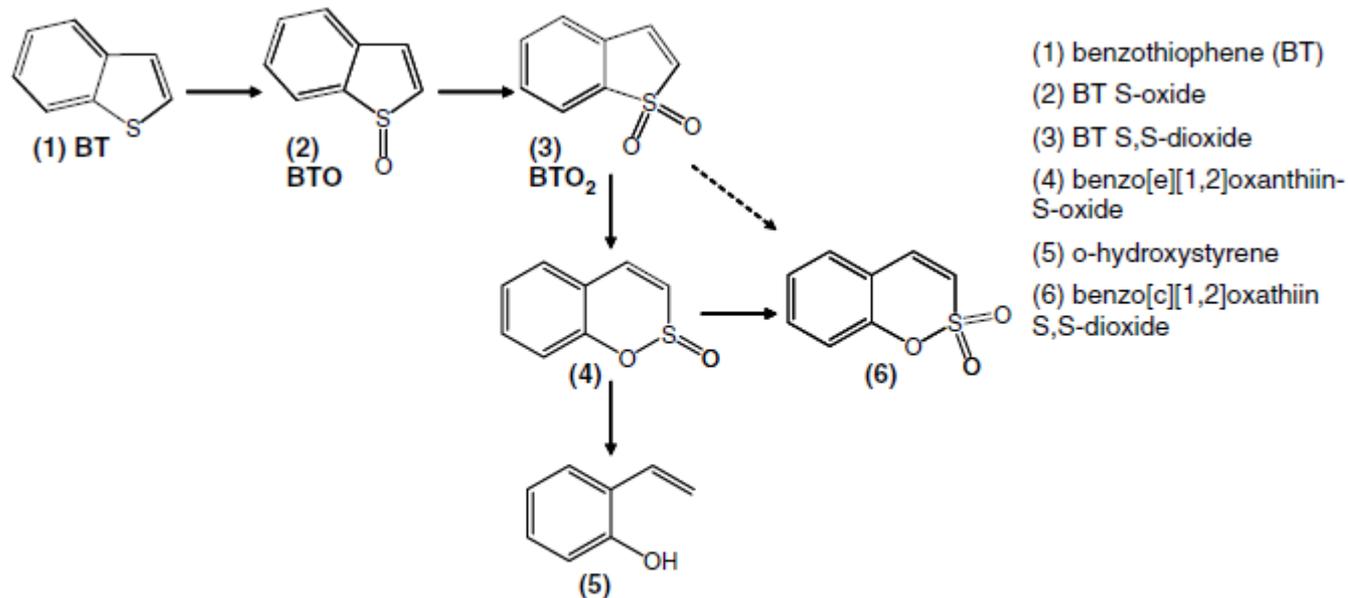


Mecanismos biodesulfurización bacteriana



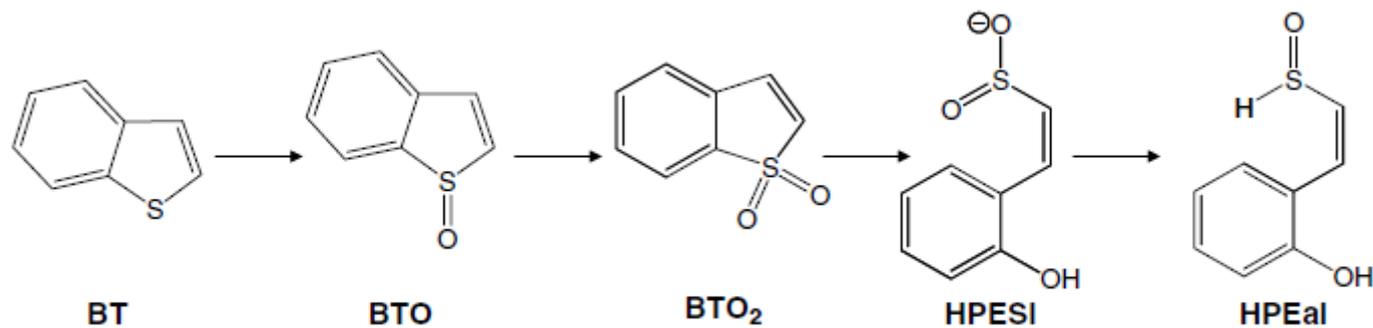
Vía metabólica de desulfurización de Benzo Tiofeno de *G. rubropertinctus* y formación de cumarona





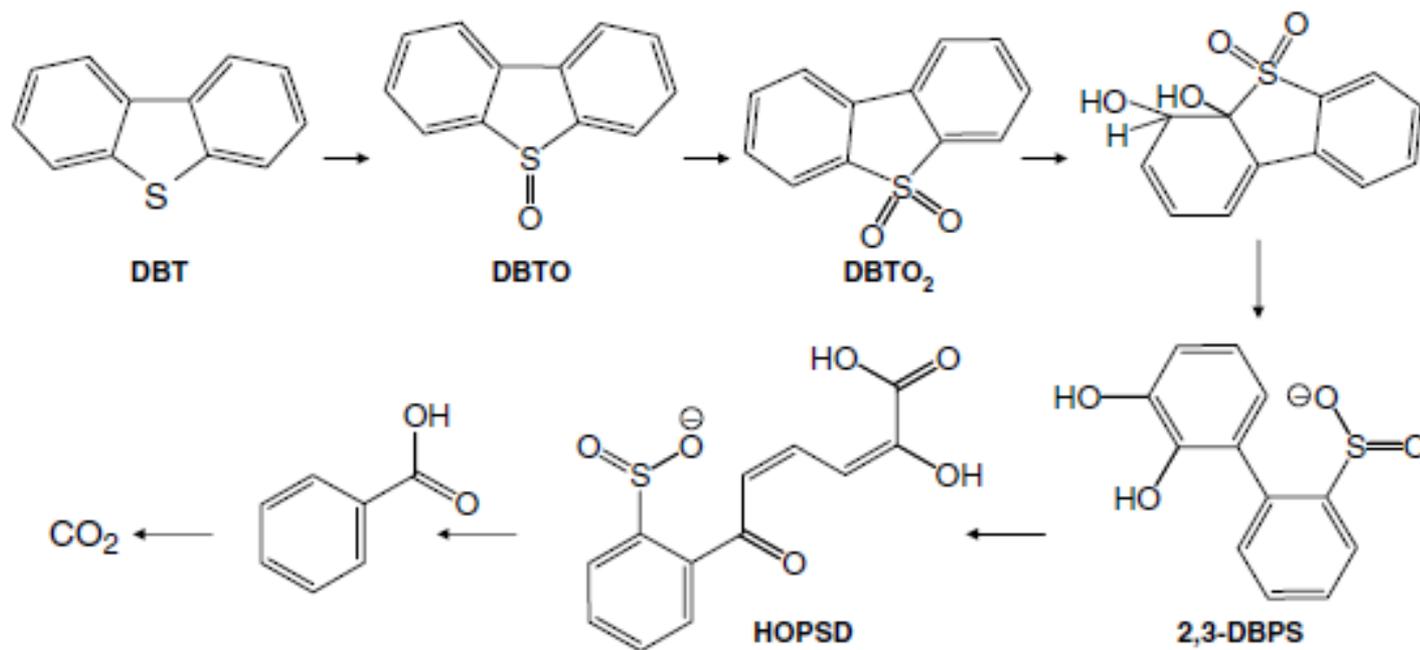
Vía metabólica propuesta para la desulfurización de Benzotiofeno por *Paenibacillus* sp





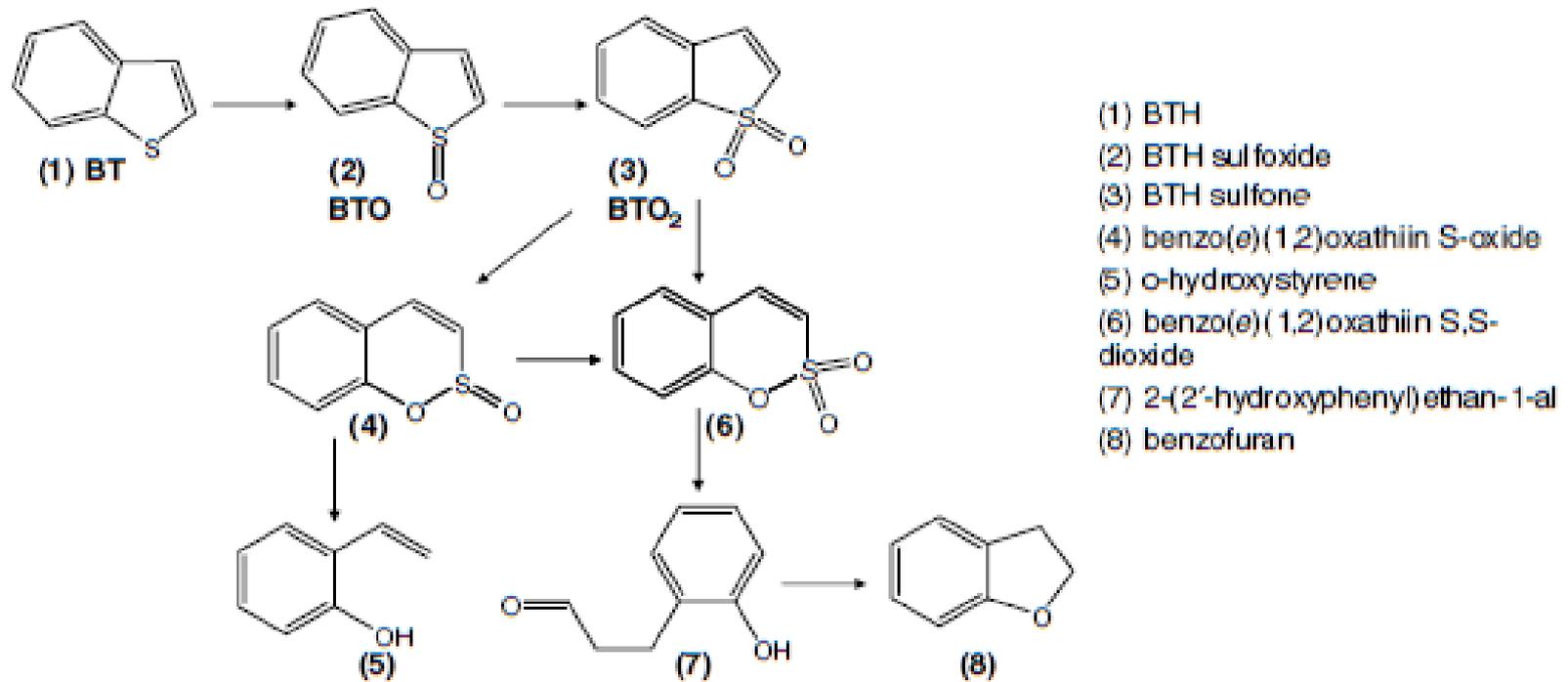
Via de desulfurización de Benzo Tiofeno por *Gordonia* sp 213E





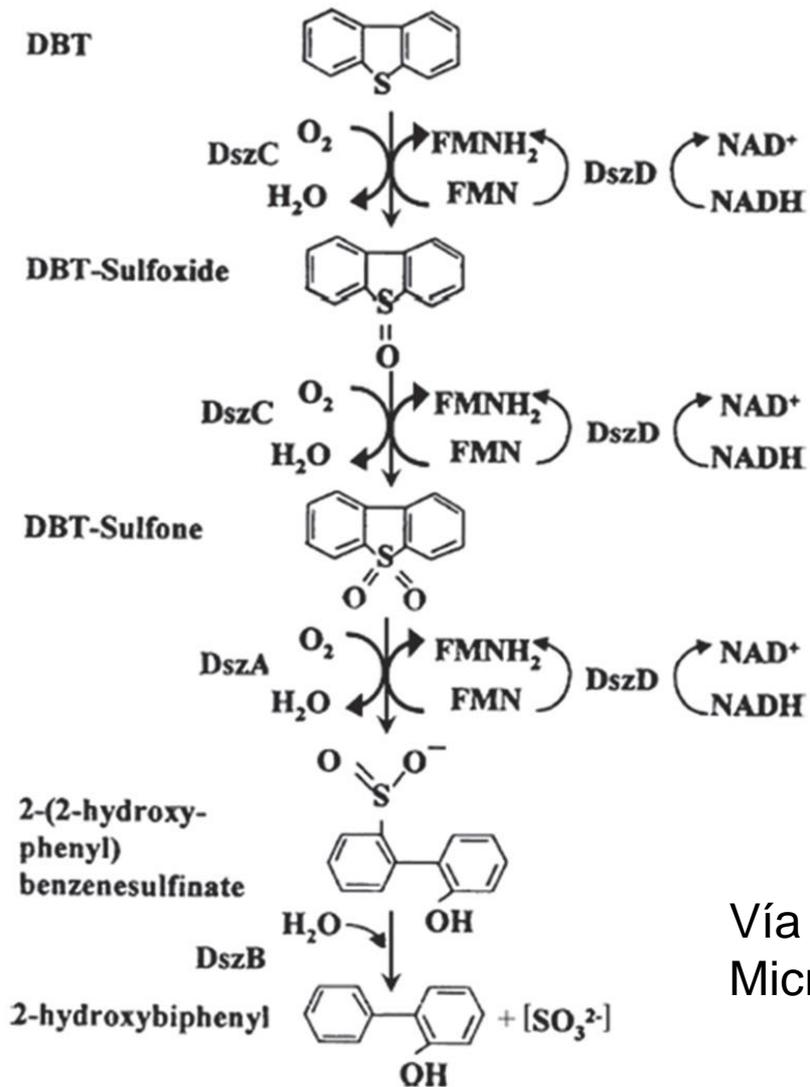
Vía destructiva de anillos en cepas de *Brevibacterium*





Vía metabólica de desulfurización de Benzo Tiofeno con *M. goodii*





Vía 4S de Proceso de Desulfurización Microbiana de DBT a 2HBP y Sulfato



Rendimientos

Cultivo	Fracción de hidrocarburo	Grado de desulfurización %
Gordonia sp. P32C1 (células en crecimiento)	Combustible diesel liviano después de la hidrodesulfurización (303 ppm)	48.5
Mycobacterium sp. X7B(células en reposo)	Combustible diesel después de la hidrodesulfurización (535 ppm)	86
Pseudomonas delafieldii R_8 (células en crecimiento)	Combustible diesel después de la hidrodesulfurización (591ppm)	47
Gordonia sp. CYKS1(células en reposo)	Alimentación de la unidad de destilados medianos (1500 ppm)	70
	Gasoil Liviano (3000 ppm)	50
Gordonia sp. SYKS1(células en reposo)	Gasoil Liviano (3000 ppm) sin ser sometido a hidrodelsulfurización	35
	Alimentación de la unidad de destilados medianos (1500 ppm)	60
Gordonia sp. SYKS1(células en reposo)	Combustible Diesel (250 ppm)	76
Rhodococcus sp. CRD_1(células en crecimiento)	Fracción media del gasoil liviano después del craking catalitico (669 ppm)	92
Rhodococcus erythropolis I_19 (células en reposo)	Destilado Medio después de la hidrodesulfurización (1850 ppm)	67
Mycobacterium phlei WU_0103 (células en crecimiento)	Gas oil liviano diluido 12 veces (Straight-run light gasoil) (1000 ppm)	52
Pseudomonas delafieldii R_8 (células en reposo)	Combustible Diesel después de la hidrodesulfurización (591ppm)	90.5

Productos iniciales y finales

Bacteria	Substrato portador de azufre	Producto Final
Rhodococcus erythropolis KA2-5-1	DBTs alquilados (C2-DBTs and C3-DBTs)	Bifenilos hidroxilados correspondientes
Rhodococcus erythropolis H-2	2,8-DMDBT, 4,6-DMDBT 3,4-Benzo-DBT a-Hidroxi-b-fenilnaftaleno	Bifenilos hidroxilados correspondientes
Bacterial cepa RIPI-S81	4-MDBT 4,6-DMDBT	2-Hidroxi-3-metil bifenil, 2-Hidroxi-3-metil bifenil 2-Hidroxi dimetil bifenil
Mycobacterium sp. G3	4,6-Dibutyl DBT, 4,6-dipentyl DBT; 4,6-DMDBT, 4,6-DEDBT	Productos de la rotura C-S
Paenibacillus sp. A11-2	Metil, etil, dimetil, trimetil and propil DBTs Bifenilos	Hidroxilados correspondientes
Rhodococcus sp. ECRD-1	4,6-DEDBT	Hidroxi dimetil bifenil

Biodesulfurization of Petroleum Distillates—Current Status, Opportunities and Future Challenges

Olawumi O. Sadare, Franklin Obazu and Michael Olawale Daramola *

Enzimas:

Dibenzotiofeno Desulfurizantes

Monooxigenasa

Dibenzothiophene (DBT) Sulfono Monooxigenasa,

Desulfinasas Aromáticas,

2-(2'-Hidroxifenil) Benzeno sulfinato Desulfinasa



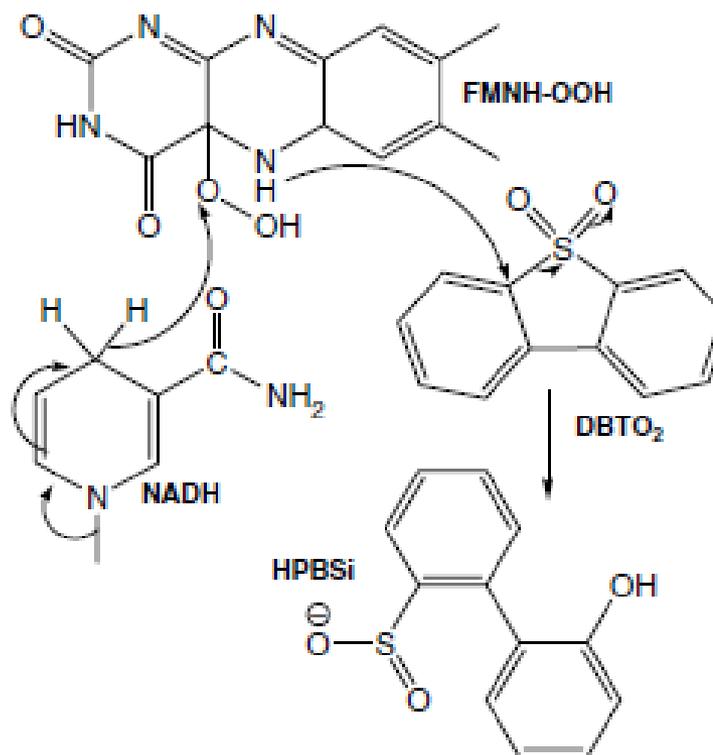


Figure 10. Proposed mechanism of action for the DszA.



Table 6. Comparison of properties of enzymes involved in biodesulfurization

	Maximum activity at <i>T</i> (°C), units/mg	Optimum temperature (°C)	Optimum pH	pH stability	Temperature Stability (°C) 30 min	Molecular mass (kDa)	Number of subunits and mass (kDa)	Metal inhibitors	Other inhibitors
DszC	775 (45°C)	45	8.0–9.0	8.0–9.0	45 (80%)	180	4 × 45	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	DTNB, DTNP, PCMB, 1, 10-PT
TdsC	4.6 (50°C)	65	9.0	ND	65 (40%)	200	4 × 43	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	DTNB, DTNP, PCMB, 1, 10-PT
BdsC	84.2 (50°C)	50	8.0	8.0–11.0	50 (80%)	200	4 × 45	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	DEDC, DTNP, PCMB, 1, 10-PT, 8-Q
DszA	807 (35°C)	35	7.5	6.0–10.0	40 (10%)	100	2 × 50	Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺	DTNP, 8-Q
TdsA	33 (50°C)	45	5.5	ND	65 (40%)	120	2 × 48	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	–
BdsA	855 (50°C)	50	7.5	6.0–10.0	50 (30%)	174	4 × 45	Ag ⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺	EDTA, 2, 2'-BP, PCMB, 1, 10-PT
DszB	207 (28°C)	35	6.0–9.0	6.0–11.0	30 (70%)	40	1 × 40	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	NEM, PCMB
TdsB	139 (50°C)	55	8.0	ND	65 (50%)	39	1 × 39	Mn ²⁺ , Zn ²⁺	DTNB, IA, NEM, PCMB
BdsB	211 (35°C)	37	6.0–9.0	6.0–11.0	30 (80%)	40	1 × 40	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	PCMB

ND = Not determined; DTNB: 2,2'-Dithiobis(5-nitropyridine); DTNP: 2,2'-Dithiobis(5-nitrobenzoate); DEDC: Diethyldithiocarbamate; IA: Iodoacetate; NEM: N-ethylmaleimide; PCMB: p-chloromercuribenzoate; 1, 10-PT: 1, 10-phenanthroline; 8-Q: 8-Quinolinol; 2, 2'-BP: 2, 2'-Bipyridyl.
References: Bds enzyme data [150], Dsz enzymes: [90,151–154], Tds enzymes: [155,156].



Aspectos a considerar en el proceso

Presencia de agua

Desalinización del petróleo o del combustible considerado

Eliminación de impurezas e inhibidores

El procedimiento incluye:

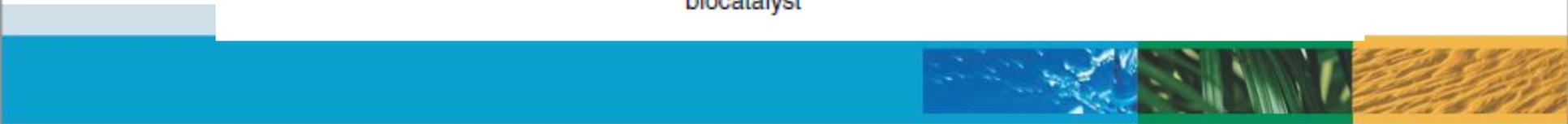
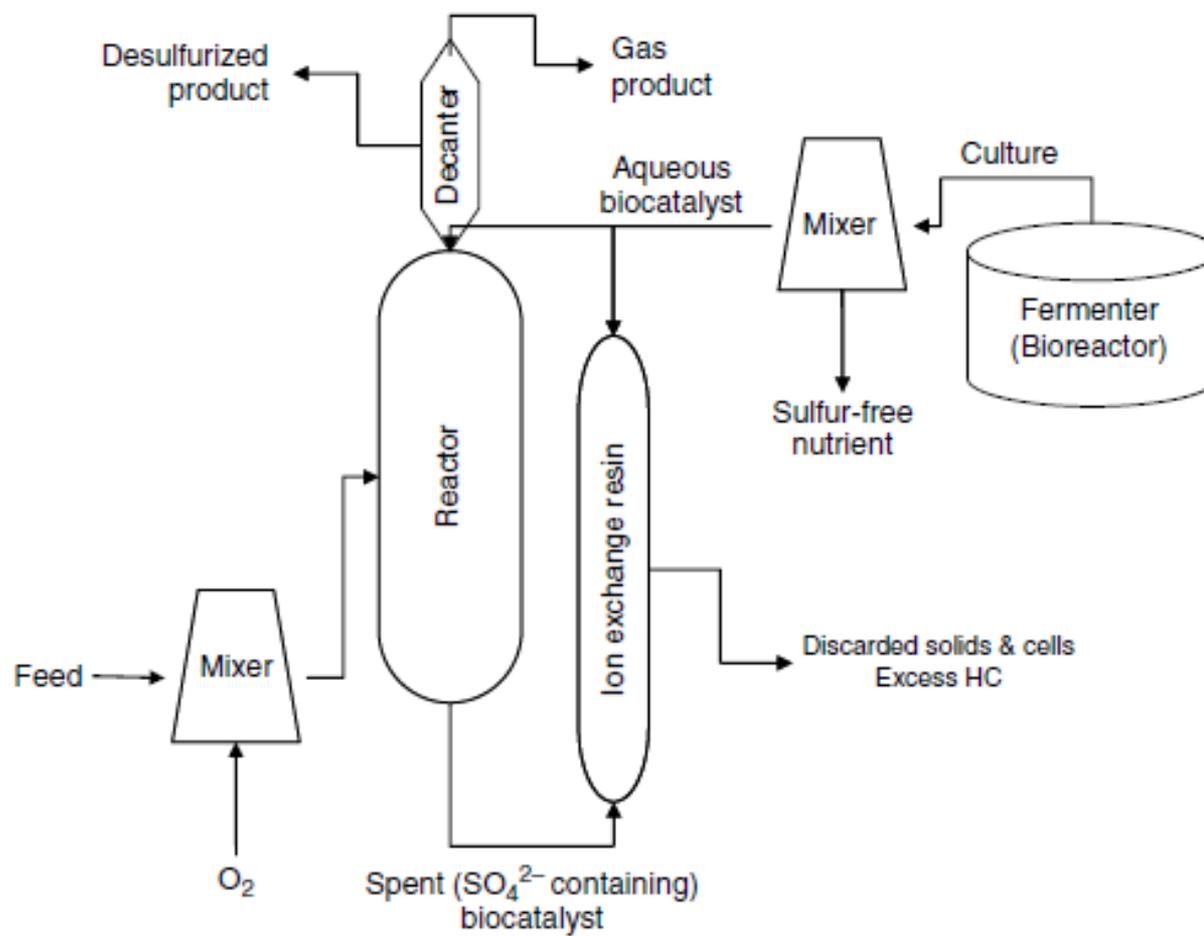
1. Poner en contacto el combustible con suficiente cantidad de agua para disminuir la concentración de sales e inhibidores.
2. Poner en contacto una cantidad de biomasa suficiente para producir la desulfurización
3. Desarrollo del proceso (tiempo de residencia suficiente)
4. Separar el agua del combustible, la primera contiene biomasa y las sales inorgánicas de azufre

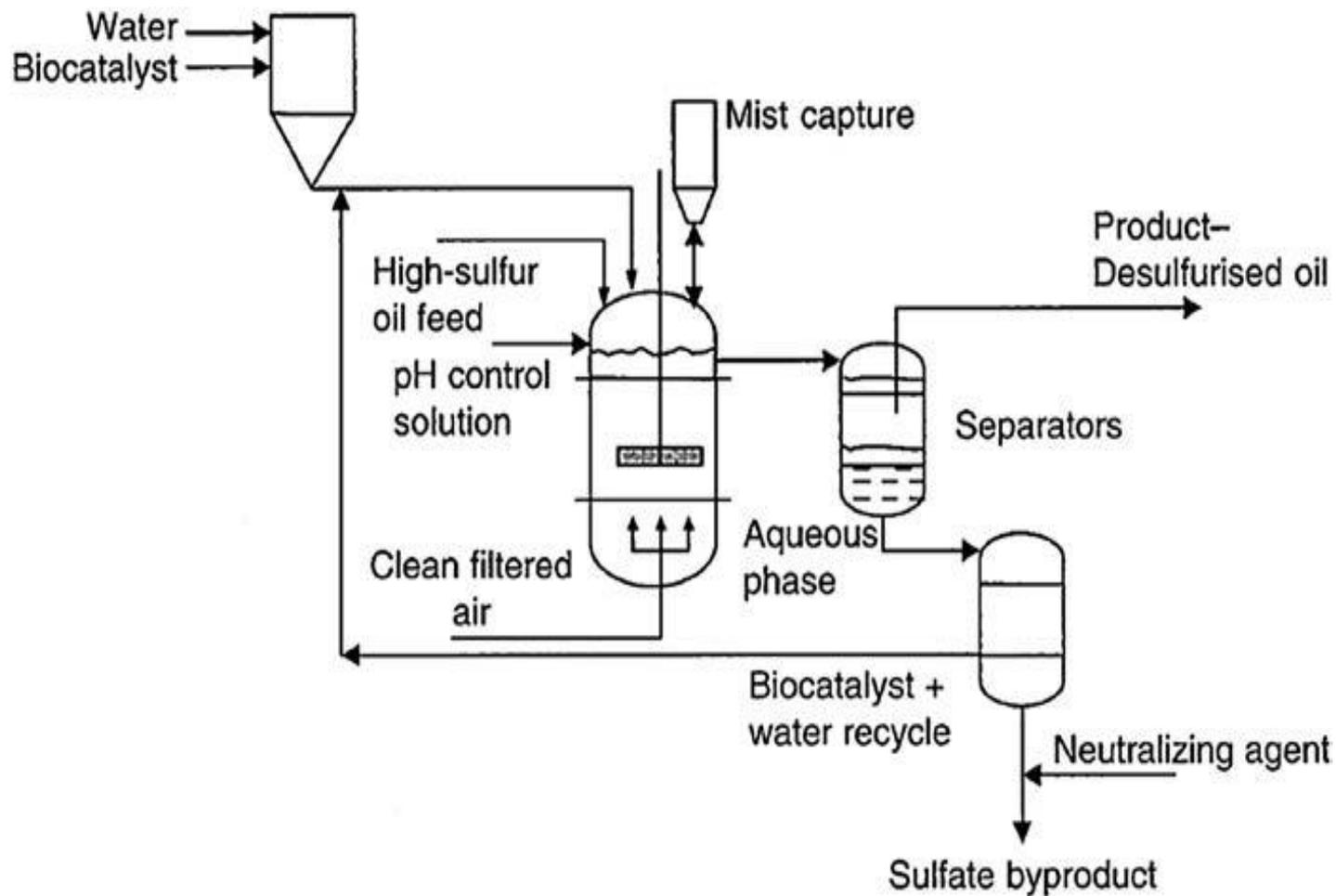
Las etapas 1,2 y 3 se pueden hacer en un “desalter” el cual requiere baja concentración de agua y tiene tiempos de residencia (30 minutos).

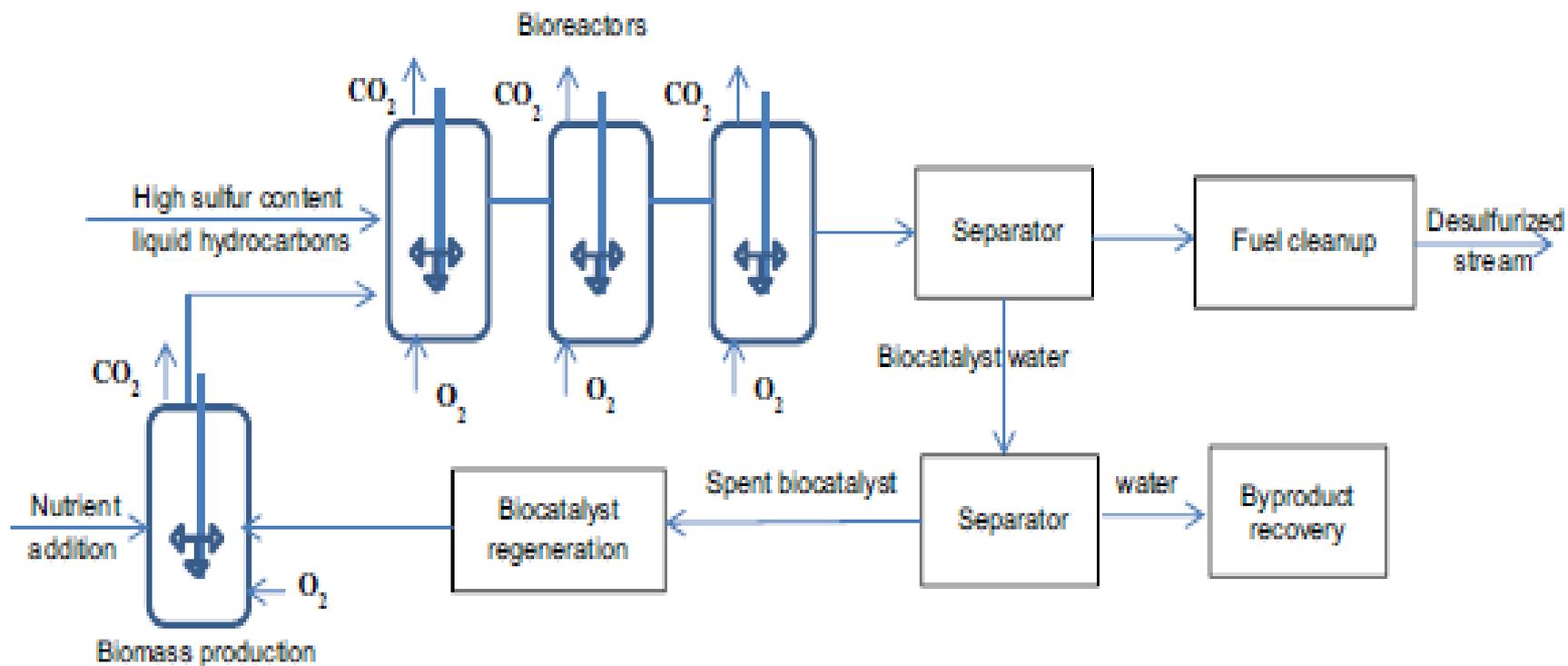
Otra opción es realizar estas etapas en un reactor tanque agitado.



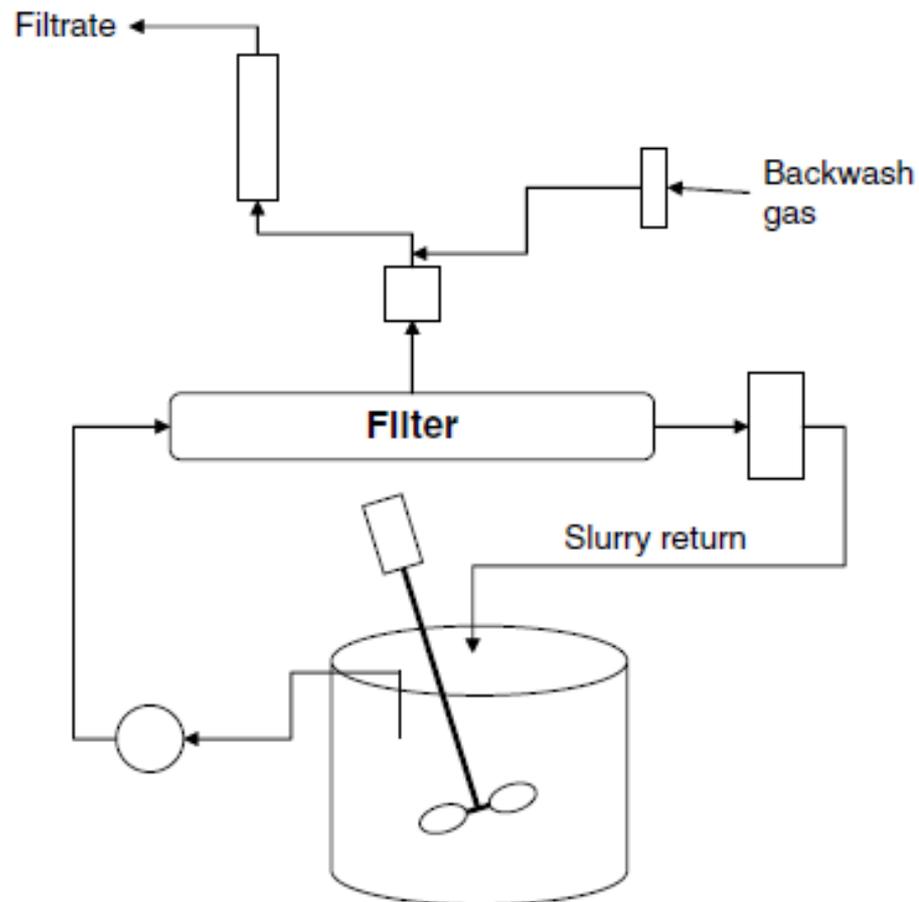
Proceso típico



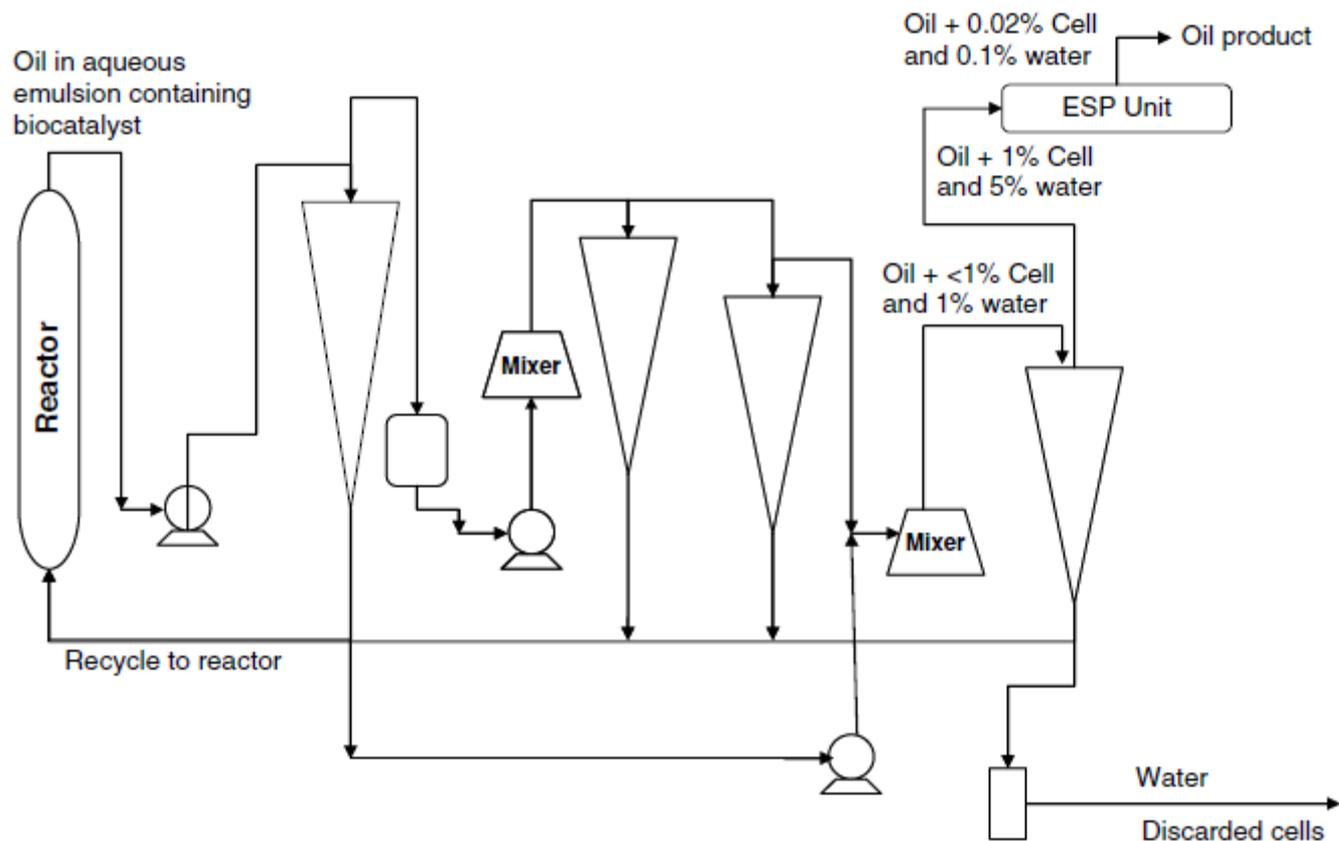




Separación de emulsiones por filtrado



Separación de emulsiones por hidrociclonado



Influencia de las variables de proceso

Nutrientes de proceso

Fuente de carbono: citrato y glucosa. (ácidos orgánicos)

Los medios deben estar dirigidos al desarrollo de microorganismos que puedan descomponer el enlace C-S.

En todos los casos conviene desarrollar el medio específico en forma experimental

Estos medios son complejos y están en fase de desarrollo.

Los restantes componentes son fuente de Nitrógeno, de Fósforo y oligoelementos.

Toxicidad del hidrocarburo sobre los microorganismos y el efecto de la formación de emulsiones

Los hidrocarburos más tóxicos son los de la fracción gasolina/nafta.

La velocidad de respiración se puede usar como medida de la toxicidad



Relación agua/petróleo

- El proceso se lleva a cabo en un sistema bifásico Un factor que afecta es la viscosidad del hidrocarburo, además de la toxicidad y el contenido de sales
- La efectividad depende del microorganismo y del tipo de hidrocarburo
- Cuando se trabaja con petróleo crudo la efectividad es menor que cuando se usan destilados medianos (60 a 90 % dependiendo del destilado)
- La relación puede medirse en base a biomasa (1,25 ml agua/g de células secas por congelamiento) o por la relación agua/hidrocarburo.
- H_2O/HC varía desde 9:1 a 4:1
para cepas específicas 1:1 hasta 20:1

Se ha encontrado que la velocidad de desulfurización aumenta hasta una relación de 2:1 y luego se mantiene constante

Algunos autores recomiendan **una relación de 3:1** como relación técnico-económica



Densidad celular

La densidad celular es importante y se ha verificado que la desulfurización aumenta con la biomasa. Se requiere un mínimo de 25 g de células por litro. Diversos estudios indican que se pueden utilizar desde 18 g c liof/L a 270 g c liof/L

Proceso discontinuo, semi continuo y continuo

La mayor parte de la experimentación se ha hecho en proceso discontinuo

Proceso semicontinuo la velocidad de dilución es de 0,12 /h, se requiere un ingreso de biomasa y la recirculación de la misma.

En proceso continuo (de mayor posibilidad de aplicación industrial) requiere de un estudio profundo (está aún en fase de desarrollo)



Diseño del Reactor (proceso aerobio)

Debe producir microemulsiones

1. Tanque agitado
2. Electroseparator forma microemulsiones utilizando el efecto de las diferentes conductividades
3. Air lift
4. Air lift en serie

Proceso anaerobio

Electrobiocatalítico: usa celdas electroquímicas y los microorganismos se encuentran en el cátodo. Se pueden usar bacterias sulfato reductoras y el azufre es liberado como H_2S .

Otros procesos anaeróbicos: se usan bacterias sulfato oxidantes y producen azufre elemental, o bien sulfóxidos



BIODESULFURIZACION DE LARGO TIEMPO EN CICLOS MEDIANTE INMOBILIZACION

INMOBILIZACIÓN DE CÉLULAS O ENZIMAS

Matriz polimérica y porosa que permita el intercambio de materia y energía. Las enzimas se pueden inmovilizar de forma similar.

Los materiales

- 1- alginato,
- 2- carragenato,
- 3- gelatina
- 4- quitosanos.

Características:

- 1- **Capacidad de recuperar fácilmente la biomasa y recircularla o reutilizarla**
- 2- Restricciones de transferencia de materia
- 2- densidad menor de células que en cultivo libre, }
- 3- fuerza de adhesión,
- 4- actividad biocatalítica
- 5- Estabilidad operacional.



DESULFURIZACION NANOBIOCATALITICA

En este caso se incluye dentro de la preparación del inmovilizante nanopartículas super-paramagnéticas. De esta forma se pueden separar los microorganismos con un campo magnético.

Los métodos de preparación son un poco más complejos que la inmovilización en materiales no magnéticos.

Mejoras: recuperación y recirculación, mejora la actividad de la reacción, mayor estabilidad, mayor resistencia a la pérdida de células mayor número de ciclos
En ensayos realizados comparando células inmovilizadas en materiales no magnéticos y súper-paramagnéticos se ha logrado en estos últimos no solamente mejorar la recuperación sino también mejora la actividad en la reacción de biodesulfurización, mayor estabilidad, mayor resistencia a la pérdida de células y además mayor número de ciclos de uso mediante recirculación (de 5 a 7).

En el caso de las nanopartículas se disminuyen los problemas de transferencia de materia, pérdida de células y formación de películas sobre el agente inmovilizante. Esto procesos pueden ser mejorados por el uso de surfactantes.



Resumen de proceso

1. Crecimiento de microorganismos en un reactor biológico con adecuada fuente de carbono y nutrientes para alcanzar la biomasa necesaria
2. Separación de la biomasa del medio de cultivo
3. Uso de la biomasa en un reactor con una relación mínima de H₂O / HC de 3:1
4. Separación de fases (acuosa, hidrocarburo y biomasa)
5. Reciclado de la biomasa (pasta)
6. Recuperación secundaria de biomasa por filtración
7. Remoción de sulfato por precipitación con cal u otras sales
8. Remoción de la fase acuosa del hidrocarburo (separador electrostático)

