

PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETRÓLEOS

Profesor: Ing. Jorge Nozica

CLASE N° 7: UNIDAD 6 HIDROCONVERSION

- HIDROTRATAMIENTO E HIDROCRACKING
- QUIMICA
- TERMODINAMICA Y CINETICA
- PROCESOS
- CONDICIONES DE OPERACION
- CORRELACIONES EMPIRICAS
- EJEMPLOS

HIDROCONVERSION

- CONJUNTO DE PROCESOS EN LOS QUE LOS HIDROCARBUROS REACCIONAN CON HIDRÓGENO
- HIDROTRATAMIENTO: Describen los procesos de remoción de sulfuros, nitrógeno e impurezas metálicas, por hidrógeno, en presencia de un catalizador.
- HIDROCRACKING: proceso de craking catalítico de corrientes de alimentación en productos de bajos puntos de ebullición por reacción con hidrógeno
- HIDROGENACIÓN: Término usado para identificar los procesos de saturación de aromáticos con hidrógeno en su correspondiente nafteno

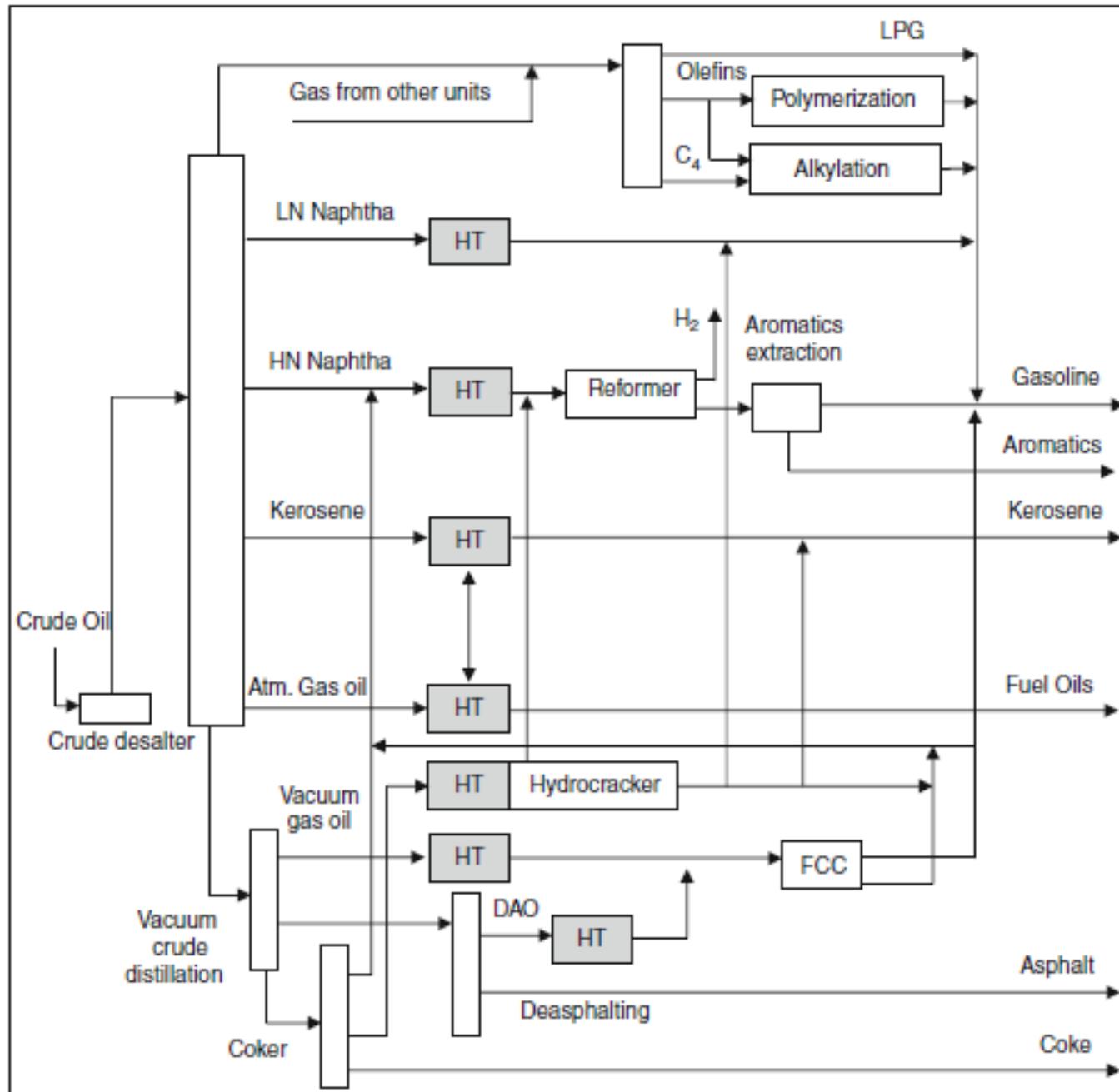
HIDROTRATAMIENTO

- OBJETIVOS
- REMOCIÓN DE IMPUREZAS: Sulfuros, nitrógeno u oxígeno para el control final de la especificación de productos o para preparación de corrientes de alimentación a otros procesos.
- REMOCIÓN DE METALES: retenidos en “Reactor de Guarda”, cuando los compuestos organometálicos son hidrogenados y depositados en los poros del catalizador
- SATURACIÓN DE OLEFINAS: Para obtener compuestos más estables

IMPORTANCIA DEL HIDROTRATAMIENTO

- PROTECCIÓN DE UNIDADES Y ACONDICIONAMIENTO DE CORRIENTES:
 - Reformado: Hidrotratamiento de nafta para remover Me + S
 - Hidrocraker: HT para reducir S, Me y Ar
 - FCC: VGO usado para alimentación de FCC, reducir S, Me, Poliaromaticos y carbón Conradson
- AJUSTE DE ESPECIFICACIONES
 - Desulfuración de Kero, gasoil y lube
 - Estabilización por saturación de olefinas
 - Desaromatización de Kero, para incorporar cetano en el blend de gasoil

HIDRO TRATAMIENTO



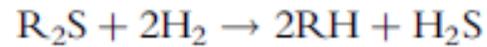
QUIMICA DEL HT

1. Desulphurization

a. Mercaptanes:



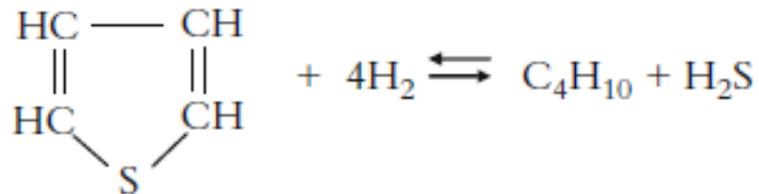
b. Sulphides:



c. Disulphides:



d. Thiophenes:



2. Denitrogenation

a. Pyrrole:



b. Pyridine:

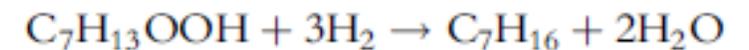


3. Deoxidation

a. Phenol:

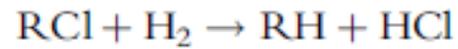


b. Peroxides:

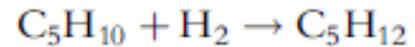


QUIMICA DEL HT

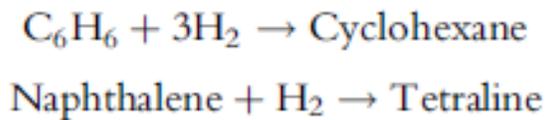
4. Hydrogenation of chlorides



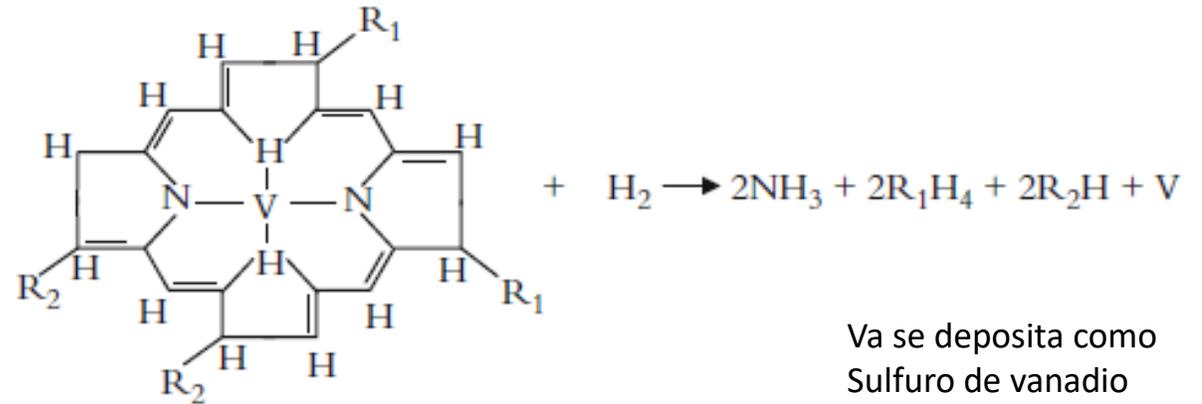
5. Hydrogenation of olefins



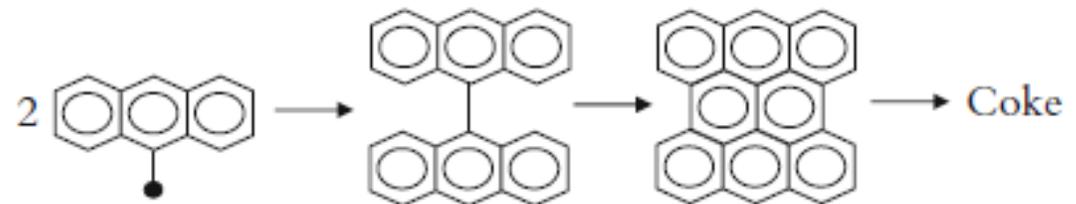
6. Hydrogenation of aromatics



7. Hydrogenation of organo-metallic compounds and deposition of metals



8. Coke formation by the chemical condensation of polynuclear radicals



CATÁLISIS

- Catalizador de Matriz de Alúmina impregnada en Metales combinados – 200-300 m²/g
- Co/Mo: El más utilizado para desulfuración de corrientes directas
- Ni/Mo: Es utilizado cuando es requerido más actividad para saturación de compuestos aromáticos polinucleares o remover Nitrógeno
- Ni/W es usado cuando es necesario incrementar considerablemente la actividad de saturación aromática

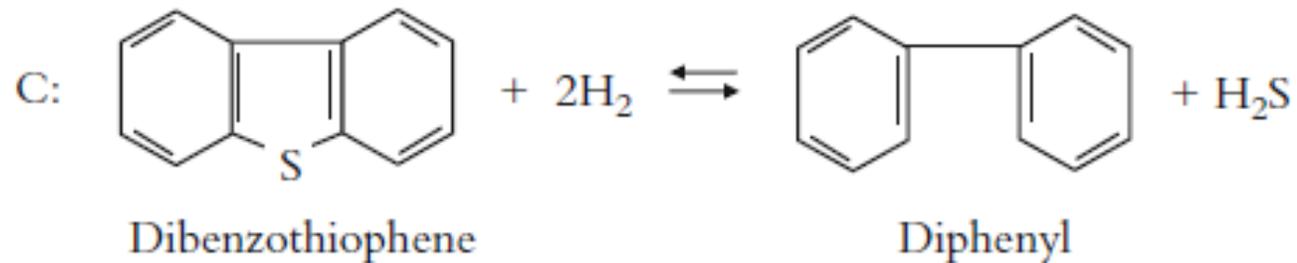
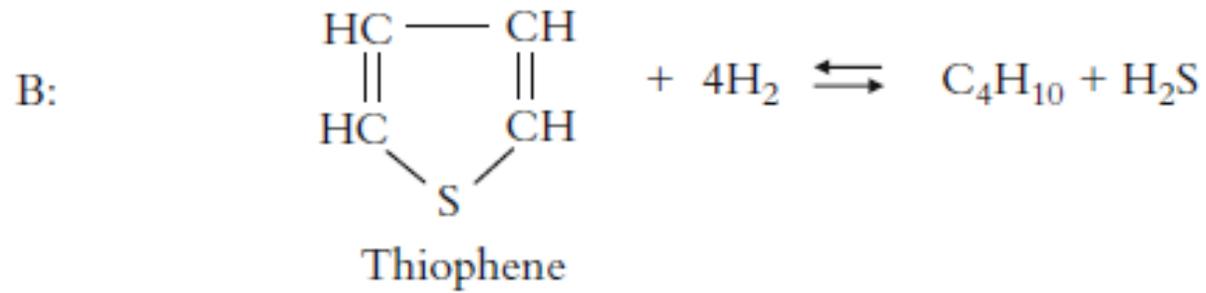
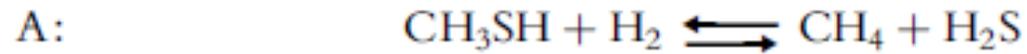
Catalyst	Hydro-desulphurization	Hydro-denitrogenation	Aromatics hydrogenation
Co–Mo/Alumina	Excellent	Good	Fair
Ni–Mo/Alumina	Very good	Very good	Good
Ni–W/Alumina	Good	Good	Excellent

CATÁLISIS

- TAMAÑO DE POROS DE CATALIZADOR:
 - Poros pequeños: Favorecen reacciones de desulfuración (HDS)
 - Poros Grandes: Favorecen la deposición de Metales (HDM), escogidos en reactores de guarda.
 - \emptyset 6 a 9 nm es común
- RESISTENCIA A ENVENENAMIENTO:
 - Co/Mo y Ni/Mo son los más resistentes a envenenamiento y más utilizados para HDS desde naftas livianas a residuo atmosférico
 - Utilizados en conjunto, promueven HDS y HDM.

TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- Las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas reversibles



TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

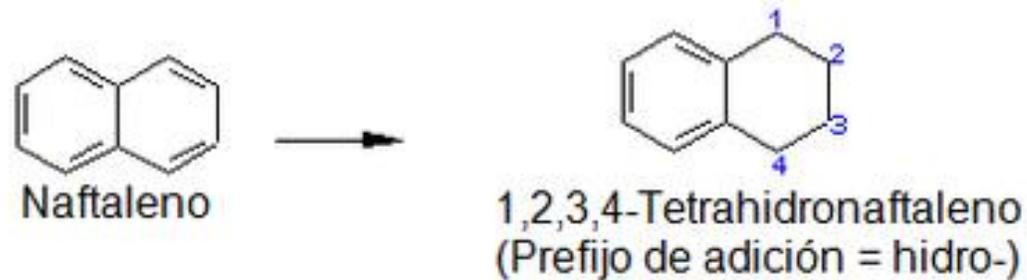
Reaction	ΔH (kJ/mol)
Desulphurization of sulphides	-117.0
Desulphurization of disulphides	-209.0
Desulphurization of thiophenes	-284.2
Deoxidation of phenol	-66.9
Hydrogenation of benzene	-209.0
Hydrogenation of naphthene	-125.4

La constante de equilibrio para la reacción de hidrogenación de metil mercaptano (A)

$$(K_{\text{cq}})_A = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CH}_3\text{SH}} P_{\text{H}_2}}$$

TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

- La HIDROGENACIÓN de olefinas (dobles enlaces) es usualmente completa. La hidrogenación de aromáticos suele alcanzar el equilibrio bajo ciertas condiciones, lo que la hace más dificultosa
- Ej: en condiciones similares de 15 bar (220 psi) y 395°C (743°F) se obtiene:
 - 0.99 Conversión de Tiofeno en Butano, por hidrogenación
 - 0.97 conversión de Piridina en Pentano
 - 0.4 conversión de Naftaleno en tetra hidro-naftaleno



CINETICA

- Las Reacciones de Hidrotratamiento se ajustan al modelo cinético

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Velocidad de reacción

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right)$$

Ecuación resuelta para n
distinto de 1

Co: Concentración inicial de S (w%) en la alimentación

C: Concentración final de S en el producto

K: constante cinética (1/h)

T: Tiempo (h)

n: orden de reacción

CINETICA

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n$$

Si $n= 1$, la ecuación se resuelve:

$$Kt = \ln (C/Co)$$

Se ha determinado que para los cortes directos (nafta y kerosene) $n=1$

El hidrotratamiento de Gasoil se ajusta a un modelo de orden $n= 1.5$ a 1.7

El hidrotratamiento de VGO, se ajusta a modelos de orden 2

EJERCICIO 2

Calcular el volumen de catalizador necesario para HDS de VGO. El contenido inicial es 2.3%wt y el contenido final de sulfuro debe ser 0.1%wt.

La constante cinética, se puede expresar $k = 2.47 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-14,995}{T}\right)$

Las condiciones de reacción son

T= 415°C

P= 5.1 Mpa

n = 1.7

Caudal de alimentación= 167500 kg/h

Densidad = 910 kg/m³

EJERCICIO 2

At $T = 415 \text{ }^\circ\text{C}$, $k = 8.455 \text{ h}^{-1}$ Usando ecuación n distinto de 1

$$8.455t = \frac{1}{1.7 - 1} \left(\frac{1}{0.1^{0.7}} - \frac{1}{2.3^{0.7}} \right)$$

$t = 0.75 \text{ Hr}$ (tiempo de reacción necesario)

Vol de catalizador = caudal volumétrico x t de reacción

Caudal volumétrico = $167500 \text{ kg/h} / 910 \text{ kg/m}^3$

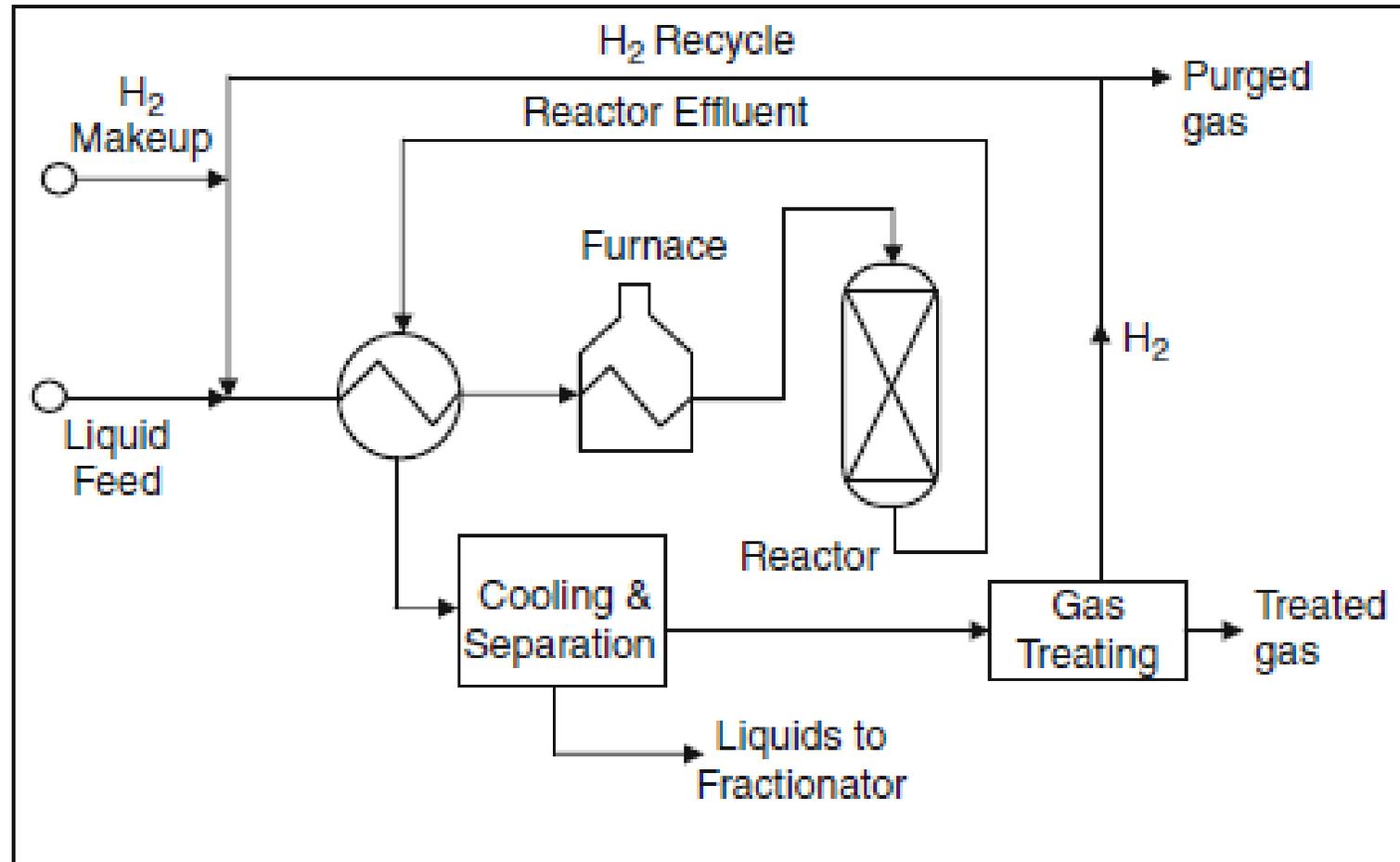
Vol Cat = $184 \text{ m}^3/\text{h} \times 0.75 \text{ h}$

Vol Cat = 138 m^3

PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

- La alimentación líquida es mezclada con H₂ para ingresar juntas a un calentador, se calienta hasta temperatura de reacción en un horno y de allí es derivada al un reactor de lecho fijo catalítico
- El efluente es enfriado y en un separador de alta presión, el gas rico en hidrógeno se separa.
- El SH₂ es removido en un desorbedor (scrubber) con amina como AMS
- Parte del gas de reciclaje se purga para mantener la acumulación de C₃-C₄ y controlar la concentración parcial de H
- El líquido de salida del reactor es enviado a un fraccionador para separar los cortes.

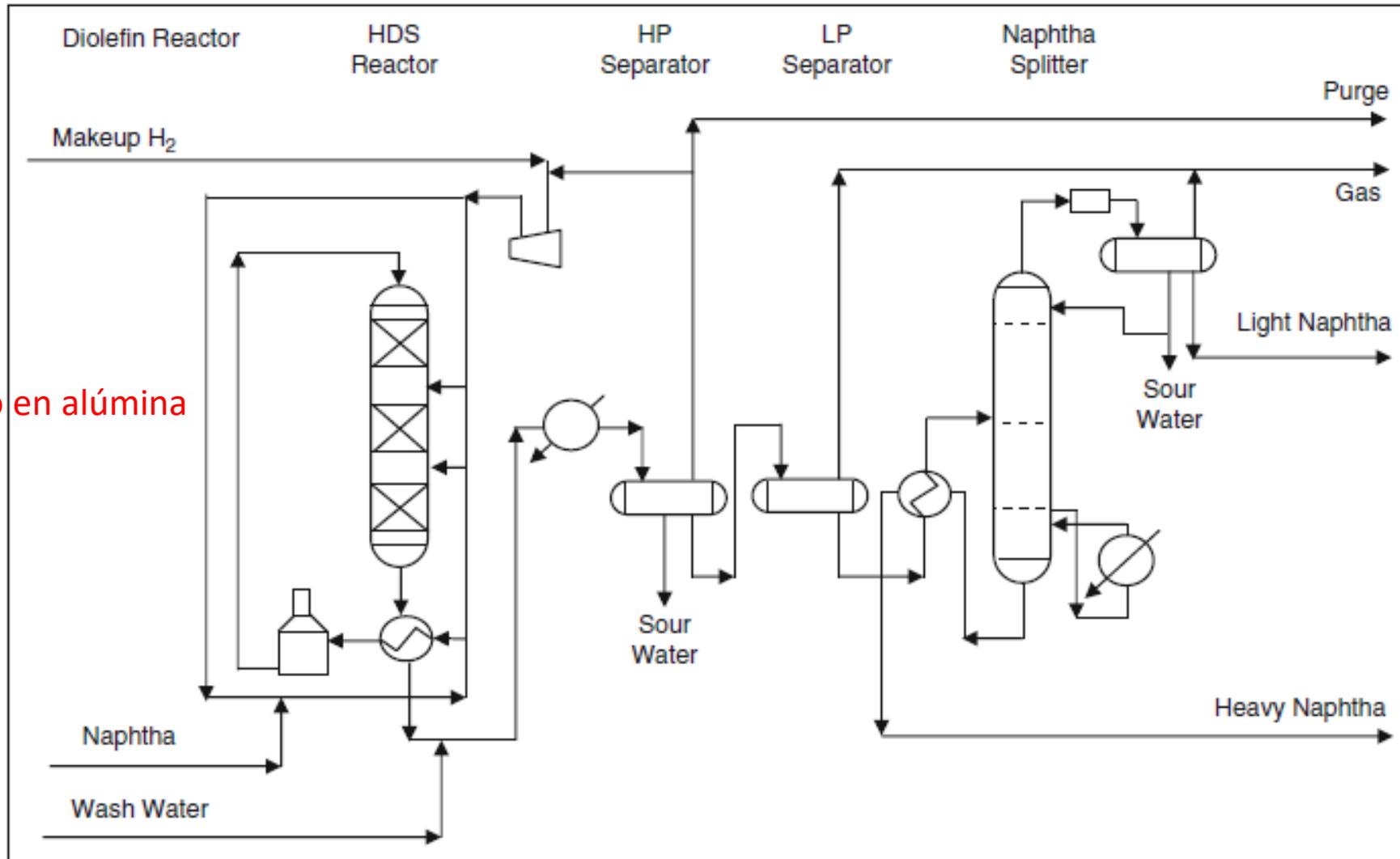
HidroTratamiento - ESQUEMA



HT DE NAFTA

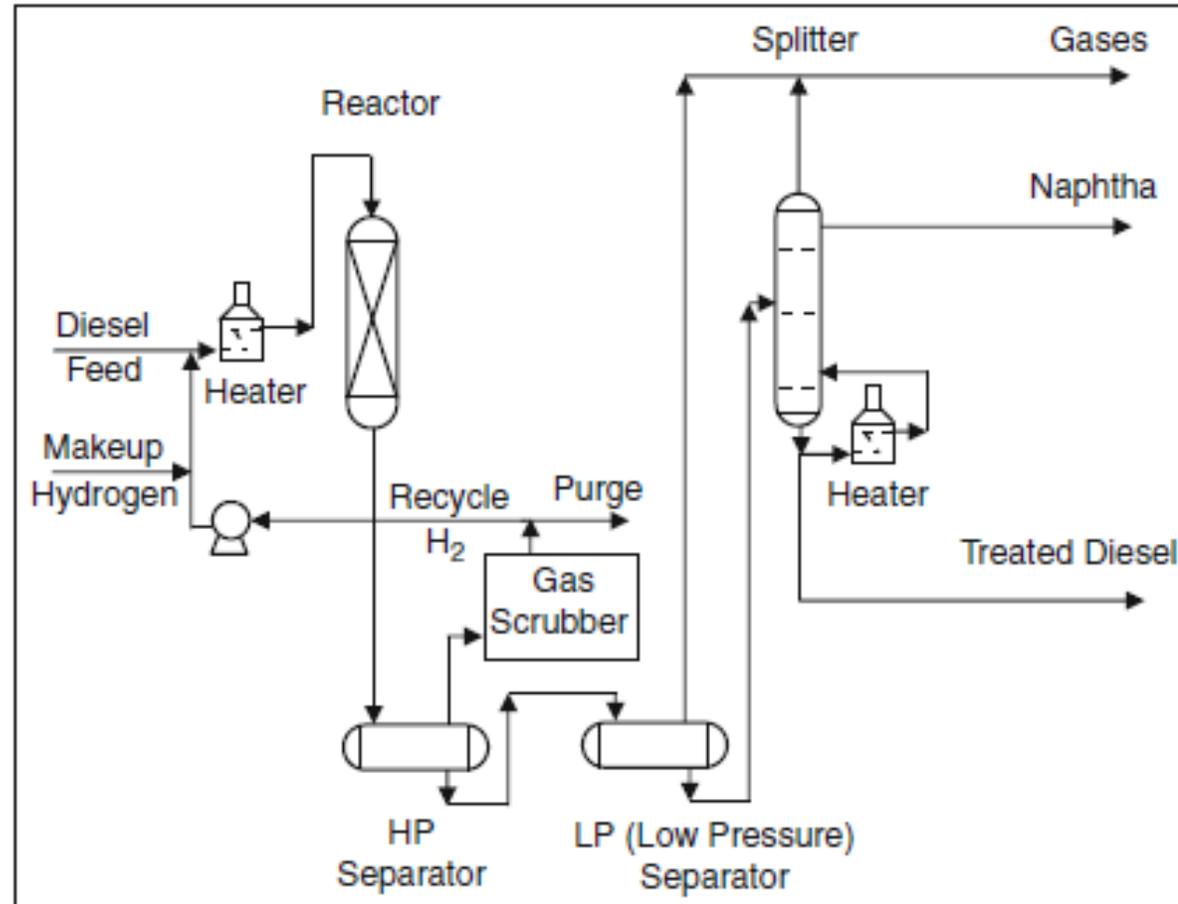
Nafta pesada es HT para ingresar en Reactor de Reformado, para proteger Catalizador Pt

Co/Mo en alúmina



HT DE DESTILADOS MEDIOS

Los destilados medios son una mezcla de parafinas saturadas y algunos aromáticos que pueden tener hasta tres anillos aromáticos. Kerosen, Jet fuel oil y diésel fuel, provienen de esta corriente



HT DE DESTILADOS MEDIOS-propiedades

Property	Feed	Naphtha	ATK ^a	Heavy kerosene
Aniline point (°F)	143			156.5
API	46.44	58.89	44.82	41.17
Density	0.7952	0.7432	0.8025	0.8195
Aromatics (vol%)	22	10.3	19.1	19.9
Cloud point (°F)				2
ASTM distillation (°F)				
(IBP)	192	124	384	452
5 vol%	306	178	396	464
10 vol%	324	202	400	472
20 vol%	346	232	404	478
30 vol%	362	256	406	484
50 vol%	396	292	412	500
70 vol%	440	316	422	518
90 vol%	504	348	440	544
95 vol%	526	360	448	556
(EBP)	556	394	470	576
Flash point (°F)			184	226
Freeze point (°F)			-65.2	
Pour point (°F)				Zero
Smoke point (mm)	24		26	25
Sulphur (ppm)	4500	1900	3.6	41.1
Kinematic viscosity at 122 °F (cSt)	1.1		1.32	2.2

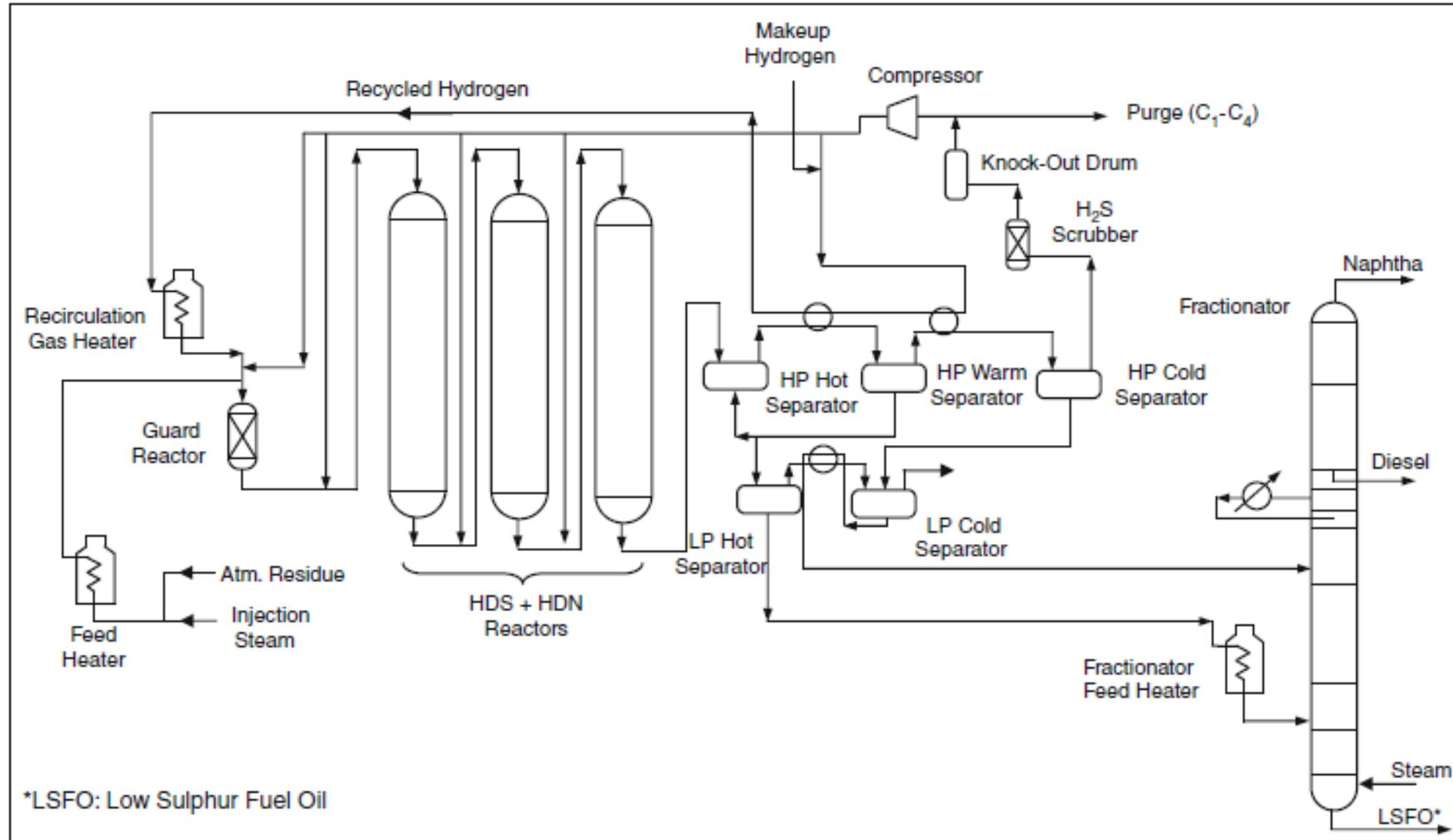
^aAviation turbine kerosene.

HT DE RESIDUO ATMOSFERICO-ARDS

- La alimentación líquida es introducida al calentador donde es inyectado vapor a $T < 370^{\circ}\text{C}$ para prevenir coking. El H_2 de reciclaje, es recalentado y mezclado junto a la alimentación, ingresan al reactor de guarda.
- Se usa catalizador de poros grandes para promover deposición de ME (Ni y Va)
- Se utilizan 3 o 4 reactores en serie para operar a distintas condiciones de severidad para promover distintas reacciones
- Al finalizar, se eleva la temperatura para quemar el carbón depositado

	Feed	Naphtha	Diesel	LSFO
TBP cut point ($^{\circ}\text{F}$)	680	C_5-320	320–680	680
API gravity	13.2	52.5	33.5	22.7
Sulphur (wt%)	4.2	0.1	0.05	0.5
Nitrogen (wt%)	0.26	–	0.02	0.13
Metal (Ni + V) (wppm)	75–90	–	–	28

HT DE RESIDUO ATMOSFÉRICO - ARDS



CONDICIONES DE OPERACION

- Presión, Temperatura, Carga de catalizador, Caudal de alimentación
- Presión parcial de Hidrógeno

Se debe mantener la presión parcial de H mayor a la de HC, por lo que se utiliza alta presión y alto caudal de H

Altas temperaturas aumentan la velocidad de reacción, pero demasiada provocan craking y formación de coke.

CONDICIONES DE OPERACIÓN-HIDROTRATAMIENTO

Rango de operaciones recomendadas para diferentes fracciones de alimentación

Feedstock	Naphtha	Kerosene	Gas oil	Vacuum gas oil	Residue
Boiling range, °C	70–180	160–240	230–350	350–550	>550
Operating temperature, °C	260–300	300–340	320–350	360–380	360–380
Hydrogen pressure, bar	5–10	15–30	15–40	40–70	120–160
Hydrogen consumption, wt%	0.05–0.1	0.1–0.2	0.3–0.5	0.4–0.7	1.5–2.0
^a LHSV, hr ⁻¹	4–10	2–4	1–3	1–2	0.15–0.3
H ₂ /HC ratio, std m ³ /m ³	36–48	36–48	36–48	36–48	12–24

^aLHSV = Liquid volumetric flow rate at 15°C (ft³/h)/Volume of catalyst (ft³)

CORRELACIONES DE HT

CORRELACIÓN EMPIRICA PARA HT DE NAFTA Y GASOIL – (Maples, 1993)

Correlación 1: Cálculo de volumen de H₂ necesario para HDS

$$\text{SCFB H}_2 = 191S_f - 30.7$$

SCFB: Standard Cubic Feet per Barrel, es el volumen de H₂ necesario para remoción completa de sulfuros

S_f: concentración de Sulfuro %wt

Correlación 2: Cálculo de gravedad API de los productos obtenidos

$$\Delta(\text{API})_p = 0.01 \times (\text{SCFB H}_2) + 0.036 \times (\text{API})_f - 2.69$$

P refiere a productos y f a alimentación

Correlación 3: Predicción de PNA en la corriente a procesar

$$\text{Vol}\% \text{ Paraffins} = 12.8K_f^2 - 259.5K_f + 1330.0$$

$$\text{Vol}\% \text{ Naphthene} = -78.5K_f^2 + 1776.6K_f - 9993.7$$

$$\text{Vol}\% \text{ Aromatics} = 38.4K_f^2 - 894.3K_f + 5219.4$$

K = factor caracterización de Watson

CORRELACIONES DE HT

CORRELACIÓN EMPIRICA PARA HT DE DESTILADOS MEDIOS – (Maples, 1993)

Correlación 4: Cálculo de volumen de H₂ necesario para HDS

$$\text{SCF H}_2/\text{bbl} = 110.8 \times (S_f) + 10.2 \times (\text{HDS}\%) - 659.0$$

SCFB: Standard Cubic Feet per Barrel, es el volumen de H₂ necesario para remoción completa de sulfuros

S_f: concentración de Sulfuro %wt

HDS %: Porcentaje requerido de hidrosulfuración (severidad)

Correlación 5: Cálculo de gravedad API de los productos obtenidos

$$\Delta(\text{API})_p = 0.00297 \times (\text{SCF H}_2/\text{bbl}) - 0.11205 \times (\text{API})_f + 5.54190$$

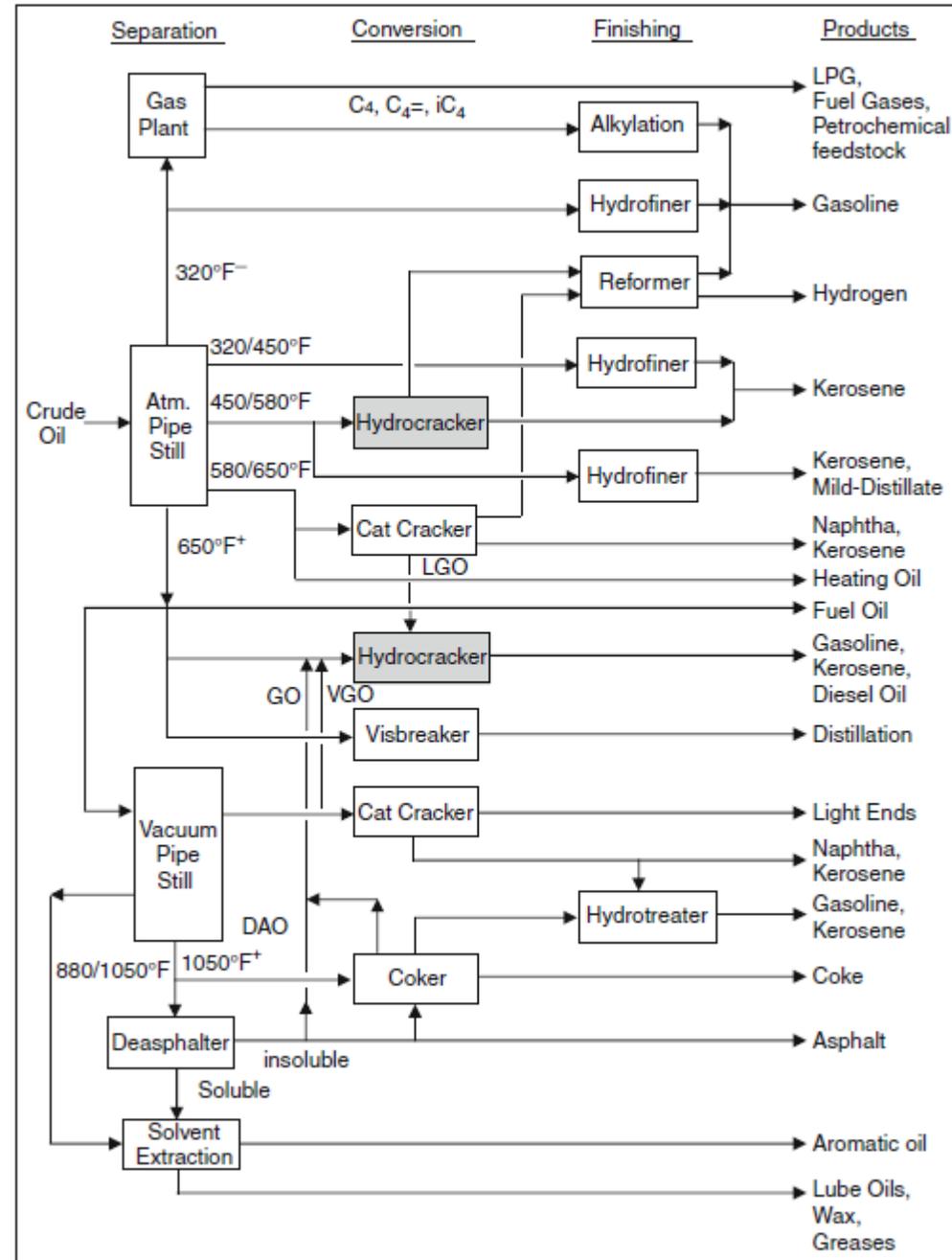
Válida para %wt de S en producto de 0.5 a 6 %

HIDROCRACKING

- FUNDAMENTOS Y OBJETIVOS

- Convertir e hidrogenar hidrocarburos de alto peso molecular en hidrocarburos de bajo peso molecular, por REACCIÓN CATALÍTICA
- Catalizador bifuncional, con parte metálica que promueve hidrogenación y parte ácida, promueve craking.
- La reacción de craking produce rotura de enlaces y los productos insaturados resultantes, son hidrogenados produciendo compuestos estables

HIDROCRACKING



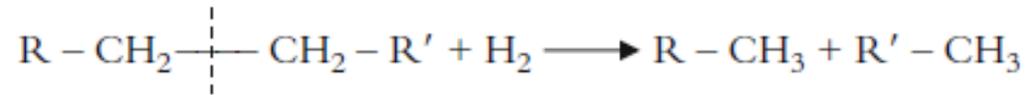
ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS HIDROCRACKING

Feedstocks	Products
Kerosene	Naphtha
Straight-run diesel	Naphtha and/or jet fuel
Atmospheric gas oil	Naphtha, jet fuel, and/or diesel
Vacuum gas oil	Naphtha, jet fuel, diesel, lube oil
FCC LCO	Naphtha
FCC HCO	Naphtha and/or distillates
Coker LCO	Naphtha and/or distillates
Coker HCO	Naphtha and/or distillates
Deasphalted oil	Olefin plant feedstocks

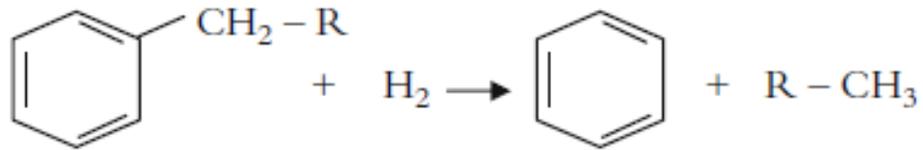
- VGO es la alimentación más usada. Produce destilados medios con bajo contenido de S
- Nuevas tecnologías se utilizan para remover parafinas y aromáticos de bases lubricantes, reemplazando los procesos de desparafinado y desaromatizado con solvente.

QUIMICA DEL HIDROCRACKING

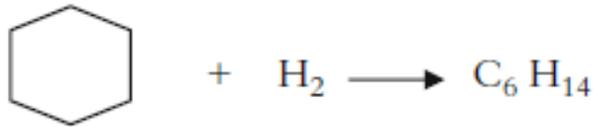
1. Alkane hydrocracking



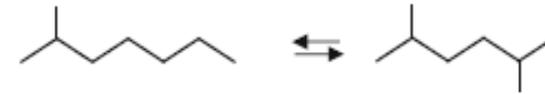
2. Hydrodealkylation



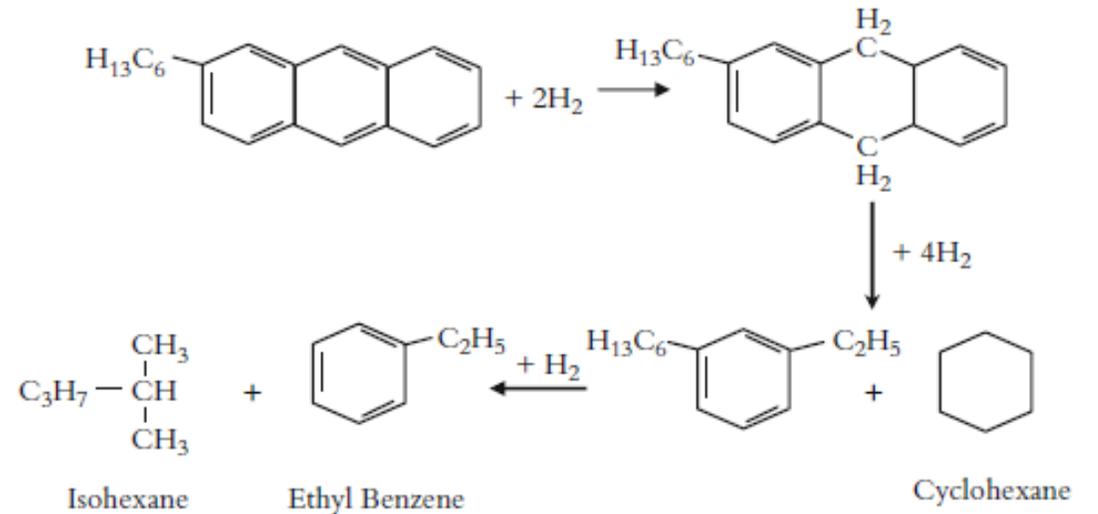
3. Ring opening



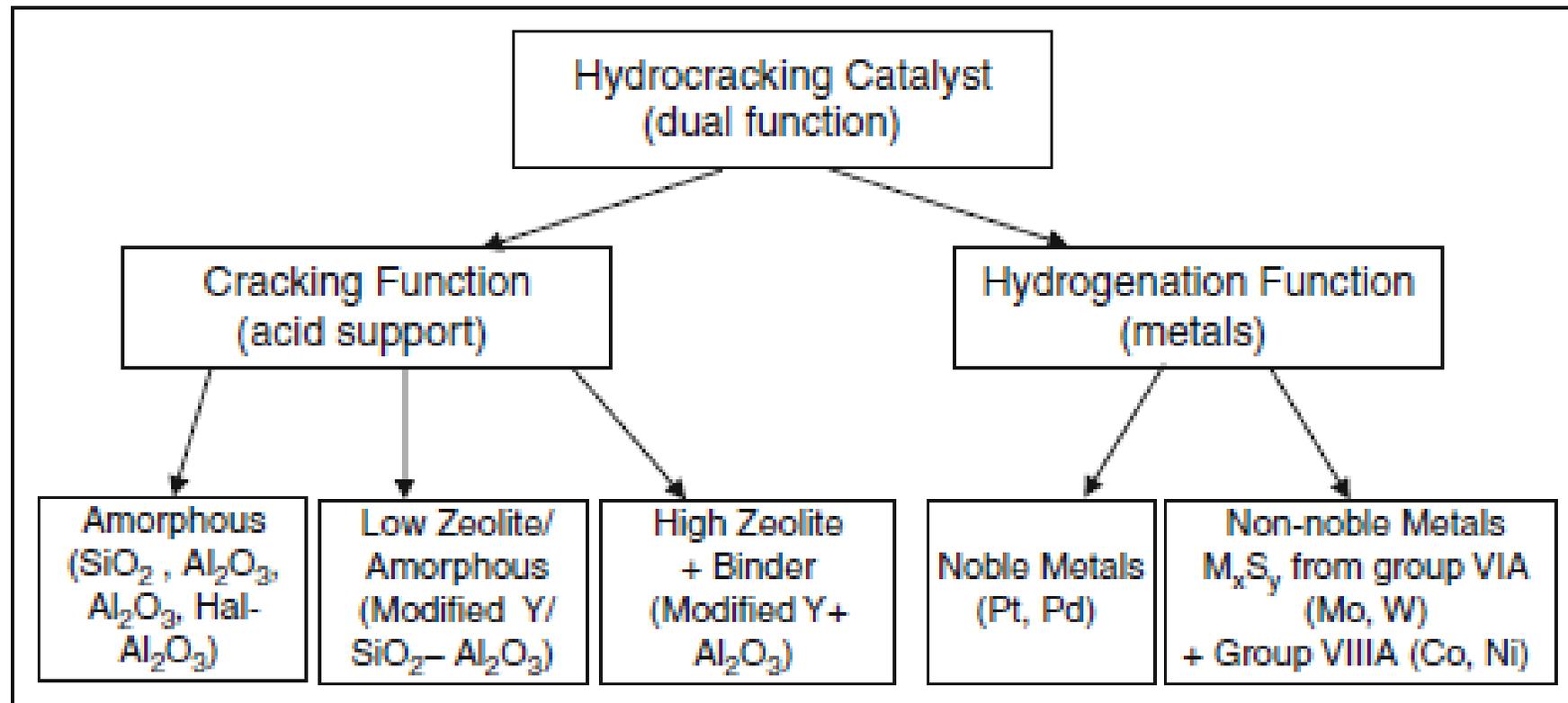
4. Hydroisomerization



5. Polynuclear aromatics hydrocracking



CATÁLISIS DEL HIDROCRACKING



CATÁLISIS DEL HIDROCRACKING

- SOPORTES ACIDOS-Actividad de craking
 - Oxidos Amorfos: Silica y alúmina
 - Zeolita cristalina: Zeolita modificada tipo Y
 - Mezcla de Zeolita Cristalina y óxido amorfo

Las reacciones de roturas de enlaces e isomerización, se producen en estos sitios

- SOPORTES METALICOS - -actividad hidrogenación/deshidrogenación
 - Metales nobles: Pd, Pt
 - Sulfuros de metales de Grupo VIA: Mo, W
 - Sulfuros de metales de Grupo VIIIA: Co, Ni

CATÁLISIS DEL HIDROCRACKING

- La hidrogenación, produce compuestos más reactivos para reacciones de craking y remoción de heteroátomos, reduciendo la velocidad de la reacción de coking.
- También producen intermedios olefínicos por deshidrogenación, que conducen al craking
- La relación de funcionalidad de craking/hidrogenación se ajusta para optimizar actividad y selectividad

Table 7.12 Bifunctional catalyst strength for hydrogenation and craking

Hydrogenation function	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/W	Pt(Pd)
	x	xx	xxx	xxxx
Cracking function	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Hal	SiO ₃ -Al ₂ O ₃	Zeolite
	x	xx	xxx	xxxx

x represents order of strength

TERMODINAMICA Y CINETICA DEL HIDROCRACKING

LAS REACCIONES DE HIDROCRACKING SON EXOTERMICAS

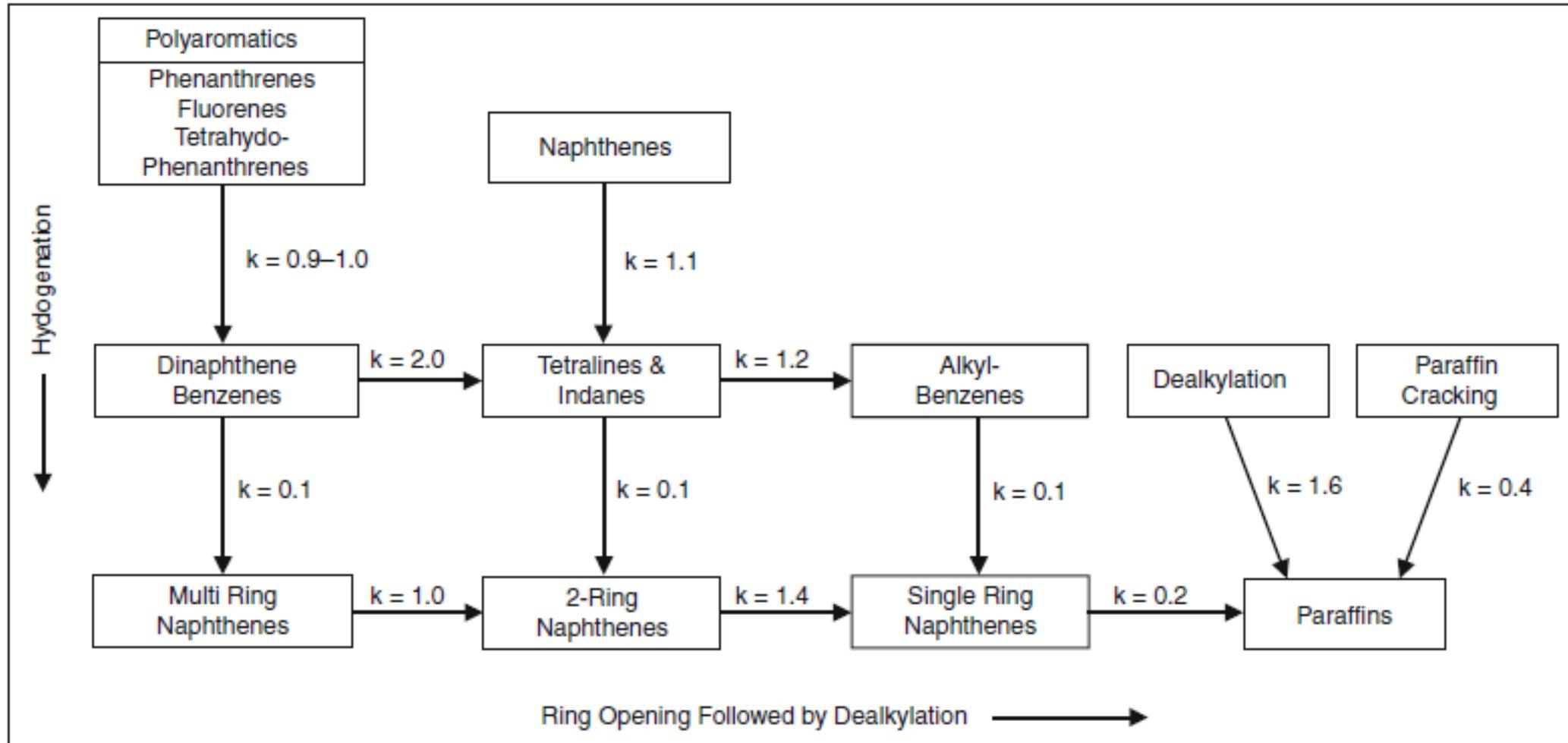
Reaction type	Average heat of reaction at 400 °C (kJ/mol)
Aromatics hydrogenation	-210
Paraffin hydrocracking	-46 to -58
Naphthenes hydrocracking	-42 to -50
Aromatics hydroalkylation	-42 to -46

$$\% \text{Conversion} = \left(\frac{(\text{EP}^+)_{\text{feed}} - (\text{EP}^+)_{\text{products}}}{(\text{EP}^+)_{\text{feed}}} \right) \times 100$$

La conversión se define en términos de variación de End Boiling Point, las ecuaciones cinéticas responden a modelos complejos que consideran reacciones sucesivas y competitivas

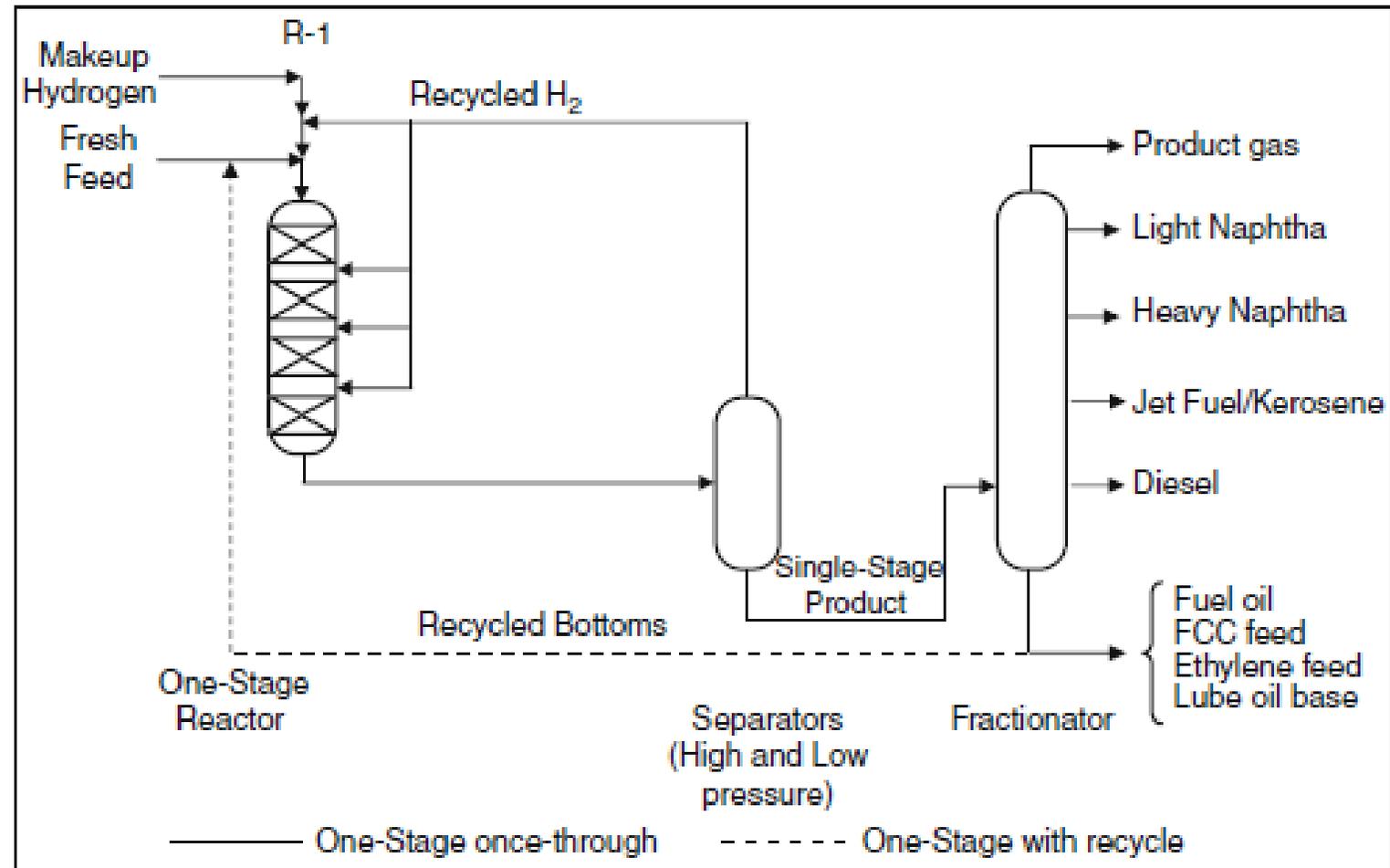
TERMODINAMICA Y CINETICA DEL HIDROCRACKING

VELOCIDADES DE REACCIÓN RELATIVAS



PROCESOS DE HIDROCRACKING

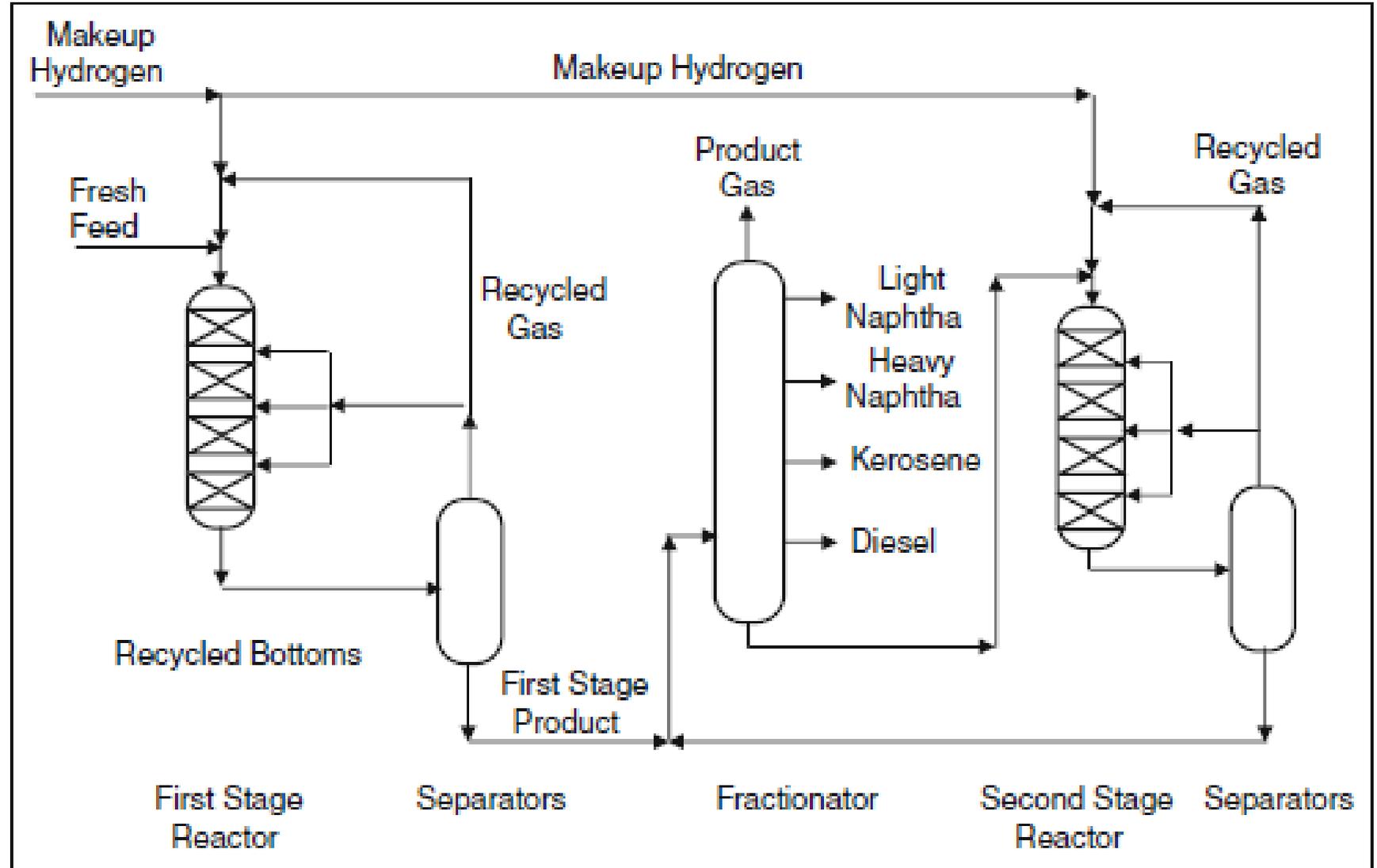
- 1 ETAPA



Puede utilizarse con reciclo de fondo de torre fraccionadora para mejorar la producción de gasoil, utilizando catalizador de óxido amorfo

PROCESOS

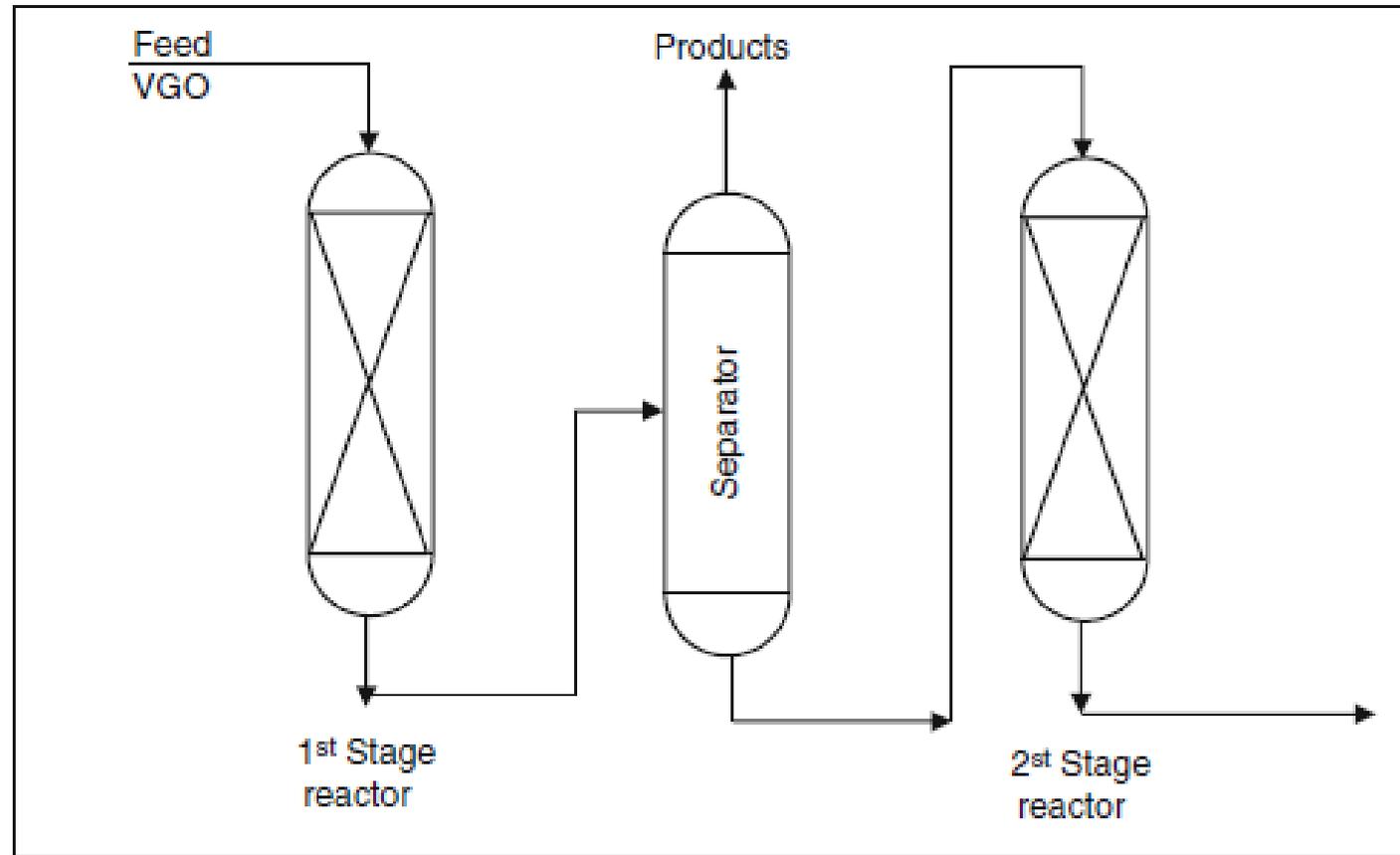
- 2 ETAPAS



Se utiliza en el R1 una relación alta Hidrogenación/cracking en la actividad del catalizador, para remover S y N. En el R2 se utiliza baja relación y se promueve la producción de nafta

Operación del PROCESO

La configuración de dos etapas permite mayor flexibilidad y la posibilidad de utilizar alimentaciones más pesadas, dada la posibilidad de proteger el catalizador con actividad de craking, por remoción de gases de SH₂ y NH₃



Main Reaction	Main Reaction
HDS Hydrodesulfurization	HDA Aromatic Hydrogenation
HDN Hydrodenitrogenation	HDI Hydroisomerization
HDA Aromatic Hydrogenation	HDC Hydrocracking
Control parameter: nitrogen specification	Control parameter: yields specification

SEVERIDAD

Table 7.16 Comparison of operating conditions of mild hydrocracking, hydrotreating and conventional hydrocracking (Secherzer and Gruia, 1996).

Operating conditions	Hydrotreating	Mild hydrocracking	Hydrocracking
Conversion (%)	–	20–70	70–100
H ₂ pressure (bars)	25–50	35–70	85–140
H ₂ flow (L/min)	300	300–1000	1000–2000
Temperature (°C)	360–400	350–440	350–450
LHSV (h ⁻¹)	0.5–2.5	0.3–1.5	0.5–2.0
<i>Catalyst</i>			
Hydrogen transfer (Metal)	Co/Mo	Ni/Mo	Ni/Mo
Support	Ni/Mo	Co/Mo	Ni/W Pd
Cracking (acid)	Alumina	Alumina	Si–Al
	–	Si–Al	Zeolite

- Condiciones medias: Reactor de una etapa sin reciclo, opera en condiciones similares a hidrotreamiento (HDS)

SEVERIDAD DEL HIDROCRACKING

- Modo de máxima producción de gasolina
- Modo de máxima producción de ATK (atmospheric turbine kerosene) Jet Fuel
- Modo de máxima producción de Diesel
 - Operando en craking medio (severidad baja), se obtiene la máxima producción de diésel de bajo S. El rango de H en la alimentación es de 1.5-% wt.
 - Operando en craking convencional, la alimentación de H es de 3% wt
 - Alta severidad, (alta concentración de aromáticos) la concentración de H en la alimentación es 4%wt

CORRELACIONES DEL HIDROCRACKING

CORRELACIÓN EMPIRICA PARA HIDROCRACKING EN MODO ATK

Correlación 1: Cálculo de Severidad

– Hydrocracking severity H where

$$H \text{ wt}\% = \frac{\text{lb Hydrogen}}{\text{lb of feed}} \times 100$$

For maximum ATK, assume $H = 3 \text{ wt}\%$

$$\text{In this case } V_H = \frac{\text{thousands of ft}^3 \text{ hydrogen}}{\text{bbl feed}}$$

And is related to hydrocracking severity as

$$V_H = 0.6621 \times H \times SG$$

Correlación 2: Cálculo de Volumen de gasolina producida

– Calculate liquid volume% (LV%) of gasoline

$$\text{Gasoline LV}\% = -0.03734 \text{ API}_f^2 + 1.57575 \text{ API}_f + 0.014923 K \\ - 1.36473 V_H - 0.16324 V_H/K$$

K = factor de Watson

CORRELACIONES DEL HIDROCRACKING

Correlación 3: Cálculo de fracciones derivadas a planta de gases

– Butanes (iC₄ and nC₄)

$$C_4 \text{ LV}\% = 0.020359 (\text{LV}\% \text{ Gasoline})^2 + 0.04888 (\text{LV}\% \text{ Gasoline}) \\ + 0.108964 \text{API}_f$$

Correlación 4: Cálculo de fracciones de nafta pesada

– Heavy naphtha (HN) (180–380 °F)

$$\text{HN LV}\% = -0.10322 (\text{LV}\% \text{ Gasoline})^2 + 2.981215 (\text{LV}\% \text{ Gasoline}) \\ - 0.07898 \text{API}_f$$

Correlación 5: Cálculo de fracciones de ATK

– ATK

Calculated by mass difference between feed and products

– The following equation is used to convert LV% to wt% of hydrocarbon products

$$\text{Product wt}\% = 0.8672 \times \text{Product LV}\% - 0.9969$$