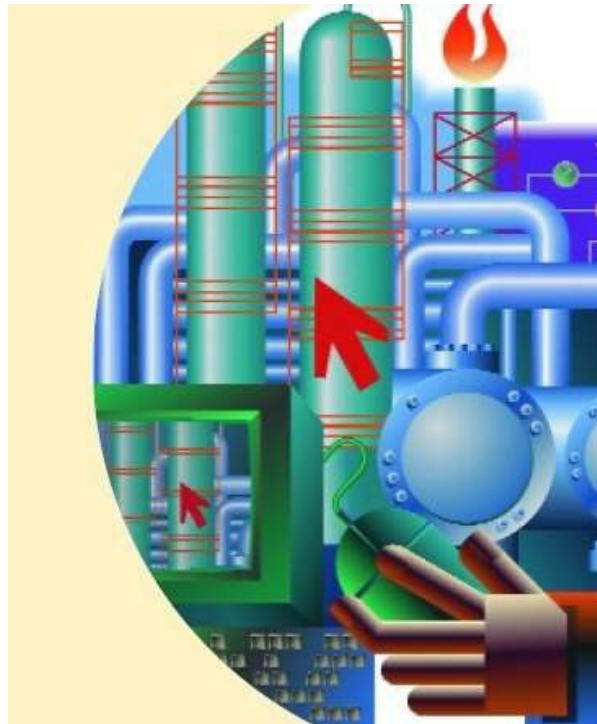


UT6.1: Hidrotratamiento



Docentes a cargo: Ing. CECILIA PIACENTINI

¿Qué es un hidrotratamiento o hidroproceso?

Es el tratamiento de un hidrocarburo con H_2 en presencia de un catalizador a elevada temperatura y presión

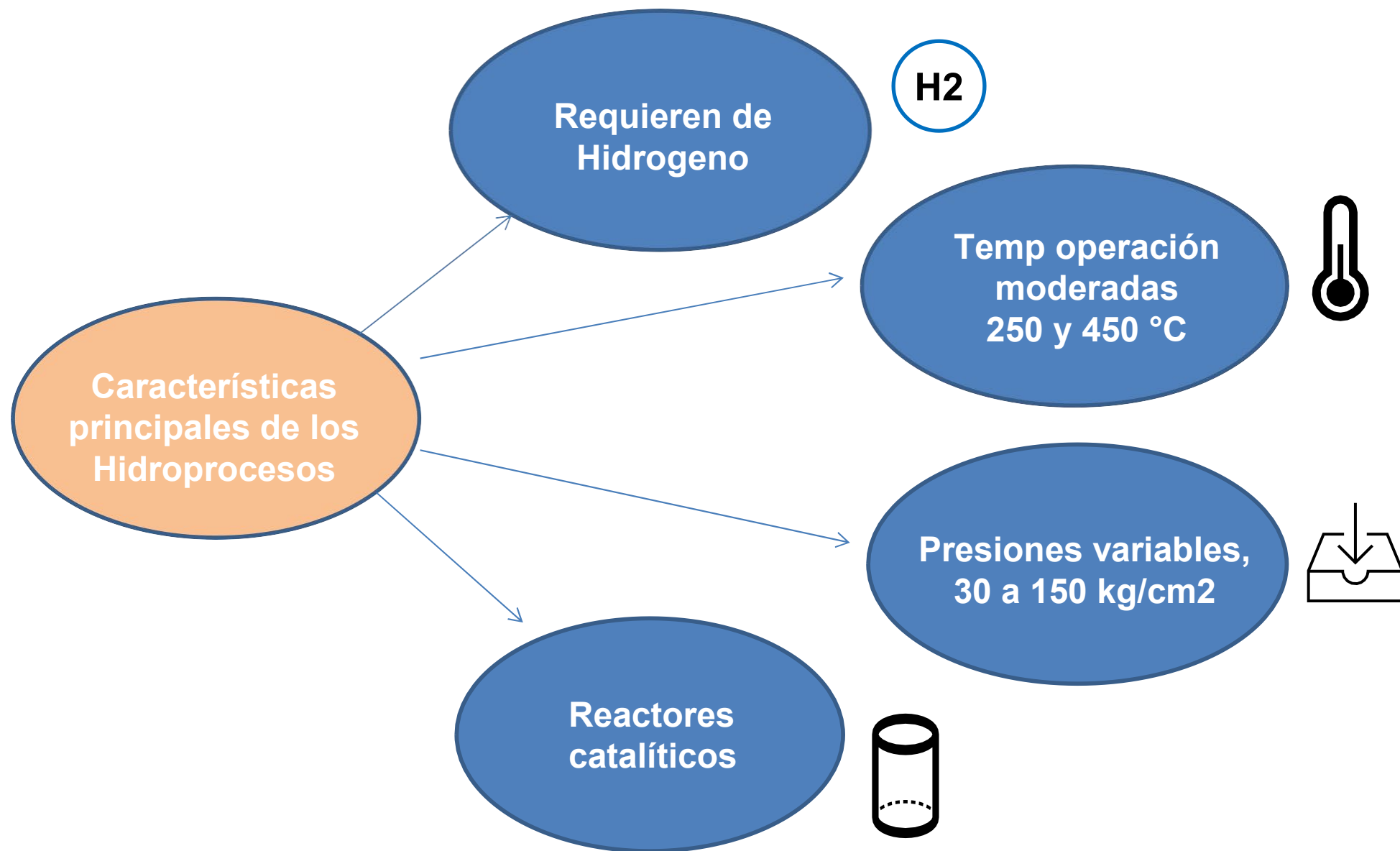
El **objetivo principal** de todos los hidroprocesos es:

ELIMINAR AZUFRE (S) Y NITROGENO (N),
También se producen otras reacciones simultaneas, como saturación de olefinas y algo de craqueo

¿Para qué?
Obtener productos limpios:

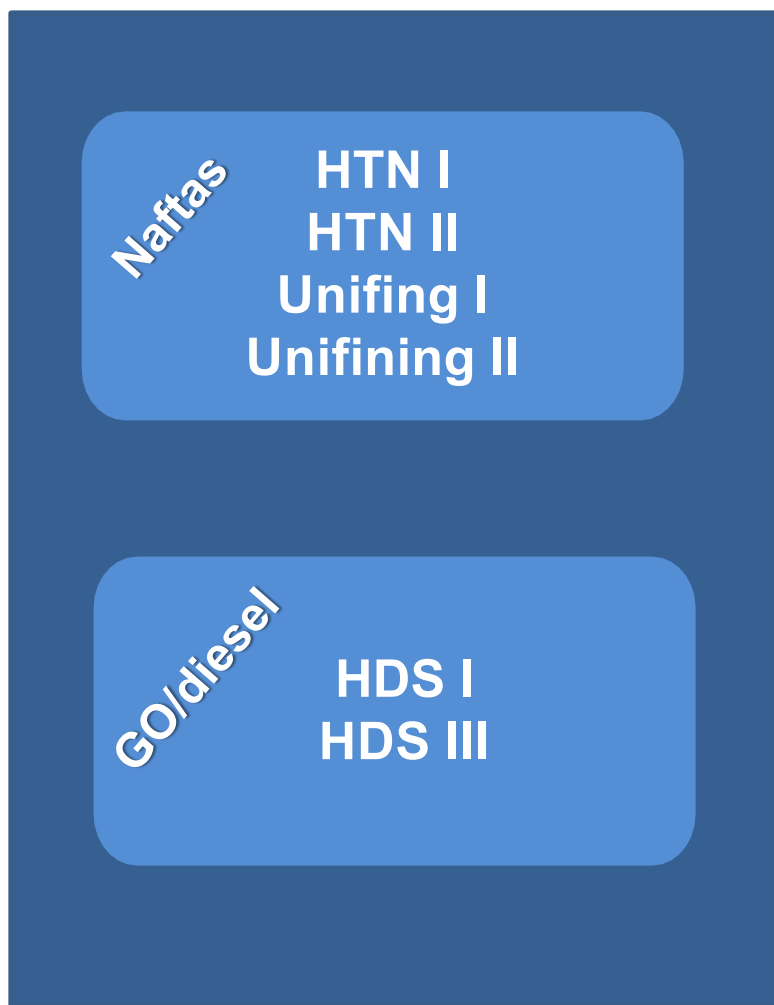
Para ser utilizados como carga a otros procesos: Pre-Tratamiento como por ej Reformado o Isomerización. En estos casos los Hidrotratamientos actúan como guarda de catalizadores

- Cumplimiento de especificaciones, por ejemplo Azufre < 50 o < 10 ppm

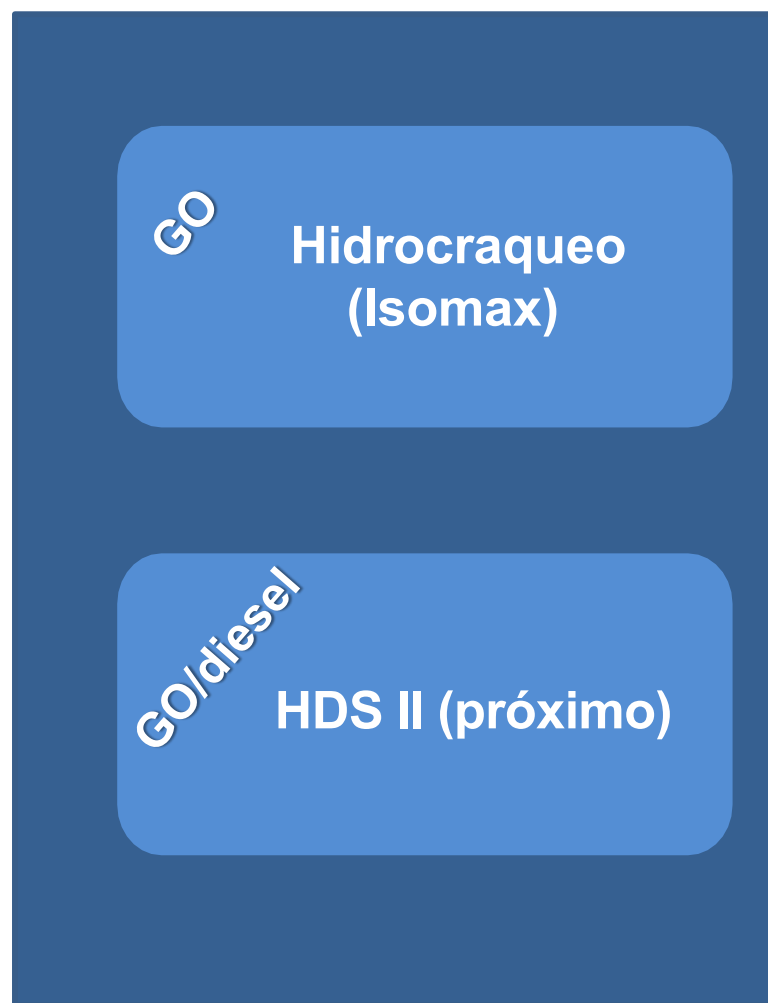


Los hidroprocesos se pueden dividir, de acuerdo a la severidad de la operación en:

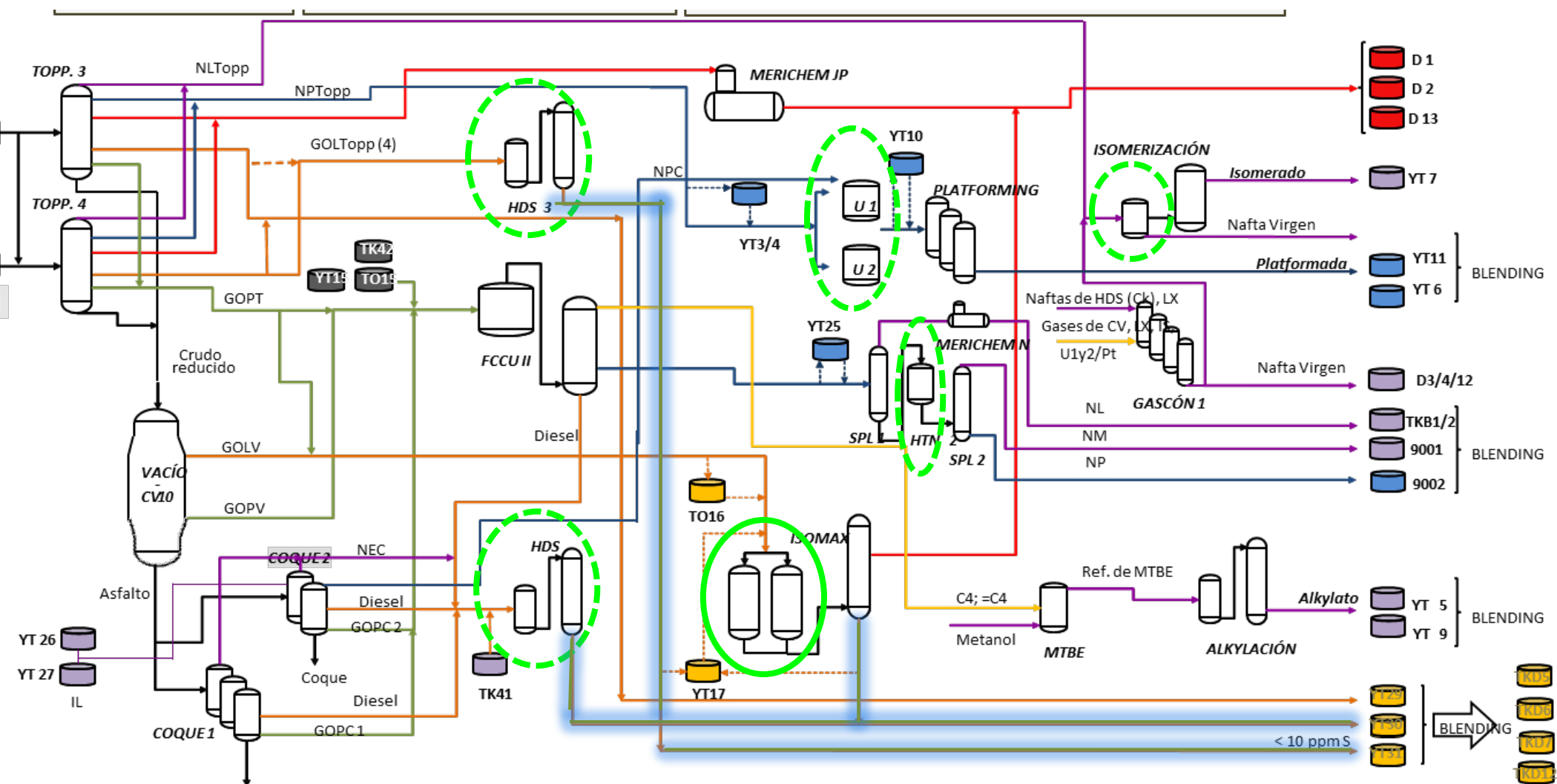
Baja o media severidad



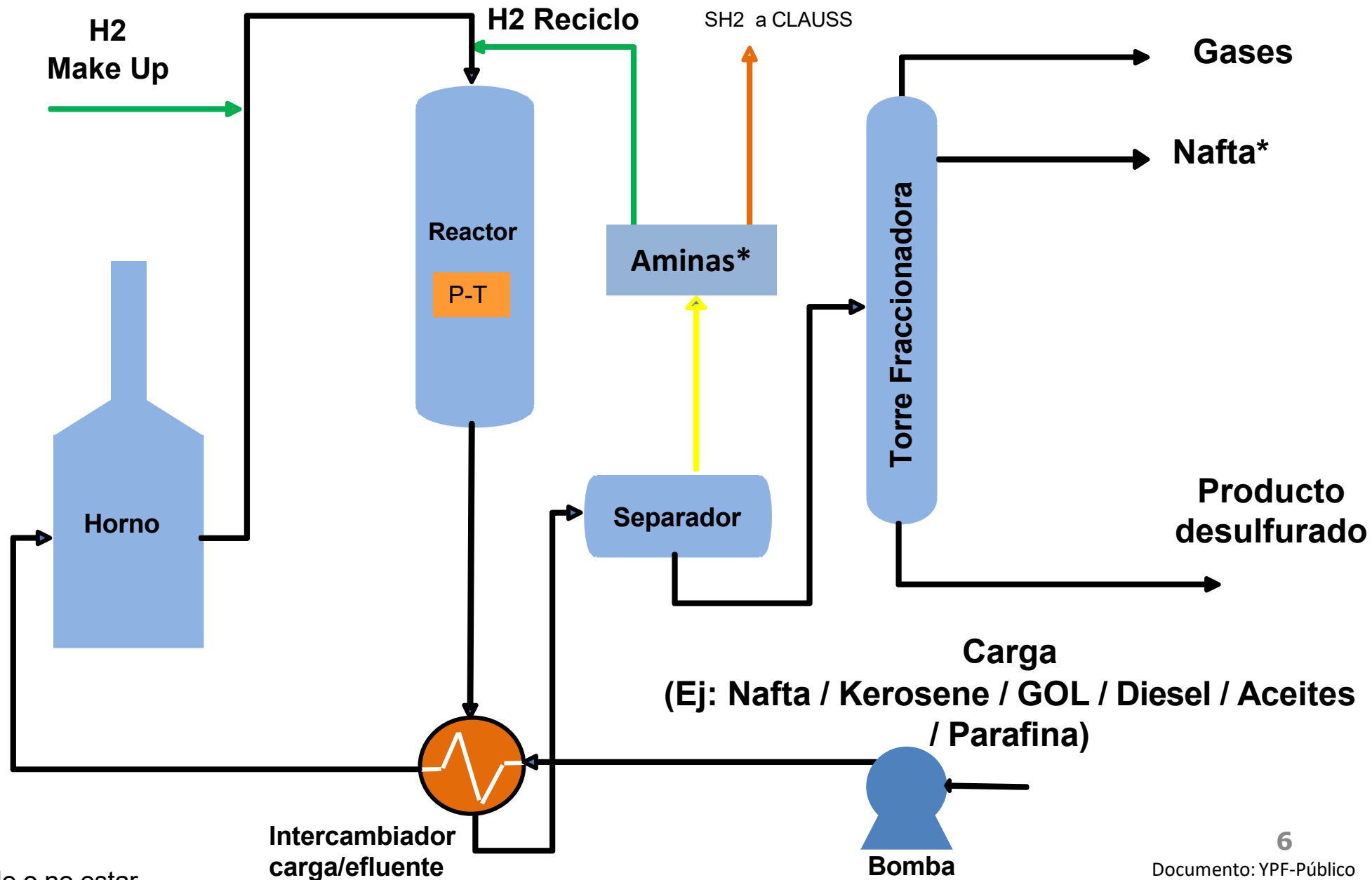
Alta severidad



Hidroprocesos en refino

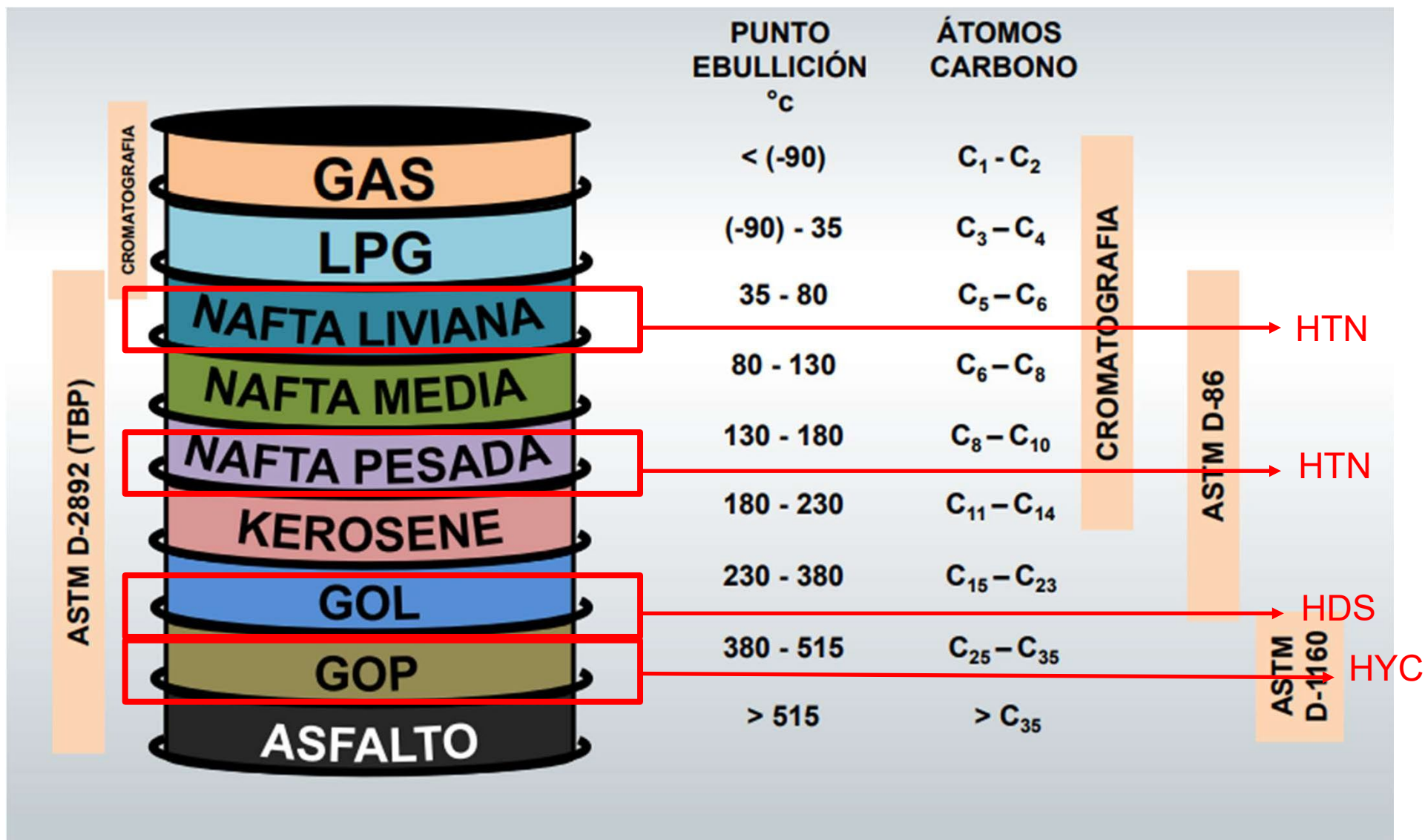


Esquema simplificado de un Hidrotratamiento: HTN I / HTN II / Unifining / HDS



* Puede o no estar

Industrialización de Hidrocarburos



Tipo de Proceso

Unidades/Secciones de Proceso

Separación
Física

Reestructuración

Destilación Atmosférica
Destilación Vacío
Pre-Fraccionamiento
Splitter
Estabilización /Stripper
SWS /Aminas
Extracción Aromáticos

Reforming
Isomerización

Ruptura
(Conversión)

Combinación
Recombinación

Cracking Catalítico
(FCC, Hidrocracking)
Cracking Térmico
(Coking)

Alquilación
Dimerización
Polimerización
Sulfonación

Purificación

Mezclas

Hidrotratamiento
Endulzamiento

Blending

Servicios Auxiliares y Medioambiente

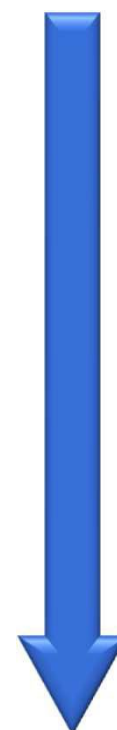
Cogeneración, caldera. Agua de refrigeración, Tratamiento
de Agua, Almacenaje



Reacciones Químicas de los hidroprocesos

Reacciones típicas

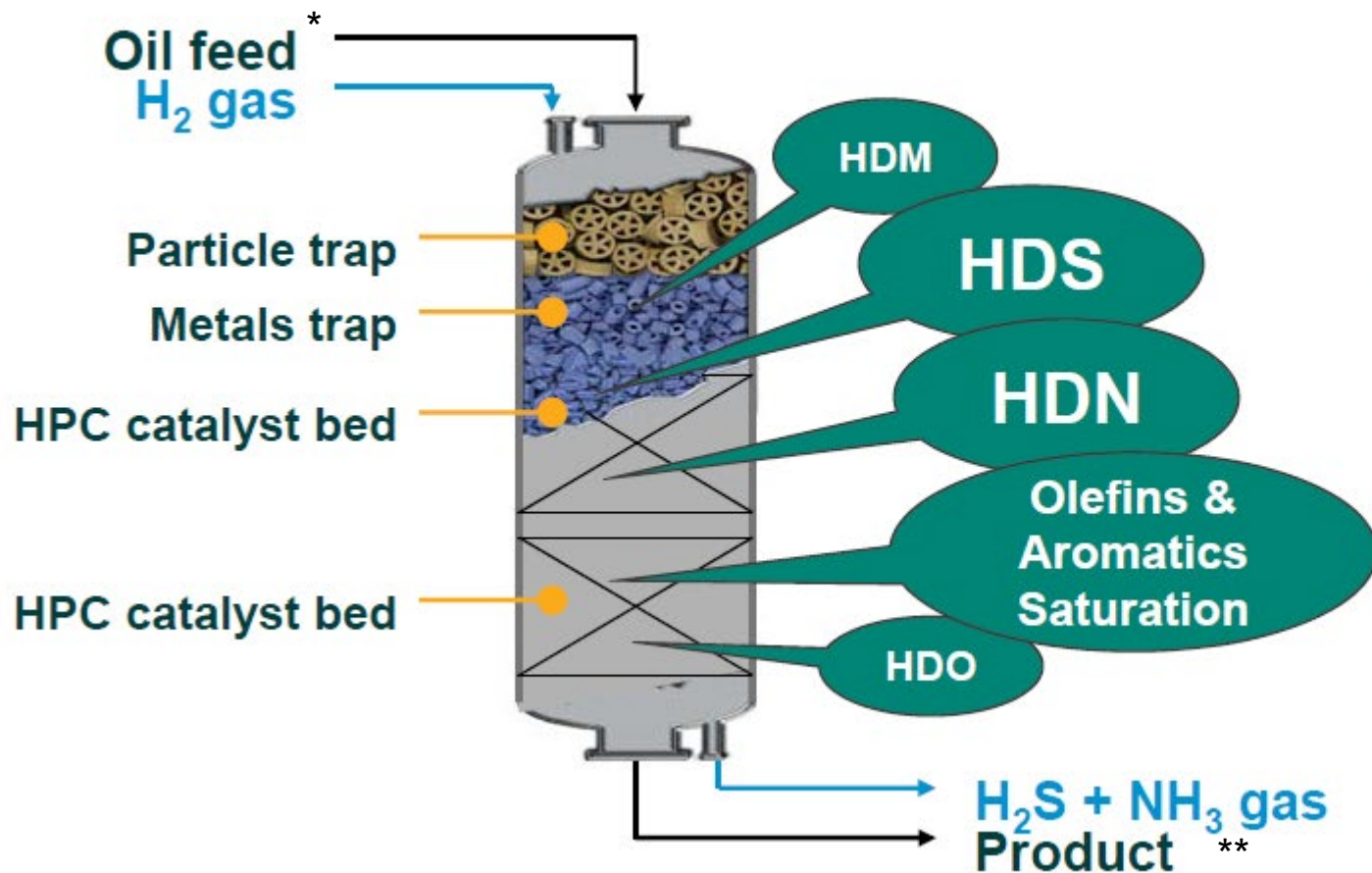
- Remoción de metales de la carga
- Saturación de olefinas
- Remoción de azufre
- Remoción de nitrógeno
- Saturación de aromáticos

Me**C=****S****N****A**

Rápida

Velocidad
relativa de
reacción

Lenta



Fuente Albemarle

* La carga de hidrocarburo y el H₂ ingresan juntos al reactor.

** La salida de los gases y el producto se realiza en una misma corriente

Remoción de metales

Me

Los metales reaccionan formando sulfuros metálicos, sólidos que permanecen en la superficie del catalizador, causando ensuciamiento y un incremento de la pérdida de carga. Normalmente un catalizador puede retener hasta un 2 a 3 % en peso, depende del contaminante. Sino pueden agregarse rellenos/materiales específicos para retener metales.

Metal Contaminante	Fuente
Nickel - Vanadio	Cargas con alto punto final
Siliconas - Sílice	Aditivos del crudo - Antiespuma de nafta de coque
Sodio	OHNa proveniente de tratamientos
Hierro	Crudos ácidos. Corrosión de cañerías
Arsénico - Calcio - Plomo	En algunos crudos
Fósforo	Inhibidores de corrosión

Muchos de ellos
son venenos
permanentes

!

Saturación de olefinas

C=

La reacción de saturación de olefinas es muy rápida y altamente exotérmica.

Las olefinas son precursoras de la formación de gomas

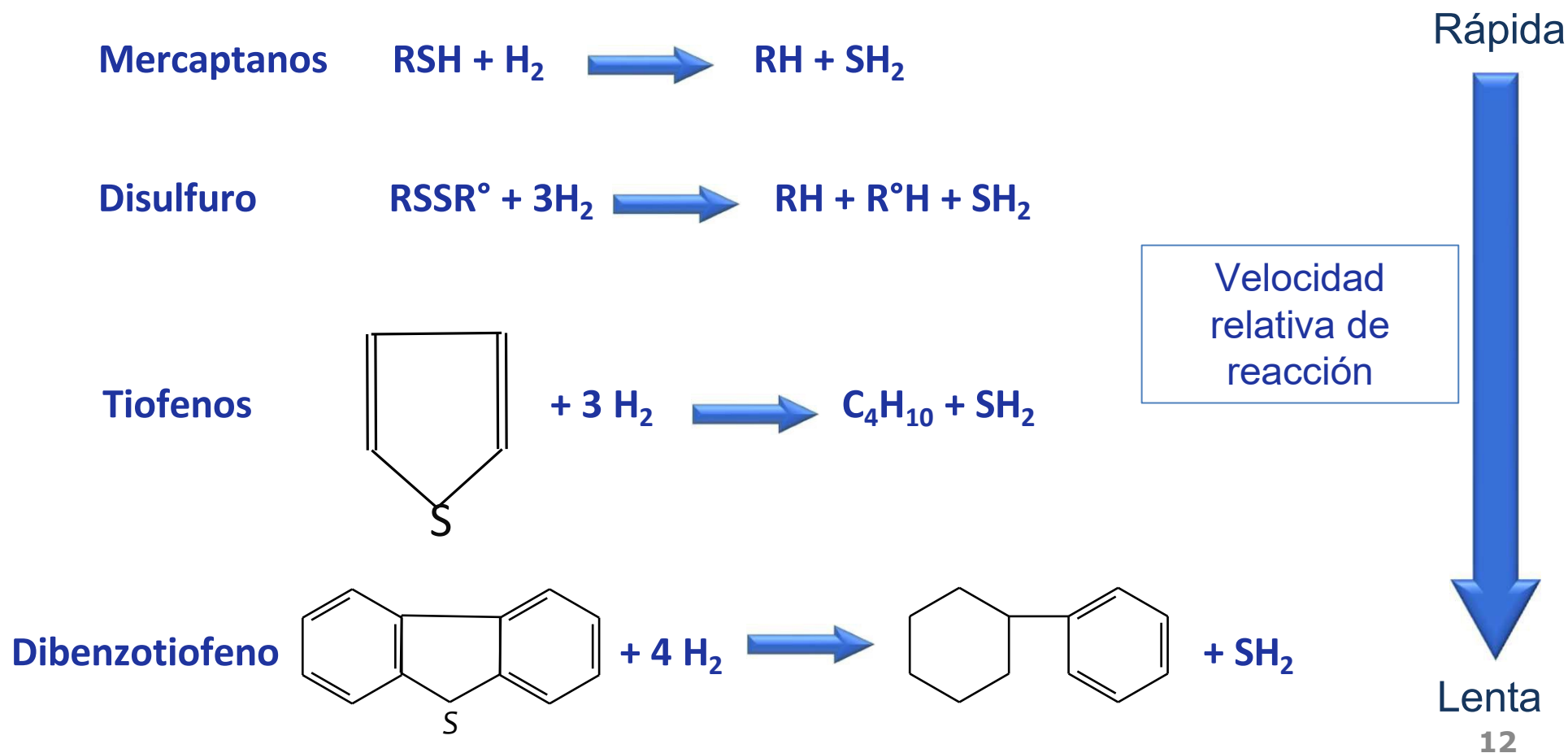


Desulfuración (Eliminación de azufre) S

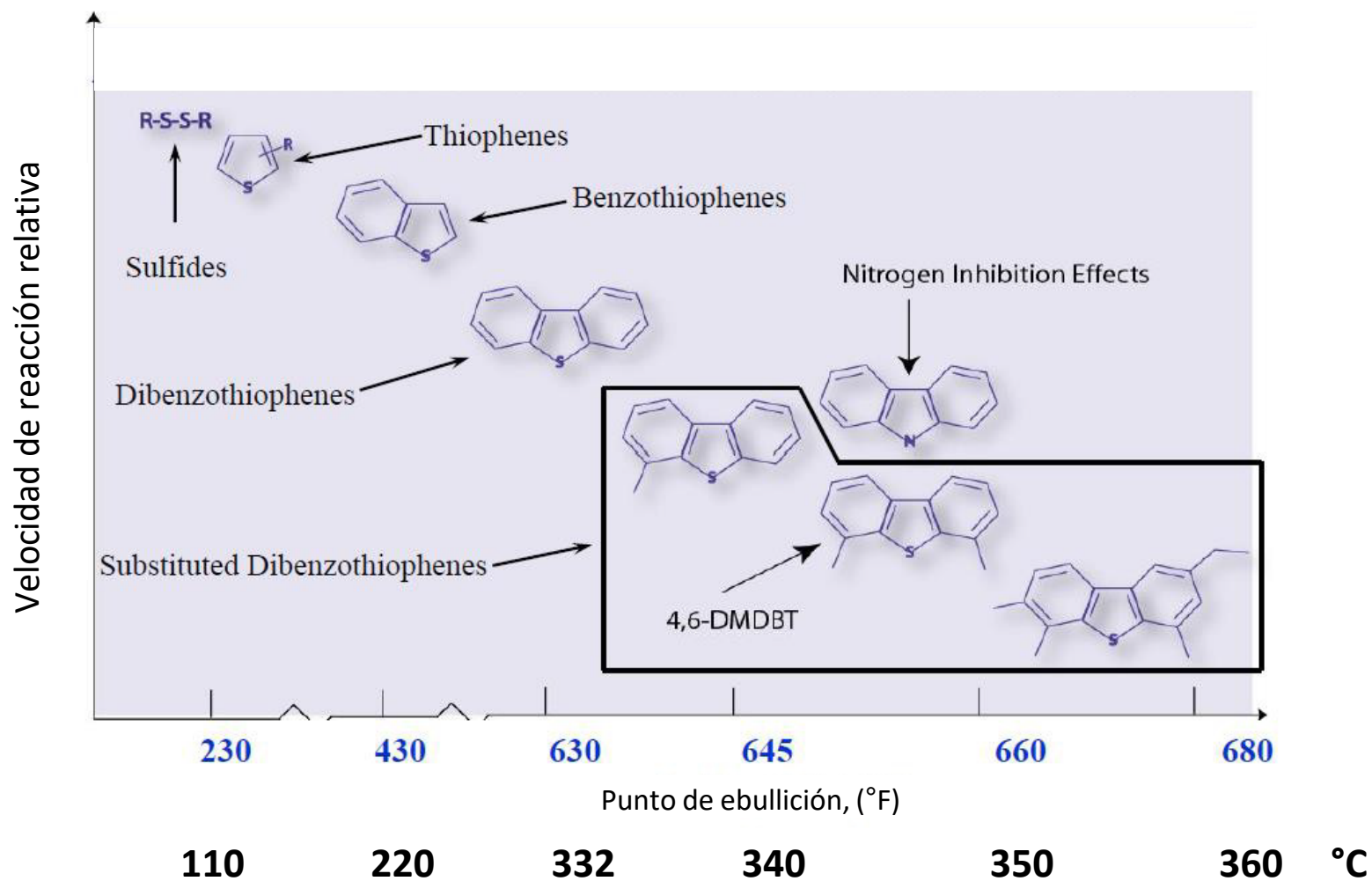
El azufre se encuentra en todo el rango de destilación del petróleo.

La concentración del S aumenta a medida que el corte es más pesado.

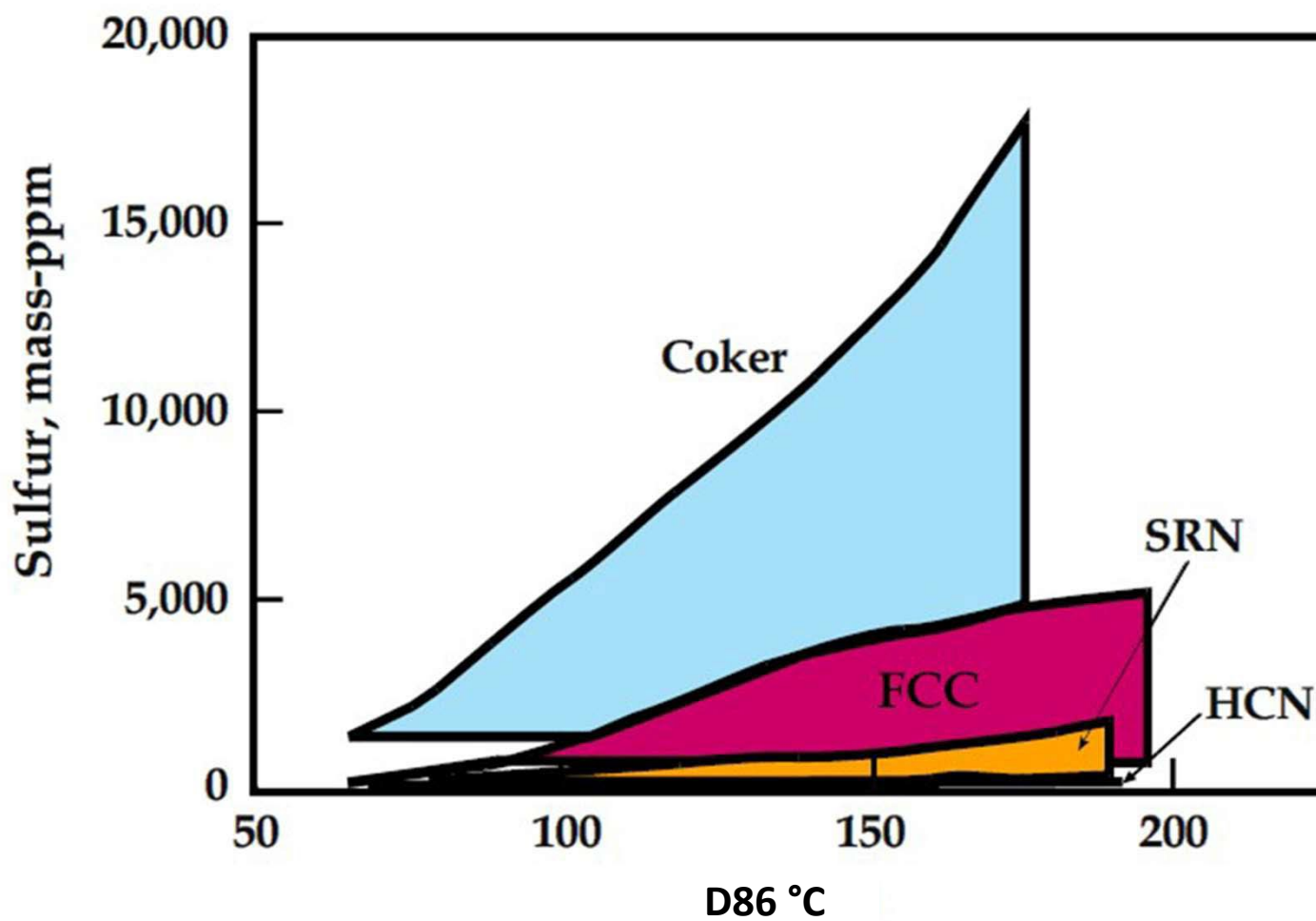
La reacción de desulfuración es exotérmica y rápida, a excepción de los tiofenos y dibenzotiofenos que es lenta



Reactividad relativa de las diferentes especies de azufre



Contenido de azufre en naftas

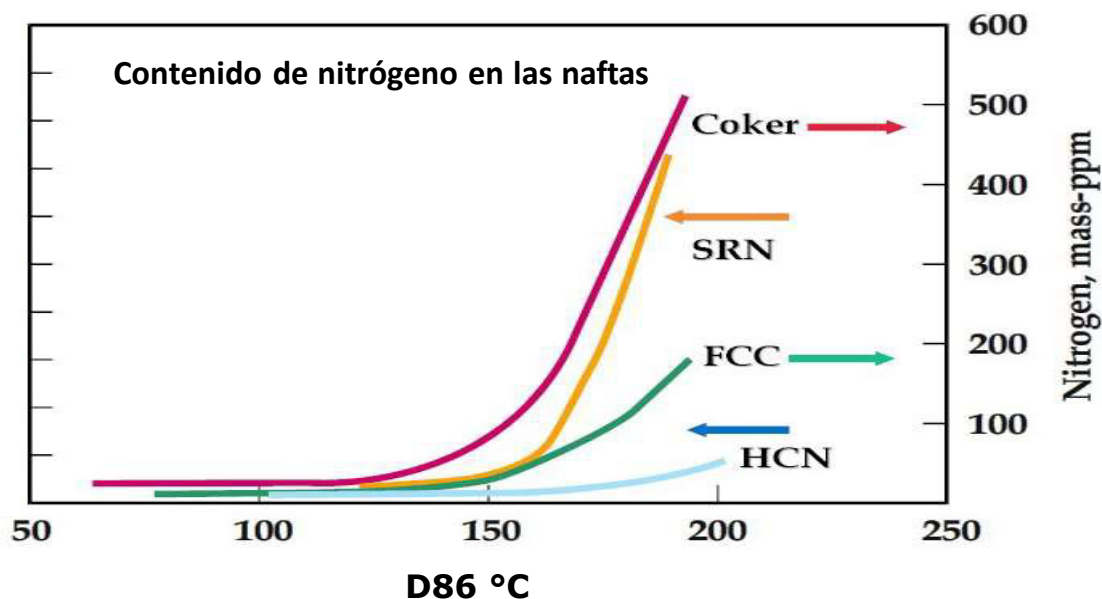
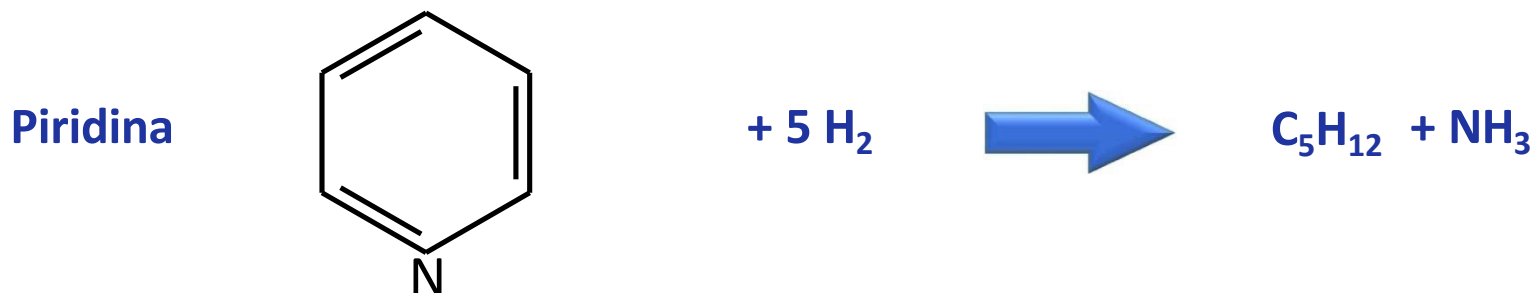


- Reacciones típicas: denitrificación **N**

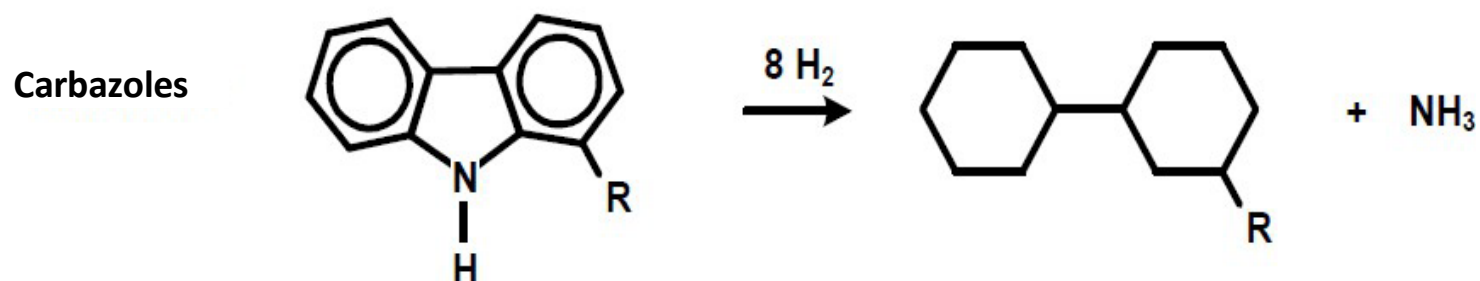
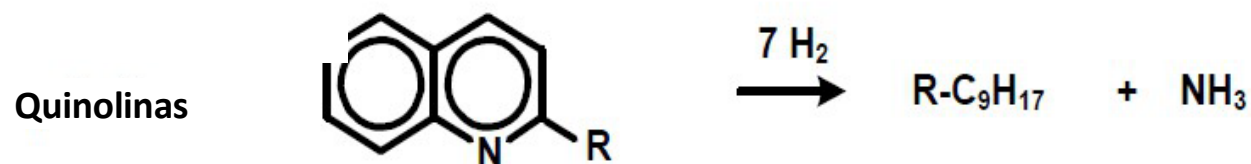
El nitrógeno se encuentra en las diferentes fracciones del petróleo.

A medida que aumenta el rango de destilación, la complejidad de las moléculas que contienen nitrógeno también aumenta, haciéndose más dificultoso para hidrotratar.

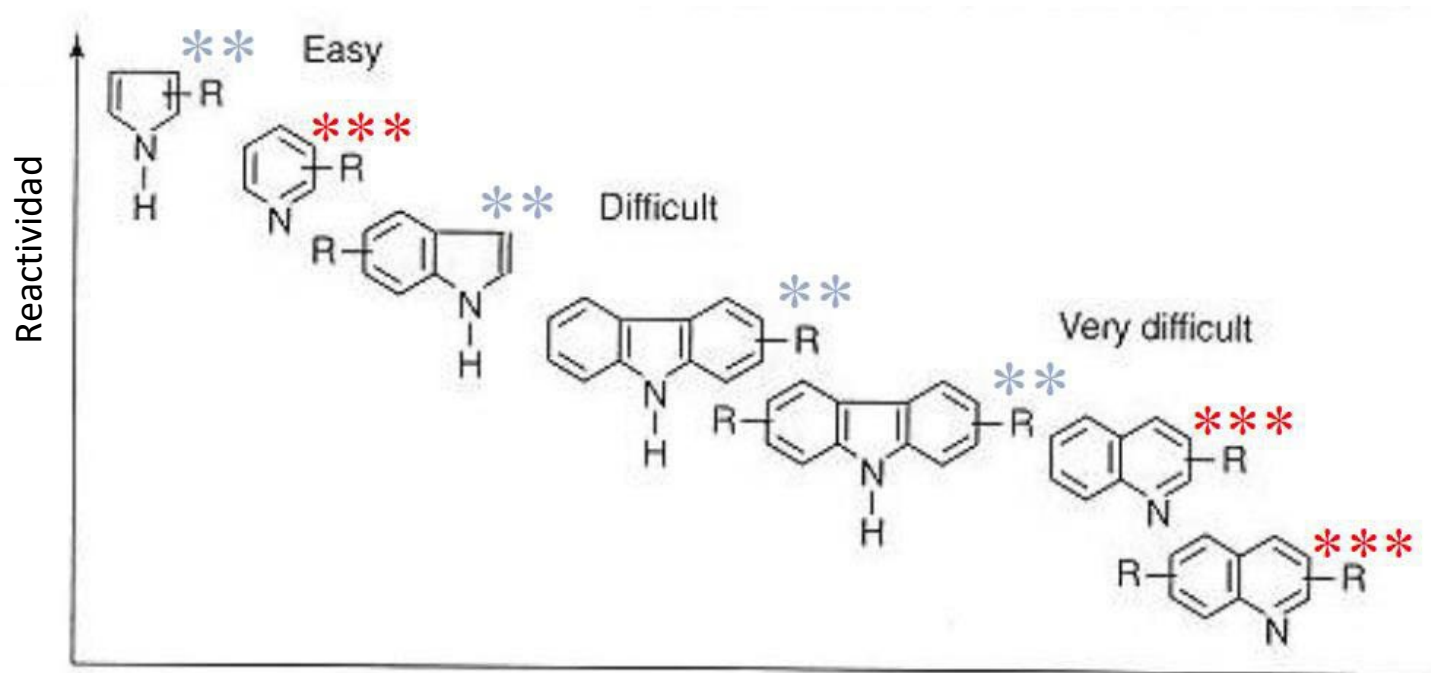
La denitrificación es una reacción lenta (5 veces más lenta que la de desulfurización) y levemente exotérmica. Algunas reacciones típicas son:



Reacciones de hidrogenación



Reactividades relativas de las especies de nitrógeno



** = Neutral (*Non-Basic*) N species *** = Basic N species

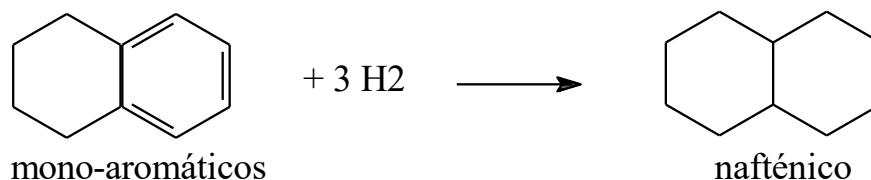
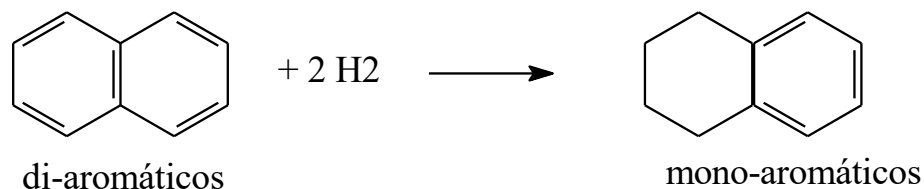
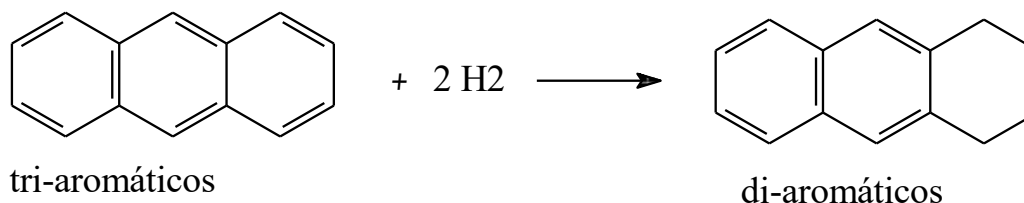
Saturación de aromáticos

A

La complejidad de la saturación depende del número de anillos aromáticos.

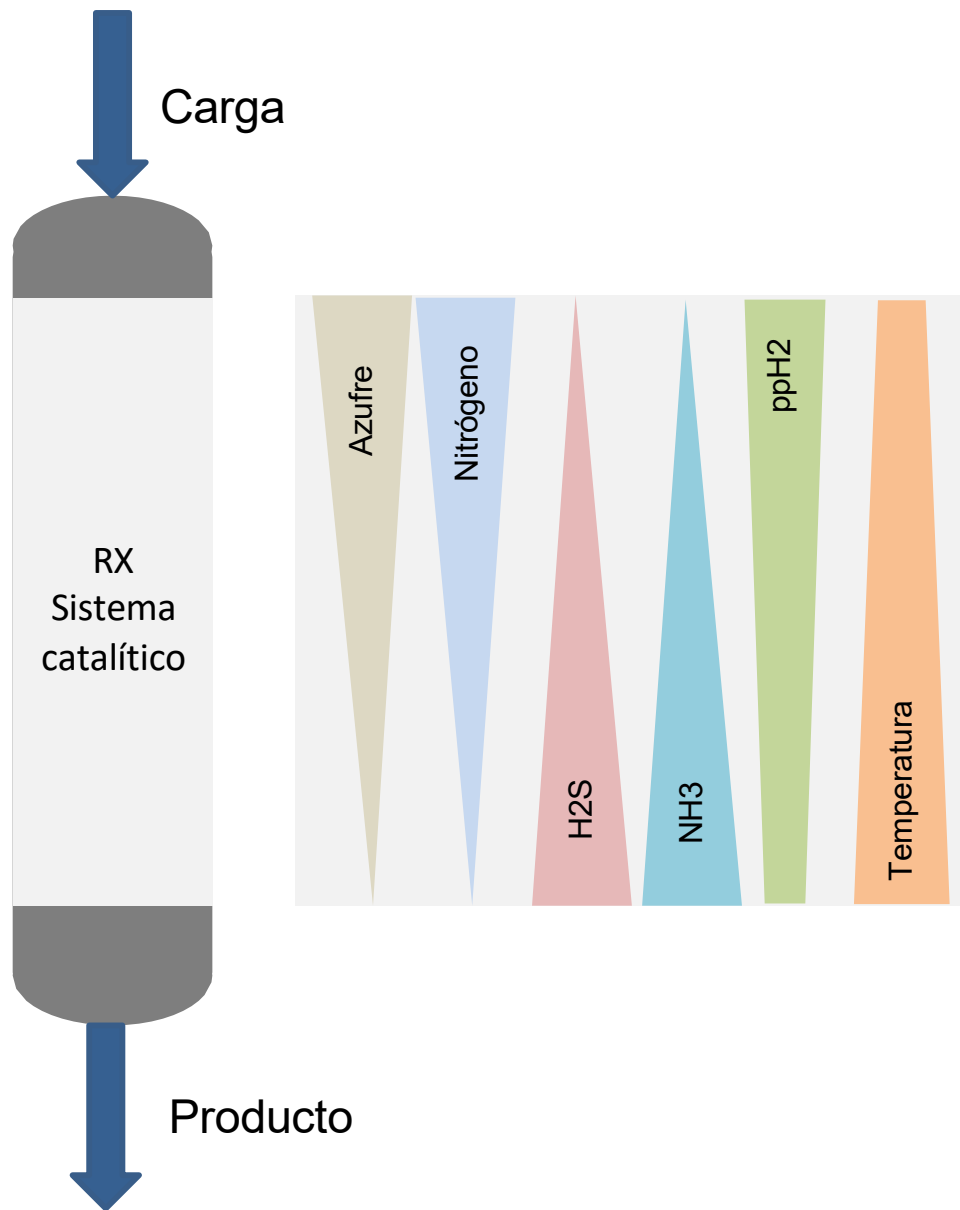


Son de importancia para alcanzar la calidad de los productos: densidad, color, Numero cetano, punto de humo, etc.

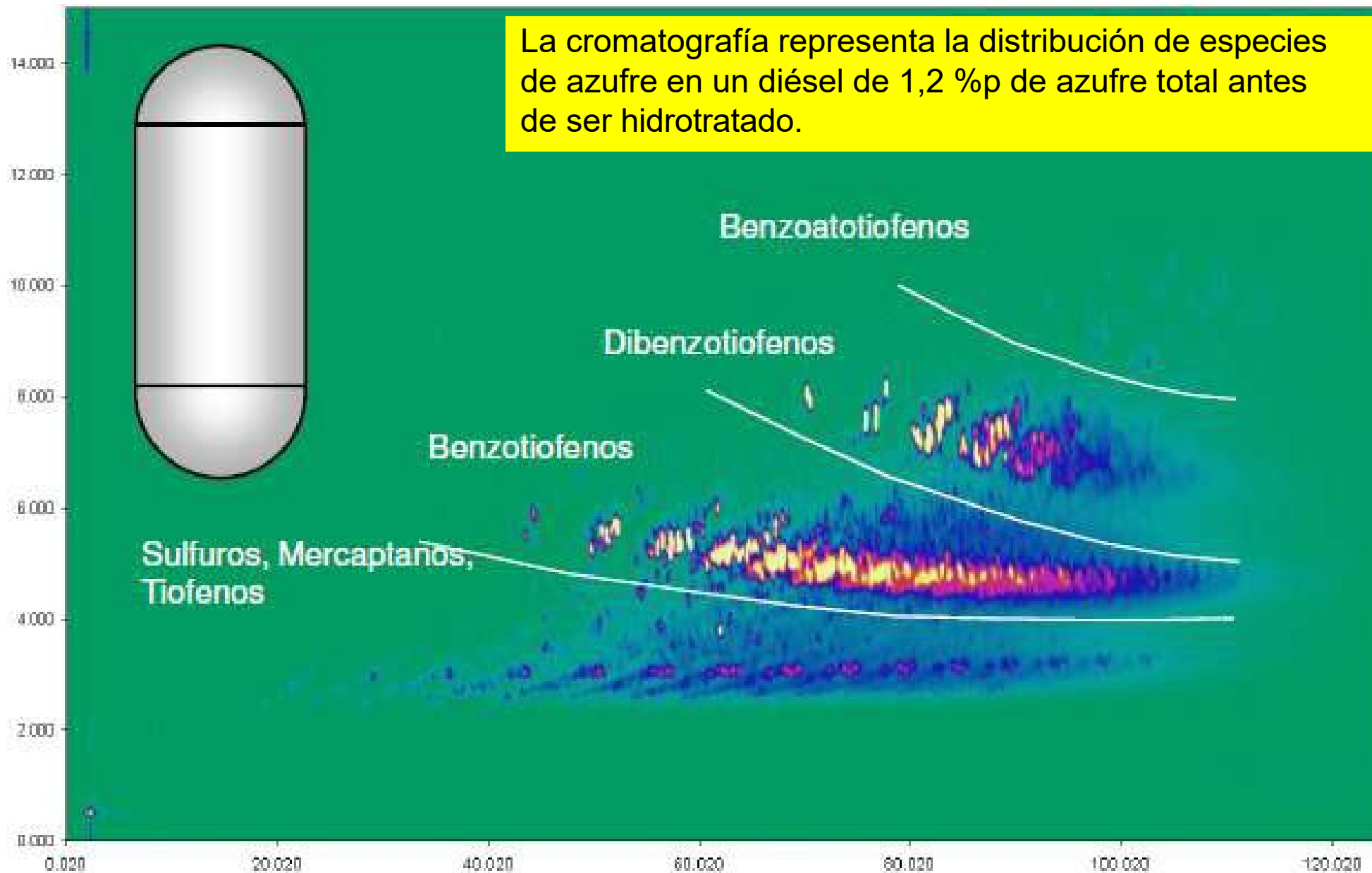


En un hidrotratamiento NO se elimina el número de aromáticos totales, ya que no hay reacciones de cracking importantes

Cambios de las reacciones químicas en cada punto del sistema catalítico

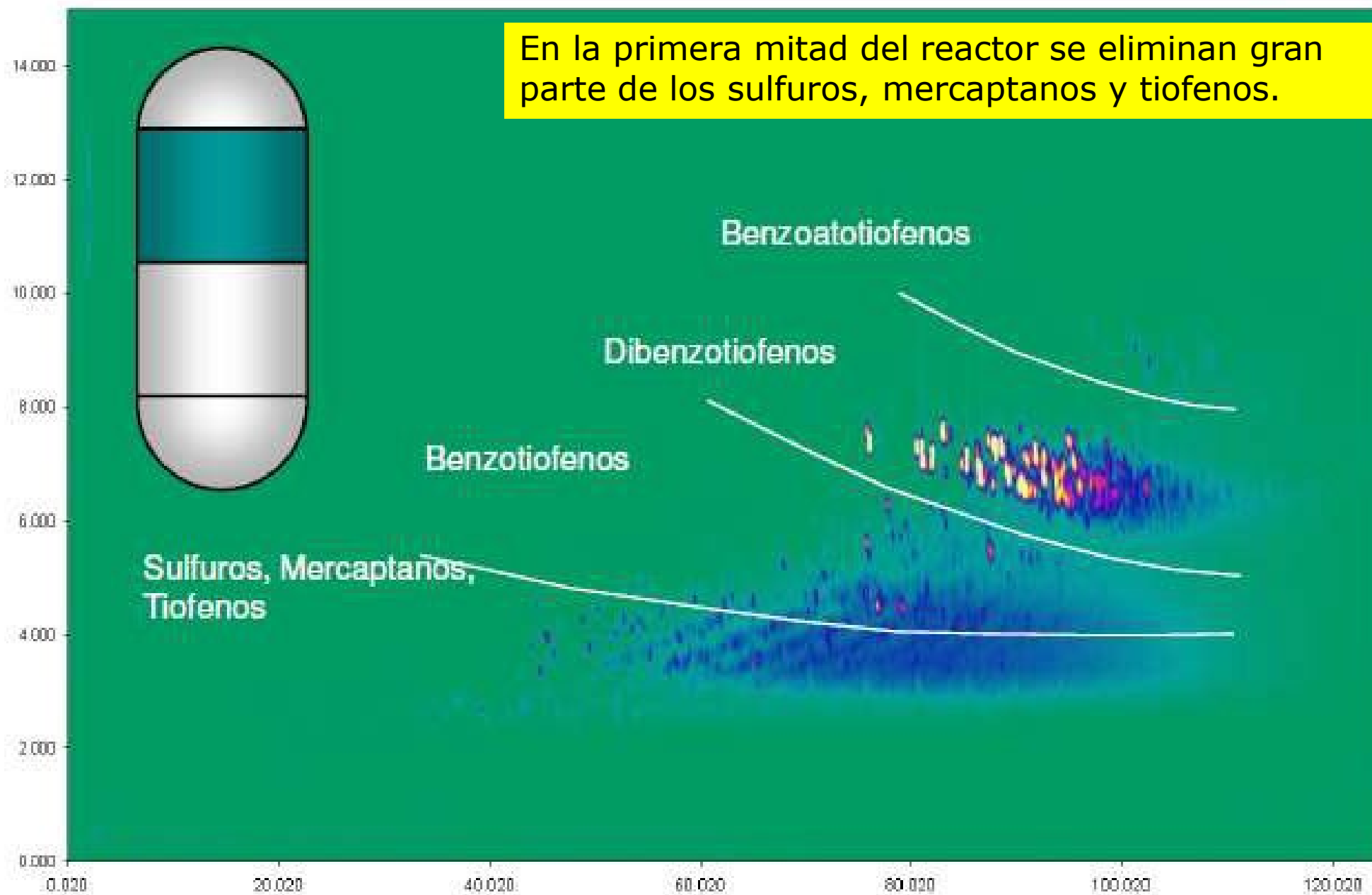


La cromatografía representa la distribución de especies de azufre en un diésel de 1,2 %p de azufre total antes de ser hidrotratado.

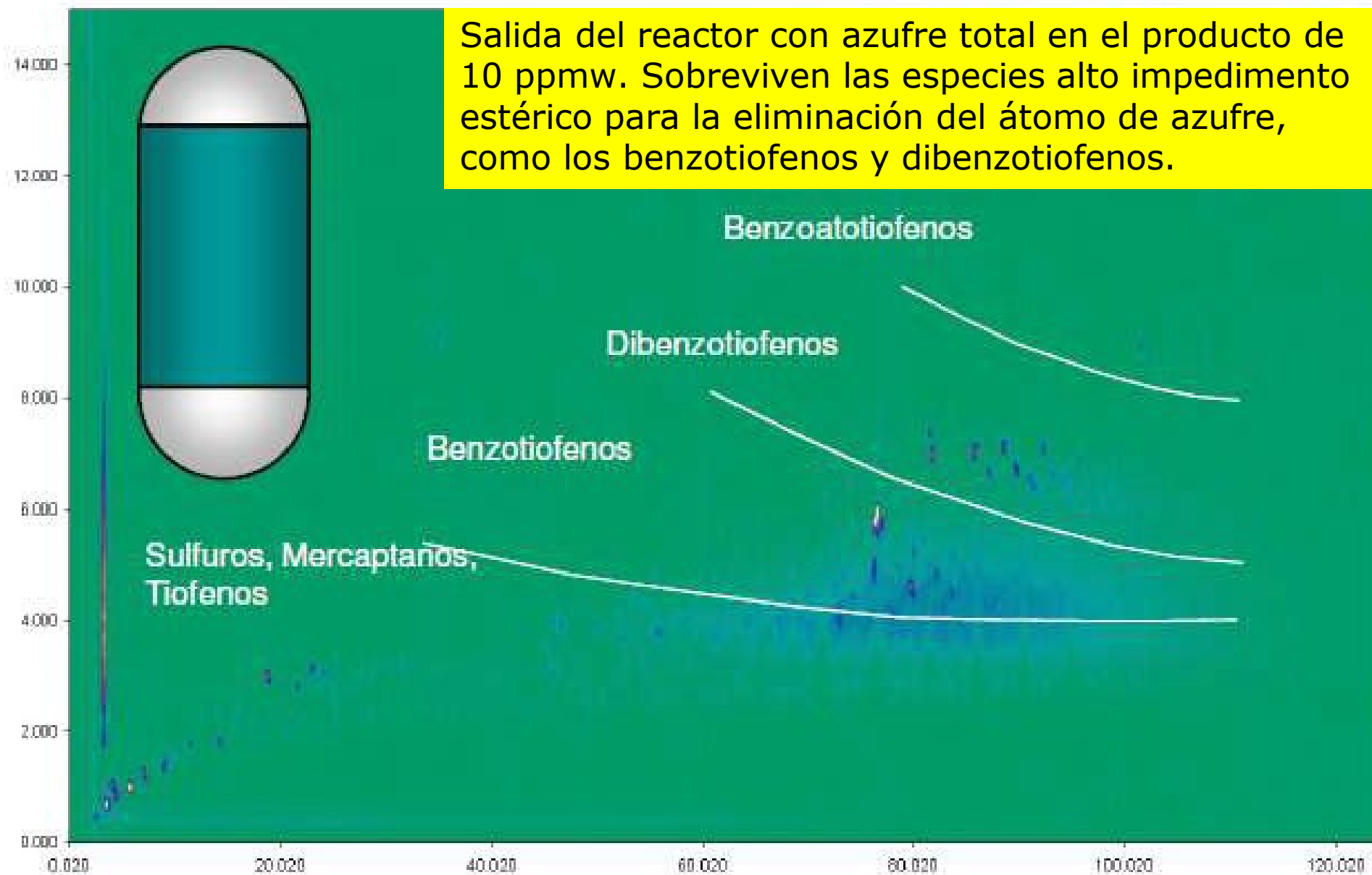


Industrialización de Hidrocarburos

En la primera mitad del reactor se eliminan gran parte de los sulfuros, mercaptanos y tiofenos.



Salida del reactor con azufre total en el producto de 10 ppmw. Sobreviven las especies alto impedimento estérico para la eliminación del átomo de azufre, como los benzotiofenos y dibenzotiofenos.



Las principales variables de control del proceso son:

- Velocidad espacial
- Temperatura
- Presión parcial de hidrógeno
- Relación hidrógeno/ hidrocarburo
- Tipo de catalizador *

Velocidad espacial

La velocidad espacial (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity) es la cantidad de carga que se procesa en un periodo de tiempo determinado por volumen de catalizador.

$$LHSV = \frac{Q_{\text{hidrocarburo}}}{\text{Volumen de catalizador}} \left(\frac{m^3/h}{m^3} \right)$$

Las unidades en las que se expresa comúnmente el LHSV es: h^{-1}

Temperatura de reacción:

Algunas definiciones importantes que se utilizan para el seguimiento de las unidades son:

-Temperatura media del lecho

$$T_m = (T_e + T_s)/2$$

En el caso de reactores con varios lechos:

$$T_m = \frac{\sum V_i \{T_e + T_s\} / 2}{V_t}$$

V_i = Volumen de cada lecho

V_t = Volumen total de catalizador

-Exotermicidad ó ΔT

$$\Delta T = T_s - T_e$$

-Temperatura promedio del lecho

$$W_{ABT} = (1/3)T_e + (2/3)T_s$$

Donde T_e = temperatura de entrada al lecho catalítico T_s = temperatura de salida del lecho catalítico

Presión parcial de hidrogeno

La presión parcial de hidrógeno se define a partir de la fracción molar del mismo en la corriente de entrada (hidrógeno del reciclo + hidrógeno de make up) y de la presión total de operación:

$$P_{pH_2} = P_{\text{ent reactor}} * y_{H_2}$$

Siendo la fracción molar de hidrógeno y_{H_2} :

$$y_{H_2} = \text{Pureza } H_2$$

La presión parcial del H2 a lo largo del reactor varia.

Incrementa?



Disminuye?

Relación H₂/HC

Esta relación se expresa como caudal volumétrico de hidrógeno dividido el caudal volumétrico de carga:

Algunos valores típicos para hidrotratamientos e hidrocracking son:

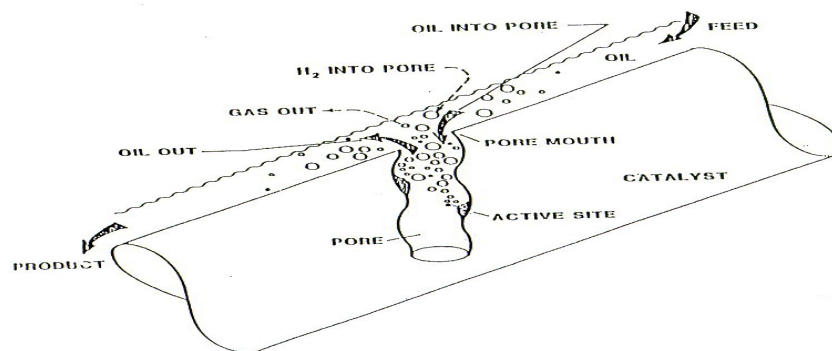
- Hidrotratamiento de Naftas de Topping: > 80 Nm³ H₂/m³ carga.
- Hidrotratamiento de Naftas de craqueo: > 150 Nm³ H₂/m³ carga.
- Hidrotratamiento de Gas-oil : > 180 Nm³ H₂/m³ carga.
- Hidrocracking > 240 Nm³ H₂/m³ carga.

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)

Catalizadores

Es una sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar o retardar una reacción química, permaneciendo éste mismo inalterado (no se consume durante la reacción).



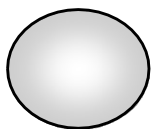
Función del catalizador:

- Permite la existencia de la reacción.
- No altera el equilibrio.
- Distintas formulaciones de catalizador dan como resultado diferentes productos.

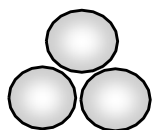
Los catalizadores de hidrotratamiento están compuestos por un soporte normalmente alúmina de gran área específica y sin actividad y una fase activa bajo la forma de sulfuro de molibdeno o tungsteno (wolframio) promovido por cobalto o níquel.

Las fórmulas comúnmente empleadas son las asociaciones Cobalto - Molibdeno (CoMo) y Níquel-Molibdeno (NiMo)

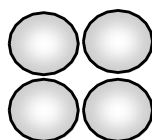
Los catalizadores en estado sólido son los más utilizados en refinería, y tienen distintas formas físicas: anillos, trilobular, cuadrolabular, tabletas cilíndricas, etc



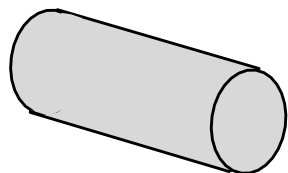
Esfera



Trilobe



Cuadrilobe



Cilíndrica



Anillos



Industrialización de Hidrocarburos



Fuente: Topsoe

Algunas propiedades físico-químicas de los catalizadores utilizados:

Propiedad	Efecto	Valores típicos
Área superficial	Provee sitios ácidos	160 m ² /g
Diámetro de poros	Suficientemente grande	60-200A
Metal en el catalizador	Provee actividad catalítica	1-8%(p) Co, Ni 12-18%(p) Mo 15%(p) W
Densidad de lecho	Da una idea de la cantidad de catalizador en un volumen fijo	700-800 Kg/m ³

Selección Catalizadores de Hidrotratamiento:

La selección del catalizador está influenciada por:

- ✓ Las propiedades de la carga
- ✓ Las condiciones de operación de la unidad
- ✓ Objetivos de calidad en los productos
- ✓ Consideraciones secundarias

Cuándo usar NiMo y cuándo usar CoMo para HDS?

CoMo

- ☐ Baja presión parcial de H_2 (≤ 40 bar)
- ☐ HDS enfocada en eliminar “azufre fácil”
- ☐ Es necesario minimizar el consumo de H_2
- ☐ Cuando se necesita un catalizador selectivo pero con bajo consumo de H_2 .

NiMo

- ☐ Alta presión parcial de H_2 (≥ 40 bar)
- ☐ HDS enfocada en eliminar “azufre difícil” ULSD
- ☐ Se necesita una mejora en la calidad de los productos por adición de H_2 (densidad, cetano, punto de humeo)
- ☐ La carga tiene alto contenido de nitrógeno
- ☐ Hidrógeno no es una limitación

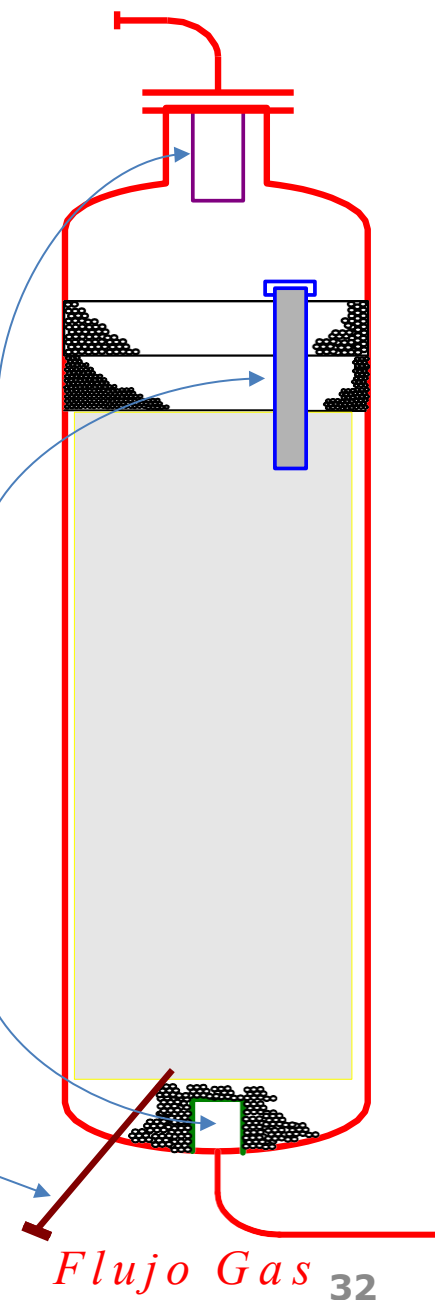
Reactores: gas – sólido

La mayor parte de estos reactores se utilizan en hidrotratamiento de hidrocarburos livianos como nafta o kerosene. Operan en flujo descendente.

Sabiendo que la velocidad espacial es uno de los parámetros fundamentales en el diseño de estos equipos, el volumen de catalizador queda definido conociendo el caudal a procesar.

Los internos de estos reactores son:

- predistribuidor
- canastos (opcional)
- colector
- tubo de descarga de catalizador (opcional)



Reactores: gas – líquido - sólido

Estos reactores se utilizan en hidrotratamientos de hidrocarburos medios: gas oil, lubricantes, hidrocracking, etc.

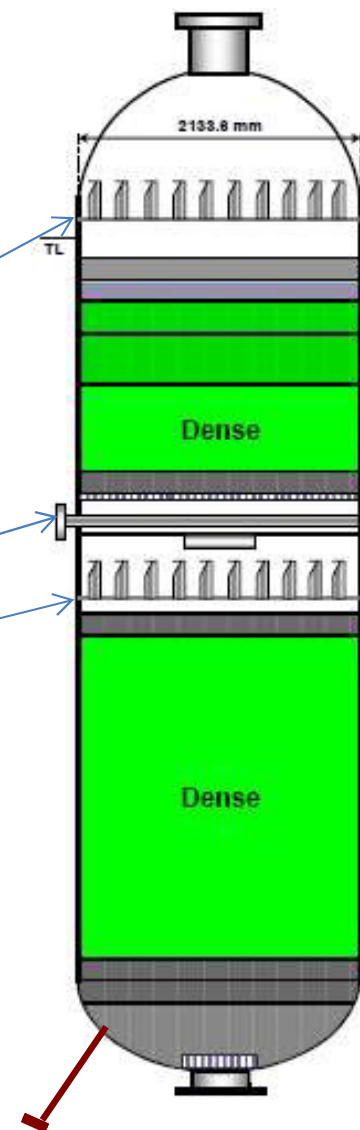
Son de flujo descendente, el gas y el líquido penetran por la parte superior, tocando al sólido (catalizador).

TRICKLED: Mezcla homogénea de líquido y vapor.

La reacción química se produce en la fase líquida que recubre el catalizador. Por esta razón el hidrógeno debe disolverse en esta fase desde la fase gas. De ahí la importancia de la presión parcial de hidrógeno como una de las variables de proceso.

Los internos de estos reactores son los mismos que los del tipo gas-sólido pero al tener dos fases deben agregarse:

- platos distribuidores
- platos redistribuidores
- quench



La carga de un reactor está formado por 3 partes principales:

Lecho Superior / Grading:

Protegen el lecho principal de partículas y contaminantes

Protegen del incremento de Delta P en el reactor

Lecho de grading armado según su tamaño y actividad

Materiales especiales de retención: Fe, As, Si

Lecho principal de catalizador

Realizan la mayoría de las reacciones buscadas (HDS, HDN, SAT aromáticos)

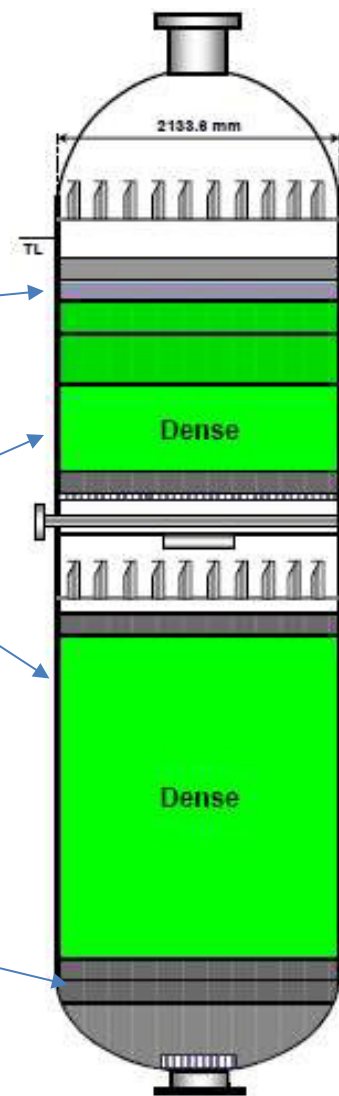
Lecho inferior de grading

Estabilizan los lechos del catalizador

Previenen el movimiento de las partículas de catalizador

Previenen la obstrucción del colector de salida

Generalmente esa formado por bolas cerámicas inertes

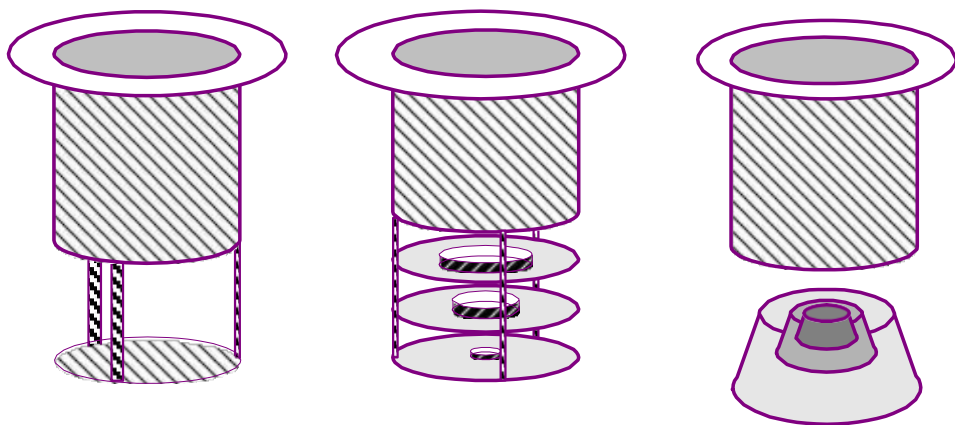


Reactores: pre distribuidor

Los predistribuidores tienen por función distribuir el flujo de entrada al reactor para evitar que choque de forma brusca sobre las capas de cerámicos que protegen al lecho de catalizador y provoque movimientos indeseados del mismo.

Se encuentran ubicados en la boca de entrada de los reactores y sus dimensiones son en general entre 50 – 60 cm de largo y del mismo diámetro de la boca de entrada al reactor (45-50 cm).

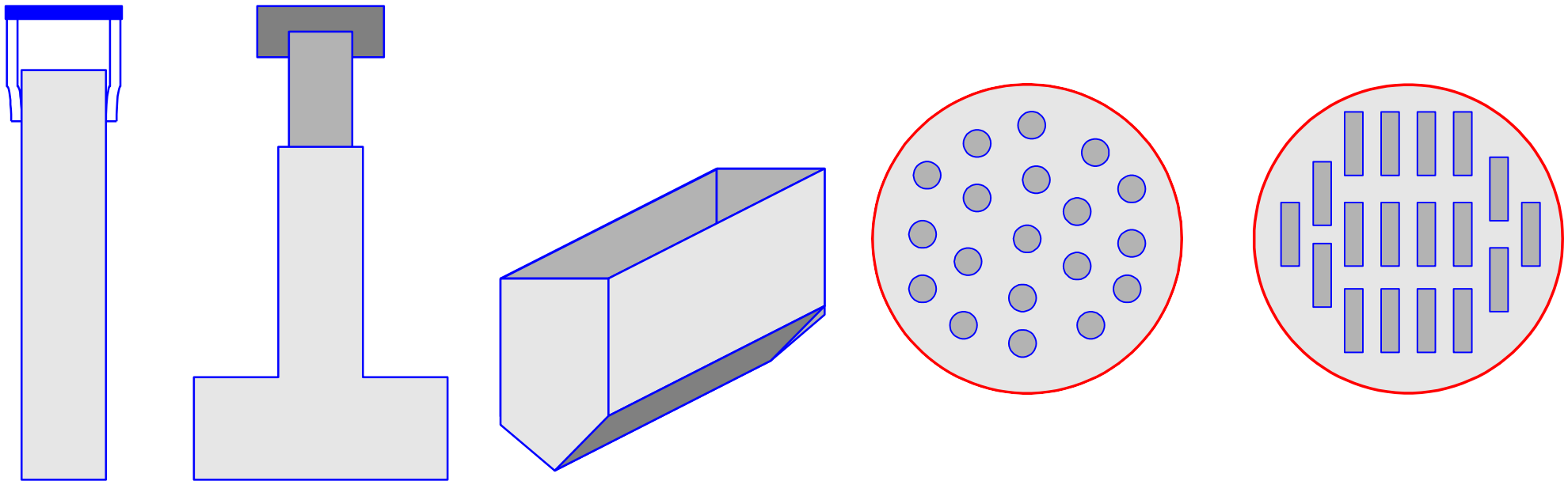
Existen diferentes diseños de los predistribuidores. Algunos de ellos son:



Reactores: canastos

El objetivo de la instalación de canastos en el lecho del catalizador es aumentar el área de contacto entre el hidrocarburo y el catalizador

Están formados por un esqueleto metálico recubierto con una malla. Se insertan en el lecho catalítico con diferentes distribuciones. Al igual que los predistribuidores, existen varios diseños. Algunos de ellos son:



Reactores: canastos

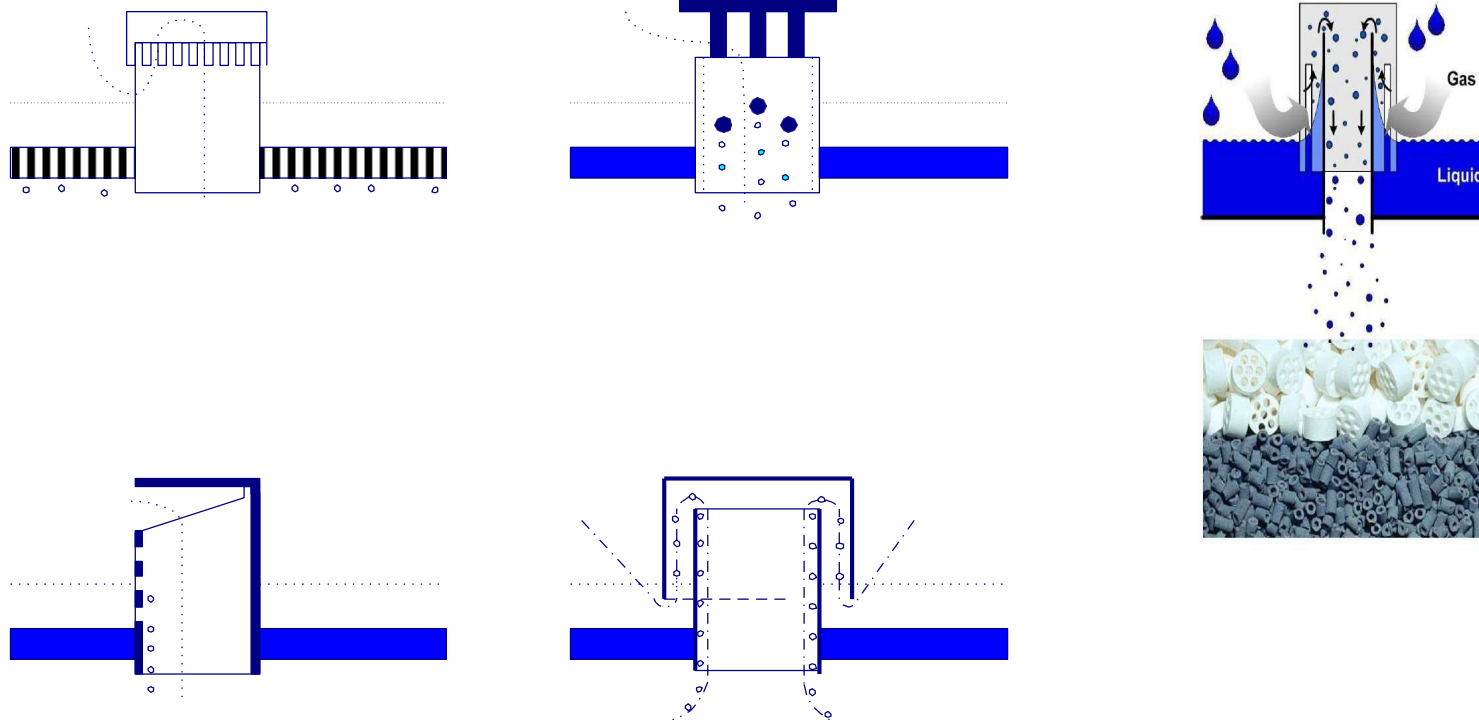


Reactores: platos distribuidores

Los platos distribuidores y redistribuidores tienen como fin distribuir en forma uniforme el flujo, evitando las canalizaciones y con ello una pobre utilización del catalizador.

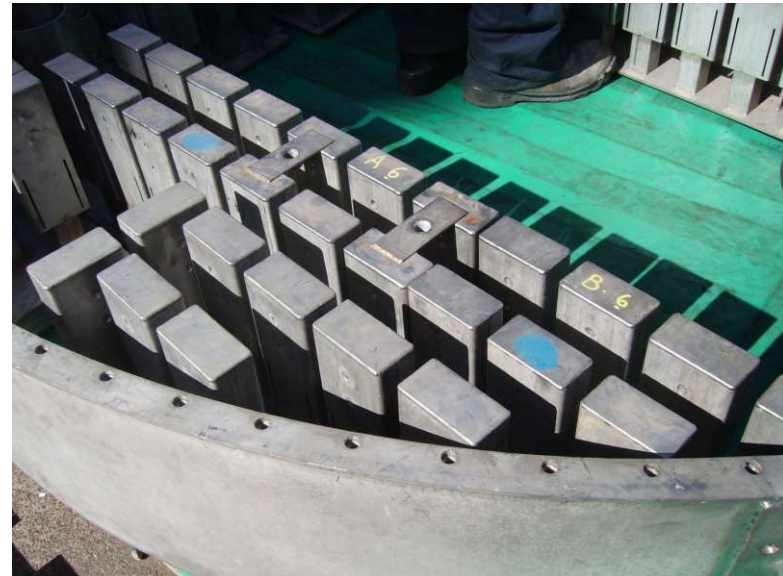
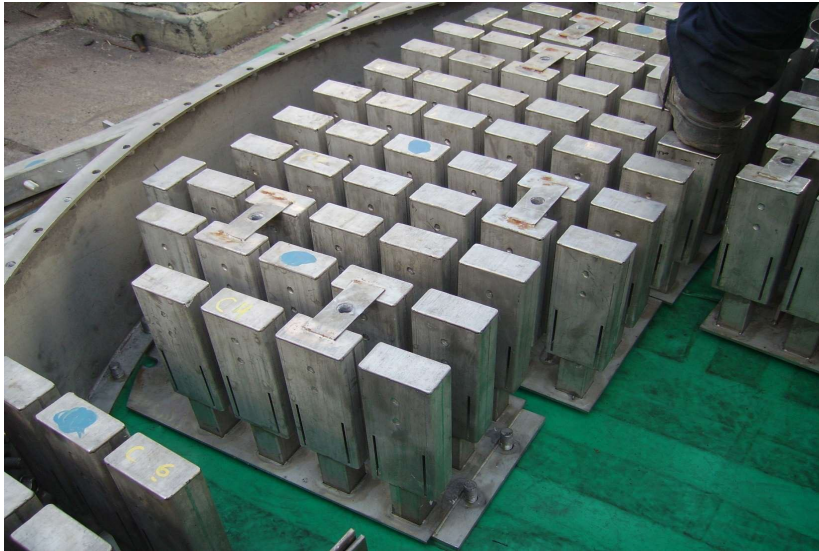
El diseño mas común es el de un plato cubierto con líquido y perforado para permitir una buena distribución de la fase líquida. Cuenta con chimeneas, repartidas armónicamente que sirven para el pasaje de la fase vaporizada.

Esta figura muestra un esquema básico de funcionamiento de un plato distribuidor:



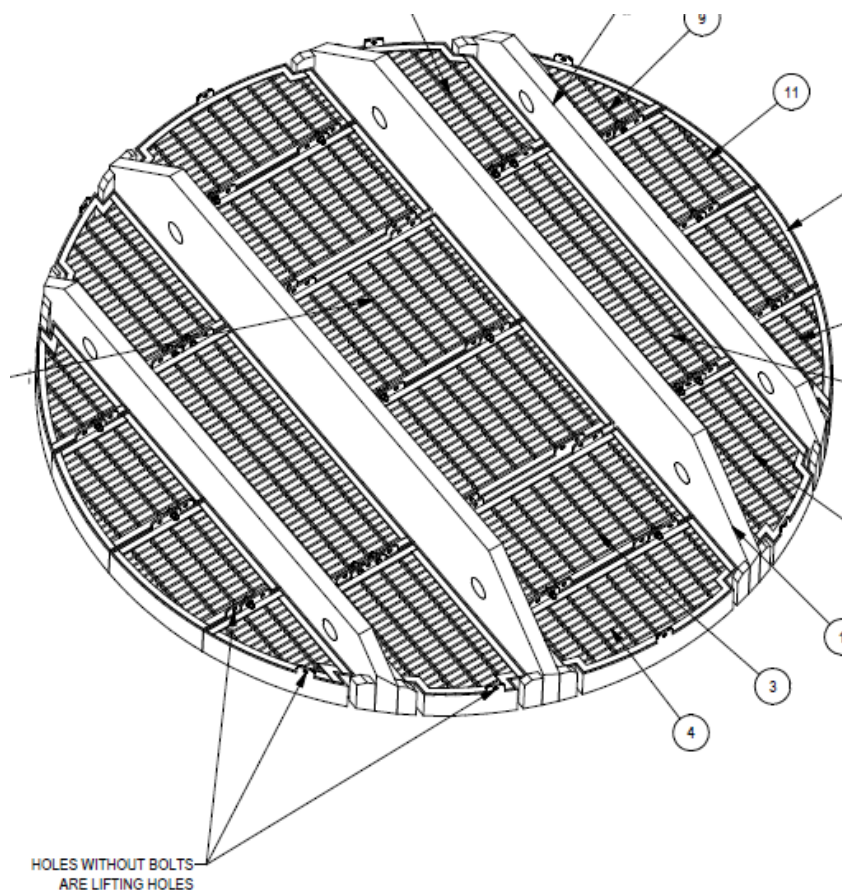
Reactores: chimeneas

Algunas fotografías de los platos y sus chimeneas son:



Grilla Soporte Catalizador

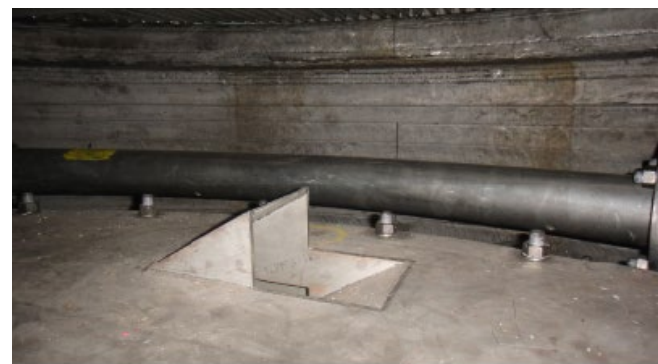
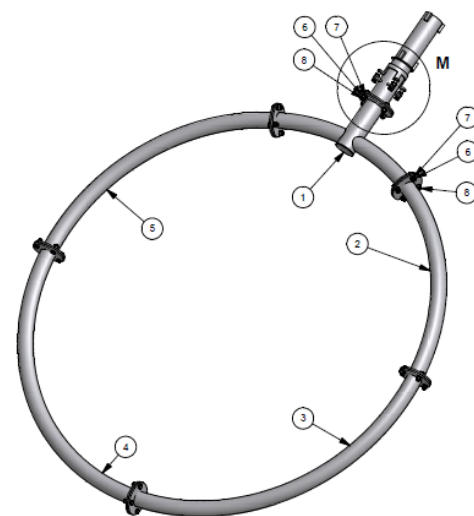
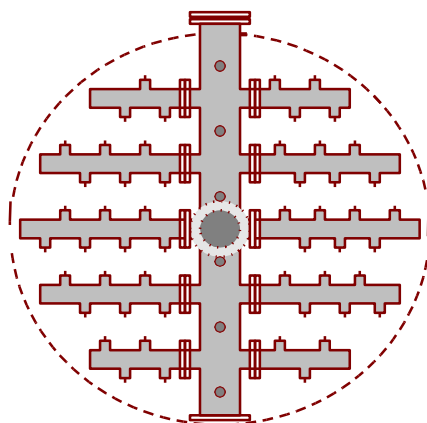
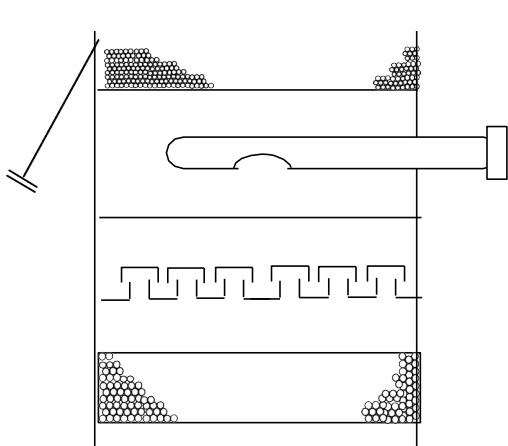
Esta grilla se ubica en cada lecho y su función es soportar el lecho de catalizador. La cantidad de grillas soporte depende de la cantidad de lechos de catalizador en el reactor



Reactores: quench

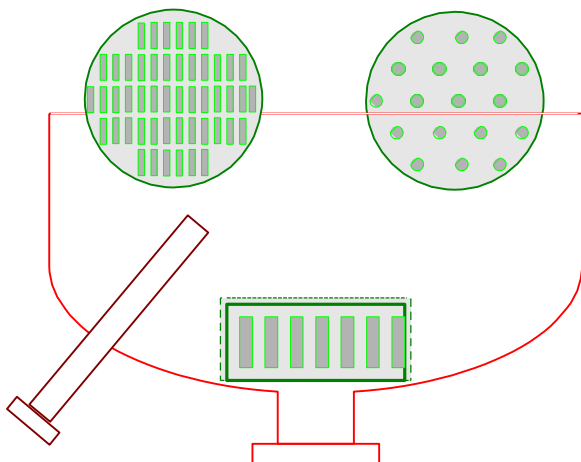
En los hidrotratamientos de cargas craqueadas, en donde olefinas y compuestos de azufre se encuentran en gran proporción, la hidrogenación de los mismos trae aparejado, en un corto tramo de lecho, un aumento brusco de temperatura, pudiendo llegar a 30-40 °C.

Para minimizar este efecto se instalan los quench que inyectan una corriente de gas a menor temperatura que frena la exotermicidad, repone la presión parcial de hidrógeno y evita el shock térmico en las paredes del reactor.



Reactores: colectores

Los colectores son dispositivos internos del reactor que tienen por objetivo básicamente evitar que partículas de catalizador y/o cerámicos se escapen del reactor y provoquen obturaciones en las líneas de salida del reactor y en los equipos aguas abajo del reactor. Cuentan con ranuras en los laterales y agujeros o ranuras en la tapa superior, para un buen pasaje de las dos fases. Generalmente están recubiertos de una malla metálica.



Esquemas de cargas del reactor:

Existen básicamente dos maneras de cargar el catalizador en un reactor:

Carga Tradicional con Manga (Sock)

Permite la carga de una cantidad limitada de catalizador.

Es necesario un estricto control de la caída del catalizador para evitar su rotura.

Carga Densa

Se logra una carga más uniforme que permite una mejor distribución del flujo durante la operación.

Reduce la formación de puntos calientes en el catalizador.

Debe ser realizada con equipos especiales

Diferencia entre los métodos

En la carga densa, la cantidad de catalizador cargado, en masa, es mayor. Este incremento, salvo en los esféricos, depende de la forma del catalizador.

Algunos valores típicos son:

Estrudados :	15-20%
Multi-lobulares:	16-22%
Pellets:	16-18%

Se logra una carga más uniforme que permite una mejor distribución del flujo durante la operación.

Reduce la formación de puntos calientes en el catalizador.

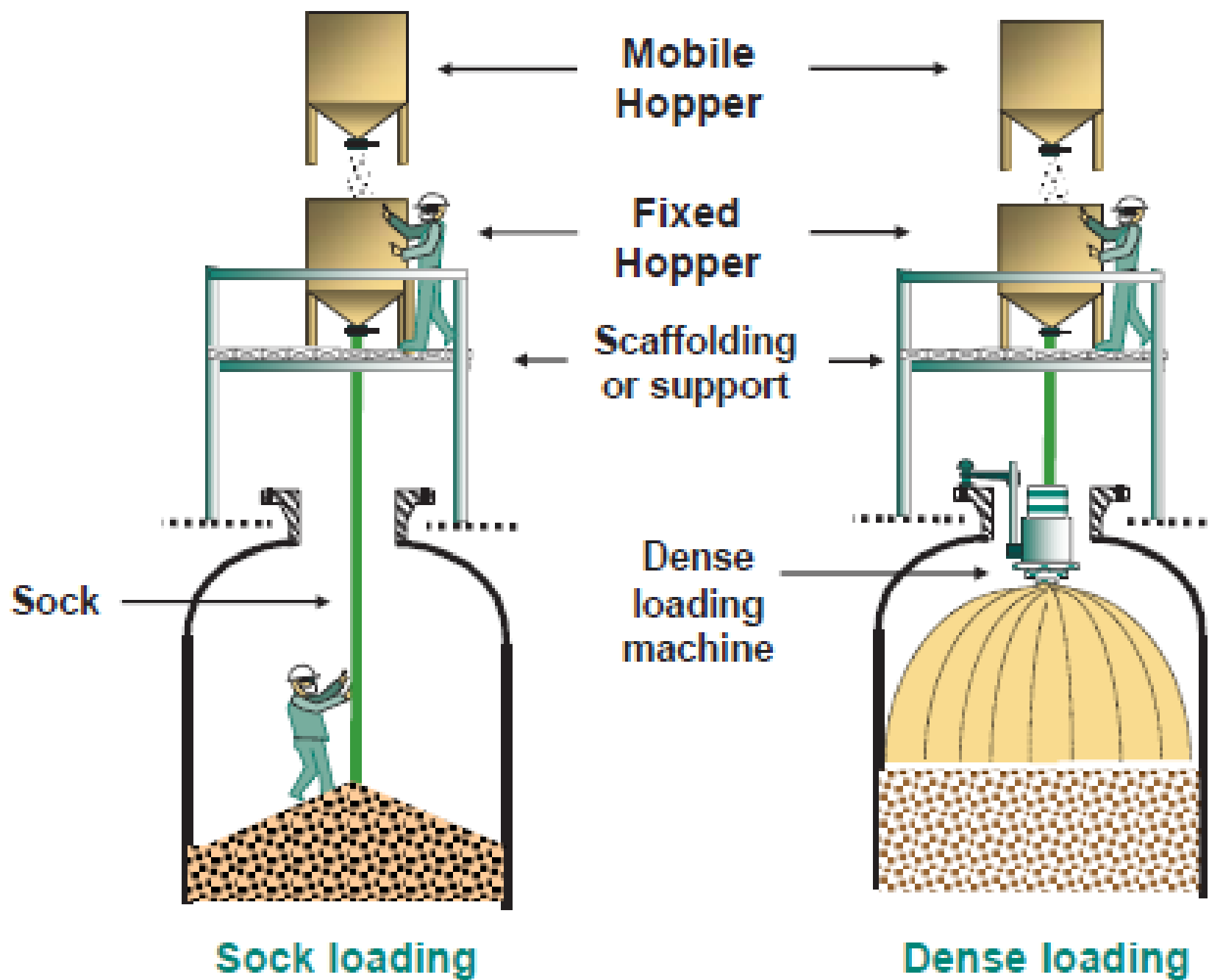
Carga densa con un 15% mas de catalizador produce una disminución de 3-4°C en la puesta en marcha, incrementando en un 15% aproximadamente su vida útil.

- Carga sock



- Carga densa

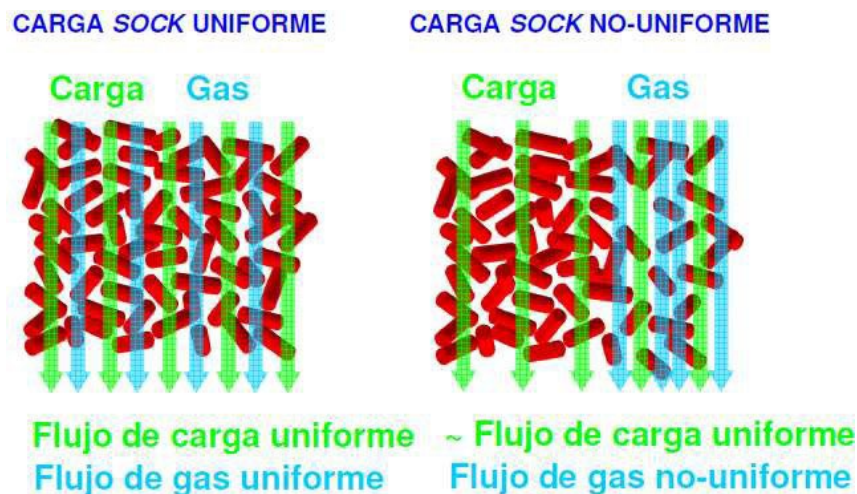




Efecto de la carga del catalizador sobre el flujo de liquido y gas: carga densa

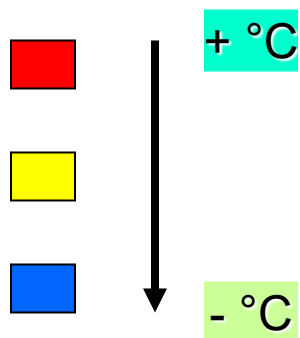


Efecto de la carga del catalizador sobre el flujo de liquido y gas: carga suelta o sock



Efecto de la carga del catalizador sobre el flujo de liquido y gas

Perfiles de Temperatura
(representado por colores)



Fuente: UOP

Industrialización de Hidrocarburos



Fuente: Topsoe

Manejo y cuidado en el almacenamiento

Un inadecuado manejo del catalizador puede generar formación de polvo y fracturar las partículas.



Empaque y manejo



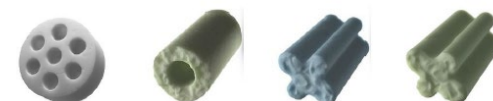
Big bags



Sulfuración del catalizador:

Los catalizadores están compuestos por:

- **Alumina:** es la base o soporte del catalizador
- **Metales:** Níquel, Molibdeno, Cobalto, Wolframio, Platino, Renio



Los catalizadores utilizados en las reacciones de hidrotratamiento poseen los metales: Ni, Co y Mo

La parte activa del catalizador, que promueve la reacción, es la parte metálica

Algunos catalizadores deben ser “Activados” antes de entrar en operación el catalizador proceso conocido como sulfuración.

Al momento de la fabricación el catalizador los metales se encuentran en forma de **óxidos**

- | | | | |
|---|------------------|---|----------------|
| • | Oxido Molibdeno | - | MoO_3 |
| • | Oxido Níquel | - | NiO |
| • | Oxido de cobalto | - | CoO |

PORQUE ES NECESARIA LA SULFURACIÓN?

Los metales, deben encontrarse como sulfuros metálicos para que puedan intervenir en las reacciones de hidrotratamiento



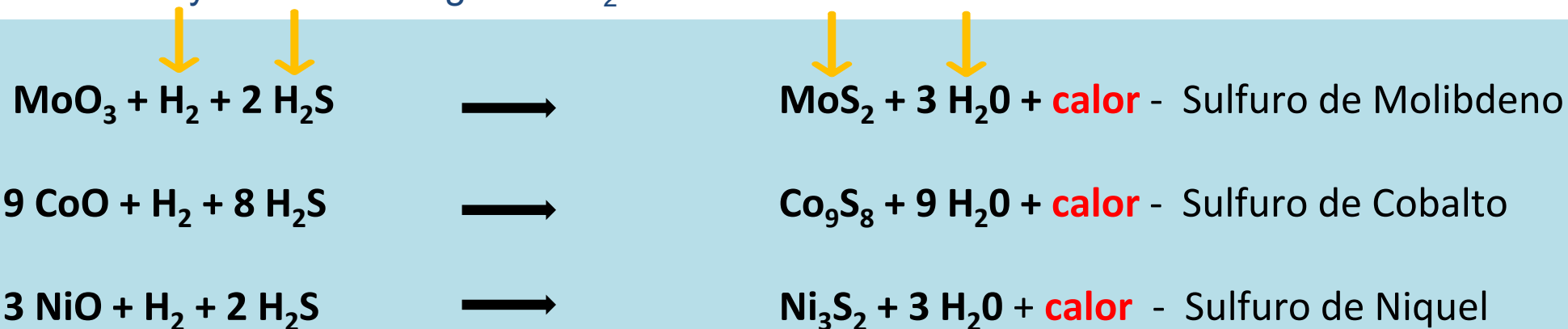
Por lo tanto, se debe pasar los metales que se encuentran en estado de óxidos metálicos a sulfuros metálicos



SULFURACIÓN

REACCIONES ÓXIDOS METÁLICOS A SULFUROS METÁLICOS

Es necesario un cuidadoso control durante la sulfuración ya que es un proceso altamente exotérmico y en el cual se genera H_2O .



Durante la reacción de sulfuración se produce agua y calor

La cantidad de azufre que se le debe entregar a cada catalizador es propio de dicho catalizador y es indicado por el fabricante o proveedor del catalizador.

Como agente sulfidante se utiliza habitualmente **DMDS** (dimetildisulfuro) pero también se puede usar TBPS (ter butil polisulfuro), DMS entre otros.

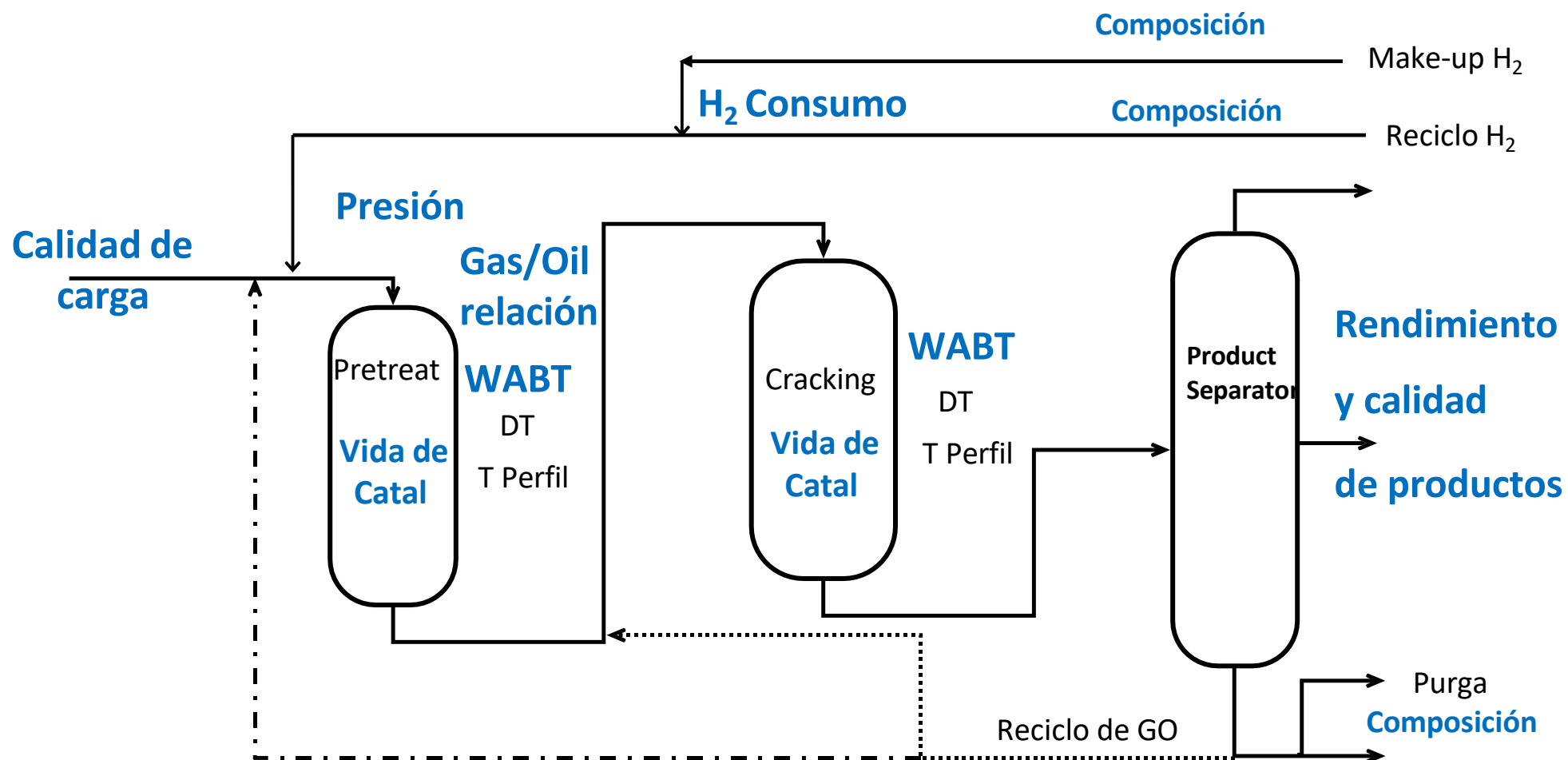
Visión general de los principales parámetros de operación

- Caída de Presión en el reactor
- Caudal de carga fresca
- Temperaturas del reactor y Delta de Temperaturas
- Relación de H₂ y pureza
 - H₂ Reciclo
 - H₂ Make Up
 - Quench
 - Purge
- H₂S en el gas de reciclo (inhibe la reacción de HDS)

Influencia de éstos parámetros sobre:

- Consumo de H₂
- Vida del catalizador/Estabilidad
- Rendimiento y calidad de productos

Principales variables de operación



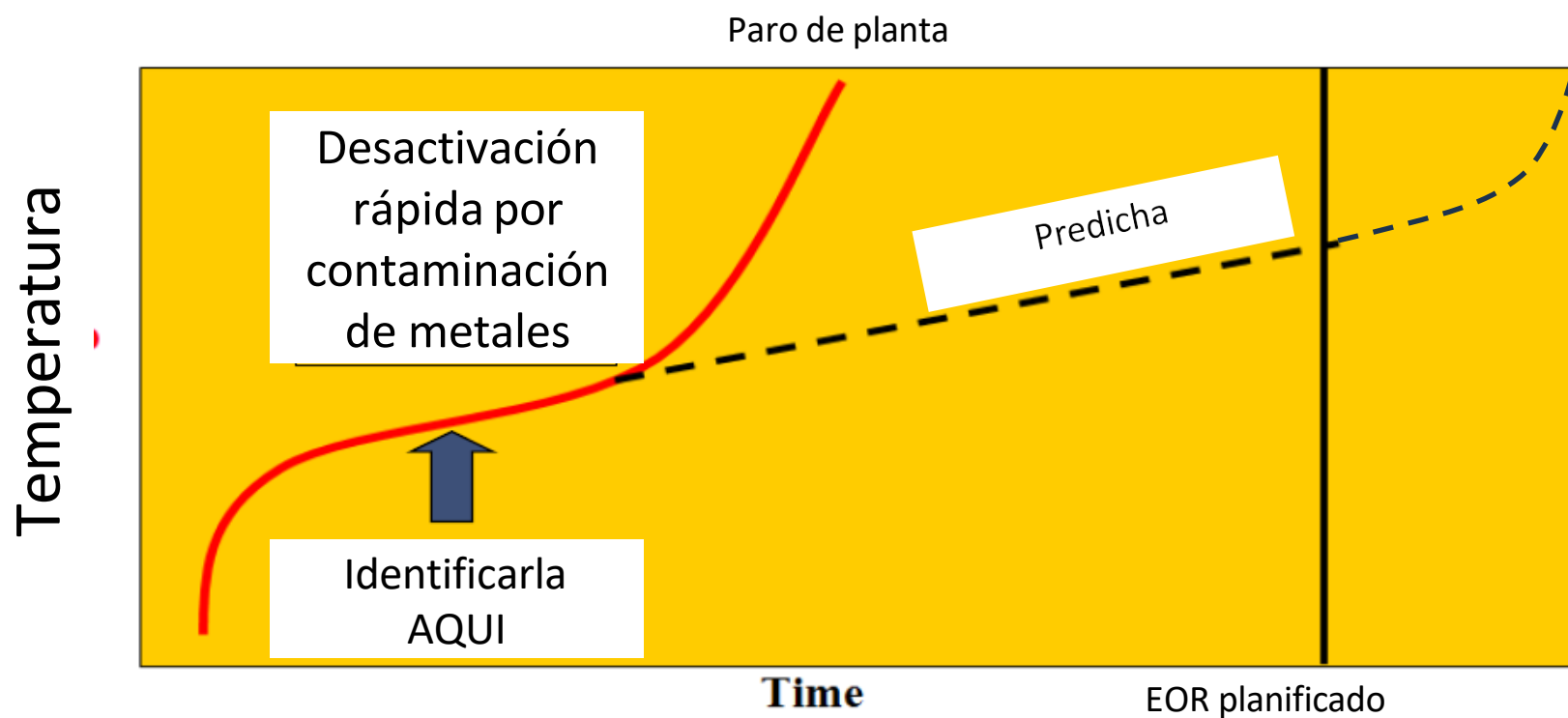
Desactivación del catalizador

Los catalizadores se desactivan por dos razones principales:

- Debido a contaminantes en la alimentación; ejemplo metales.
- Debido a la formación de carbón. Reacción propia a un Hidrotratamiento

Desactivación del catalizador

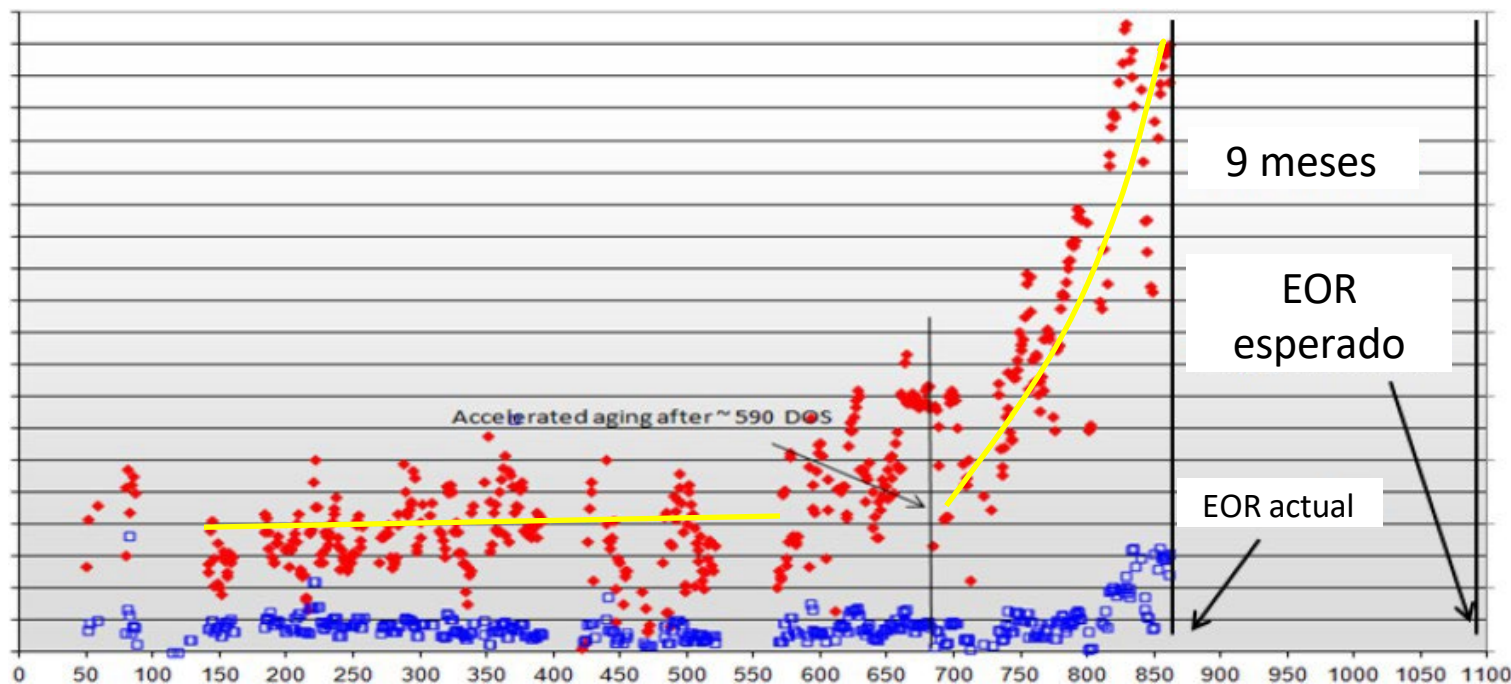
La clave en los procesos de desactivación es ser capaces de una detección temprana.



Desactivación del catalizador

Ejemplo real de una unidad de pretratamiento de FCC (HTN) con una carga pesada. Ciclo esperado: > 3 años

Después de **19 meses** la desactivación del catalizador comienza a acelerarse y se convierte en exponencial



En los costos debe incluirse los **9 meses menos de ciclo**, algún **periodo de baja carga** que hubo que trabajar para lograr la especificación y el costo de en determinado momento salir fuera de especificación.

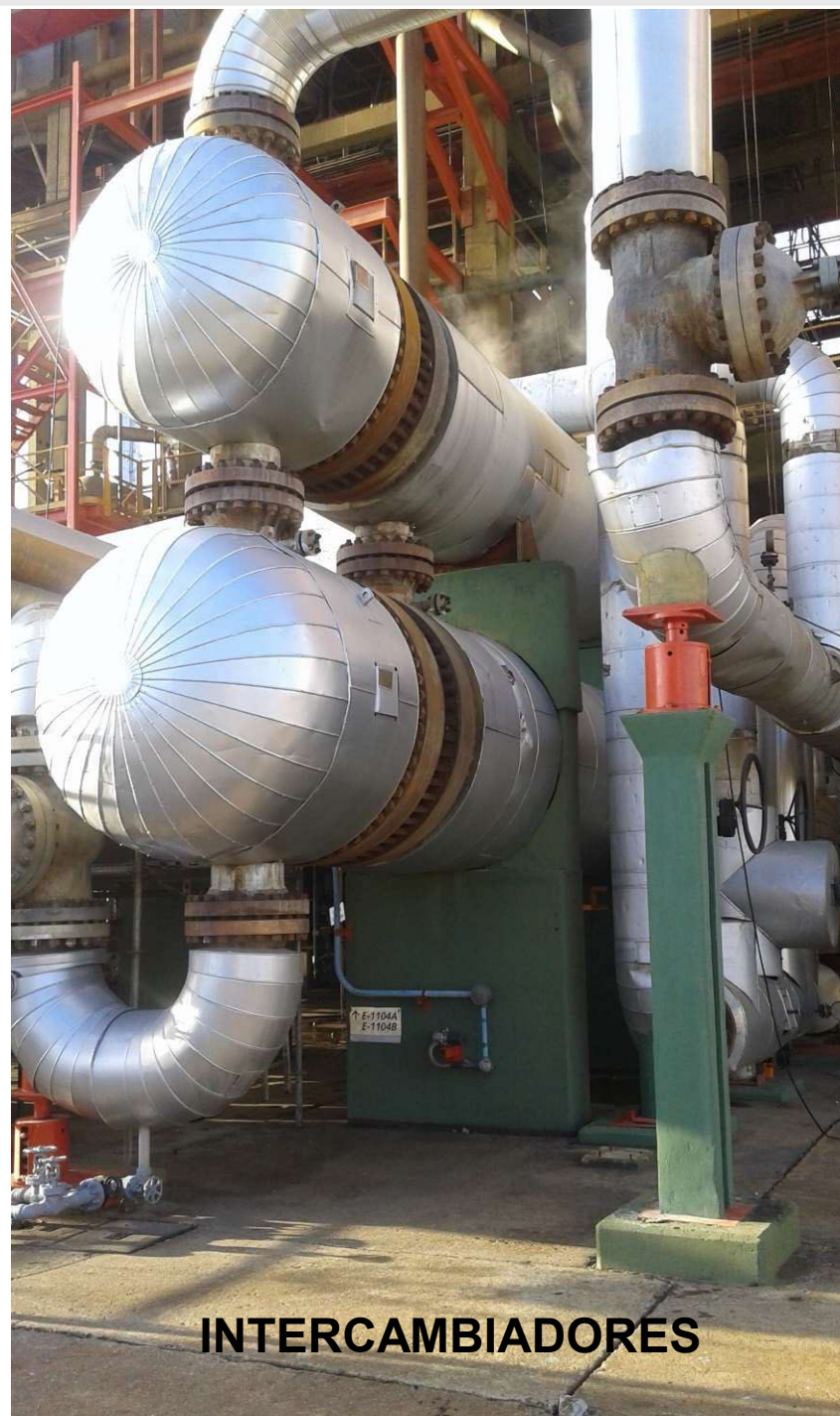
Industrialización de Hidrocarburos



**COMPRESORES**

Industrialización de Hidrocarburos

HORNO



INTERCAMBIADORES

Industrialización de Hidrocarburos

