

Refino Petroquímico

Bloque III. Procesos de transformación en refinería (PARTE 3)



Aurora Garea Vázquez

Departamento de Ingenierías
Química y Biomolecular

Este tema se publica bajo Licencia:
[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

3.5

Unidades de hidroconversión en refinería

El término hidroconversión se emplea para describir los diferentes procesos en los que los hidrocarburos reaccionan con hidrógeno.

Este incluye:

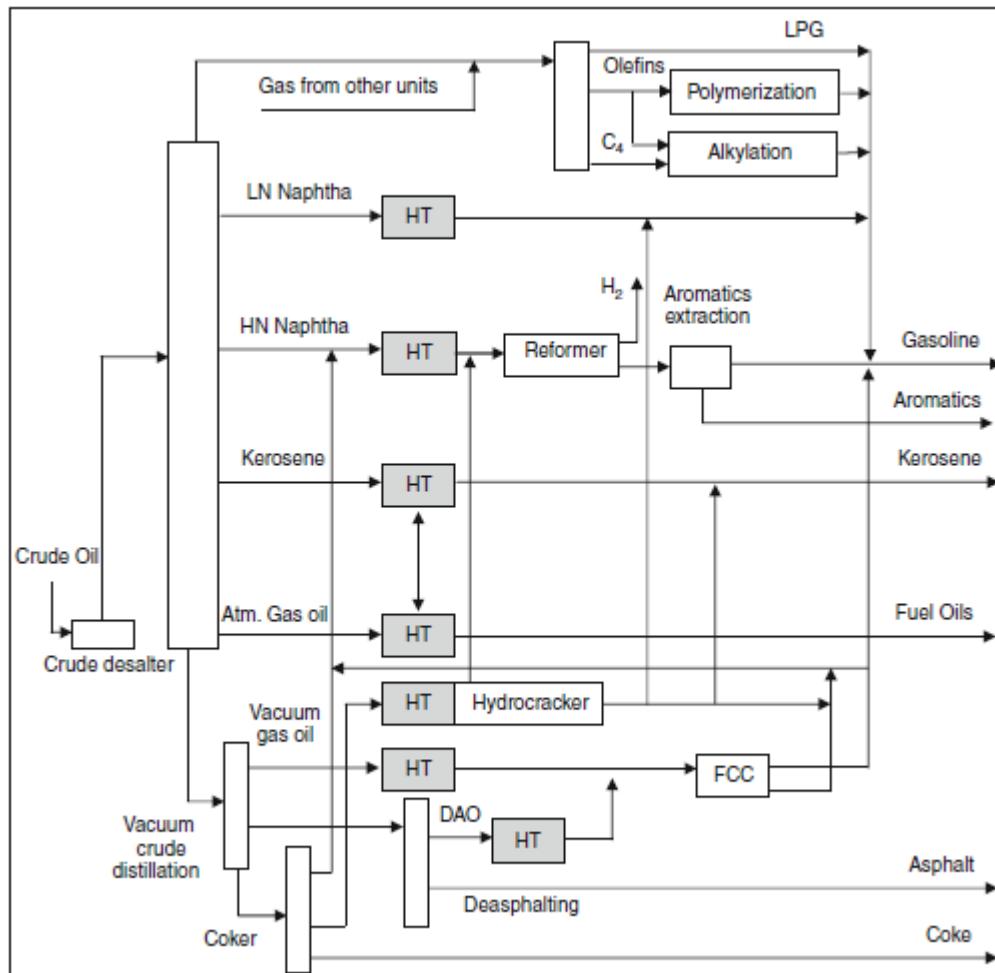
- Hidrotratamiento: para la eliminación de azufre, nitrógeno e impurezas metálicas por la reacción con hidrógeno en presencia de catalizador.
- Hidrocraqueo: craqueo catalítico para la producción de productos más ligeros por la reacción con hidrógeno.
- Hidrogenación: para transformar aromáticos en naftenos por la reacción con hidrógeno.

3.5

Unidad de hidrotratamiento en refinería

Las unidades de hidrotratamiento son requeridas en la refinería para el tratamiento de corrientes con objeto de eliminar azufre, nitrógeno o metales perjudiciales para los catalizadores.

Son necesarias tanto para el control de las especificaciones de los productos, como para la preparación de corrientes que van a ser procesadas (por ejemplo, preparar la nafta para alimentar a las unidades de reformado y FCC).



Situación de las unidades de hidrotratamiento en refinería

Reacciones químicas1. Desulphurization
a. Mercaptanes:

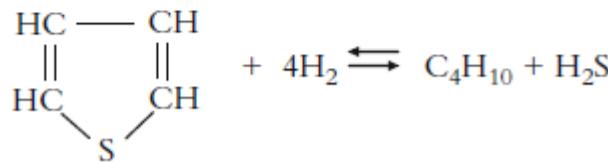
b. Sulphides:



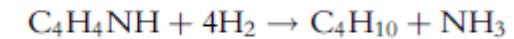
c. Disulphides:



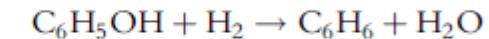
d. Thiophenes:



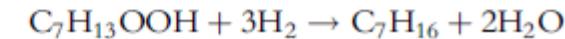
- Las reacciones de hidrotratamiento son fuertemente exotérmicas y reversibles.
 - Es importante la influencia de la presión y de la temperatura
- PRACTICA DE AULA

2. Denitrogenation
a. Pyrrole:

b. Pyridine:

3. Deoxidation
a. Phenol:

b. Peroxides:

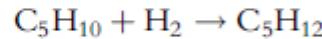


Reacciones químicas

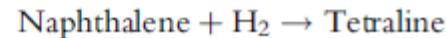
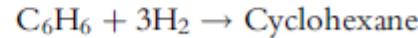
4. Hydrogenation of chlorides



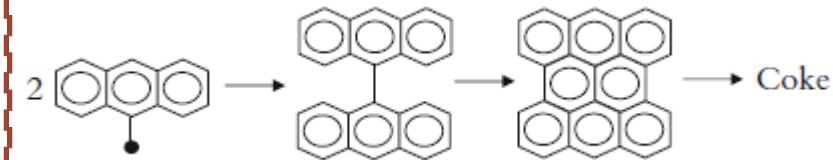
5. Hydrogenation of olefins



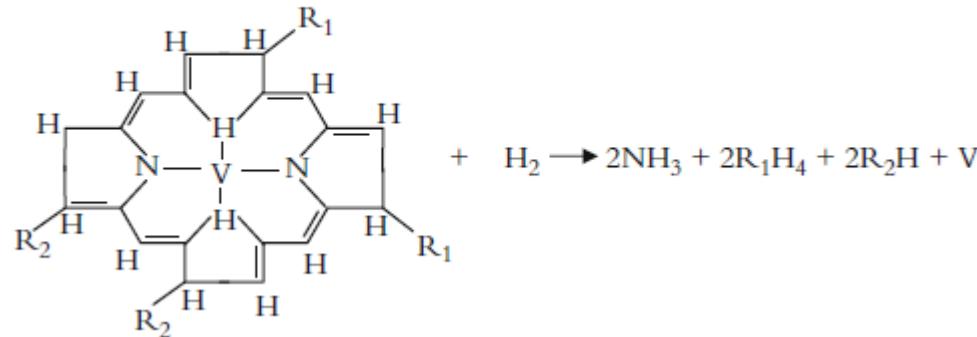
6. Hydrogenation of aromatics



8. Coke formation



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



3.5

Unidad de hidrotratamiento en refinería

Catalizadores para hidrotratamiento

El catalizador para hidrotratamiento es una matriz de alúmina impregnada con combinaciones de cobalto (Co), níquel (Ni), molibdeno (Mo), y tungsteno (W).

Reactividades de los catalizadores para hidrotratamiento

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

Cinética de las reacciones químicas

Si se asume que la velocidad de hidrotratamiento sigue un orden n:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad \longrightarrow \quad kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right)$$

Siendo t el tiempo de reacción (h), k la constante cinética (h-1), C_0 es la concentración inicial de S en la alimentación (w%), C la concentración de azufre en el tiempo t.

EJEMPLO: Calcular el volumen de catalizador necesario para la desulfuración de VGO. que tiene un contenido de azufre de 2,3 w%, y se pretende obtener un producto con 0,1 w%. Las condiciones de reacción son 415 °C y 5,1 Mpa. El flujo de alimentación de VGO es 167500 kg/h, con una densidad de 910 kg/m3.

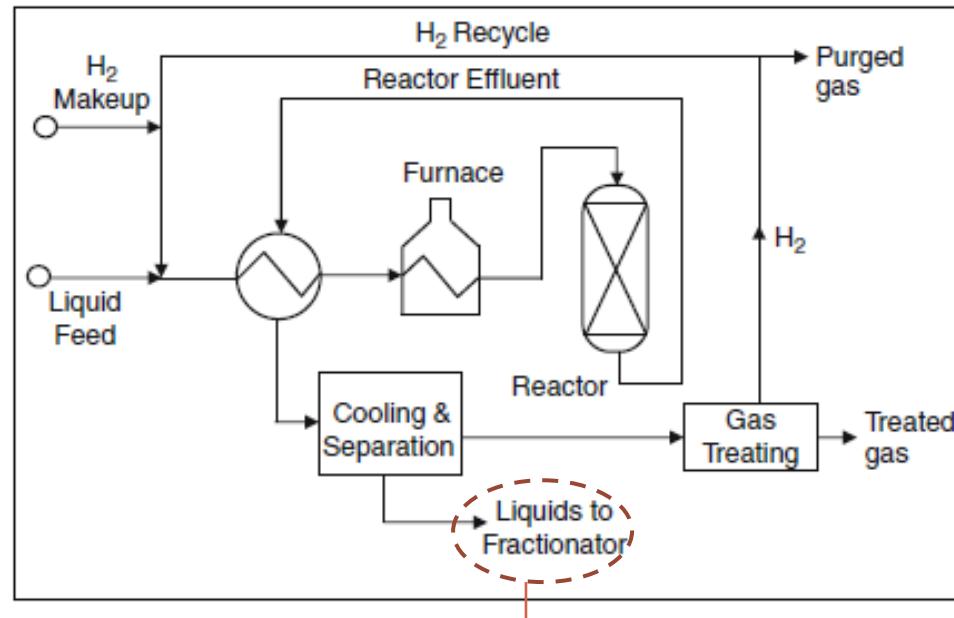
Para la cinética se propone la siguiente ecuación de la constante : $k = 2.47 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-14,995}{T}\right)$
y el orden de reacción n=1,7

3.5

Unidad de hidrotratamiento en refinería

Esquema de los procesos de hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento tienen un esquema común que se representa en la siguiente figura:



La corriente líquida de salida del reactor se lleva a una columna de fraccionamiento para la separación de los productos

Make-up hydrogen

Se debe mantener una cierta presión parcial de hidrógeno en el reactor por medio del reciclo de hidrógeno no reaccionado y añadiendo hidrógeno para compensar el consumo.

Make-up hydrogen = hydrogen in feed – hydrogen consumed for chemical requirement
– hydrogen purged – amount of hydrogen dissolved in product

Condiciones de operación

Las condiciones de operación de los procesos de hidrotratamiento incluyen: presión, temperatura, carga de catalizador, flujo de alimentación y presión parcial de hidrógeno.

- La presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la presión parcial de hidrocarburos. Alta presión y elevado flujo de hidrógeno deben asegurarla.
- Aumentar la presión parcial de hidrógeno supone mejorar la eliminación de compuestos de azufre y de nitrógeno, y reduce la formación de coque.
- Operar a temperaturas altas favorece la cinética del proceso, pero temperaturas elevadas pueden conducir a craqueo térmico y formación de coque.
- Altas velocidades espaciales en el reactor resultan bajas conversiones, bajo consumo de hidrógeno y poca formación de coque.

Intervalo de condiciones de operación típicas

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 hidrotratamiento de nafta y gasoil

- Consumo de hidrógeno por barril de alimentación:

siendo S_f el contenido de azufre wt% en la alimentación

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

- El aumento de densidad API del producto:

siendo f -alimentación y p- producto

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

- Composición de la nafta, PNA análisis:

siendo K_f el factor de Watson de la alimentación

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

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

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

Correlaciones de hidrotratamiento de destilados medios

- Consumo de hidrógeno por barril de alimentación:

siendo S_f el contenido de azufre wt% en la alimentación y HDS % el porcentaje de hidrodesulfuración requerido

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

- El aumento de densidad API del producto:

siendo f -alimentación y p- producto, ecuación válida para contenido de S 0,5-6 %

Correlaciones de hidrotratamiento

EJEMPLO 1. Se lleva a hidrotratamiento una nafta de 1 wt% S y API 50. Calcular:

- Cuánto hidrógeno se requiere, a partir de la correlación
- Cuánto hidrógeno se requiere para el consumo químico asumiendo que la reacción que tiene lugar es: $S + H_2 \rightarrow SH_2$
- Si la media de temperaturas de ebullición de la nafta es 135°F, y asumiendo que los porcentajes de naftenos y aromáticos presentes son por ciclohexano y benceno respectivamente, calcular el volumen de hidrógeno (en SCFB) necesario para convertir todo el ciclohexano y benceno en hexano.

EJEMPLO 2. Se requiere eliminar todo el azufre de una alimentación de gasoil (AGO) de densidad API 30 por hidrotratamiento. La alimentación contiene 2 wt% S y los compuestos de azufre son:

Compound	RSH	R ₂ S	(RS) ₂	Thiophene (C ₄ H ₄ S)
wt %	45	25	20	10

Calcular el consumo químico de hidrógeno para esta alimentación, asumiendo que las reacciones químicas que tienen lugar son:

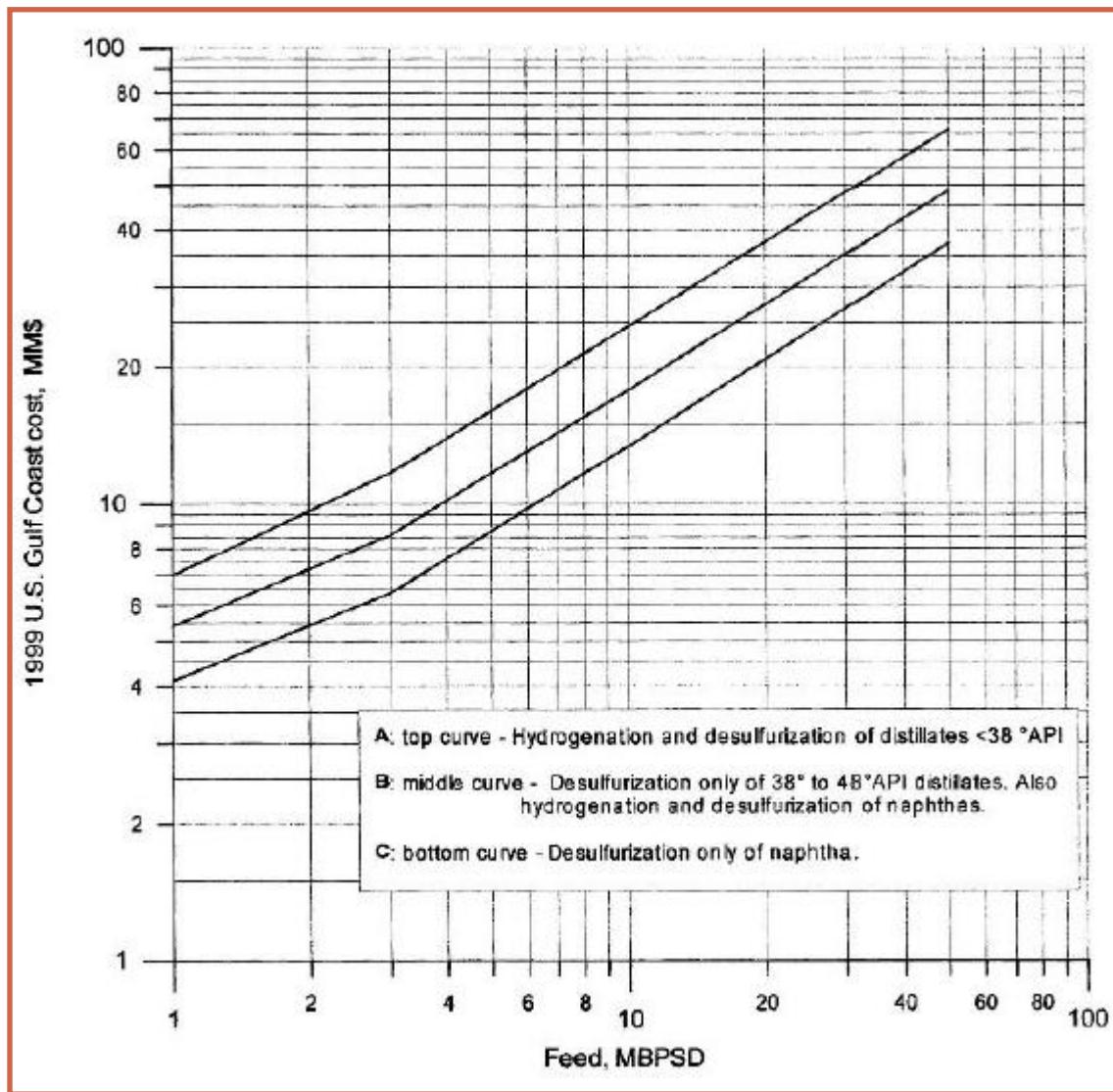


EJEMPLO 3. Se lleva a hidrotratamiento un gasoil de 1,5 wt% S y densidad API 30, y se requiere un 90% HDS. Calcular el hidrógeno requerido y la densidad del producto a partir de las correlaciones.

3.5

Unidad de hidrotratamiento en refinería

Estimación de costes de inmovilizado



*Estimación de las necesidades de servicios**Costs included*

1. Product fractionation.
2. Complete preheat, reaction, and hydrogen circulation facilities.
3. Sufficient heat exchange to cool products to ambient temperature.
4. Central control system.
5. Initial catalyst charge.

Costs not included

1. Feed fractionation.
2. Makeup hydrogen generation.
3. Sulfur recovery from off-gas.
4. Cooling water, steam, and power supply.

Royalty^a

Running royalty is about \$0.03/bbl (\$0.19/m³)

Paid-up royalty is about \$30/BPD (\$189/m³/D)

Utility data (per unit feed)

	“A”	“B”	“C”
Steam, lb/bbl	10	8	6
kg/m ³	0.7	0.6	0.4
Power, kWh	6.0	3.0	2.0
Cooling water, gal crclt. (30°FΔt)	500	400	300
m ³ crclt. (17°CΔt)	1.9	1.5	1.1
Fuel (LHV), MMbtu	0.2	0.15	0.1
MMJ	211	158	105
Hydrogen makeup, scf	400–800	150–400	100–150
m ³	10–20	4–10	3–4.2
Catalyst replacement, \$/bbl	0.04	0.03	0.02
\$/m ³	0.25	0.19	0.12

^a Royalties apply to gas oils and resids. Naphtha and kerosine are royalty-free.