

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.

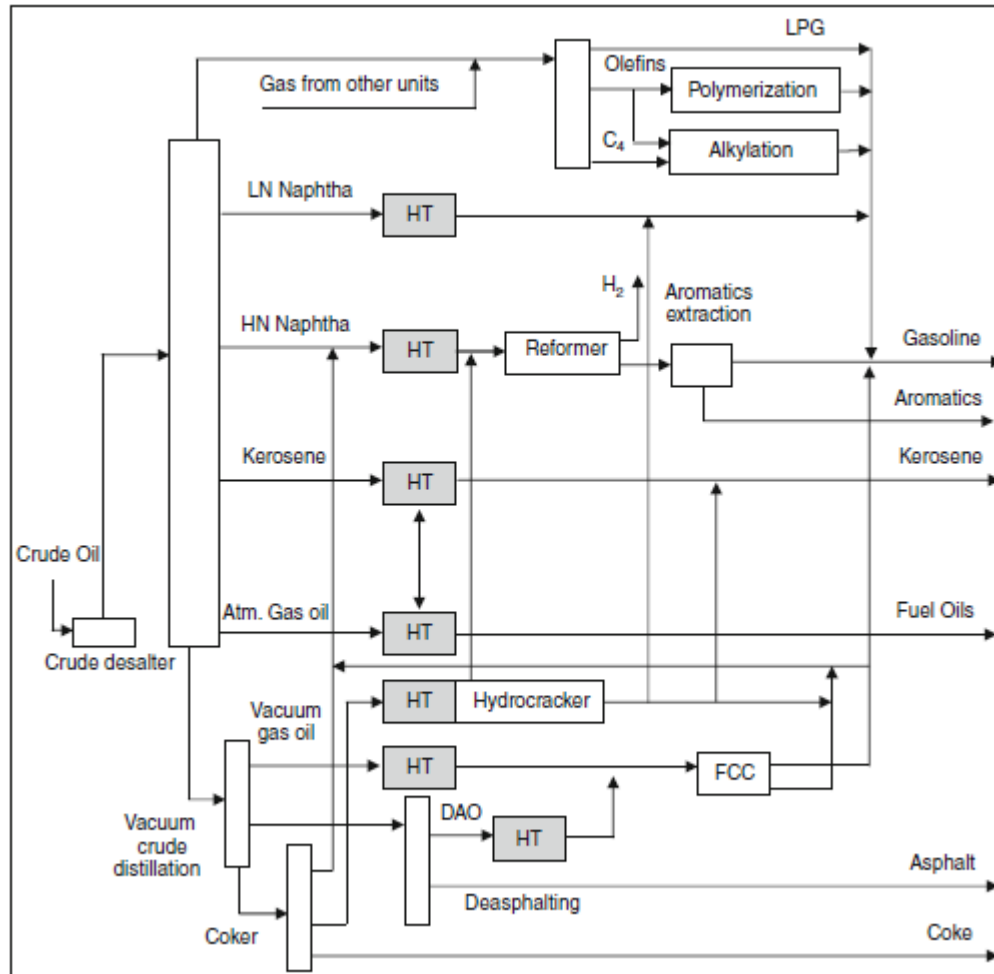
Este incluye:

- 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 hidrotreatmento en refinera

Las unidades de hidrotreatmento son requeridas en la refinera para el tratamiento de corrientes con objeto de eliminar azufre, nitr6geno o metales perjudiciales para los catalizadores.

Son necesarias tanto para el control de las especificaciones de los productos, como para la preparaci6n de corrientes que van a ser procesadas (por ejemplo, preparar la nafta para alimentar a las unidades de reformado y FCC).



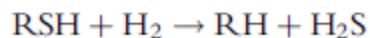
Situaci6n de las unidades de hidrotreatmento en refinera

3.5 Unidad de hidrotreatmento en refinería

Reacciones químicas

1. Desulphurization

a. Mercaptanes:



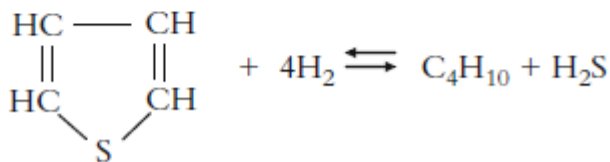
b. Sulphides:



c. Disulphides:



d. Thiophenes:



■ Las reacciones de hidrotreatmento 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:

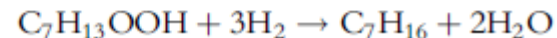


3. Deoxidation

a. Phenol:



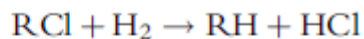
b. Peroxides:



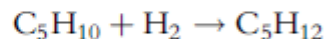
3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refinera

Reacciones quimicas

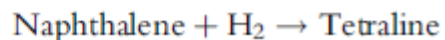
4. Hydrogenation of chlorides



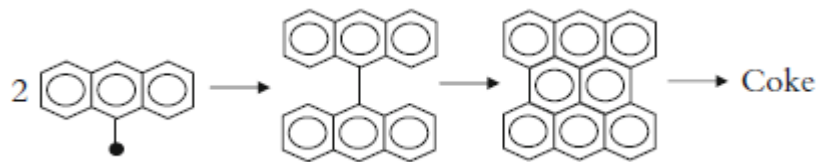
5. Hydrogenation of olefins



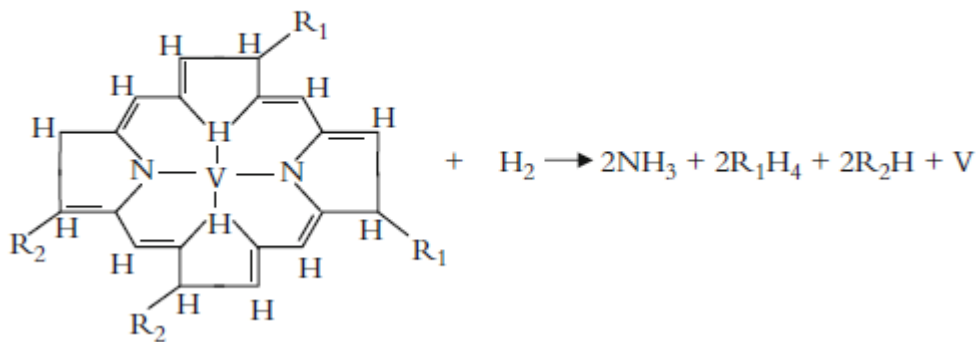
6. Hydrogenation of aromatics



8. Coke formation



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



3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refin ería

Catalizadores para hidrot ratamiento

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

Reactividades de los catalizadores para hidrot ratamiento

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 hidrot ratamiento 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.

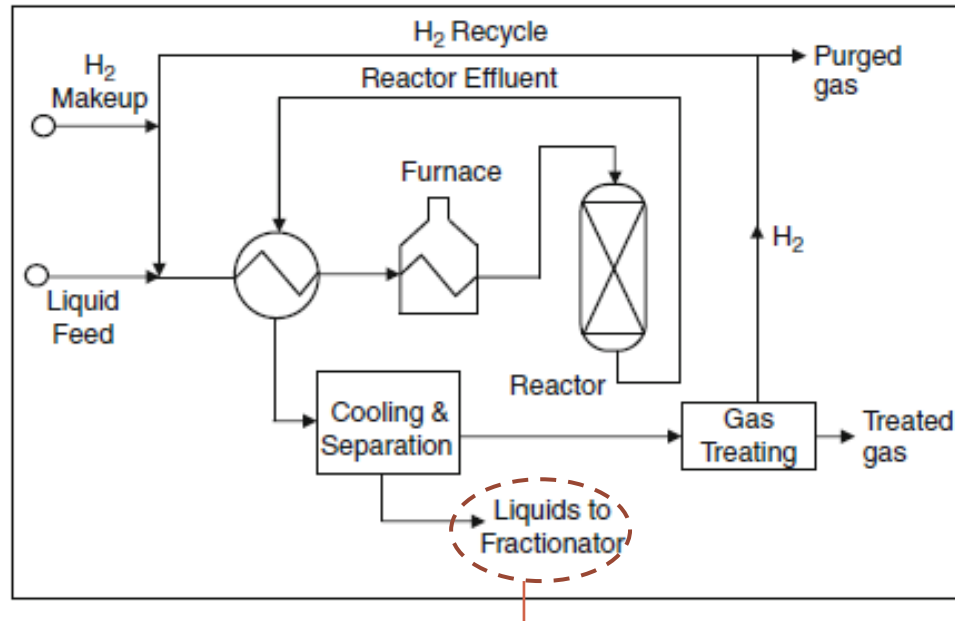
EJEMPLO: Calcular el volumen de catalizador necesario para la desulfuración de VGO. que tiene un contenido de azufre de 2,3 w%, y se pretende obtener un producto con 0,1 w%. Las condiciones de reacción son 415 °C y 5,1 Mpa. El flujo de alimentación de VGO es 167500 kg/h, con una densidad de 910 kg/m³.

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 hidrot ratamiento en refinera

Esquema de los procesos de hidrot ratamiento

Los procesos de hidrot ratamiento tienen un esquema com un que se representa en la siguiente figura:



La corriente liquida de salida del reactor se lleva a una columna de fraccionamiento para la separaci on de los productos

Make-up hydrogen

Se debe mantener una cierta presi on parcial de hidr ogeno en el reactor por medio del reciclo de hidr ogeno no reaccionado y a nadiendo hidr ogeno para compensar el consumo.

$$\text{Make-up hydrogen} = \text{hydrogen in feed} - \text{hydrogen consumed for chemical requirement} \\ - \text{hydrogen purged} - \text{amount of hydrogen dissolved in product}$$

3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refin ería

Condiciones de operaci3n

Las condiciones de operaci3n de los procesos de hidrot ratamiento incluyen: presi3n, temperatura, carga de catalizador, flujo de alimentaci3n y presi3n parcial de hidr3geno.

-La presi3n parcial de hidr3geno debe ser mayor que la presi3n parcial de hidrocarburos. Alta presi3n y elevado flujo de hidr3geno deben asegurarlo.

-Aumentar la presi3n parcial de hidr3geno supone mejorar la eliminaci3n de compuestos de azufre y de nitr3geno, y reduce la formaci3n de coque.

- Operar a temperaturas altas favorece la cin3tica del proceso, pero temperaturas elevadas pueden conducir a craqueo t3rmico y formaci3n de coque.

- Altas velocidades espaciales en el reactor resultan bajas conversiones, bajo consumo de hidr3geno y poca formaci3n de coque.

Intervalo de condiciones de operaci3n t3picas

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)

3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refin ería

Correlaciones de hidrot ratamiento de nafta y gasoil

- Consumo de hidr3geno por barril de alimentaci3n:

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

siendo S_f el contenido de azufre wt% en la alimentaci3n

- El aumento de densidad API del producto:

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

siendo f -alimentaci3n y p - producto

- Composici3n de la nafta, PNA an3lisis:

siendo K_f el factor de Watson de la alimentaci3n

$$\begin{aligned}\text{Vol}\% \text{ Paraffins} &= 12.8K_f^2 - 259.5K_f + 1330.0 \\ \text{Vol}\% \text{ Naphthene} &= -78.5K_f^2 + 1776.6K_f - 9993.7 \\ \text{Vol}\% \text{ Aromatics} &= 38.4K_f^2 - 894.3K_f + 5219.4\end{aligned}$$

Correlaciones de hidrot ratamiento de destilados medios

- Consumo de hidr3geno por barril de alimentaci3n:

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

siendo S_f el contenido de azufre wt% en la alimentaci3n y HDS % el porcentaje de hidrodesulfuraci3n requerido

- El aumento de densidad API del producto:

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

siendo f -alimentaci3n y p - producto, ecuaci3n v3lida para contenido de S 0,5-6 %

3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refin ería

Correlaciones de hidrot ratamiento

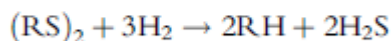
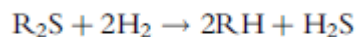
EJEMPLO 1. Se lleva a hidrot ratamiento una nafta de 1 wt% S y API 50. Calcular:

- 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 hidrot ratamiento. 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

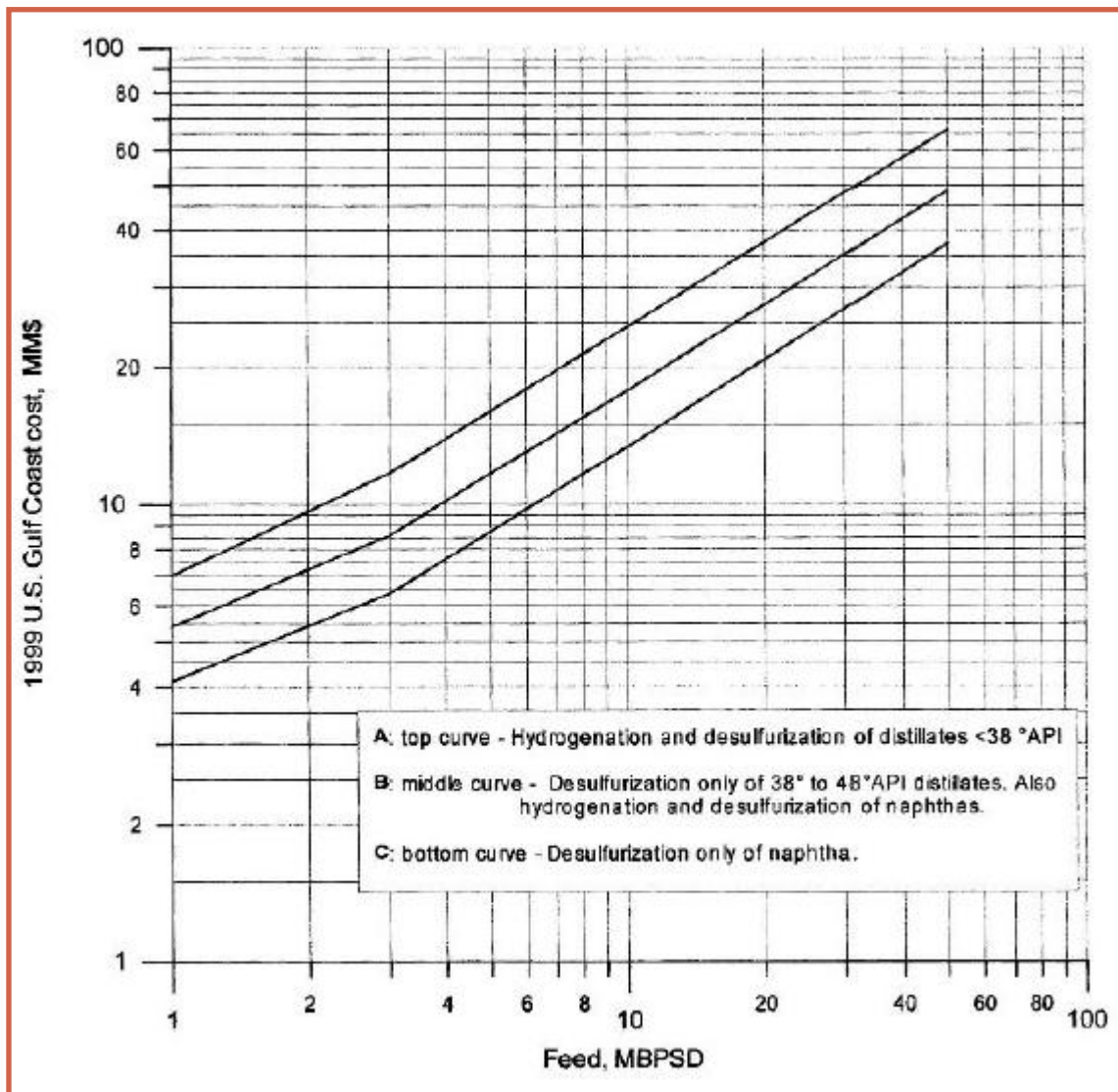
Calcular el consumo químico de hidrógeno para esta alimentación, asumiendo que las reacciones químicas que tienen lugar son:



EJEMPLO 3. Se lleva a hidrot ratamiento 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 hidrot ratamiento en refin ería

Estimaci3n de costes de inmovilizado



3.5 Unidad de hidrot ratamiento en refin ería

Estimaci3n 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.