

Hidrotratamiento de destilados y residuales del petróleo

*Antonio Montalvo Robles², Nicolás Rodríguez Martínez^{*1}*

Resumen

Las unidades de hidrotratamiento de destilados y residuales del petróleo en las refinerías juegan un papel importante en sus operaciones, tomando en cuenta su relevancia en la producción de los denominados Combustibles de Ultra Bajo Azufre (Ultra Low Sulfur Fuels -ULSF-, por sus siglas en inglés).

El texto se enfoca en describir las principales reacciones y variables operativas de las unidades de hidrotratamiento. Además, se presenta un procedimiento desarrollado por los autores para evaluar su desempeño, comparándolo con otro que aplican las compañías fabricantes de catalizadores, mostrando que existen similitudes entre ambos y destacando la importancia de realizar el monitoreo del desempeño de las unidades para lograr los resultados técnicos y económicos planeados por las refinerías.

Abstract

Distillate and residual hydrotreating or hydrodesulfurization (HDS) are currently key process units in refineries, taking in consideration their relevance in *Ultra Low Sulfur Fuels* (ULSF) production.

The paper focuses on describing the main reactions and operating variables of the hydrotreatment units. In addition, a procedure developed by authors is presented to evaluate their performance, comparing it to another applied by catalyst companies, showing that there are similarities between both and highlighting the importance of monitoring the performance of the units in order to achieve technical results as well as economic numbers expected by refineries.

Keywords: hydrotreatment, hydrodesulfurization, ULSF, liquid space velocity, hydrogen partial pressure

Introducción

No es posible concebir la operación de las refinerías actuales sin las unidades de hidrotratamiento o hidrodeshulfuración (HDS) de destilados y residuales del petróleo, en razón de las exigencias de la producción de los denominados Combustibles de Ultra Bajo Azufre (conocidos en nuestro país como Gasolina GUBA y Diésel DUBA).

En un principio, estas unidades HDS tenían un valor marginal en las operaciones de las refinerías, debido a que la producción de gasolinas y diésel no tenían especificaciones muy restrictivas.

La primera unidad de hidrodeshulfuración que se instaló en las refinerías se introdujo en 1950. Su servicio era el hidrotratamiento de las naftas primarias para reducir metales (plomo -Pb-, arsénico -As-, cobre -Cu-, y mercurio -Hg-), azufre (S) y nitrógeno (N₂). Estas naftas primarias eran usadas como materia prima de una planta reformadora de naftas (mediante el proceso *Platforming* patentado por la empresa *Universal Oil Products* -UOP-, por sus siglas en inglés). En razón de que el catalizador de esta unidad se fabricaba a base de platino (Pt), la presencia de los metales y los otros contaminantes de las naftas primarias lo envenenaban, provocando la pérdida de su actividad.

Hoy en día, tras más de 70 años de iniciar las operaciones de estas unidades, una refinería dispone de entre cuatro a seis unidades HDS, cuya función es eliminar diversos contaminantes de las naftas, destilados intermedios (gasolina, diésel y turbosina) y residuos de vacío (para la producción de combustibles residuales con bajo contenido de azufre).

En la industria de la refinación del petróleo, se han modificado y desarrollado los siguientes procesos, cuyo objetivo es reducir contaminantes de las corrientes destinadas a la producción de combustibles para el transporte; éstos son:

- ✓ **Hidrodeshulfuración (HDS):** es la reducción del contenido de azufre, disminución parcial del nitrógeno, oxígeno y, en menor proporción, metales.
- ✓ **Hidrotratamiento (HDT):** es la reducción de azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos, olefinas y metales (níquel, vanadio, arsénico).
- ✓ **Hidrocraqueo (HDC):** proceso que corresponde a un hidrotratamiento severo y la conversión de hidrocarburos más pesados (gasóleos) en gasolinas y diésel. Esta operación tiene el propósito de reducir los contaminantes e incrementar la producción de naftas, diésel y productos ligeros (propano, propileno, butano, butilenos y amilenos), éstos últimos se utilizan como carga a plantas de reformadoras de naftas, isomerizadoras de pentanos y hexanos, así como en unidades de alquilación.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en estas unidades son:

1. Desulfuración o hidrodeshulfuración: su objetivo es reducir compuestos de azufre (mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos).
2. Desnitrificación: se busca la disminución de compuestos nitrogenados (como el pirrol y la piridina, por citar algunos).
3. Desoxidación: reducción de hidrocarburos que contienen oxígeno en su molécula (como el fenol y los peróxidos).
4. Hidrogenación de cloruros, olefinas y aromáticos (eliminación de cloro contenido en los hidrocarburos, saturación de

¹Consultor independiente

²Academia de Ingeniería de México

*nico.rodriguezmartinez@gmail.com

olefinas y reducción parcial de compuestos aromáticos).

5. Hidrogenación de compuestos organometálicos (reducción de metales en hidrocarburos).
6. Reducción de compuestos polinucleares a través de su conversión y formación de carbón (coque) en la superficie del catalizador.

Antecedentes

Los procesos de hidrotratamiento o hidrodesulfuración, emplean un catalizador para realizar su función, además de hidrógeno y temperatura controlada. En estas condiciones se lleva a cabo la reducción de contaminantes presentes en las materias primas usadas para la producción de productos petrolíferos destinados al transporte de personas, bienes y servicios, así como de combustibles para la industria. Como se citó antes, el primer proceso para hidrodesulfurar corrientes del petróleo se desarrolló en los años 50. En las siguientes décadas, se patentaron diferentes procesos y catalizadores destinados a este servicio a nivel mundial y en la actualidad existen por lo menos de 4 a 6 unidades de este tipo con diferentes propósitos en una refinería.

Los términos hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocrqueo e hidrodesulfuración, se usan en la industria de la refinación del petróleo de manera flexible, ya que en estos procesos las reacciones de desulfuración y craqueo se llevan a cabo en forma simultánea.

La diferencia sustantiva entre el hidrocrqueo y el hidrotratamiento estriba en que el objetivo del primero es convertir la carga procesada en productos de menor rango o intervalo de ebullición. El segundo (hidrotratamiento) casi no modifica el intervalo de ebullición de los productos obtenidos, si no que estabiliza las materias primas alimentadas a través de la conversión de olefinas en parafinas, elimina o reduce elementos no deseables de la carga que procesa (como por ejemplo azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales, todos ellos indeseables en procesos corriente abajo en la refinería), al hacerlos reaccionar con hidrógeno.

Los catalizadores usados en estas unidades están formulados con un soporte y un metal que tienen una doble función; por un lado, el soporte tiene un carácter ácido que facilita el rompimiento de las moléculas de hidrocarburos, mientras que los metales llevan a cabo la función de hidrogenación y deshidrogenación de los hidrocarburos.

En el soporte se utilizan materiales amorfos, como el dióxido de silicio (SiO_2), el trióxido de aluminio (Al_2O_3), γ -Alúmina, γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 modificada y zeolitas (sílico-aluminatos). Por el lado de los metales, se usan cobalto (Co), níquel (Ni), molibdeno (Mo) (como disulfuro (MoS_2)) y tungsteno (W). Lo más comunes son el cobalto-molibdeno (conocidos coloquialmente como CoMo) y níquel-molibdeno (NiMo). El tungsteno (W) es de muy poco uso, en razón de su elevado precio.

El catalizador o catalizadores que se emplean en las unidades de hidrotratamiento, son seleccionados en función del tipo de carga que se procesa y la calidad del producto deseada. Las condiciones de diseño en las que opera la planta, así como los objetivos de la refinería en términos operativos (como el ciclo de vida del catalizador) y económicos.

Desarrollo del trabajo

Independientemente de los hidrocarburos que se procesen y de los contaminantes contenidos en éstos, las reacciones que

se llevan a cabo en las unidades de hidrotratamiento involucran la participación de hidrógeno con una alta pureza (mayor al 99 por ciento en mol). En las plantas de diseño antiguo, esta pureza alcanza valores menores al 95 por ciento y demandan un exceso de hidrógeno en las unidades.

La función del hidrógeno es romper la unión entre el carbono (C) y el contaminante, expresada como C-Z, donde C representa un átomo de carbono y Z el correspondiente de las sustancias que se desean eliminar (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc.), y suprimir el contaminante del hidrocarburo. Adicionalmente, los contaminantes no metálicos se separan en la forma de ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3), ácido clorhídrico (HCl) y agua (H_2O), mientras que los metálicos (níquel, vanadio, arsénico, etc.), se depositan como metal sobre la superficie del catalizador, provocando la pérdida de su actividad (lo que se conoce como “envenamiento” del catalizador). **Las reacciones de este tipo, excepto la de los metales, reciben el nombre genérico de hidrogenólisis y todas son exotérmicas.**

La evaluación del desempeño del conjunto catalizador-unidad de hidrotratamiento, se sustenta en el monitoreo de las siguientes variables de proceso:

- Carga a procesar (naftas, turbosina, diésel, gasóleos, etc.). Su caracterización debe de incluir, entre otros, los siguientes parámetros: contenido de azufre (es deseable con la distribución por tipo de compuesto), nitrógeno (básico y total), aromáticos (mono, di y tri), olefinas, diolefinas, metales, cloruros (orgánicos, inorgánicos y HCl), densidad, curva o intervalo de destilación, índice de cetano (diésel y gasóleos) y porcentaje de la carga proveniente de procesos de “craqueo”.
- Hidrógeno de repuesto. Es necesaria la identificación de su composición (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , etc.), peso molecular, cloruros e impurezas.
- Consumo de hidrógeno y exotermicidad en los reactores.
- Disponibilidad de hidrógeno. Ésta se define como la relación de hidrógeno en el reactor, dividida por el consumo de hidrógeno en las reacciones. El resultado debe de ser mayor a 2.5 y se incrementa a mayor temperatura final de ebullición de la carga.
- Gas de purga. Es necesario conocer su composición (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2S , etc.) y peso molecular.
- Producto(s). Su caracterización debe de incluir el contenido de azufre (si es factible distribución por compuesto), nitrógeno (básico y total), aromáticos (mono, di y tri), olefinas y diolefinas, metales, densidad del producto (s), intervalo o rango de ebullición, índice de cetano (diésel y gasóleos).
- Condiciones de operación, se deben registrar la presión de operación del reactor, la presión parcial de hidrógeno, la temperatura del reactor (expresada como temperatura promedio del reactor, conocida como *Weight Average Bed Temperature -WABT-*, por sus siglas en inglés), el Espacio Velocidad Líquido por Hora (*Liquid Hourly Space Velocity – LHSV-* por sus siglas en inglés), el LHSV (se puede expresar en forma másica, identificado como *WHSV*, por sus siglas en inglés, *Weight Hourly Space Velocity*), la cantidad de carga líquida en volumen, los flujos de hidrógeno de reposición y de gas de purga, y la temperatura y presión en el separador de alta presión.

El manejo adecuado de todas y cada una de las variables descritas, permite tener control del desempeño del catalizador y la unidad, en el monitoreo de las reacciones de deshidro-(sulfuración, nitrogenación, metalización, oxigenación y aromatización), así como de la hidrogenación de olefinas, diolefinas y aromáticos.

En la figura 1, se muestra en forma esquemática el diagrama típico simplificado de una unidad de hidrodesulfuración.

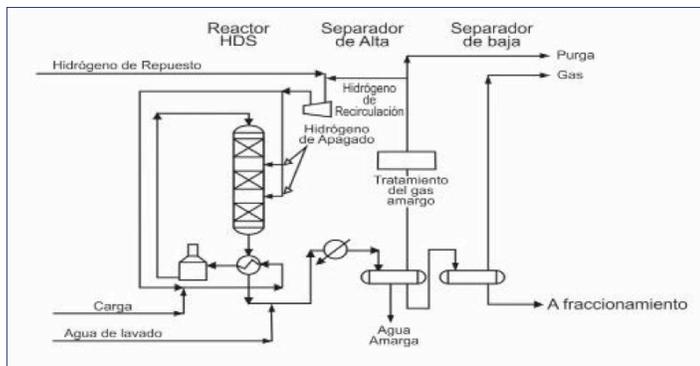


Figura 1. Diagrama típico simplificado de una hidrodesulfuradora

A continuación, se describe el proceso en forma resumida:

- i. La materia prima a tratar (carga líquida) se mezcla con una corriente de hidrógeno de alta pureza (hidrógeno de repuesto); ambos reactivos se encuentran a una presión superior a la de operación del reactor.
- ii. La mezcla resultante se precalienta con el efluente del reactor de la unidad (es importante citar que las reacciones de hidrogenólisis son exotérmicas, por lo que la corriente de salida del reactor tiene una temperatura mayor a la de la entrada a éste).
- iii. La mezcla precalentada se alimenta al calentador donde se alcanza la temperatura requerida para que ocurran las reacciones de hidrogenólisis.
- iv. El efluente del reactor, después de llevar a cabo el precalentamiento de la carga, se enfría a una temperatura cercana a la ambiente y se alimenta a un tambor de separación vapor-líquido cuya presión de operación es función del tipo de producto que se procesa; de lo anterior se obtienen dos corrientes:
 - v.1. Una corriente líquida (líquido a fraccionamiento) prácticamente “libre” de contaminantes, la cual se envía a la sección de fraccionamiento, en donde se elimina el total de productos H-X (donde H representa los hidrocarburos y X los contaminantes) generados en la hidrogenólisis. Parte del hidrógeno permanece disuelto en la corriente líquida, así como una fracción de compuestos ligeros que se producen por la ruptura (“cracking”) de algunas moléculas presentes en la carga.
 - v.2. Una corriente gaseosa (hidrógeno de recirculación), la cual contiene la mayor parte del hidrógeno que no reaccionó, una gran

cantidad de los productos de la hidrogenólisis (H-X) y una fracción de los compuestos ligeros que se producen por el “cracking” de algunas moléculas que están presentes en la carga.

vi. La corriente gaseosa del separador se envía a una sección de tratamiento (por ejemplo, con amina) para eliminarles el H₂S, NH₃, HCl y H₂O generados por la hidrogenólisis.

Una fracción gaseosa resultante del tratamiento se purga para eliminar los compuestos ligeros que se generan en el hidrotratamiento y el resto constituye el hidrógeno de recirculación.

Es importante indicar que, en el caso que la materia prima esté compuesta de naftas primarias, generalmente no se emplea el tratamiento de la corriente gaseosa, en razón de su “bajo” contenido de azufre.

vii. El hidrógeno de recirculación, libre de H₂S, o muy bajo como en el caso de las naftas, se envía a un compresor para elevar su presión.

viii. Finalmente, el hidrógeno de recirculación enviado desde el compresor donde se incrementa su presión, se mezcla con la corriente de hidrógeno de alta pureza para reponer el hidrógeno que consumen las reacciones y el correspondiente que se elimina como corriente de purga, así como el disuelto en el separador.

ix. La corriente de hidrógeno resultante corresponde a la indicada en el punto (i).

Las condiciones típicas de operación de las diversas unidades de hidrotratamiento que operan en una refinería se muestran en la tabla 1.

Como se puede observar, entre más pesado es el hidrocarburo, son más severas las condiciones de operación de las unidades; es decir, la temperatura de reacción, la presión parcial de hidrógeno, el LHSV y la relación hidrógeno a hidrocarburo.

La metodología de evaluación que se presenta – y comparada con la usada por los fabricantes de catalizadores –, se basa en cuantificar la pérdida de actividad del catalizador; para ello se analiza la reacción de hidrodesulfuración de los mercaptanos (cuyos resultados se pueden extender con facilidad a todas las reacciones de hidrogenólisis).



la velocidad de reacción está dada por:

$$r = k A B, \text{ kmol A/(h·kg catalizador)} \quad (1)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción de tipo Arrhenius, expresada como:

$$k = (k_0 e^{-EA/RT}) \quad (2)$$

Característica de la carga	Nafta	Turbo/Ouero	Diesel	Gasóleos
Rango de ebullición de la carga, C	60 – 200	150-245/230-300	280-355	> 340
Temperatura de reacción, C	280 -310	320-370	340-380	360-380
Presión parcial hidrógeno, kg/cm ² abs.	12 - 20	15-35	30-45	40-70
LHSV, h ⁻¹	7 - 12	3-7	1-3	0.1-0.5
Relación H ₂ /HC, m ³ std /m ³	40 - 50	30-50	35-55	35-50

Tabla1. Condiciones de operación típicas de las unidad de hidrotratamiento

donde:

k_0 = factor preexponencial

EA = Energía de activación de la reacción, cal/mol

R = 1,9872, cal/mol-K

T = Temperatura absoluta, K

En la tabla 2 se presentan los valores típicos de la energía de activación y el orden de reacción “n” de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación de varios destilados del petróleo.

Tipo de carga	Hidrodesulfurización		Hidrodesnitrificación	
	Orden de reacción	Energía de Activación (cal/mol)	Orden de reacción	Energía de activación
Nafta	1.0	10,000	1.0	10,000
Querosina	1.5	15,000	1.0	15,000
LGO/LCO	1.6	26,000	1.0	22,000
VGO	1.7	30,000	1.0	27,000

Tabla 2. Valores típicos del orden de reacción y energía de activación

Notas:

LGO = *Light Gas Oil* (Gasóleo ligero de la unidad de destilación atmosférica)

LCO = *Light Cycle Oil* (Aceite cíclico ligero)

VGO = *Vacuum Gas Oil* (Gasóleo de la planta de destilación al vacío)

En la tabla 2 también se puede observar que las reacciones de hidrodesulfuración presentan un incremento en su orden de reacción (n), si el destilado del petróleo que se procesa es más pesado, pero no así las de hidrodesnitrificación, donde el orden de reacción no cambia y sólo se modifica la energía de activación.

Además, se supone que el reactor opera isotérmicamente y que el hidrógeno está en un exceso tal que se puede considerar que se mantiene prácticamente constante durante el transcurso de la reacción, por lo que se puede deducir que la concentración de mercaptano a la salida (A_p), está dada por la ecuación:

$$k^+ = (\text{LHSV} * \ln(A_0/A_p)) \quad (3)$$

donde:

$$k^+ = k M_A B Q_{\text{cat}} / Q_{\text{carga}} = \ln(A_0/A_p) * \text{LHSV} \quad (4)$$

A_0 = Concentración de mercaptanos a la entrada, ppm (peso)

A_p = Concentración de mercaptanos a la salida, ppm (peso)

M_A = Peso molecular promedio de los mercaptanos

B = Concentración de hidrógeno kmol hidrógeno/kmol carga

Q_{cat} = Densidad del catalizador, kg/m³

Q_{carga} = Densidad de la carga, kg/m³

LHSV = F/V_{CAT} (Espacio velocidad líquido por hora),

h⁻¹

F = Flujo volumétrico de carga, m³/h

V_{CAT} = Volumen total de catalizador, m³

Para el caso que la reacción de hidrodesulfuración (HDS) fuera de orden (n) con respecto a los mercaptanos (A) y de primer orden con respecto al hidrógeno (H), la velocidad de reacción se escribiría como:

$$r = K A^n B, \text{ kmolA/ (h-kg catalizador)} \quad (5)$$

Además, se supone, como en el caso anterior, que el hidrógeno está en exceso tal que se puede considerar que se mantiene constante en el transcurso de la reacción, y se puede deducir que la concentración del mercaptano (A) a la salida del reactor está dada por:

$$1/A_p^{(n-1)} - 1/A_0^{(n-1)} = (n-1) (k^+/\text{LHSV}) \quad (6)$$

donde las variables tienen el mismo significado que en caso anterior. A partir de esta última ecuación, la constante de velocidad de reacción se puede estimar como:

$$k^+ = [\text{LHSV}/(n-1)] [1/A_p^{(n-1)} - 1/A_0^{(n-1)}] \quad (7)$$

Finalmente, si la ecuación de Arrhenius (ecuación 3 o 7), se grafica como ln(k⁺) versus 1/T, la ecuación corresponde a una línea recta con pendiente igual a $[-(E_A/R)]$ y ordenada al origen igual a ln(k₀).

Ahora bien, es necesario preguntar ¿cómo utilizar el desarrollo anterior para evaluar el desempeño del catalizador en la vida real? Para contestar la pregunta, se estudiaron dos procedimientos para evaluar una unidad hidrodesulfuradora de gasóleos: el desarrollado por los autores y el utilizado por algunos fabricantes de catalizadores. La unidad hidrodesulfuradora procesa una mezcla de gasóleos (ligero y pesado primario, ligero y pesado de vacío, aceite cíclico ligero y gasóleos de coquización) para producir diesel de bajo contenido de azufre (*Low Sulfur Diesel* -LSD-, por sus siglas en inglés), cuyo contenido de azufre es de 500 partes por millón (ppm) y un gasóleo hidrotratado que se alimenta como carga a la planta de desintegración fluida (*Fluid Catalytic Cracking* -FCC-, por sus siglas en inglés).

La planta cuenta con un sistema de dos reactores, cuya función es la siguiente:

- El primer reactor lleva a cabo la desmetalización e hidrodesulfuración parcial de la mezcla de gasóleos alimentada y una fracción del hidrógeno circulante, ambos previamente precalentados. Este reactor sólo cuenta con un lecho catalítico y tiene la posibilidad de inyectar hidrógeno adicional (del hidrógeno circulante) cuya función es controlar la temperatura de entrada de la carga (atemperación). Esta acción se identifica como apagado (“quencheo”).
- El segundo reactor, en el cual se lleva a cabo la mayor remoción del azufre, nitrógeno y demás contaminantes, recibe como alimentación la salida del primer reactor, más otra fracción de hidrógeno circulante. Este reactor tiene la función de controlar la temperatura de entrada de la carga (recuerde que las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas).

Este reactor tiene dos lechos catalíticos y entre ellos se dispone de una inyección de hidrógeno que se usa para el control de la temperatura de entrada a la segunda cama.

El análisis de esta unidad se llevó a cabo usando los datos operativos más relevantes generados durante los tres primeros meses de la puesta en operación del catalizador, tomando en cuenta que se requirieron 70 días previos para su estabilización y posteriormente, se registraron los tres meses subsecuentes a la estabilización. Los datos empleados fueron los siguientes:

- Flujo de carga en m³/h
- Contenido de azufre en la carga en por ciento en peso
- Espacio velocidad líquido horario (LHSV) en 1/h

- Temperatura del reactor, expresada como WABT
- Relación de hidrógeno/carga en m³ std/Barril
- Presión parcial de hidrógeno en kg/cm² abs
- Porcentaje de hidrodesulfuración, expresada como $100 * [(1 - S / \text{Gasóleo} + \text{diésel}) / S \text{ carga}]$ y $100 * (1 - S \text{ Gasóleo} / S \text{ carga})$

Para la determinación del orden de reacción de la remoción de azufre, o de los otros contaminantes, se usaron las ecuaciones (3) y (7). Para ello se supuso que el reactor opera isotérmicamente. Tomando en consideración la exotermicidad del sistema reaccionante, desde hace un buen número de años, se desarrolló el concepto de Temperatura Promedio Ponderada del Lecho (*Weighted Average Bed Temperature* -WABT-, por sus siglas en inglés). Así, se argumenta que si el sistema de reactores operara isotérmicamente a una temperatura WABT, el desempeño del sistema reaccionante será el mismo que el sistema real; por tanto, se define para un lecho como:

$$WABT = T_e + [2/3 (T_s - T_e)] \quad (8)$$

Donde T_e y T_s son las temperaturas de entrada y salida del lecho, respectivamente. Por otro lado, si el sistema reaccionante consta de varios lechos, como es el caso que se analiza, el cual tiene tres lechos catalíticos, el WABT se calcula como:

$$WABT = WABT (1) * FV (1) + WABT (2) * FV(2) + WABT (3) * FV(3) \quad (9)$$

Donde WABT (i), i = 1, 2 y 3 es el WABT de cada uno de los lechos y FV(i), i = 1, 2 y 3 es la fracción volumétrica de catalizador en cada lecho con respecto al volumen total instalado en el reactor.

Con los datos operativos recabados de la unidad, se procede de la siguiente manera:

- Se genera una tabla, utilizando las ecuación (3) para la cinética de primer orden (n=1) y con la ecuación (7) para la correspondiente de orden = n.

$$[1/T_{act} \ln(k_{act} (1))] \text{ y } [1/T_{act} \ln(k_{act} (n))] \quad (9)$$

$$\text{donde } T_{act} = WABT + 273.15$$

Una forma simplista de estimar el comportamiento temporal de la actividad de un catalizador es calculando el cociente entre la constante de la velocidad de reacción actual (k_{act}), obtenida a partir de la información de la planta, y la estimada a la temperatura actual mediante la ecuación de Arrhenius ($k_{Arrh}(T_{act})$), es decir:

$$\text{Actividad} = k_{act} / k_{Arrh}(T_{act}) \quad (10)$$

donde k_{act} está dada por las ecuaciones (10) o (7), y $k_{Arrh}(T_{act})$, se calcula usando los valores calculados (E_A , k_0 y T_{act}) que se obtienen usando los datos de operación mediante la ecuación (9).

La forma de evaluar si los catalizadores están perdiendo actividad es a través su capacidad de mantener las reacciones de hidrogenólisis; es decir, los parámetros de la ecuación de Arrhenius descritos previamente, son válidos siempre y no hay necesidad de cambiarlos, a menos que el catalizador haya sufrido desactivación química o mecánica, sinterización, envenenamiento por metales, reducción del tamaño de poro y del área activa, fractura, carbonización, por citar algunos.

Generalmente, en la práctica diaria se observa que aunque se mantengan las mismas condiciones de operación y la carga presenten las mismas características fisicoquímicas, desde el inicio

de las operación del catalizador o catalizadores, conforme pasa el tiempo, el catalizador o catalizadores van perdiendo actividad; por tanto, es necesario ir incrementando la temperatura del sistema reaccionantes (WABT), si se desea mantener la misma calidad de los productos (azufre residual en los productos hidrotratados). Por otro lado, con independencia de la actividad el catalizador, las reacciones de hidrogenólisis son las mismas, lo que implica que la energía de activación de las reacciones es invariable en el tiempo.

Los casos en los que resulta necesario incrementar la temperatura de reacción para recuperar la eliminación de azufre deseada, implican que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius ($-E_A/RT$), se reduzca con el paso del tiempo.

Conjuntando todos los argumentos esgrimidos con anterioridad, el procedimiento para medir la desactivación del catalizador mediante la temperatura WABT, consiste en encontrar una temperatura (T_N) tal que, al sustituirla en la ecuación de Arrhenius usando los parámetros calculados (E_A , k_0 y orden de reacción "n"), la constante de velocidad de reacción k sea igual a la correspondiente calculada de acuerdo con las ecuaciones (3) y (7), usando el modelo que se seleccione; es decir, encontrar T_N en la ecuación (2), tal que:

$$k_0^{ref} \exp \{-E_A/[R * T_N(t_m)]\} = k_{act} [LHSV(t_m), A_0(t_m), A_p(t_m), n] \quad (11)$$

m = 1, 2, 3, número de muestras totales,

donde k_0^{ref} y E_A son los parámetros de la ecuación de Arrhenius de referencia, n es el orden de reacción, LHSV el espacio velocidad líquido horario, A_0 y A_p las concentraciones de azufre en la carga y en el producto. Con excepción de k_0^{ref} y E_A , el resto de las variables intervienen en el cálculo de k_{act} (ecuaciones 3 y 7). Es importante mencionar que en algunas variables se ha indicado una dependencia de t_m para resaltar la dependencia temporal de la variable.

Es menester citar dos puntos importantes de la ecuación (11):

- ✓ El orden de reacción "n", únicamente aparece en forma explícita en la ecuación (7), cuando el orden que se determina se supone mayor a 1; si éste es 1, n no aparece explícitamente, como es el caso de la ecuación (3).
- ✓ La temperatura WABT del sistema reaccionante en el lado derecho de la ecuación (10), está implícita en la variable A_0 , ya que la concentración de azufre en el producto depende directamente de esta temperatura.

Con esta información, la forma de evaluar la desactivación del catalizador a través del WABT, es la siguiente:

$$k_{Arrh} = k_0^{ref} \exp \{-E_A/[R * T_N(t_m)]\} \\ = k_0^{act} \exp \{-E_A/[R * T_{act}(t_m)]\} = k_{act} \quad (12)$$

donde k_{act} es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius a las condiciones actuales, el cual se desconoce. Si se toma el logaritmo de la parte subrayada de la ecuación (12) y se despeja el inverso de $T_N(t_m)$, se obtiene:

$$1/T_N(t_m) = -R/E_A \ln (k_0^{act} / k_0^{ref}) + 1/T_{act}(t_m) \quad (13)$$

Si tanto el numerador como el denominador del argumento del logaritmo de la ecuación (13) se multiplican por $\exp \{-E_A/[R *$



Figura 2. ΔT de desactivación (WABT – WABTN), cinética orden $n=1$, producto (G+D)

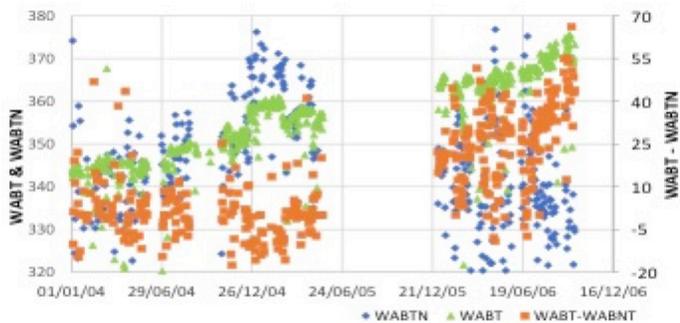


Figura 3. ΔT de desactivación (WABT – WABTN), cinética orden $n=1.6$, producto (G+D)

$T_{act}(t_m)$], ésta se puede reescribir como:

$$1/T_N(t_m) = -R/E_A \ln(k_{act}/k_{ref}) + 1/T_{act}(t_m) \quad (14)$$

Finalmente, la diferencia de temperaturas es un indicador del incremento de temperatura (WABT), desde el inicio de la operación como resultado de la desactivación del catalizador. Es importante observar que el argumento de la ecuación (14), es el mismo que el definido para la actividad del catalizador en la ecuación (10).

$$\Delta T = WABT(t_m) - [T_N(t_m) - 273.15] \quad (15)$$

Usando las ecuaciones (13), (14) y (15), con los datos operativos obtenidos de la unidad, se calculan los valores para T_N (WABTN) y para la ΔT empleando los parámetros de Arrhenius calculados con datos de operación de la unidad, considerando el azufre producido, el correspondiente a la suma del diésel y gasóleo (G+D) y el del gasóleo exclusivamente (G).

A manera de ejemplo, se presentan las figuras 2 y 3, en donde se utilizó el azufre resultante de la mezcla del gasóleo y el diésel como el azufre del producto, para el orden de reacción $n=1$ y $n=1.6$.

En el período de enero a junio de 2005 (figura 2), los resultados parecieran más congruentes cuando se utiliza la cinética de primer orden. El comportamiento de T_N (WABTN) es muy cercano al WABT calculado con los datos de campo, lo que implica que el catalizador se comporta como “si fuera nuevo, y como consecuencia la ΔT se mantiene cercana a “cero”. Para el período de enero a septiembre de 2006, la WABTN no sigue la tendencia de la WABT y como consecuencia la ΔT de desactivación empieza a incrementarse, alcanzando los 40 C en septiembre de 2006.

Para el caso de la cinética de orden $n=1.6$ (figura 3), el comportamiento

no se observa similar al descrito para el orden $n=1$. La WABTN calculada muestra un comportamiento muy errático y como consecuencia, la ΔT presenta el mismo comportamiento, aunque esta última presenta una tendencia a incrementarse, como en el caso de la figura 2.

En términos generales, cuando se utiliza la cinética de orden $n=1.6$, utilizando tanto la mezcla (G+D) y la correspondiente para (G), se observa un comportamiento más errático y al final del período analizado se predice una ΔT de desactivación de 55 C, mientras que los resultados generados con una cinética de orden $n=1$, presentan un comportamiento menos variable y predicen una ΔT de desactivación de 40 C.

Los resultados obtenidos aplicando el procedimiento desarrollado por los autores y la metodología de los fabricantes de catalizadores, aportan valores similares. Es recomendable usar el modelo que produzca resultados congruentes con el mayor número de datos posibles.

Conclusiones

Para cualquier análisis que se pretenda efectuar sobre el estado de los catalizadores instalados en una unidad hidrodesulfuradora de destilados del petróleo (naftas, querosinas, diesel, etc.), es recomendable seguir las recomendaciones mencionadas para definir el modelo cinético que se va utilizar en la evaluación.

Otro factor importante es el de tener una colección de datos operativos que se obtengan de forma posterior a la estabilización de la operación de los catalizadores instalados en la planta, verificando todos y cada uno de ellos, descartando aquellos que resulten erróneos para poder tener un análisis y resultados precisos en la evaluación. Con ello pueden tomarse decisiones certeras sobre su operación en una refinería, que ayuden a la consecución de los resultados esperados tanto en términos operativos como económicos.

Además, resulta de vital importancia determinar el orden de reacción (n) correspondiente al caso en particular bajo análisis, para determinar los demás datos necesarios. Es decir, determinar el valor de E_A y k_0 , con todo el bagaje de datos y las condiciones que permitan comparar los datos del inicio de la corrida (Start of Running -SOR-, por sus siglas en inglés), con los actuales y calcular con ellos la temperatura de desactivación mensual (grados C/mes) para así estimar la vida útil del catalizador.

Referencias

- Hougen, O.A., Watson, K.M., and Ragats, R.A., “Chemical Process Principles”, Part I, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, Inc. 1954.
- Carberry, J.J., “Chemical and Catalytic Reaction Engineering”, McGraw-Hill Book Co, 1976.
- Criterion Catalysts & Technologies, “Introduction to Hyprocessing Chemistry, Catalysts and Kinetics”, México 2012.
- Mochida, I., Ki-Hyouk, Ch., “An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation”, Journal of the Japan Petroleum Institute, 47 (3), 145-163 (2004).
- Chunshan, S., “An overview of new approaches to deep desulfurization of ultra clean-gasoline, diesel fuel and jet fuel”, Catalysis Today, 86 (2003) 211-263.
- Jechura, John, Hydroprocessing: Hydrotreating & Hydrocracking, Chapter 7 & 9, Colorado School of Mines, July 2018.
- Kruger, Karl M., Catalysts Design and Selection, Criterion Catalysts and Technology, May 4-9, 2014.