

SILICIO: UN VENENO SILENCIOSO PARA ALGUNOS CATALIZADORES Y LETAL PARA OTROS

Autor: Pablo Fernandez De Angelis
AXION ENERGY
pablo.fernandezdeangelis@axionenergy.com

SINOPSIS

Los crudos procesados en las refinerías de Argentina como el agregado de agentes desemulsionantes en los procesos de refinación, trajeron como consecuencia un contenido de metales en los cortes de naftas que deben ser hidrofinados en las unidades de HT's que alimentan al Reforming.

Uno de los objetivos de este trabajo fue investigar la causa de la desactivación irreversible, sistemática y temprana en los catalizadores del Reforming que impactaron así en ciclos y corridas de corta duración. Sin embargo, en las unidades de hidrotratamiento de nafta virgen y craqueados, las cuales deberían retener todo tipo de contaminantes al Reforming, operaban con normalidad y buena performance. Se lograba alcanzar los requerimientos de calidad, entre otros, de azufre y nitrógeno on spec.

Se emplearon análisis del tipo “cata-test” en catalizadores de Hidrotratamiento y Reforming referidos actividad, estabilidad y contenidos de metales. Como también en los cortes de naftas en distintos puntos del proceso por medio de laboratorios locales e internacionales.

Adicionalmente se realizó un análisis profundo de las variables del proceso y fueron consultados especialistas de proveedores de los catalizadores en servicio.

El hallazgo de un “veneno silencioso” llamado así debido a que, antes de impactar en la actividad principal de los HT's desnitrificación y desulfurización, hay pasaje de silicio por estos catalizadores (breakthrough) . Y a su vez “letal” o visible para los Reforming por acortamientos en ciclos y vida del catalizador llamado SILICIO, fue su causa fundamental.

Palabras claves: Silicio, Reforming, HT's, antiespumantes.

SILICIO: UN VENENO SILENCIOSO PARA ALGUNOS CATALIZADORES Y LETAL PARA OTROS

INTRODUCCION

Refinería Campana posee un reforming catalítico semi regenerativo con tres reactores de catalizador bimetálico Pt-Rh. Su alimentación proviene de dos hidrotratadores de naftas; uno de ellos hidrofina nafta virgen y el otro nafta craqueada obtenidos de los procesos de destilación directa y coqueo retardado respectivamente.

Por su parte, el reforming catalítico opera a ciclos de 12 meses, su operación y severidad se orienta a la formulación de gasolinas y; con una particularidad de recambio de catalizador fresco cada dos años en el primer reactor.

DESARROLLO

El grado de desactivación del primer reactor del reforming catalítico (R402) con recambios cada dos años más el impacto en cuanto a rendimientos considerando una buena performance y baja al 2do año, dio lugar a un estudio de investigación.

En sucesivas paradas de plantas e intervención del 1er reactor se hallaba presencia de óxido de hierro.

El hierro en grandes cantidades causa una pérdida de actividad y no puede ser restaurada por regeneración.

El hierro reacciona con cloro produciendo cloruro férrico (FeCl_3). Este producto de reacción en el poro del catalizador afecta actividad y selectividad. También puede reaccionar con azufre resultando en sulfuro de hierro (FeS). El sulfuro de hierro durante la regeneración, en condiciones de quemado de carbón reacciona con el oxígeno y alúmina cambiando las propiedades del catalizador.

El hierro puede ingresar al reactor de dos formas: finos o escamas. Cada de estas formas en mitigado en forma diferente.

	Mitigación	Metodo
Escamas	Fácil	Canastos en tope del reactor

Finos	Difícil	- Pt monometalico en tope del reactor - Cat trap en tope del rx - Filtros en succión de bombas de cargas
--------------	----------------	--

Durante las últimas paradas de planta 2006, 2008, 2010 aprox c/2 años se encontró un polvo fino de coloración rojiza confirmando óxido de hierro y no así en forma de escamas. Por lo tanto se optó por unas de las alternativas y fue con el agregado de catalizador monometilico con alta resistencia a la contaminación por hierro.



Está acción fue implementada en el 2012 y sin el resultado deseado evidenciando el mismo grado de desactivación con similares síntomas: baja endotermia y baja performance.

Por lo tanto y en función de lo realizado hasta el momento, se consideró necesario verificar mediante análisis químico de contaminación por metales y determinación de propiedades físicas en el catalizador agotado del primer reactor.

Estos ensayos de cata-test se llevaron a cabo a nivel local, en laboratorio del INCAPE, univ de Sta Fé. Las muestras analizadas corresponden al catalizador agotado del skimming de la regeneración 2012 siendo la 1era el tope del reactor. A continuación se adjunta los resultados:

Nº	Vanadio V (%)	Arsénico As(%)	Hierro Fe(%)	Silicio Si(%)	Plomo Pb(%)	Sodio Na(%)
1	0.020	0.099	0.16	16.50	0.096	0.028
2	0.021	0.012	0.12	14.90	0.096	0.021
3	0.018	0.077	0.11	17.70	0.098	0.018
4	0.015	0.013	0.11	15.10	0.096	0.035

Método de análisis: espectrometría con fuente de plasma inductivo, ICP.

Si bien se observa la presencia de hierro hay un severo envenenamiento con Silice. El Si se deposita como SiO₂ en toda la superficie de los mismos, reduciendo área superficial y volumen de poro. Particularmente lo hace sobre los metales activos (Pt, Re), envenenando de manera irreversible el catalizador.

A modo resumen y de consultas a otras tecnologías se adjuntan las consecuencias por envenenamiento de ambos metales tanto hierro como silicio y sus niveles de aceptación en el catalizador del reforming.

<i>Silicon</i>
■ <u>Support poison</u> ■ Loss of stability and increased cracking ■ May affect catalyst performance at 3000 to 6000 wt-ppm ■ Levels above 1.0 wt-% are fatal ■ Reduces chloride retention and accelerates platinum agglomeration during regeneration ■ Source is typically <u>coker naphtha (anti-foam agents)</u> ■ UOP 787-88 method accurate to 0.1 wt-ppm silicone

<i>Iron</i>
■ <u>Support modifier</u> ■ Levels up to 1.2 wt-% have no effect ■ May impede chloride pickup ■ Traps sulfur on catalyst as iron sulfide ■ Turns catalyst orange ■ Increased reactor pressure drop, if from corrosion products ■ UOP 389-86 or UOP 848-84 method accurate to 20 wt-ppb

Una de las fuentes de Si proviene de los agentes antiespumantes aplicados en el coqueo retardado para control del frente de espuma en las cámaras de coque.

Este hallazgo re direccionó la investigación orientándose a la revisión del esquema de carga del hidrotratador de nafta del coker y lecho de guarda con el fin de evitar el envenenamiento irreversible por Silicio en los metales preciosos del catalizador del reforming catalítico.

Otro punto fue analizar la fuente de origen es decir la inyección del antiespumante en el proceso de coqueo retardado.

Adicionalmente se extendió el mapeo del Silicio para todo el circuito de refino incluyendo al hidrotratador de nafta virgen.

Antiespumante del Coqueo Retardado: su agente químico es a base de siliconas, PMDS (polidimetilsiloxano) y es convertido a pequeños fragmentos que destilan en el rango de las naftas (hexametiltriclosiloxano) Esta silicona fragmentada se convierte a una silica gel que termina absorbida en la superficie del catalizador produciendo un daño irreversible, no regenerable y rápida pérdida de actividad. A su vez se dispersa con facilidad en las capas del reactor y aún se acelera con altos niveles de área específica de los catalizadores de hidrofinación.

Hay en el mercado de químicos antiespumantes conocidos con el nombre de alto peso molecular referido extensa cadena de carbonos y su aporte de Silicio se reduce a un tercio al sistema. Además debido a su estabilidad se destilaría en una fracción pesada y/o pila de coke.

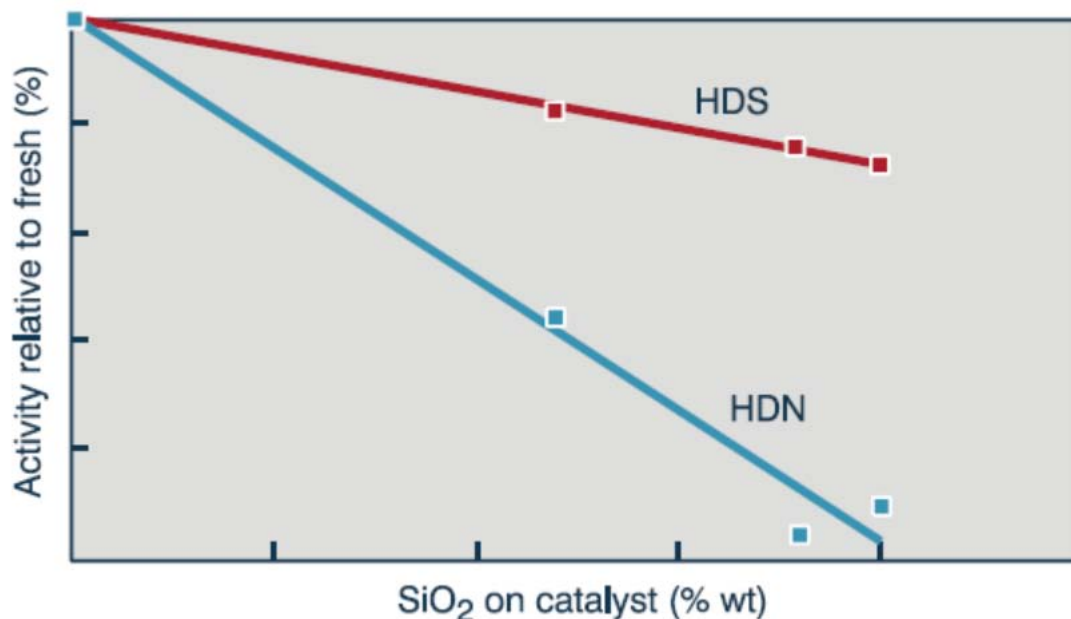
Esta acción está en proceso de implementación y comprobación mediante análisis de Si en cortes de naftas.

Hidrotratador de nafta del Coqueo Retardado (KNHF): se detectó la ausencia de trampas para absorber todo el Si en el reactor de hidrofinación. Por lo tanto se redefinió el esquema de carga y trampa para garantizar cero silicio en nafta hidrofinada.

Se confirmó la presencia de Silicio a punto de saturación (breakthrough) en ambos tipos de catalizadores de hidrogenación selectiva (reactor diolefinas, R001) e hidrotratamiento (HDS - HDN, R002) en laboratorios del proveedor de catalizador.

Es importante mencionar que durante este proceso de saturación de silicio, los catalizadores de hidrofinación presentaban sus primeros desvíos de nitrógeno o reacciones del tipo HDN en el corte lateral (CL KNHF).

La teoría sostiene que el primer indicio desactivación por saturación de Si se ve reflejado en las reacciones de desnitrificación y en segundo lugar las correspondientes a desulfurización. Esto fue verificado en planta.

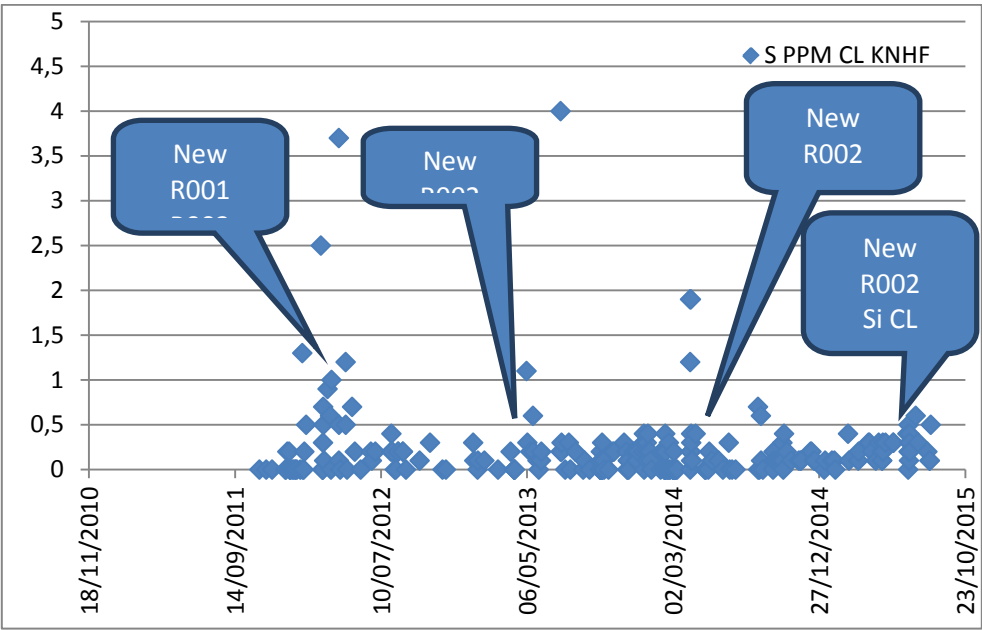
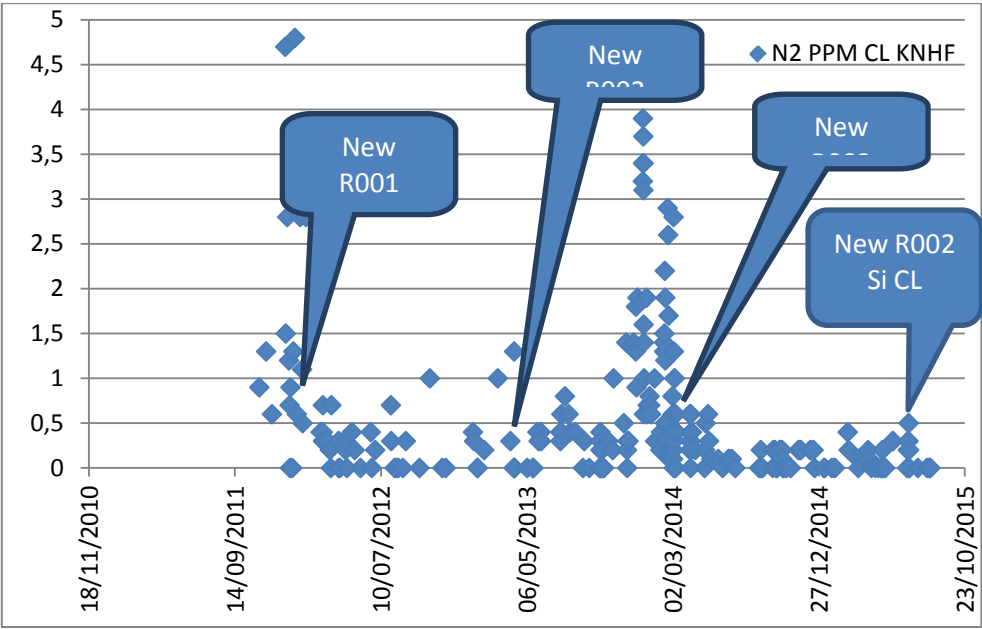


Sin embargo, se detectó pasaje de Silicio en la alimentación al reforming por medio de análisis de las naftas hidrofinadas antes de presentar desvíos de nitrógeno y en segundo lugar en azufre.

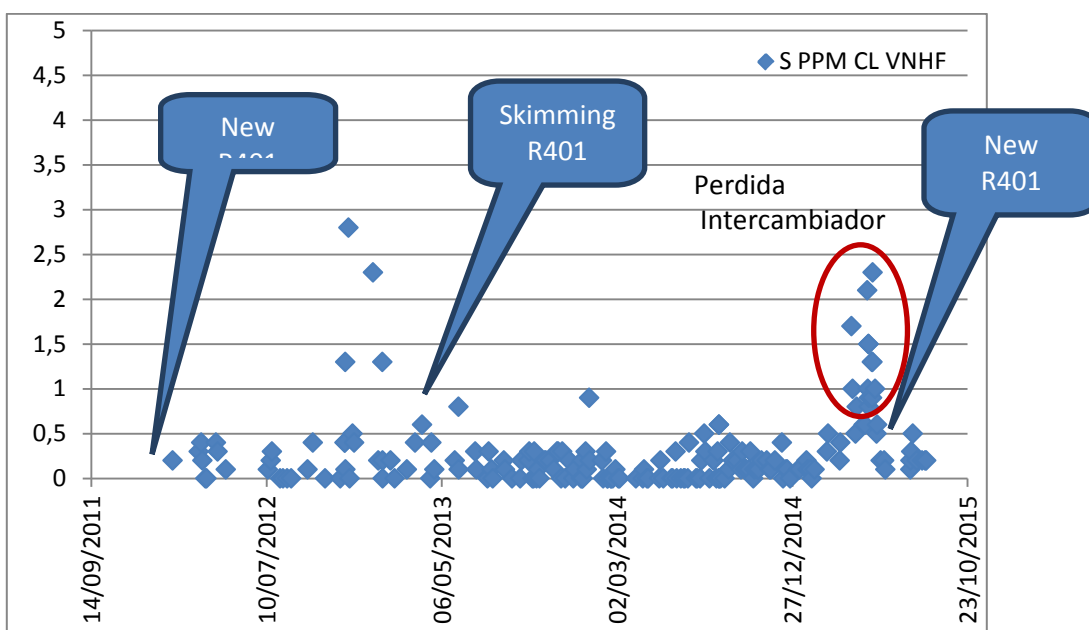
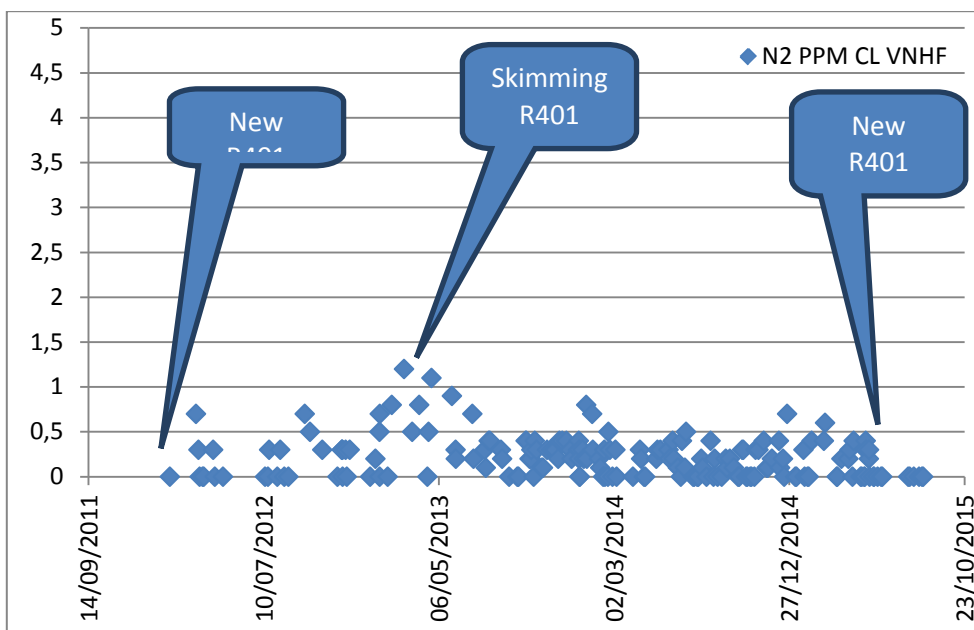
El fuera de especificación en relación al nitrógeno o a las reacciones de desnitrificación como indicar de punto de saturación no es recomendable ya que no asegura la ausencia de silicio en la alimentación al reforming.

A continuación se muestran graficas de ambos hidrofinadores de seguimiento de azufre y nitrógeno y en el año 2015 la detección de silicio con alimentación on spec.

Hidrofinación de nafta del coque retardado:



Hidrotratador de Nafta Virgen:



Hidrotratador de nafta virgen:

Otras de las fuentes de origen de aporte de Silicio podrían hallarse en los crudos procesados de la refinería debido a la utilización de agentes emulgentes que facilitan la extracción del petróleo crudo.

Mediante análisis pero ahora en los cortes de naftas tanto alimentación como el producto hidrofinado se detectó el metal en cuestión. El método empleado fue ICP y se llevó a cabo controles cruzados con otros laboratorios confirmando los sgtes valores:

Nafta virgen: 2 wt ppm de Si

Nafta hidrofinada: 0.6 wt ppm Si

El valor hallado de Si en la nafta virgen es prácticamente comparable al proceso de hidrotratamiento de la nafta del coker mencionado previamente.

Se consultaron a distintos especialistas y se arribó a la conclusión que este catalizador se encontraba también en su punto de saturación y en una parada de planta reciente se procedió a su cambio.

Por lo tanto, se encuentra en etapa de diseño del nuevo esquema de carga en función del aporte de Si en la alimentación bajo el mismo requerimiento de cero Si en nafta hidrotratada.

Actualmente, se está llevando cabo una investigación en el proceso del upstream y el manejo de insumos químicos.

CONCLUSIÓN

El hallazgo de un “veneno silencioso” llamado así debido a que, antes de impactar en la actividad principal de los HT’s desnitrificación y desulfurización, hay pasaje de silicio por estos catalizadores (breakthrough) . Y a su vez “letal” o visible para los Reforming por acortamientos en ciclos y vida del catalizador llamado SILICIO, fue su causa fundamental.

BIBLIOGRAFIA

Powerforming operating guide by Exxon Research and engineering Company.

Fixed bed platforming unit by UOP.

Información técnica de Ramos Breivik and Ramos Egebjerg - Haldor Topsoe

Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling de Pierre Dufresne - Eurecat

CV

Pablo Fernandez De Angelis es ingeniero químico egresado de la universidad tecnológica nacional, facultad regional Mendoza.

Inició su experiencia laboral en el rubro de consumo masivo en Cervecería y Maltería Quilmes mientras realizaba sus estudios de ingeniería. Allí se desempeñó como operador y en el área de calidad una vez recibido. Duración 3 años.

Inició su carrera profesional en una empresa de ingeniería regional en el diseño de evaporadores de mostos. Duración 1 año.

Luego continuó pero en el rubro de petroquímico en puerto Gral San Martín de Petrobras siendo ing de procesos de un reforming catalítico. Duración 5 años.

Fue promocionado a Jefe de ingeniería de procesos en Refinería San Lorenzo. Duración 4 años.

Cargo actual: Coordinador Técnico de Conversión en Axion Energy desde el 2013.