

CONTAMINACIÓN CON OXIGENADOS EN REFORMADOR CATALÍTICO DE NAFTAS

Autor: Jose Carlucci, YPF S.A.; jose.g.carlucci@ypf.com

SINOPSIS

El Complejo Industrial Luján de Cuyo tiene una Unidad de Reformado catalítico de Naftas Semi regenerativo.

Durante el segundo ciclo de la unidad, se produjo una contaminación por humedad, y no era posible detectar la fuente de la misma.

Desde el complejo se determinó un plan de acción para registrar todos los posibles contaminantes que estaban afectando al catalizador, incluyendo métodos alternativos desarrollados por el laboratorio interno, con el que se logró identificar la fuente de contaminación y corregir el desvío.

Esto derivó en un cambio en el seguimiento rutinario de la planta y fue compartido con los otros complejos de YPF para su implementación.

Durante la presentación se discutirán como se evaluaron los distintos síntomas de la planta, los posibles contaminantes y como se llegó a la resolución del problema.

INTRODUCCIÓN

La unidad de reformado catalítico de naftas “Platforming” está en servicio desde 1971 y fue diseñada para una capacidad de 1100 m³/D. Es de tipo semiregenerativo y consta de tres reactores en serie de flujo radial diseño UOP. La presión de operación según diseño, en el separador de alta presión, es de 28kg/cm²g.

En el año 1994 se aumentó la capacidad a 1600m³/D. Se realizaron una serie de modificaciones y el cambio de catalizador a uno bimetálico que permitieron operar la unidad a menor presión, esto es, 14kg/cm²g. El cambio de catalizador y las modificaciones en la unidad aumentaron el rendimiento líquido, la producción de hidrógeno, la capacidad de procesar carga en la unidad y la calidad del producto (RON)

En la actualidad la unidad opera manteniendo 14.7kg/cm²g en el separador de alta presión con una carga máxima de 1750m³/D.

El catalizador actual fue colocado en el año 2018, cursando actualmente el quinto ciclo. La unidad se opera con el objetivo de conseguir un RON de 97,5. Las fuentes de alimentación de crudo a la refinería son estables por lo que la calidad de carga en cuanto al contenido de nafténicos y aromáticos es relativamente constante. La relación hidrógeno/ hidrocarburo es de 6.3 mol/mol.

TABLA 1: Rendimientos y calidad de producto	
Pureza de Hidrógeno producido	82% molar
Rendimiento de Nafta reformada	85,5% en peso
Producción de Hidrógeno de exportación	2,8% en peso
Producción de LPG	7,6% en peso
Producción de Fuel Gas	4% en peso

Tabla 1. Rendimientos y calidad de productos. Fuente: Elaboración propia.

La carga a Platforming consiste en nafta de straight run, hydrocracker y coke, las cuales son tratadas en 2 unidades de hidrotratamientos Unifining I y Unifining II para poder obtener una calidad de carga con contenidos de azufre inferior a 0,1wtppm y nitrógeno inferior a 0,3wtppm.

DESARROLLO

Al finalizar el primer ciclo, se procede a la regeneración del catalizador, la cual consta de 4 etapas.

- Quemado: Se inyecta entre 1-2% molar de oxígeno a 380°C en atmósfera de nitrógeno a fin de producir el quemado del carbón adherido a la superficie del catalizador.
- Oxidación: Se inyecta un mínimo de 5% molar de oxígeno en atmósfera de nitrógeno, a 510°C para oxidar el platino del catalizador con el fin de maximizar la dispersión del platino en la masa de catalizador.
- Reducción: Se inyecta 50% molar de Hidrógeno de alta pureza, calidad PSA, en atmósfera de nitrógeno a fin de poder reducir el óxido de platino y dejar el catalizador listo para la operación.
- Pre-sulfurización: Se inyecta un 0,05% en peso respecto a la masa total de catalizador de azufre para producir una pasivación previa a la entrada de carga con el fin de evitar cracking y deposición de carbón por una alta actividad del platino regenerado.

Una vez finalizada la regeneración se debe comenzar con la etapa de secado de catalizador, ya que el mismo absorbe agua durante todas las etapas, sobre todo en la reducción, y es importante no subir severidad mientras la humedad esté en valores altos ya que la misma produce un envenenamiento de los sitios metálicos, promoviendo el hidrocraqueo y la consecuente deposición de carbón en la masa de catalizador, acortando así el ciclo.

TABLA 2: Etapas de secado de catalizador	
Humedad [ppm]	Temperatura de reacción máxima[°C]
>500 - 200	471
200-30	482
<30	Temperatura de inicio de ciclo

Tabla 2. Etapas de secado de catalizador. Fuente: Elaboración propia.

Efectos de la humedad en el catalizador

Para una operación estable y óptima de la unidad de Platforming se requiere que la alimentación sea esencialmente seca y que el balance agua-cloro se mantenga mediante sistemas de inyección. La performance óptima del catalizador es función de diversas variables, una de ellas es el contenido de cloro en el catalizador, el cual es definido por las condiciones de los reactores y los caudales de inyección de agua y cloro. Si una fuente desconocida de agua llegase a ingresar al sistema, los efectos a largo plazo pueden ser una disminución de la vida del catalizador y un descenso en los rendimientos y la actividad del mismo.

A modo de tener una medida estándar para el seguimiento de la unidad del sistema, UOP establece para sus catalizadores un máximo de 30 ppm mol de humedad en el gas de reciclo. Valores mayores a este límite traerán aparejado un excesivo hidrocraqueo y deposición de coque. Adicionalmente se despojará el cloro del catalizador provocando un desbalance del mismo.

Métodos de detección

- Analizador Ametek para Gas de reciclo
- Panametrics 3000 para Carga y Gas de reciclo
- Mitsubishi Water Analyzer CA-03 para la carga
- HCl en gas de reciclo mediante tubos Dräger.

Síntomas del proceso

El agua tiende a actuar como un veneno de la función metálica del catalizador (mayor al efecto del azufre) y por lo tanto incrementar los efectos de la función ácida. Como se describió previamente el agua despoja el cloro del catalizador para formar cloruro de hidrógeno (HCl) en el gas de reciclo. En el corto plazo los niveles altos de HCl acentúan la función ácida, sobre todo el hidrocraqueo, provocando los siguientes síntomas:

- Descenso en la producción de hidrógeno
- Disminución de la pureza de hidrógeno en el gas de reciclo



- Aumento del rendimiento de C3 y C4
- Disminución de delta T de reactores
- Disminución de rendimiento de C5+
- Aumento de la velocidad de deposición de carbón en catalizador
- Aumento de contenido de HCl en el gas de reciclo.

Si se mantiene una carga al sistema elevada en contenido de agua, durante un largo período de tiempo el catalizador comenzará a tener deficiencia de cloro. La extensión de esta deficiencia determinará si el daño al catalizador es reversible dentro de la vida remanente del catalizador.

Una vez detectados los síntomas y confirmado el aumento de humedad en el sistema la respuesta operativa debe ser eliminar lo antes posible este aporte y bajar temperatura de reacción a los más bajo posible, hasta 471°C, ya que no disminuir esta temperatura podrá resultar en un acortamiento de la vida del catalizador.

Inicio de segundo ciclo de Platforming

Una vez cumplidos los puntos mencionados de la regeneración de catalizador y cumpliendo los días de secado se debe habilitar el analizador de humedad de la planta. Al realizar esto, se encuentra que el analizador saturaba la medición por encima de 100ppmmol de humedad, evidenciando que todavía se podía estar en presencia de alta humedad.

De acuerdo a la experiencia de varias regeneraciones los tiempos de secado nunca superaron los 7 días y en este caso habían transcurrido 8 días por lo que se decide continuar, desconfiando de la medición del analizador.

Durante este inicio de ciclo se observa a diferencia de otros ciclos mayor hidrocraqueo, disminución de delta T de reactores, mayor rendimientos de C3 y C4. Debido a estos síntomas primero se decide buscar fuentes de ingreso de humedad, revisando los siguientes puntos

- Funcionamiento de bombas de inyección de agua: Se encontraban paradas
- Eficiencia de strippers de hidrotratamiento: No se observaron problemas
- Presencia de oxigenados en naftas: El límite de detección en laboratorio es de 0,1% en peso, no se detectaba.
- Humedad en nafta de carga: No se cuenta con analizador adecuado para medición, sólo se realiza método de Karl Fisher, pero no es confiable en los rangos de medición del proceso.

Debido a estos resultados, se descarta en un primer momento la causa de humedad y se sigue por la línea de una contaminación por azufre, que tiene los mismos síntomas, pero al evaluar las distintas fuentes tampoco se encuentra evidencia de un ingreso de azufre al sistema.

Luego de diversos análisis entre los departamentos de procesos, producción y laboratorio se decide probar un método experimental para detectar fenoles en nafta para ver si el ingreso de oxigenados era la fuente de humedad al proceso.

Seguimiento de Laboratorio

Si bien no existía un método para cuantificar fenoles en hidrocarburos en el complejo, si existía un método para fenoles en fase acuosa, el SM5530D; por lo que desde laboratorio central se procede a tomar las muestras de naftas, mezclarlas con una solución de NaOH para extraer los fenoles de la fase hidrocarburo y realizar el análisis a la fase acuosa.

Al realizar estos análisis se detecta cualitativamente presencia de fenoles en la carga a Platforming, proveniente de uno de los hidrotratamientos de carga a la unidad (Unifining II), observándose un coloreo rojizo en las muestras que dan positivo por fenoles.(Imagen 1)

Se realiza este análisis a las cargas a los hidrotratamientos, (Topping 3, Topping 4, Coke II, Gascon I) y todas las cargas contenían fenoles, los cuales se tratan y son descompuestos en los hidrotratamientos.

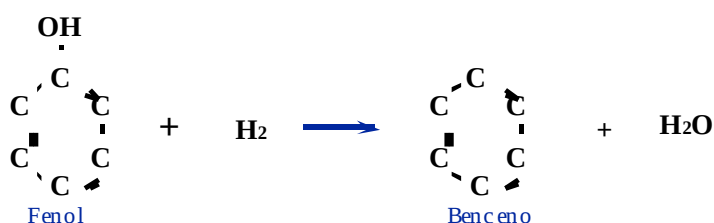


Imagen 1. Resultado de análisis de fenoles de izquierda a derecha: Blanco, Unifining I, Unifining II, Carga a Platforming.

Al obtener estos resultados se comunica a los laboratorios de los complejos de La Plata y Plaza Huincul realizar estos ensayos y comunicar los resultados a fin de compararlos ya que las unidades son similares, todas cuentan con hidrotratamientos previos a la unidad de Platforming. Los resultados obtenidos son similares a los que se encuentran en Luján de Cuyo, las cargas contenían fenoles y al ser hidrotratadas la carga a Platforming ya no contenían los mismos.

Por lo tanto se deduce que en Unifining II no se está produciendo este tratamiento de los fenoles, evidenciando una desactivación del catalizador de la unidad que llevaba operando 6 años. Históricamente este catalizador se cambiaba por aumento de delta P en el lecho ya que no es un tratamiento de alta severidad y nunca se había suplantado el mismo por falta de actividad.

Remoción de Compuestos de Oxígeno



Cabe destacar que sólo con más de 5wtppm de agua en la nafta de carga a la unidad basta para que la humedad comience a modificar el balance agua-cloro de la unidad y se empiecen a ver los efectos de una contaminación del sitio metálico en el catalizador.

Detección en campo

Para lograr una detección temprana del problema se verificó contra laboratorio la utilización de ampollas marca Chemets R-8012 para detección de fenoles en agua, el procedimiento es similar, se utiliza un vial de vidrio, donde se coloca un 25% de nafta, y un 50% de agua destilada, se cierra el mismo y se procede a realizar un mezclado agitando el vial. Se deja decantar el agua y se descarta el nivel superior de nafta, se introduce la ampolla dentro del agua, se agita para disolver el reactivo de la punta y se rompe para que entre en contacto con el indicador que posee dentro la ampolla. Si el color es rosado o rojo intenso indica presencia de fenoles.

En naftas con contenido de azufre el método de laboratorio y el de campo presentan interferencias, dando primero el color rojizo pero el azufre torna el color hacia incoloro.

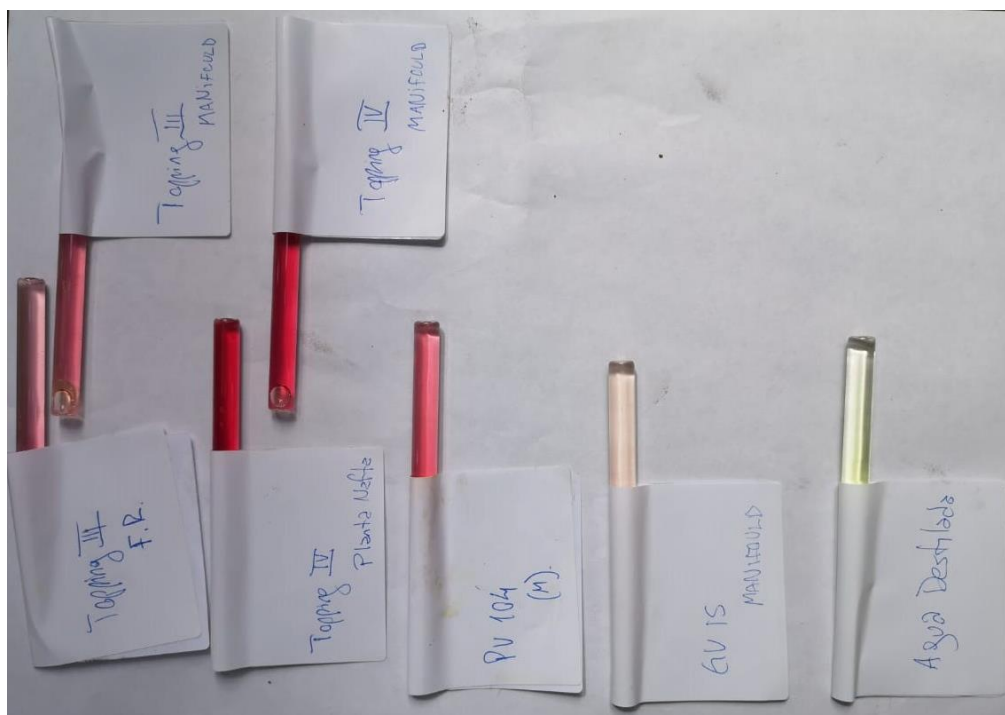


Imagen 2. Resultado de análisis de fenoles con método de campo con ampollas Chemets R-8012.

Conclusiones

Una vez identificado el problema y la causa, se procedió al cambio de catalizador de la unidad Unifinning II, logrando obtener una nafta hidrotratada libre de fenoles. Las acciones implementadas a partir de este evento consistieron en:

- Seguimiento en campo con ampollas en naftas de carga a Platforming.
- Cambio de catalizador en Unifinning II antes de 5 años de servicio.
- Verificación de contenido de fenoles con laboratorio cuando se producen aumentos en analizador de humedad de Platforming.

Bibliografía

- SM 5530D
- Manual de catalizadores de hidrotratamiento de Haldor
- Manual operativo de UOP Unionfining
- Manuales Operativos YPF – Unifinning y Platforming
- Manual operativo de Fixed Bed Platforming revisión 8 UOP.