

SELECCIÓN ABSORBEDOR DE AZUFRE

Lic. José Luis Somoza
Shell CAPSA

Sinopsis

Para lograr una operación óptima de la Reformadora Catalítica es necesario mantener la alimentación con un nivel de azufre muy bajo. Una manera simple de lograrlo es tratar la alimentación en un lecho absorbedor de azufre.

Algunos aspectos a considerar en el diseño son: la capacidad de absorción de azufre por unidad de masa, la ubicación que permita operar a la temperatura óptima, la necesidad de utilizar distintos tamaños/tipos de absorbente, la pérdida de carga a través del lecho, el tiempo de contacto, la disposición del material agotado, etc.

La mayor parte de los lechos absorbedores de azufre para servicio en sistemas líquidos están basados en óxidos metálicos. Existen dos tipos, los basados en una mezcla de óxidos de Zinc y Cobre o los que tienen como componente activo Níquel. La desventaja fundamental de los materiales basados en CuO/ZnO es que por su naturaleza química no remueven tiofenos y por ello no se recomiendan cuando la concentración de tiofenos se acerca a la especificación de azufre total en la producción. La ventaja fundamental de los materiales basados en CuO/ZnO es que son muy económicos frente a los basados en Ni.

En Refinería Buenos Aires se realizaron análisis de la producción de la hidrotratadora de naftas y se llegó a la conclusión de que podía utilizarse un lecho de CuO/ZnO sin mayores riesgos para la Reformadora Catalítica aguas abajo.

Introducción

Para las reformadoras catalíticas semi-regenerativas que operan con catalizador bimetálico (Platino/Renio) el fabricante recomienda un nivel de azufre en la alimentación menor a 0.2 ppm en peso. Si se mantiene este nivel de azufre en lugar del nivel convencional de 0.5 ppm en peso se puede obtener un incremento en la vida del catalizador de un 25 %. Adicionalmente se espera un incremento del rendimiento de C5+ aunque esto no es garantizado por el fabricante del catalizador. Ambos beneficios son muy importantes para mejorar el desempeño de la Refinería.

La mayor parte de los hidrotratadores de nafta del grupo Shell han sido diseñados para producir nafta con un tenor de azufre de 0.5 ppm en peso y problemas en el proceso ocasionalmente llevan la producción a niveles superiores a 1 ppm en peso. Es por ello y teniendo en cuenta los beneficios de operar a un bajo tenor de azufre que en Refinería Buenos Aires se ha instalado un lecho de guarda de azufre entre la Hidrotratadora y la Reformadora Catalítica.

Desarrollo

Para el diseño de nuestro lecho absorbedor de azufre, en inglés Sulphur Guard Bed (SGB), se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

- ✓ Tipo de absorbente:

La experiencia en el grupo Shell mostraba que algunas refinerías utilizaban absorbentes basados en Níquel y otras (menos) basados en óxidos de Zinc y Cobre. Los absorbentes basados en Níquel remueven sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y tiofenos de la nafta. Los basados en ZnO/CuO no remueven tiofenos. Se realizó el análisis de diferentes muestras de nafta virgen y de naftas craqueadas, no encontrándose niveles significativos de tiofenos por lo cual se decidió utilizar un absorbente del tipo ZnO/CuO.

✓ Dimensionamiento consideraciones de proceso:

Capacidad del absorbente, en todos los casos (Ni o ZnO/CuO) los fabricantes publican valores de retención de compuestos azufrados del orden del 10 % en peso, los datos de capacidad verificada por otras refinerías están por encima de esta cifra.

Las dimensiones de nuestro lecho se eligieron para una velocidad espacial horaria del líquido de 8 h^{-1} este parámetro también puede expresarse como tiempo de contacto, en este caso el valor es 450 segundos.

La ubicación del lecho es en general en un punto donde trate la corriente más pequeña posible pero teniendo en cuenta que la temperatura de operación debe estar preferentemente entre 140 y 190 °C.

El mejor lugar para la instalación es el fondo de la debutanizadora C1201 donde la temperatura de operación ronda los 180 °C (ver figura 1)

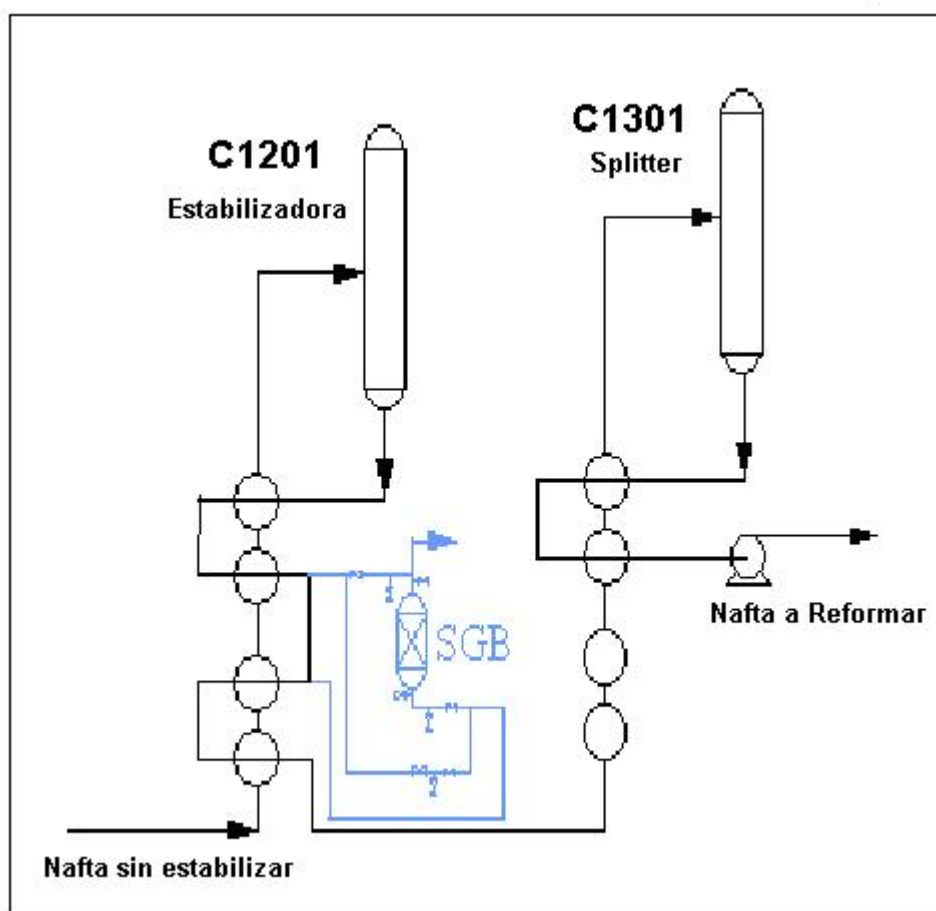


Figura 1: Esquema de ubicación del lecho absorbedor de azufre

Sin embargo para lograr una buena distribución del líquido en el lecho la nafta a tratar debe estar sustancialmente debajo de su punto de burbuja (incluyendo aproximadamente 0.3 bar de caída de presión en el lecho absorbedor en si mismo). Por ello el lecho debe ser instalado luego de que el fondo de la estabilizadora se enfría por debajo de su punto de burbuja. Esto se logra instalándolo entre las carcasas del intercambiador afluente/efluente de la columna de manera que el nivel de presión y temperatura de la nafta a la entrada del lecho sean suficientes para prevenir la vaporización parcial de la alimentación situación esta que reduciría la capacidad de absorción del lecho debido a canalización.

La temperatura de operación de nuestro lecho se encuentra unos 10 °C por debajo del valor mínimo recomendado (140 °C) pero aún así el desempeño de retención de azufre es muy satisfactorio.

✓ Otras consideraciones de proceso:

A los efectos de poder reemplazar el lecho sin detener la operación de las plantas de hidropcesos es necesario colocar un by-pass completo del lecho.

Además se recomienda la instalación en el bypass de una válvula globo a los fines de poder controlar que el contenido de azufre de la alimentación a la reformadora catalítica no sea menor a 0.1 ppm en peso pues operar a tan bajo nivel de azufre podría provocar la formación de coque en los reactores de la reformadora.

✓ Tamaño de absorbente:

A los fines de mejorar la utilización de la capacidad de absorción del lecho sin aumentar significativamente la caída de presión del mismo se decidió utilizar un 20 % del volumen total del absorbente con un tamaño de partícula menor. Las partículas de menor tamaño se ubican en el fondo del recipiente (flujo descendente de nafta) lográndose de esta manera desacelerar el frente de absorción y aumentar así la zona de transferencia de masa y el ciclo de vida del absorbente.

✓ Instrumentación

A los fines de controlar la correcta operación del lecho es necesario monitorear la temperatura de entrada de la alimentación. Una indicación de caída de presión a través del lecho es deseable a los fines de detectar en forma temprana distintos inconvenientes con el lecho.

✓ Economía

Se prefirió el absorbente basado en ZnO/CuO debido a su menor precio. Los catalizadores usados se reciclan para recuperar los metales, esto hace que el absorbente en base Níquel tenga un valor residual mayor y debe ser tenido en cuenta a la hora de la selección.

El ciclo de vida del absorbente fue calculado teniendo en cuenta las probabilidades de distintos sucesos de acuerdo a la historia de la unidad. El cálculo arrojó un ciclo de 7 años.

Debido a problemas con la disposición de cañerías fue necesario finalizar prematuramente el ciclo del primer lecho instalado. Una vez solucionado se cargó un batch nuevo pero el recipiente se llenó parcialmente (al 70 % de su volumen útil) calculándose la nueva vida útil en 5 años.

Existe un esquema de muestreo diario de la producción del lecho y tres veces por semana se hace un muestreo de la alimentación al mismo. Con estos datos se lleva una contabilidad aproximada del azufre absorbido pero el fin de la vida útil solo puede determinarse por la aparición de azufre en la salida.

Conclusiones

La utilización de un absorbente en base ZnO/CuO para el lecho absorbedor de Azufre ha probado ser exitosa para las condiciones de operación en Refinería Buenos Aires. Desde su instalación y hasta el momento de escritura de este informe no se han detectado problemas en la Reformadora Catalítica por ingreso de azufre. El lecho absorbedor de azufre cumple con su objetivo perfectamente evitando costosas remodelaciones de la Hidrotratadora de naftas.

Bibliografía y Referencias

- Comunicaciones internas con Shell Global Solutions International