

MEJORAS OPERATIVAS EN UNIDADES DE HIDROGENACIÓN DE NAFTA DE FCC

Juan Pedro Gómez Martín, Marta Besné Maiz, David Lacalle Fernández, Rafael Roldán Mesa, Jesús Delgado Diestre, Adrián Guzmán
Repsol YPF – Centro de Tecnología Repsol YPF – Móstoles, Madrid, España

Con el objeto de poder procesar nafta de FCC (corte corazón) en unidades de reformado a partir del año 2000, varias refinerías de Repsol YPF en España realizaron modificaciones en las unidades de hidrotratamiento de la carga a reformado, instalando reactores de hidrogenación selectiva de diolefinas con un catalizador basado en Pd. Estos reactores sufrieron problemas de envenenamiento prematuro del catalizador con As y Si, y problemas de pérdida de carga por formación de depósitos. Como respuesta, en el Centro de Tecnología de Repsol YPF se estudió la utilización de un catalizador basado en Ni, más resistente a estos venenos y de costo inferior al catalizador de Pd. Este catalizador ya se cargó en algunas de las unidades, mostrando una estabilidad muy superior a la del catalizador de Pd. Además, se estudió la naturaleza y mecanismos de formación de los depósitos formados en las plantas industriales, y se ensayó la eficacia de diferentes aditivos para reducir su formación, seleccionando uno de ellos cuya utilización en planta industrial ha permitido incrementar la duración de ciclo significativamente.

1.- Introducción

Con motivo del cambio de especificaciones para los carburantes en España producido en enero de 2000, fue necesario realizar con anticipación diversas adaptaciones a los esquemas de refino para lograr su cumplimiento. Entre las modificaciones realizadas, en algunos complejos industriales se implementó el fraccionamiento de la nafta de FCC en tres cortes, incorporando el corte central o heart-cut a la alimentación de unidades de reformado catalítico, junto con la nafta pesada de destilación directa. Debido al elevado contenido de diolefinas y olefinas del heart cut de FCC en comparación con las naftas de destilación directa, su utilización como alimentación a unidades de reformado catalítico requirió la instalación de reactores de hidrogenación de diolefinas como paso previo al hidrotratamiento de la carga al reformado. Estos reactores se instalaron en los complejos industriales de Puertollano, La Coruña y Petronor, utilizando un catalizador basado en Pd.

La función de estos reactores (desdienización) consiste en la hidrogenación de las diolefinas presentes en el heart-cut de FCC, para evitar la formación de gomas, además de la hidrogenación de una parte (aproximadamente un 30 % según diseño) de las monoolefinas para reducir el salto térmico en el hidrotratamiento posterior (Unifining).

Tras su puesta en marcha en 1999, los reactores de hidrogenación de diolefinas existentes en los complejos industriales de Puertollano y La Coruña presentaron diversos problemas de funcionamiento. Concretamente, la capacidad de hidrogenación de monoolefinas fue prácticamente nula, el catalizador de Pd tuvo una estabilidad baja por su sensibilidad al As y Si, y se formaron depósitos en los equipos de precalentamiento de la carga y en los reactores.

Estos problemas se dieron con diferente intensidad y tuvieron mayor o menor repercusión dependiendo del complejo industrial. En Puertollano, la falta de hidrogenación de monoolefinas en el reactor de desdienización resultó limitante para la cantidad de nafta de FCC que podía procesarse en la unidad, haciendo que fuera muy inferior a la prevista en diseño. En A Coruña, la formación de depósitos ocasionó problemas de pérdida de carga y obligó a realizar “skimmings” frecuentes en el reactor de desdienización, debiendo reponer catalizador fresco o regenerado en la zona superior del lecho.

Frente a estos problemas, en el Centro de Tecnología de Repsol YPF se desarrollaron una serie de acciones orientadas a resolverlos o minimizar su impacto.

Por una parte, se estudió la posibilidad de utilizar catalizadores basados en Ni para este proceso en reemplazo del catalizador de Pd. Este tipo de catalizadores, basados en Ni, además de presentar una importante ventaja económica tanto en su precio como en el costo de su regeneración, son menos selectivos y tienen una mayor actividad en la hidrogenación de monoolefinas, y son más resistentes al envenenamiento por As y Si.

Por otra parte, se estudió la naturaleza y mecanismos de formación de los depósitos responsables de los problemas de pérdida de carga, poniendo a punto ensayos que permitieron reproducir su formación en laboratorio y ensayar posibles soluciones.

2.- Detalle del trabajo realizado

2.1.- Problemas observados en los reactores de desdienización

2.1.1.- Baja estabilidad del catalizador de Pd

En la **Figura 1** se muestra la evolución del ΔT en uno de los reactores de desdienización, en su primer ciclo con catalizador de Pd. Para normalizar el efecto del contenido variable de nafta heart cut de FCC en la carga, el ΔT se ha dividido por el porcentaje de heart cut de FCC.

La rápida caída del ΔT normalizado se atribuye en parte a la baja tolerancia de los catalizadores de Pd al arsénico y silicio, asociada a su bajo contenido de metal (Pd). En los catalizadores descargados al final de su primer ciclo se encontraron niveles de hasta 400 ppm de As y 1300 ppm de Si.

Otros factores que también contribuyen a la desactivación son la pérdida de dispersión de metal y la formación de carbón y otros depósitos sobre el catalizador.

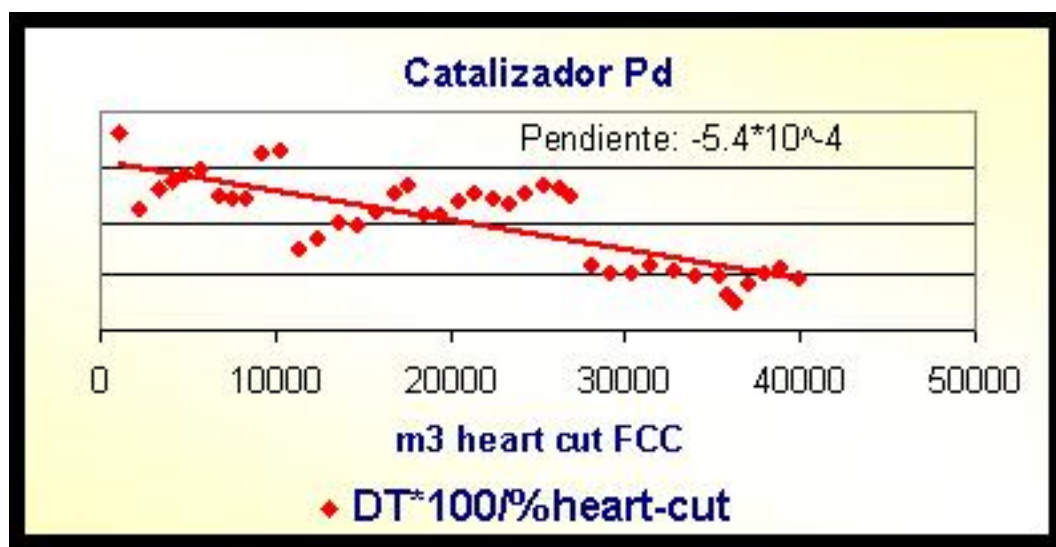


Figura 1 – Estabilidad catalizador de Pd (primer ciclo)

El catalizador de Pd puede regenerarse ex-situ, para eliminar el carbón y recuperar la dispersión de metal, pero el As y el Si no se eliminan, si bien el As se desplaza del metal al soporte.

La experiencia de Repsol YPF al regenerar y reutilizar estos catalizadores, mostró que con una regeneración se recupera un alto porcentaje de la actividad del catalizador virgen, pero la estabilidad empeora. Un catalizador reutilizado y regenerado por segunda vez también puede presentar un elevado porcentaje de la actividad del catalizador virgen, pero su estabilidad resulta extremadamente baja, presumiblemente por los elevados niveles de As y Si que se llegan a

acumular. En catalizadores con dos ciclos se han encontrado hasta 2500 ppm de Si y 800 ppm de As.

Por lo tanto, se decidió no regenerar estos catalizadores más de una vez para su reutilización.

2.1.2.- Baja conversión de monoolefinas.

En el diseño de los reactores de desdienización, el licenciante estimaba que además de la hidrogenación completa de las diolefinas presentes en la carga, se hidrogenaría un 30 % de las monoolefinas.

Sin embargo, una vez puestos en marcha los reactores, se comprobó que la hidrogenación de monoolefinas era prácticamente nula (en torno al 2 % o inferior).

Esto se debe a que estos reactores operan a una temperatura de entrada de unos 160 °C, muy baja para la hidrogenación de monoolefinas, sumado al hecho de que los catalizadores basados en Pd son especialmente selectivos a la hidrogenación de diolefinas.

En la refinería de Puertollano, la baja conversión de monoolefinas en el reactor de desdienización resultó ser un factor limitante para la cantidad de nafta de FCC que podía procesarse, ya que las monoolefinas que no se hidrogenaban en el reactor de desdienización debían ser hidrogenadas en el reactor de HDS, dando como resultado un ΔT excesivo.

Así, en lugar de un 30 %vol de nafta de FCC en la alimentación total a la unidad, sólo se podía alcanzar alrededor de un 18 %vol.

2.1.3.- Formación de depósitos.

En el caso del reactor de desdienización instalado en la refinería de A Coruña, la formación y acumulación de depósitos en el plato distribuidor y zona superior del lecho dio como resultado un crecimiento prematuro de la pérdida de carga. Esto obligó a realizar “skimmings” y limpiezas frecuentes, reemplazando el catalizador de la zona superior del lecho por catalizador nuevo o regenerado.

Cada “skimming” consiste en la apertura del reactor de desdienización, desarme y limpieza del plato distribuidor, extracción del catalizador de la zona superior del lecho afectado por la acumulación de depósitos y reposición de catalizador nuevo o regenerado.

En general, durante los primeros años de operación de este reactor se requirió la realización de un skimming cada 5 a 9 meses. En la siguiente figura se presenta la evolución de la pérdida de carga en los primeros ciclos de operación, en función de los m³ acumulados de nafta heart cut de FCC procesada (se considera que la nafta de FCC es la que contiene los precursores para la formación de los depósitos, mientras que la nafta de destilación directa no representa un aporte significativo en este sentido).

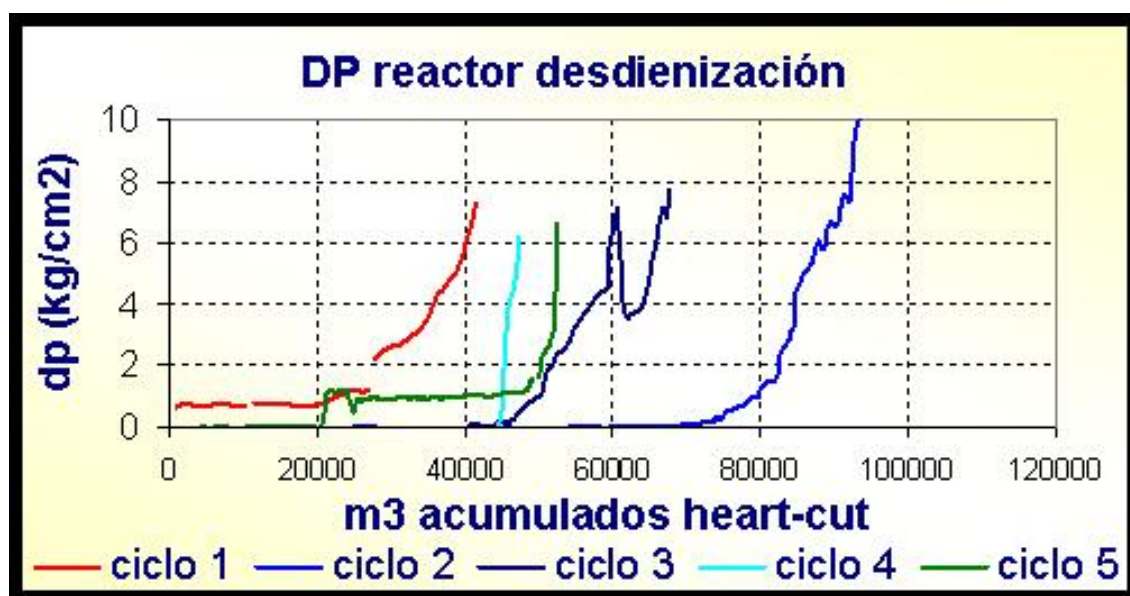


Figura 2 – Pérdida de carga en reactor de desdierenización A Coruña

2.2.- Sustitución del catalizador de Pd por un catalizador basado en Ni

2.2.1.- Análisis de viabilidad

El catalizador basado en Pd seleccionado por el licenciante para los reactores de desdierenización, presenta varias desventajas frente a otros tipos de catalizadores de hidrogenación no basados en metales nobles:

- Mayor costo
- Mayor costo de regeneración
- Mayor sensibilidad a los contaminantes
- Menor actividad en la hidrogenación de monoolefinas por su elevada selectividad

La selección de un catalizador basado en Pd, sin embargo, estuvo motivada en su momento por el elevado índice de dienos esperado en la nafta de FCC, en combinación con un elevado contenido de azufre.

Los catalizadores de Pd presentan una elevada actividad para la hidrogenación de diolefinas, incluso en presencia de altas concentraciones de azufre, y esto permite diseñar un reactor con una velocidad espacial elevada y reducir el volumen de catalizador requerido, con lo que el efecto del mayor costo del catalizador se reduce en parte. Así, en el diseño de los reactores de desdierenización se contemplaba una LHSV (Liquid Hourly Space Velocity o velocidad espacial en volumen) de 6 h^{-1} , superior a la que suele emplearse con catalizadores basados en Ni, por ejemplo.

Sin embargo, tras más de dos años de operación, se comprobó que por diversos motivos las cargas procesadas no tenían contenidos de diolefinas y azufre tan elevados.

En la siguiente tabla se presenta, como ejemplo, una comparación entre las previsiones de diseño y las condiciones reales de operación de una de las plantas.

Puede verse que el índice de dienos de la carga combinada al reactor de desdierenización (heart cut de FCC + nafta de destilación directa) era en promedio de 0,4, frente a un valor previsto en diseño de 2,7. El contenido real de azufre era de alrededor de 1000 ppm, frente a 1200 ppm previstas.

También se observa que la LHSV era inferior a la prevista en diseño: $5,2 \text{ h}^{-1}$ frente a 6 h^{-1} .

	DISEÑO	DATOS OPERACIÓN REAL
T entr - salida (°C)	160-179 SOR 180-198 EOR	142-143
WABT (°C)	170 SOR 189 EOR	142,7
P entrada (kg/cm ² g)	28,5 SOR 29,7 EOR	27,8
LHSV (1/h)	6	5,2
H ₂ /HC entrada (Nm ³ /m ³)	145	112
H ₂ /HC entrada desdientiz (Nm ³ /m ³)	54	42
Alimentación total (m ³ /h)	80	76,4
Nafta destilación directa (m ³ /h)	56	66,5
Nafta heart cut FCC (m ³ /h)	24	9,9
% nafta FCC	30	13
Propiedades carga combinada		
S(ppm)	1202	1016
N(ppm)	5,0	5,4
Índice Dienes	2,7	0,4
Nº Bromo	21	9
Propiedades heart cut FCC		
S(ppm)	1900	1790
N(ppm)	12	28
Índice Dienes	9	3,1
Nº Bromo	70	66

Tabla 1 – Comparación de datos de operación reales y previsión de diseño

Teniendo en cuenta las diferencias señaladas anteriormente, se decidió analizar la viabilidad de reemplazar el catalizador de Pd por uno basado en Ni, ya que algunos de los principales factores que habían motivado la selección de un catalizador basado en Pd se habían visto modificados.

En primer lugar, se analizaron las condiciones de diseño típicas de los procesos de hidrogenación de diolefinas con catalizadores no basados en metales nobles, para determinar qué tipo de catalizador podría ajustarse mejor a la situación de las plantas consideradas.

Los catalizadores basados en Ni como único metal presentan una elevada actividad para la hidrogenación de diolefinas, incluso a temperaturas relativamente bajas, pero presentan una limitación importante en cuanto al nivel de azufre que se puede tolerar en la alimentación, por lo que fueron descartados.

Por otra parte, los catalizadores tipo NiMo presentan una actividad en hidrogenación de diolefinas inferior y requieren temperaturas mayores que los catalizadores de Ni, pero pueden trabajar manteniendo una estabilidad adecuada en presencia de altas concentraciones de azufre.

Por lo tanto, se decidió evaluar en planta piloto el comportamiento de este tipo de catalizadores para este proceso, con el objeto de determinar la viabilidad de su utilización en reemplazo del catalizador de Pd, principalmente teniendo en cuenta la elevada LHSV y las limitaciones de temperatura de las plantas existentes.

Las medidas de actividad en planta piloto se realizaron utilizando la siguiente alimentación:

CARGA:
97 % heart-cut + 3 % estireno
N° Br: 62,5 g/100g; I. Dienes: 7,8 g/100g
S: 1259 ppm, N: 18 ppm

La carga se dopó con estireno con el objeto de poder analizar el efluente del reactor por cromatografía y tener rápidamente resultados (1 hora) sobre la actividad del catalizador sin tener que realizar el análisis de índice de dienos que conlleva más tiempo. Además, el estireno presenta un doble enlace conjugado con el anillo bencénico, que lo hace más difícil de hidrogenar que las diolefinas presentes en la nafta de FCC, y esto permite apreciar mejor la diferencia de actividad entre catalizadores.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

CONDICIONES OPERACIÓN:
LHSV: 6 1/h; P: 28 bar; H₂/HC: 53 Ncc/cc; T: 120 a 200 °C

En el siguiente gráfico se presentan los resultados de conversión de estireno obtenidos en función de la temperatura de trabajo para diferentes tipos de catalizador: el catalizador basado en Pd utilizado en las plantas industriales, un catalizador basado en Ni, y dos catalizadores basados en NiMo con igual contenido de Mo pero diferente contenido de Ni.

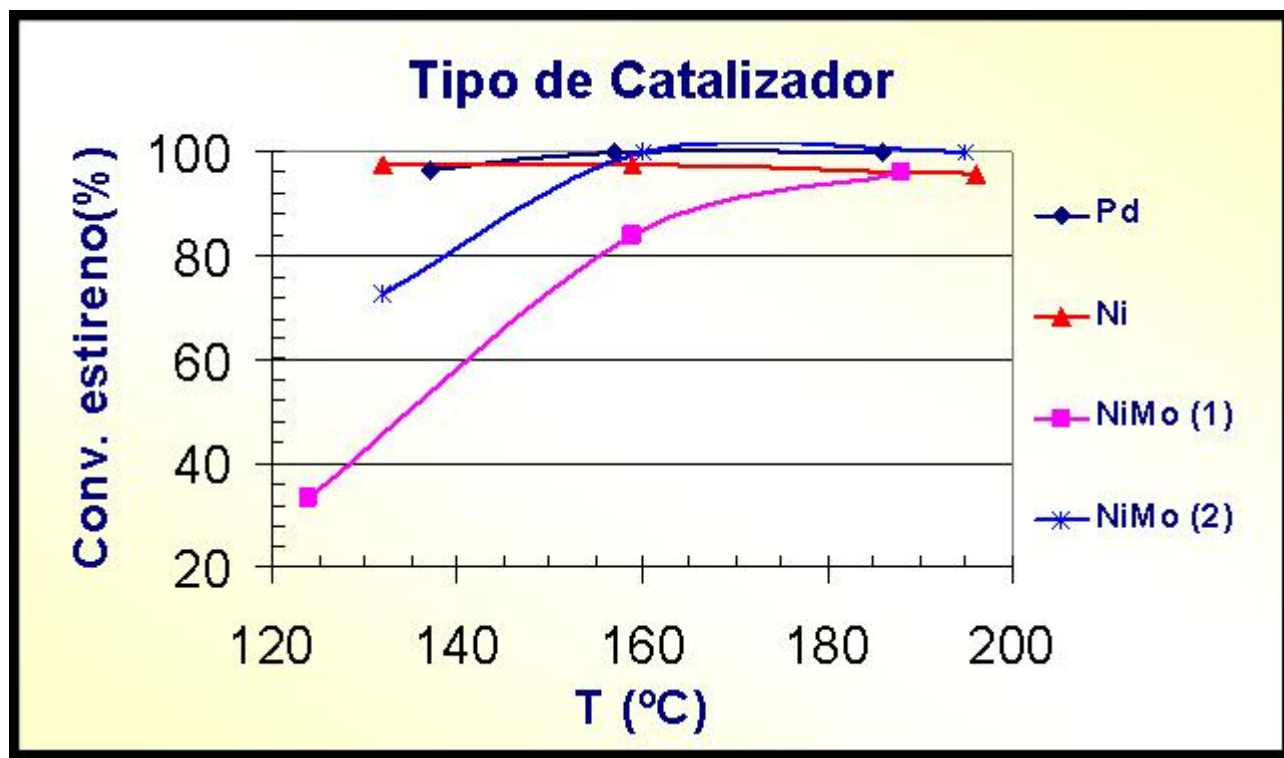


Figura 3 – Conversión de estireno para diferentes tipos de catalizadores

Se observa que los catalizadores basados en Pd y Ni son los que presentan mayor actividad a bajas temperaturas. Pero como se ha comentado anteriormente, el Ni presenta una baja estabilidad en presencia de altas concentraciones de S que hace desaconsejable su utilización en este proceso. De hecho se observa que su actividad va disminuyendo con el tiempo de ensayo, incluso a pesar del incremento de temperatura y de que se trata de un ensayo de pocas horas de duración.

Los catalizadores tipo NiMo muestran un importante efecto de la temperatura sobre la actividad en el rango estudiado. De los dos catalizadores representados en este gráfico, el NiMo (2) presenta mayor contenido de Ni y mayor actividad.

En el siguiente gráfico se muestran en color rojo los resultados obtenidos a una temperatura fija de 155 °C, con diferentes catalizadores NiMo de distinto contenido de Ni pero igual contenido de Mo. El primer punto corresponde al catalizador NiMo(1) de la figura anterior, mientras que el último punto corresponde al catalizador NiMo(2). También se incluye, en azul, el resultado correspondiente al catalizador basado en Ni como único metal.

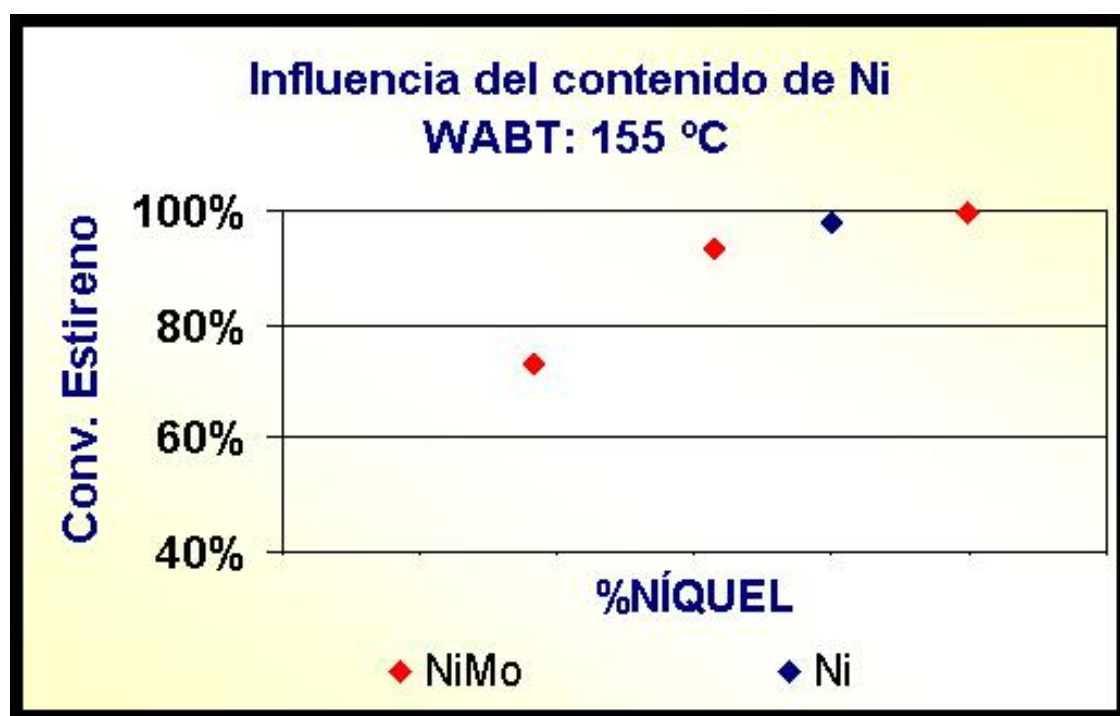


Figura 4 – Influencia del contenido de Ni de los catalizadores

En cuanto a la conversión de monoolefinas, en el siguiente gráfico se presentan los resultados obtenidos a 155 °C con los catalizadores NiMo(1) y NiMo(2) y con el catalizador de Pd.

Se observa que los catalizadores tipo NiMo presentan una actividad significativamente superior a la del catalizador de Pd.

Además, entre ambos catalizadores tipo NiMo, el que presenta mayor contenido de Ni presenta la mayor actividad.

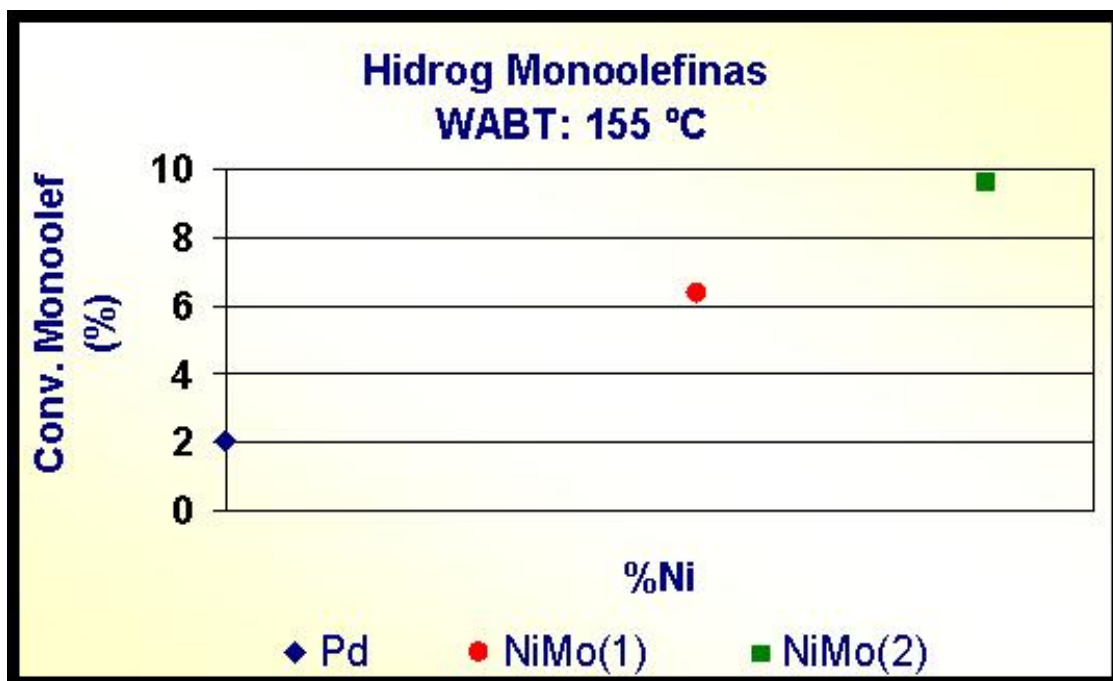


Figura 5 – Hidrogenación de monoolefinas

A partir de todos estos resultados, se seleccionó el catalizador NiMo(2) para reemplazar al catalizador de Pd en una de las unidades industriales, ya que presenta una adecuada actividad en hidrogenación de diolefinas y mayor actividad para la hidrogenación de monoolefinas que el catalizador de Pd. Además, como ya se ha indicado, los catalizadores tipo NiMo tienen una mayor tolerancia al envenenamiento por As y Si que los catalizadores de Pd, y su costo es inferior, así como también su costo de regeneración.

2.2.2.- Resultados en planta industrial

En el siguiente gráfico se presenta el comportamiento en planta industrial del catalizador NiMo seleccionado, en términos de estabilidad.

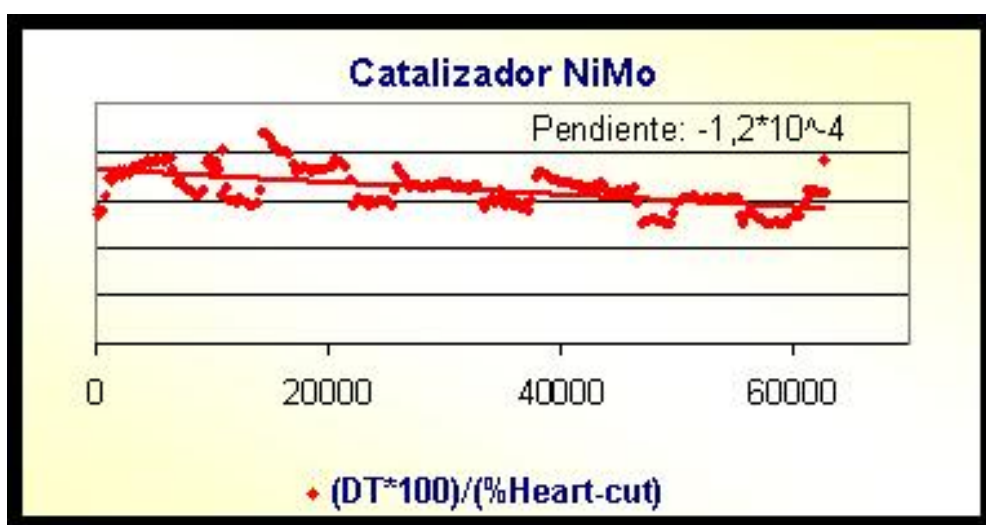


Figura 6 – Estabilidad catalizador NiMo (primer ciclo)

Este gráfico es análogo al de la Figura 1 correspondiente al catalizador de Pd, destacándose que la pendiente de desactivación es más de cuatro veces inferior para el catalizador tipo NiMo.

Por otra parte, con el catalizador NiMo se logró, además de la hidrogenación completa de las diolefinas, la hidrogenación de un 8 a 10 % de las monoolefinas presentes en la alimentación. Con el catalizador basado en Pd sólo se obtenía una hidrogenación del 2% o menos de las monoolefinas. Por lo tanto se confirman los resultados esperados para el catalizador NiMo seleccionado, tanto en actividad como en estabilidad.

2.3.- Estudio de causas de la formación de depósitos y resultados de la solución propuesta

2.3.1.- Caracterización de los depósitos e identificación de mecanismos de formación

Con el objeto de identificar la naturaleza y los mecanismos de formación de los depósitos responsables de los problemas de pérdida de carga en A Coruña, se realizó la caracterización de numerosas muestras de estos depósitos. Estas muestras provenían del plato distribuidor y de la zona superior del lecho del reactor de desdienización, y también de los intercambiadores de calor de precalentamiento de la carga.

En la siguiente tabla se presenta una composición típica, siendo todas las muestras muy similares.

Carbono, % p	51,8
Hidrógeno,%p	4,3
Nitrógeno, %p	5,0
Azufre, %p	6,0
Relac. C/H	12,0

Tabla 2 – Composición de los depósitos

Se observa que los depósitos analizados presentan un importante contenido de azufre y nitrógeno.

En el análisis IR de las muestras sólidas se detectó la presencia de grupos ácidos, grupos sulfonato y amidas.

Se intentó la disolución de las muestras sólidas con diferentes solventes: tridisolvente (acetona – tolueno – metanol), diclorometano, diclorometano / metanol (1:1 y 1:3), ciclohexano, tetrahidrofurano, sulfuro de carbono, metanol, cloroformo, y acetato de etilo. La mayor solubilidad obtenida fue de sólo 2 a 5 %p de la muestra, utilizando diclorometano / metanol (1:3). Se realizó la cromatografía de gases de los extractos de diferentes muestras, pero no se obtuvo ningún resultado, concluyendo que las muestras no poseen ningún compuesto orgánico soluble de bajo peso molecular (< 1000 g/mol) que pueda detectarse por este método.

También se intentó realizar una cromatografía GPC (Gel Permeation Chromatography) de los extractos con tridisolvente, para detectar la posible presencia de compuestos de alto peso molecular, pero tampoco se obtuvieron resultados positivos.

El análisis IR de los extractos con tridisolvente indicó la presencia de grupos ácidos, sulfónicos y amidas, al igual que en las muestras sólidas.

En conclusión, los elevados contenidos de N y S en los depósitos analizados, su baja solubilidad en solventes orgánicos, y la identificación de grupos sulfónicos y amidas por IR, sugieren que en los mecanismos de formación de los depósitos existe una importante contribución de reacciones de condensación de compuestos de N, y reacciones de oxidación de compuestos de S para posteriormente dar sales de ácidos sulfocarboxílicos con los compuestos de N. No se descarta la participación en estas reacciones de compuestos formados por oxidación de diolefinas, que dan lugar a radicales libres y peróxidos, que actúan como iniciadores de las reacciones de compuestos de N y S. También se han detectado grupos carboxílicos, indicativos de la formación de sales a partir de la oxidación de hidrocarburos.

En el siguiente esquema, que ilustra los diferentes mecanismos de formación de depósitos en hidrocarburos en general, pueden verse en la mitad izquierda los mecanismos cuya contribución se ha identificado como significativa en este caso.

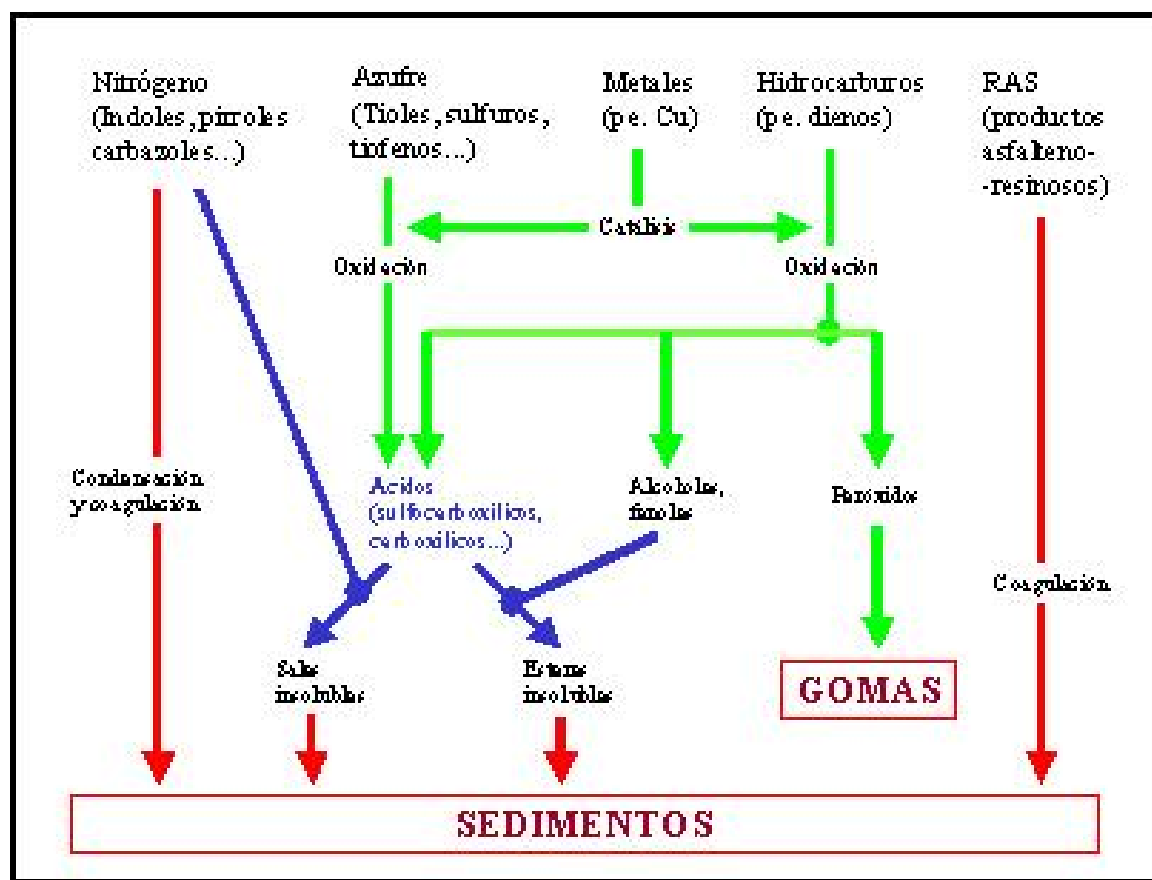


Figura 7 – Diferentes mecanismos de formación de depósitos

2.3.2.- Reproducción de la formación de depósitos en laboratorio

Una vez identificados los principales mecanismos de formación involucrados, era necesario disponer de una técnica que permitiera reproducir su formación en laboratorio, con el objeto de poder evaluar la efectividad de posibles soluciones.

Para ello se obtuvieron muestras de la alimentación real a los reactores de desdientización.

En primer lugar se realizaron ensayos tipo batch, en los que se sometió la nafta a las condiciones de presión y temperatura involucradas en las unidades industriales, ensayando diferentes tiempos, con y sin burbujeo de oxígeno previo. Estos ensayos permitieron reproducir con éxito el tipo de depósitos observados en planta industrial. Variando el tiempo de ensayo se comprobó que en tiempos cortos se obtenían mayores concentraciones de S y N en los depósitos (más cercanas a las de los depósitos reales), mientras que en tiempos mayores su concentración resultaba menor, especialmente si se burbujeara oxígeno en la nafta antes del ensayo. Esto indica que las reacciones de formación de depósitos a partir de compuestos de S y N son rápidas y predominan en tiempos cortos, mientras que si se extiende el tiempo de ensayo, comienzan a tener importancia las reacciones de formación de “gomas” por oxidación y polimerización de diolefinas.

Sin embargo, estos ensayos tipo batch presentan una limitación: el tiempo de ensayo debe ser de varias horas como mínimo para obtener una cantidad de depósitos suficiente para su cuantificación y caracterización, mientras que en planta industrial el tiempo de residencia de la nafta en el tren de intercambio y reactor de desdientización es de unos pocos minutos.

Además, la cantidad de depósitos obtenida no permitía diferenciar adecuadamente la nafta proveniente de la unidad con mayores problemas de formación de depósitos, de las naftas provenientes de otros complejos donde no se observaba este problema.

Por lo tanto, se decidió poner a punto un segundo método que permitiera evaluar la formación de depósitos en un tiempo menor, del orden del involucrado en las unidades industriales, o menor.

Así, se desarrolló un segundo método para trabajar en continuo. Básicamente, la nafta circula por la sección anular entre dos tubos metálicos, estando el tubo interior a alta temperatura, y posteriormente pasa por un filtro de 0,45 μm , donde se mide la evolución de la pérdida de carga debida a los depósitos que se van acumulando. En este ensayo el tiempo de residencia de la nafta es más similar al de las plantas industriales.

De esta forma se consiguió diferenciar claramente las naftas con mayor potencial de formación de depósitos de las más estables.

Utilizando este método, con la nafta proveniente de la unidad con mayor formación de depósitos, se ensayó la efectividad de diferentes aditivos.

En la siguiente tabla se resumen los principales resultados obtenidos, sin aditivación, y con diferentes tipos de aditivos y dosis.

Los resultados están expresados utilizando un índice de tendencia a la formación de depósitos (TFDI), que se ha definido de la siguiente manera:

- Si se alcanza un ΔP de 25 mm Hg en el filtro antes de los 120 minutos:

$$\text{Índice de tendencia a formar depósitos} = 120 / t$$
 (siendo t el tiempo en minutos necesario para alcanzar el ΔP de 25 mm Hg)
- Si no se alcanza un ΔP de 25 mm Hg antes de los 120 minutos:

$$\text{Índice de tendencia a formar depósitos} = \Delta P / 25$$
 (siendo ΔP la pérdida de carga en mm Hg alcanzada a los 120 minutos)

Caso	1	2	3	4	5	6
Aditivo antioxidante 1 (ppm)	---	50	---	---	---	---
Aditivo antioxidante 2 (ppm)	---	---	50	---	---	---
Aditivo dispersante (ppm)	---	---	---	50	15	7
Resultados						
Dif. Presión a los 120 minutos, mm de Hg	---	---	---	0,9	1,0	---
Tiempo (minutos) $\Delta P > 25$ mm Hg	9	9	9	---	---	47
Índice de tendencia a formar depósitos	13,3	13,3	13,3	0,04	0,04	2,6

Tabla 3 – Ensayos de aditivación

Puede verse que con ninguno de los dos aditivos antioxidantes se logró mejorar la estabilidad de la nafta, ya que en todos los casos (con o sin aditivos antioxidantes) se alcanzó el ΔP de 25 mm Hg en el filtro en 9 minutos.

Por el contrario, el aditivo dispersante sí arrojó resultados positivos, y se realizaron ensayos con diferentes dosis para determinar la dosis óptima. Con una dosis de 15 ppm se consiguió alcanzar los 120 minutos de ensayo sin crecimiento apreciable del ΔP en el filtro.

A partir de estos resultados se decidió realizar una prueba industrial con el aditivo dispersante ensayado en laboratorio.

2.3.3.- Resultados en planta industrial

En el siguiente gráfico se presenta la evolución de la pérdida de carga en el reactor de desdianización de A Coruña con el aditivo dispersante, en comparación con su evolución en ciclos anteriores.

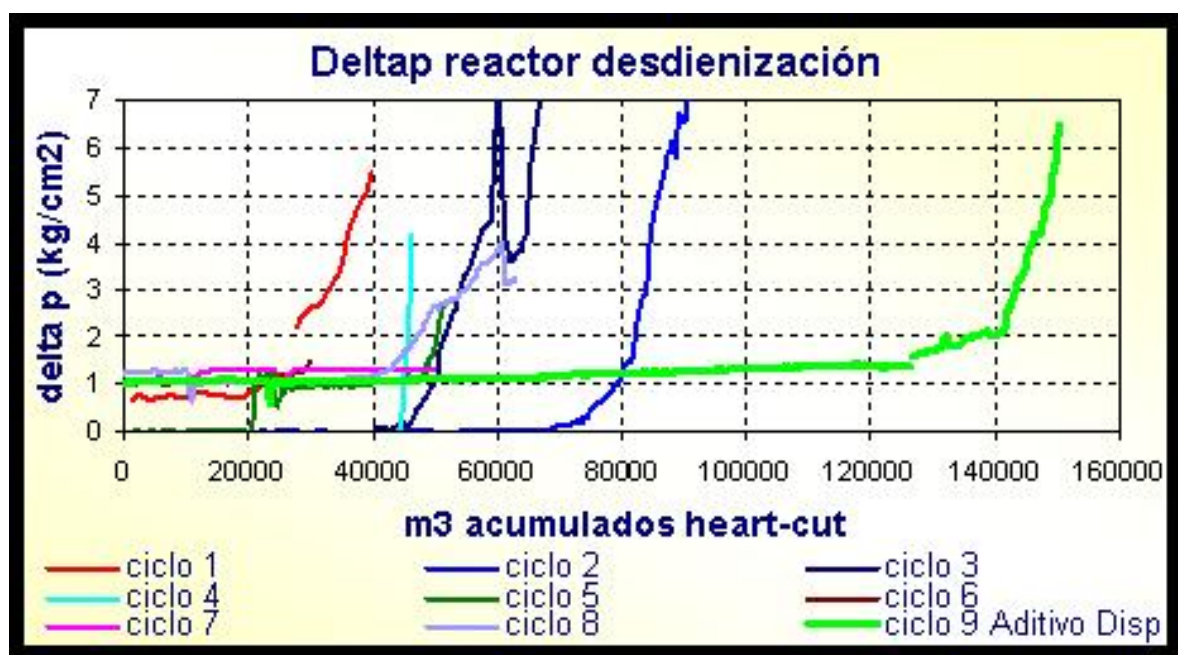


Figura 8 – Pérdida de carga en reactor de desdientización A Coruña: resultados nuevo aditivo

Como puede verse, la duración de ciclo con el aditivo seleccionado (ciclo 9) fue muy superior a la observada en ciclos precedentes: unos 150.000 m³ de heart cut de FCC acumulados frente a una media de unos 57.000 m³ en los ciclos precedentes.

3.- Conclusiones

El estudio de las condiciones de operación reales en comparación con las previstas en el diseño permitió identificar la oportunidad de reemplazar el catalizador de Pd por uno basado en Ni. Mediante ensayos en planta piloto se confirmó la aptitud de un catalizador tipo NiMo para este proceso, con una ventaja en conversión de monoolefinas sobre el catalizador de Pd. Se ensayaron catalizadores con diferentes contenidos de metal y se seleccionó el de mejores resultados. Este tipo de catalizadores presenta además una ventaja de costo, costo de regeneración, y resistencia al envenenamiento por As y Si.

Así, se decidió la sustitución del catalizador de Pd por un catalizador tipo NiMo en una de las unidades industriales. Los resultados confirmaron las expectativas: además de un 100 % de hidrogenación de diolefinas, se obtuvo una conversión de monoolefinas del 8 al 10 % (frente a 2 % o menos con el catalizador de Pd), con una velocidad de desactivación más de cuatro veces inferior a la del catalizador de Pd. A partir de estos resultados se decidió el reemplazo del catalizador del resto de las unidades por el catalizador NiMo seleccionado.

Por otra parte, la caracterización de los depósitos responsables del crecimiento acelerado de la pérdida de carga en una de las plantas, permitió concluir que se trataba de productos formados fundamentalmente a partir de compuestos de S y N presentes en la alimentación.

Se pusieron a punto dos técnicas para reproducir la formación de los depósitos en laboratorio, una mediante ensayos tipo batch, y otra en continuo. La primera permitió obtener suficiente cantidad de depósitos para su caracterización, pero requiere tiempos de ensayo muy superiores a los involucrados en planta industrial, con lo que se favorecen también las reacciones de oxidación y polimerización de diolefinas. La segunda técnica, en continuo y con tiempos de residencia más cercanos a los de planta industrial, permitió una mejor diferenciación entre naftas inestables y estables, y permitió ensayar la eficacia de diferentes aditivos.

Se comprobó que la utilización de aditivos antioxidantes no producía ninguna mejora apreciable en la estabilidad de las naftas provenientes de la unidad con problemas de pérdida de carga, mientras que un aditivo dispersante permitió mejorar la estabilidad notablemente.

El aditivo dispersante seleccionado se utilizó entonces en un ciclo completo en planta industrial, permitiendo alcanzar los 150.000 m³ de heart cut de FCC procesados, frente a una media de unos 57.000 m³ en los ciclos precedentes.

4.- Bibliografía

No aplica.