

Beneficios del proceso de hidrotratamientos de gasóleos de carga a FCC

Daniel Salazar Sotelo

Instituto Mexicano del Petróleo, e-mail: <dsalazar@www.imp.mx>

RESUMEN

La inclusión de unidades de hidrotratamiento (HDT) de gasóleos de carga a FCC en los esquemas de Refinación, tiene justificaciones tanto económicas como ambientales. El HDT de gasóleos, además de reducir sustancialmente el contenido de azufre en los productos de FCC y las emisiones de la misma, permite aumentar la rentabilidad del sistema porque incrementa la producción de gasolina. Adicionalmente, el HDT de gasóleos incrementa la capacidad de procesamiento de cargas pesadas en FCC, al eliminar metales y asfaltenos.

En el proceso de HDT generalmente se usan reactores de lecho fijo. La severidad del HDT depende del tipo de carga y las especificaciones de productos, con temperaturas de reacción que oscilan entre 350 y 440° C y presiones entre 45 y 140 Kg/cm². Los valores de espacio-velocidad pueden estar entre 0.1 y 1.0 y los consumos de hidrógeno varían de 350 hasta 2500 pie³/B. Los tiempos de recuperación de la inversión están entre 2 y 3 años.

Una opción interesante de este proceso es la utilización de catalizadores orientados al hidro craqueo, lo cual permite disminuir la carga a FCC y aumentar la flexibilidad al generar cantidades importantes de nafta, kerosina y diesel, al mismo tiempo que se mejora la rentabilidad.

Palabras clave: hidrotratamiento, gasóleo, catalizadores.

ABSTRACT

Additions of FCC-Feed Gasoil Hidrotreating units to refining schemes has reasons both economic and environmental. Gasoil DDT, besides of lowering significantly the sulfur content of FCC products, as well as the emissions of the unit, allows the unit profitability improvement by increasing the gasoline yield. In addition, Gasoil HDI gives the possibility of treating more heavy feeds in FCC, by deleting metals and asphaltenes.

HDT process generally uses fixed-bed reactors. HDT severly depends on the feedstock origin and the product specifications. Reaction temperatures vary from 350 to 400 degrees C and pressures from 45 to 140 Kg/cm². Space-velocity range is 0.1-1.0 and hydrogen consumption is 350-2500 CF/BBL. Investment payback period is 2-3 years.

An interesting option to this process is to select hydrocracking-oriental catalipts, giving as result a decrease of FCC feed and improved refinery flexibility, by increasing naphtha, kerosene and diesel yields. This option also improves profitability

Keywords: gasoil, hidrotreating, catalipts.

INTRODUCCIÓN

El respeto al medio ambiente ha tenido una influencia creciente sobre la industria de refi-

nación del petróleo, a través de las exigencias en el cumplimiento de una normatividad cada vez más estricta, al mismo tiempo que los

crudos son más pesados y con mayores concentraciones de contaminantes.

Entre las soluciones que se han adoptado ante tal situación, en términos de los esquemas de refinación, cabe señalar un incremento en la capacidad de HDT de los diferentes cortes petrolíferos, utilizando el hidrógeno adicional generado en el proceso de Reformación de Nafas de tipo continuo, o bien, mediante la inclusión de unidades de producción de hidrógeno.

Es importante mencionar que el problema del azufre en el "pool" de gasolinas se deriva principalmente de las unidades FCC (más del 90% del azufre proviene de estas plantas). Para reducirlo, se tienen las siguientes soluciones posibles:

- ⇒ Reducción de la temperatura final de ebullición (T90).
- ⇒ HDT de la gasolina FCC.
- ⇒ HDT de la carga a FCC.

La primera solución tiene el inconveniente de reducir el rendimiento de gasolina, la cual seguirá teniendo azufre (aunque en menor escala). Además, se mantiene el problema del corte pesado con alto contenido de azufre.

En el HDT de la gasolina FCC se presenta la saturación de olefinas, lo que reduce el octano.

Al mismo tiempo, debido a las presiones ambientales, se prevén mayores requerimientos del tratamiento de todos los cortes generados en FCC. La solución integral a este problema es el HDT de la carga a FCC, del cual se analizan los beneficios con detalle. El inconveniente de esta alternativa es la magnitud de las inversiones requeridas, que están en el orden de 1000-4000 US\$/B (dependiendo de la severidad de la operación) y la necesidad de unidades de producción de hidrógeno.

La capacidad del proceso de HDT de gasóleos de carga a FCC para eliminar contaminantes en los productos y al mismo tiempo incrementar los rendimientos de esta unidad es de particular interés. La tecnología de HDT de gasóleos, que fue introducida desde los años 50, ha ido cobrando importancia y hoy en día se utiliza ampliamente (en los EUA, la tercera parte

de las cargas a FCC pasan por HDT).

El aumento en la demanda de destilados intermedios ha favorecido la aplicación del Hidrocraqueo (HC), sin embargo, para alcanzar altas conversiones a partir de gasóleos pesados de vacío se requieren presiones elevadas (>140 Kg/cm²), lo cual lleva a costos de inversión y consumos de hidrógeno muy elevados. Por esto se ha puesto especial énfasis en la operación a presiones moderadas (70-100 Kg/cm²), ya disponibles comercialmente, que representan incentivos económicos interesantes.

NORMATIVIDAD

Las tendencias en las regulaciones son aún más estrictas para los próximos años. Se esperan reducciones en el contenido de azufre de todos los combustibles, así como de olefinas, aromáticos y benceno, además de la eliminación total de plomo en la gasolina y el incremento en el índice de cetano del diesel.

Gasolina

Las especificaciones que imperan en cada región geográfica son diferentes, si bien en la mayoría de los países están en constante revisión. Las regulaciones más severas son las impuestas en el estado de California, E.U., por la California Air Resources Board (CARB), para tratar de controlar la severa contaminación existente en esta región.

La gasolina CARB contiene un máximo de 40 ppm en peso de azufre, 25% vol. de aromáticos, 1% vol. de benceno, 6% vol. de olefinas. El contenido de oxigenados está entre 1.8 y 2.2% de peso.

La gasolina promedio en E.U.A. contiene menos de 330 ppm de azufre a partir de 1995, mientras que los países europeos han situado esta especificación en 500 ppm y en México la legislación actual marca 1000 ppm, si bien una parte de esta gasolina contiene 500 ppm de azufre.

Diesel

La reducción en la especificación de azufre en el diesel tiene una tendencia mundial a situarse en 0.05% peso para finales de esta década. Existen especificaciones aún más estrictas para

usar diesel con sólo 10-50 ppm de azufre, como es el caso de los países nórdicos, si bien se trata de cortes más ligeros que los usados en otras partes del mundo.

VARIABLES DE DISEÑO

La severidad de las condiciones de operación, esto es, la presión de operación, la temperatura, el espacio-velocidad y el tipo de catalizador más adecuados para una unidad de HDT de gasóleos, son función de los objetivos establecidos para la hidrodesulfuración, hidrogenación, reducción de aromáticos, metales y Carbón Conradson.

Hidrodesulfuración. Existe una preocupación creciente en lo que concierne al contenido de azufre en las gasolinas, debido a que no solamente es el causante de contaminación por oxidación (SO_x), sino que también propicia el envenenamiento de los metales nobles, con la consecuente desactivación temporal de los convertidores catalíticos de los automóviles.

La hidrodesulfuración disminuye el contenido de azufre en los productos FCC, así como las emisiones de óxidos de la propia unidad. El HDT cambia también la distribución del azufre en los productos FCC. Así, cuando no existe HDT previo a FCC, el contenido de azufre en la gasolina es típicamente del 10% del contenido de la carga, mientras que al incorporarse el HDT, este porcentaje baja y se sitúa alrededor del 5%. En general, los productos ligeros de FCC mostrarán un mayor porcentaje de reducción, mientras que para los productos más pesados será menor, debido a que el HDT craquea preferencialmente los compuestos de azufre para formar H_2S , mientras que las especies de azufre más refractarias permanecen y tienden a formar coque.

La hidrodesulfuración se inhibe fuertemente con la presencia de H_2S , por lo que generalmente se elimina este producto del gas de recirculación mediante la absorción con aminas.

Hidrogenación. La presencia de compuestos de nitrógeno es perjudicial para la actividad y selectividad del catalizador en las unidades FCC, debido a que estos compuestos tienden a absorberse químicamente en los sitios ácidos hasta que se eliminan en el regenerador,

añadiendo calor al sistema, lo cual significa tener que operar con una baja conversión para mantener el equilibrio térmico (los compuestos oxigenados y poliaromáticos se comportan de forma semejante).

Adicionalmente, con la presencia de compuestos de nitrógeno se incrementa la tendencia a la formación de coque en FCC.

La eliminación de nitrógeno en el HDT es más difícil que la remoción de azufre; solamente a severidades altas se alcanzan remociones mayores al 70 %.

Reducción de aromáticos. Los compuestos aromáticos polinucleares (CAP) tienden a ser inertes en las unidades FCC y permanecer en las fracciones pesadas, pasando a formar parte del coque. La tendencia a coquizarse aumenta con el tamaño de la molécula. La adición de hidrógeno a los CAP, hace estos compuestos más reactivos y menos propensos a formar coque; el HDT de los CAP también forma compuestos monoaromáticos que sirven para elevar el octano en la gasolina FCC. Para lograr una mayor desaromatización, usualmente deben usarse presiones altas porque estas reacciones son dependientes de la presión parcial de hidrógeno.

Reducción de metales. La reducción de metales (níquel y vanadio) inhibe la formación de hidrógeno y coque en las unidades FCC. El níquel promueve la deshidrogenación, formando aromáticos e hidrógeno; el vanadio afecta la actividad del catalizador. Cuando estos metales pueden eliminarse de la carga, existe la posibilidad de procesar gasóleos más pesados de la torre de vacío, contribuyendo al aumento de la rentabilidad global de la refinería.

Reducción del Carbón Conradson. El Carbón Conradson, presente en la carga, se convierte en coque en las unidades FCC. Un exceso de éste en el regenerador incrementa los requerimientos de aire y temperatura en el mismo. El HDT, al reducir el Carbón Conradson, alivia la operación de la unidad FCC, que generalmente está limitada en su capacidad de quemado de coque. En la mayoría de los casos, la reducción es prácticamente total, incluso cuando se opera con baja severidad en las unidades de HDT.

La dificultad de remoción de estos contaminantes en la carga a FCC, se incrementa en el siguiente orden:

Metales < azufre < nitrógeno < aromáticos

CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO

A escala industrial se tienen varios licenciadores que ofrecen la tecnología de HDT o HC de gasóleos, entre los que se citan a UNOCAL-UOP, TEXACO-HRI-IFP, KELLOGG-MOBIL-AKZO, EXXON, ABB LUMMUS y CHEVRON.

En la mayoría de los casos los reactores son de techo fijo, aunque algunos operan con lechos fluidizados, como la tecnología T-Star de HRI-TEXACO; sin embargo, los esquemas son semejantes en las secciones que los componen

amplio intervalo. Así, las temperaturas de reacción oscilan entre 350 y 440 °C; las presiones entre 45 y 140 Kg/cm² (aunque son aún mayores en HC, llegando a 200 Kg/cm²); los valores de espacio-velocidad pueden estar entre 0.1 y 1.0 y los consumos de hidrógeno varían de 350 hasta 2500 pie³/B.

En la Figura 1 se presenta un diagrama de flujo típico para el proceso de HDT de gasóleos. La mayor parte de las tecnologías usan reactores de lecho fijo con varias secciones y controlan el aumento de temperatura aplicando enfriamiento mediante la recirculación de gas o productos o con equipos de intercambio térmico. El diseño de distribuidores es muy importante para evitar los puntos calientes.

Después del enfriamiento y lavado con agua, la sección de separación usualmente incluye

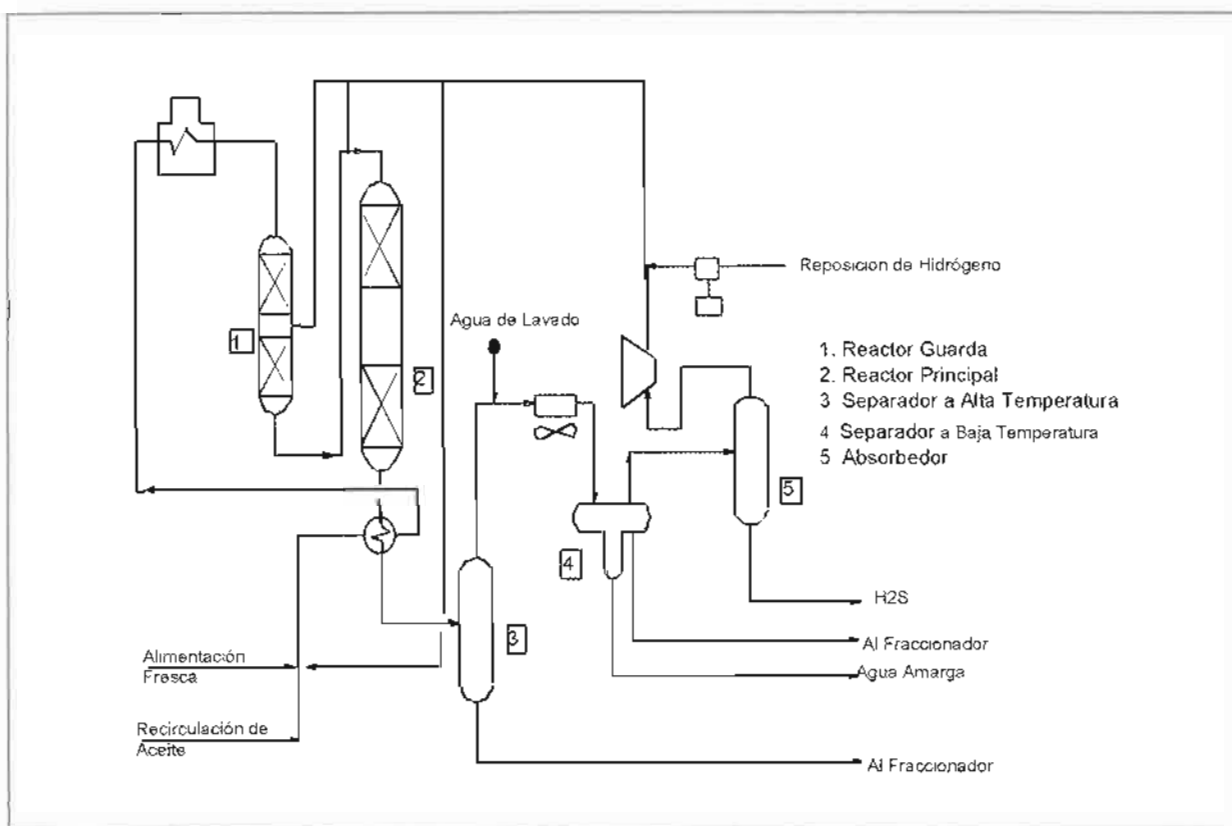


Figura 1. Proceso Típico para el Hidrotratamiento de Gasóleos.

y las diferencias se dan por la severidad que se requiera para cada caso. De este modo, las condiciones de operación están dentro de un

separadores de alta presión, absorción de H₂S con aminas, separadores de baja presión y el fraccionamiento.

En cuanto a los catalizadores, se puede usar uno o varios tipos, en diferentes secciones del

en que un gasóleo de vacío con alto contenido de azufre mezclado con gasóleos de co-

Tabla 1. Propiedades del Gasóleo en una Unidad de HDT

Severidad	Sin Tratar	Baja	Moderada	Alta
Condiciones del HDT				
Presión		Base	Base * 2.0	Base * 2.0
Espacio -Velocidad		Base	Base * 0.5	Base * 0.5
Temperatura		Base	Base +15	Base + 30
Propiedades				
Densidad. Kg/cm ³	937	908	983	870
Azufre. ppm peso	27,000	3,880	250	54
Nitrógeno, ppm peso	3,850	3,060	380	23
Carbón Con., % peso	0.24	<0.1	<0.1	<0.1
Consumo de H ₂ , pies ³ /B		350	660	1235

reactor, dependiendo del tipo de carga y de los objetivos planteados.

Como ejemplo del tipo de conversión esperada en una unidad de HDT, se presenta un caso

quización y de reducción de viscosidad, se somete a 3 niveles diferentes de severidad, para las cuales se tiene un mínimo de 2.5 años de vida para el catalizador.

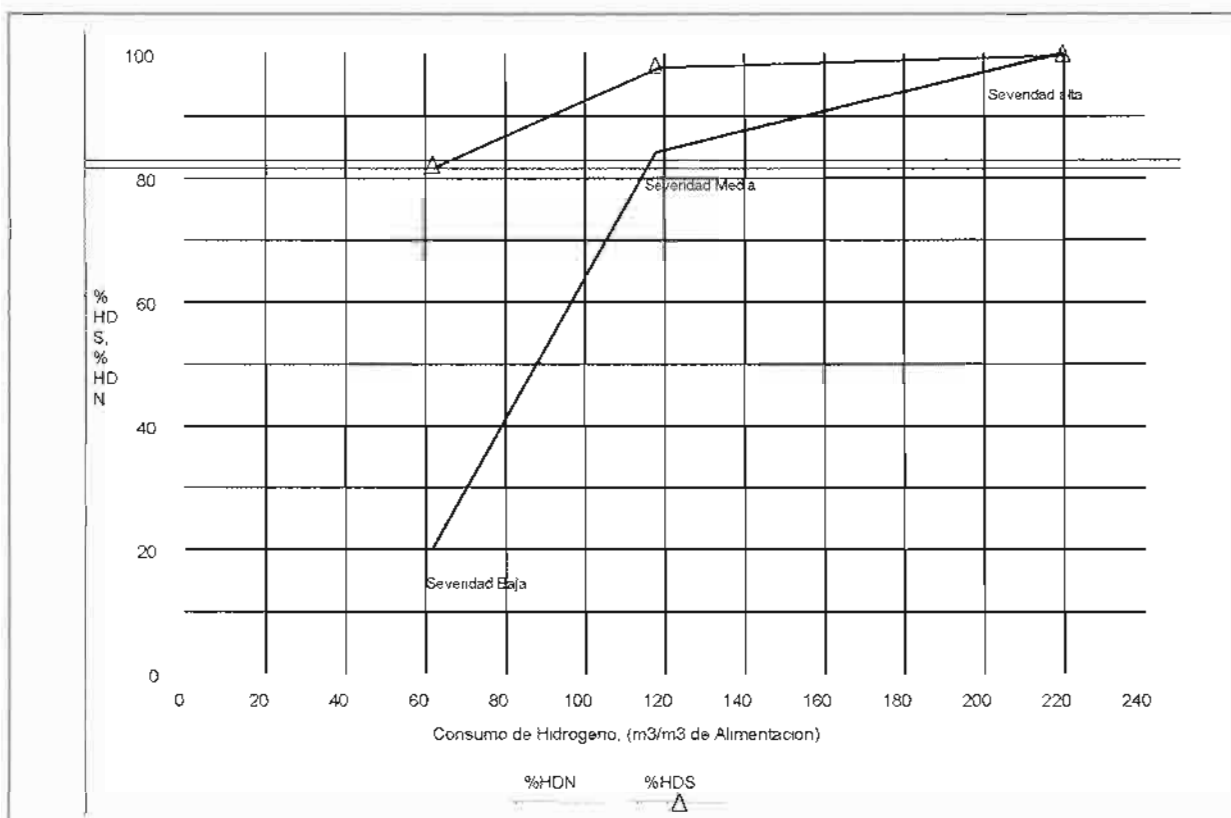


Figura 2. Porcentaje de HDS y HDN en Función del Consumo de Hidrógeno.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades del gasóleo sin tratar y el producto de HDT para los 3 niveles de severidad.

De especial importancia es el rendimiento a gasolina, el cual alcanza su nivel máximo a severidad moderada.

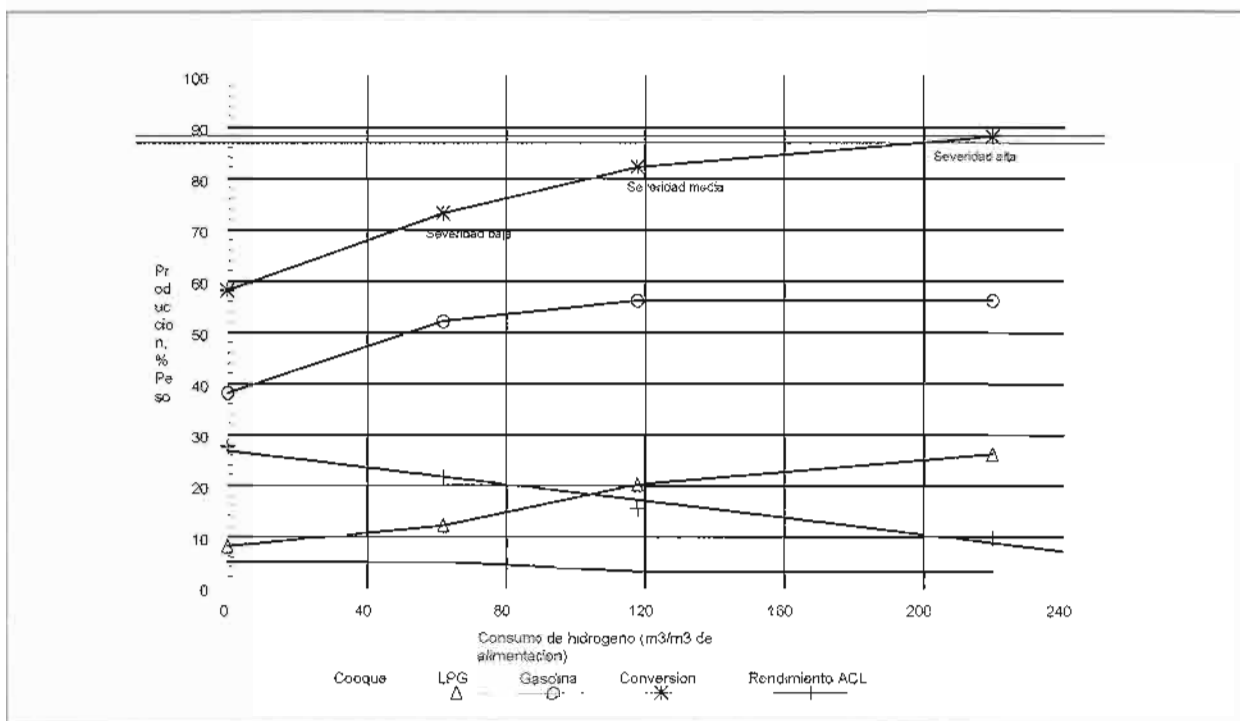


Figura 3. Producción de FCC en Función de la Severidad del Hidrotratamiento

En la Figura 2 se muestran los niveles de Hidrodesulfuración e Hidrodenitrogenación alcanzados. A baja severidad sólo se logran 85% de HDS y 20% de HDN, pero a alta severidad los valores suben a 99% y 90%, respectivamente.

El atractivo económico de la inclusión de una unidad de HDT de gasóleos en una refinería se debe fundamentalmente al incremento de producción de gasolina en la unidad FCC. El efecto que tiene el HDT sobre los rendimientos de la unidad FCC se puede apreciar en la Figura 3 en función de los consumos de hidrógeno.

En esta última figura no aparece el rendimiento a gas seco, que baja a la mitad del valor obtenido sin HDT, lo cual puede ser importante para las unidades FCC que tienen limitaciones en el manejo de estos gases. Cabe señalar la importante disminución que presenta la producción de ACL cuando se incorpora el HDT; cuando no existe esta unidad el rendimiento es de 27.5% peso y puede bajar hasta 9.6% cuando se opera a alta severidad.

Cuando se opera la unidad a severidad alta, aumenta la desaromatización y disminuye en consecuencia el coque producido. Sin embargo, estos cambios van acompañados de un sobrecraqueo de gasolina, que conduce a un aumento en el rendimiento de gas LPG y reducción del de gasolina.

Una opción que merece tomarse en cuenta es la posibilidad de llevar a HDT sólo la fracción más pesada de la carga a FCC, con lo cual se pueden obtener incrementos significativos en los rendimientos de gasolina, al mismo tiempo que se reducen los costos.

HIDROCRAQUEO DE GASÓLEOS

Como ya se indicó, el HC requiere de una severidad alta, es decir, presiones de operación excesivas y altos consumos de hidrógeno. En consecuencia, los costos de inversión y de operación son elevados y difícilmente justifican la inclusión de nuevas unidades de HC. De este modo, el operar a presiones moderadas (70-

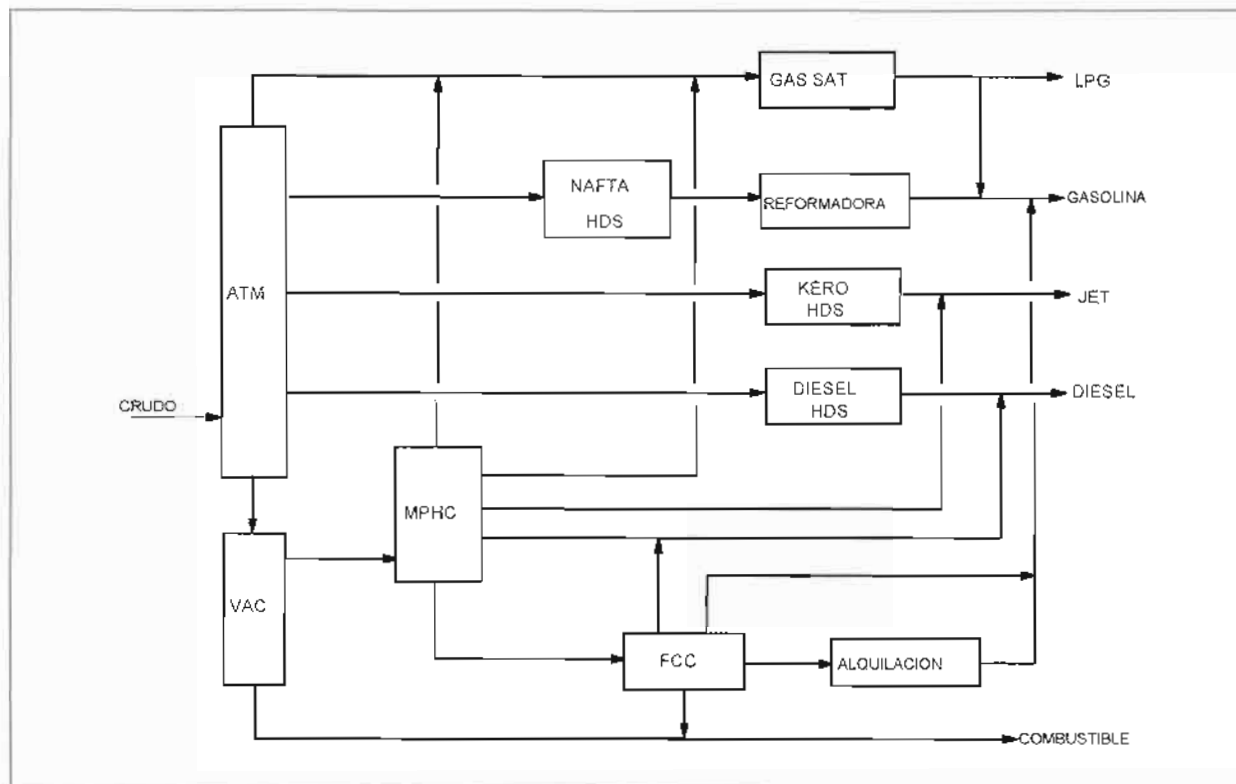


Figura 4. Esquema de la Integración del Proceso de HC Moderado

100 Kg/cm²) y conversiones intermedias (20-70% peso), representa una oportunidad para optimizar las variables de operación y mejorar la rentabilidad, operando a condiciones semejantes a las de un HDT de gasóleos convencional.

Para lograr la aplicación del proceso de HC a cargas de gasóleos pesados, la selección del catalizador es vital, requiriéndose de un buen balance entre la actividad y la selectividad de éste para cada aplicación en particular. Las tecnologías comercializadas hasta ahora usan catalizadores a base de zeolitas. Usualmente el sistema consiste de dos catalizadores diferentes, el primero diseñado para lograr una alta hidrogenitrogenación, seguido por el destinado al HC. El volumen relativo de estos catalizadores es función de varios factores, pero oscilan en valores alrededor del 60% el primero y 40 % el segundo.

Una muestra de los resultados que se pueden obtener con este proceso aparece en la Tabla 2, que presenta los rendimientos obtenidos con el proceso MAK de Kellogg-Mobil-Akzo para el HC

moderado de una carga de gasóleo con 2.1% peso de azufre y 860 ppm de nitrógeno y 0.4 % peso de Carbón Conradson, a una presión parcial de hidrógeno de 53 Kg/cm²

Tabla 2. Rendimientos del Proceso de HC Moderado

Conversión (%VOL.)	37	46
T Reacción Promedio (°F)	Base	Base + 7
Rendimientos (% Vol.)		
Nafta	9.2	13.7
Kerosina	7.8	10.4
Gasóleo Ligero	23.8	26.6
Gasóleo Pesado	18.5	17.1
Combustóleo	44.9	37.1
Consumo de H ₂ , pies ³ /B	500	610

Existen muchas opciones para la integración de una unidad de HC moderado en una refinaria. En la Figura 4 se muestra un esquema de integración semejante a los esquemas de las refinarias mexicanas. Los productos prove-

nientes de esta unidad tienen la calidad de productos terminados. La conversión alcanzada permite descargar la unidad FCC y al mismo tiempo disminuir la producción de combustóleo al procesar cortes pesados. Con la inclusión de esta unidad aumenta la flexibilidad de operación (en todas estas posibles opciones la rentabilidad se ve mejorada).

ECONOMÍA DEL PROCESO

Para establecer una referencia en cuanto a los costos de una unidad de HDT, citaremos el estimado de un licenciador de esta tecnología para el proceso de lecho fijo, para un caso en que se manejarán 25 MBPD de un gasóleo de vacío para un crudo con 30% vol. Maya y 70% vol. Istmo (contenido de azufre de 2.23% peso).

La presión en el reactor sería de 132 Kg/cm², una temperatura de 400°C y un espacio velocidad de 1 hr⁻¹, para obtener 25 MBP de carga a FCC, obteniendo una desulfuración de 95%. El consumo de hidrógeno puro sería de 470 pie³/BBL y la inversión sería de 50 millones de US\$ (base Costa del Golfo 1997).

Como ya se indicó anteriormente, la severidad de HDT más adecuada es específica para una unidad en particular y depende de las cargas y los objetivos requeridos. Por otro lado, cuando se analizan las ventajas de la inclusión del proceso de HDT de gasóleos al esquema de refinación, deben tomarse en cuenta los cambios inherentes al procesamiento de cargas en las unidades FCC. Como consecuencia, se requiere de una optimización global de las dos unidades para seleccionar los mejores parámetros de operación y maximizar la rentabilidad.

La rentabilidad de la inclusión de una unidad de HDT de gasóleos de vacío, si bien depende de las condiciones particulares, es alta, con tiempos de recuperación de la inversión que pueden ser tan bajos como 2 ó 3 años.

En cuanto al proceso de HC a severidad moderada, la economía del mismo se puede apreciar cuando se comparan los costos de una unidad de HDT convencional con relación a los costos de su conversión a HC. Este tipo de cambios se han hecho a nivel industrial para conversiones del 50%, mediante la adición de

volumen de reactor y sin sacrificar el tiempo de corrida.

En la Tabla 3 se muestran los resultados económicos de la conversión de una unidad de HDT a HC, de capacidad de 30 MBPD, en la cual se incrementó la conversión hasta un 46%, mediante la adición de un reactor, un compresor de hidrógeno de reposición, un nuevo fraccionador y modificaciones al compresor de gas de recirculación.

Tabla 3.
Costos de Conversión de HDT a HC
Moderado

Concepto	HDT	HC moderado
Presión de H ₂ , (Kg/cm ²)	53	53
Espacio-Vel. relativo	1.0	0.4
Rendimientos (BPD)		
Nafta	600	4,110
Destilados Intermedios	2,400	11,100
Gasóleo	27,600	16,260
Costos adicionales		
Inversión, (MM US\$)		19.1
Operación (MMUS\$)/año)		9.8

La recuperación de la inversión para este proyecto depende de la diferencial de precios entre los productos ligeros (nafta y diesel), con respecto al gasóleo, situándose entre 1.5 y 3 años.

BENEFICIOS DEL PROCESO

Los beneficios del HDT para la carga de unidades FCC son el resultado de la combinación apropiada de las variables de operación de ambas unidades, de acuerdo a las características y requerimientos de cada refinería.

Los beneficios del HDT incluyen tanto la remoción de azufre y nitrógeno, como la hidrogenación parcial de una gran variedad de especies moleculares. Es importante señalar que existen otros beneficios, como el incremento del punto de anilina y la relación H/C, la disminución de la densidad y del índice de refracción.

CONCLUSIONES

- El pretratamiento de la carga a FCC mediante HDT será más importante en los próximos años al incrementarse las restricciones ambientales y aumentar la disponibilidad de crudos pesados que son más difíciles de convertir en productos de calidad ecológica.
- Las opciones de HDT son muy amplias y requieren de un estudio para cada caso, dependiendo de las cargas utilizadas y de los objetivos particulares. En algunos casos, cuando la legislación sobre emisiones de las unidades sea particularmente estricta, puede obligar al HDT de toda la carga a FCC, sin embargo, usualmente sólo una fracción de esta carga se trata con hidrógeno.
- Regularmente se pueden obtener mejoras sustanciales en los rendimientos de productos de FCC mediante el HDT de la parte más pesada y contaminada de la carga (usando una severidad moderada). Para optimizar la severidad de la operación se recomienda considerar la opción de HC a presión moderada.

BIBLIOGRAFÍA

- Desai P.H. et al., "Optimizing the benefits of hydrotreating to FCC", Reunión anual NPRA, 1992.
- Desai P.H. et al., "Pretreating FCC feeds makes economic sense", Reunión anual NPRA, 1983.
- Hibbs M.F. y Keesom W.H., "The impact of product specifications on Oil Refining", UOP, 1995.
- Hunter M.G. et al., "Moderate pressure Hydrocracking: A profitable conversion alternative", Reunión anual NPRA, 1994.
- Krenzke L.D. y Baron K., "FCC pretreating to meet new environmental regulations on gasoline", Reunión anual NPRA, 1995.
- Nguyen T.A. y Skripek M., "VGO Unionfining-Technical case studies", Congreso Nacional de primavera del AIChE, 1997.
- NPRA Questions & Answers-1, Oil & Gas Journal, Feb. 1990.
- Reid T.A. et al., "Benefits of hydroprocessing pressure on FCC performance", Reunión anual NPRA, 1995.