



Universidade de Vigo



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Universidade da Coruña

Máster Universitario en Investigación Química y Química Industrial

Fernando Riñones Pascual

UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LA REFINERÍA DE REPSOL DE A CORUÑA

Tutor interno: Andrés De Blas Varela

Tutor externo: Marcos Diéguez Aranda

Complejo Industrial Repsol, A Coruña. Departamento de Conversión 1

Julio 2018

UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LA REFINERÍA DE REPSOL DE A CORUÑA

Resumen:

El presente trabajo trata sobre la unidad de hidrotreatmento de la Refinería de Repsol de A Coruña, la cual presenta una gran importancia debido a que es esencial para reducir la carga contaminante de la alimentación, para que posteriormente sea procesada en la unidad de FCC, con el fin de obtener gasóleos, gasolinas y fuelóleos con bajo contenido en azufre.

En la unidad de HDT tienen lugar diferentes reacciones químicas con la presencia de una corriente de H₂ de alta pureza, además de un catalizador de Co-Mo para aumentar la velocidad de las reacciones. El catalizador presenta un ciclo de vida de un año, y una vez transcurrido, es necesario proceder a su descarga, realizando previamente la parada de la unidad. Posteriormente se carga el catalizador fresco, el cual es necesario activarlo mediante un proceso de presulfuración.

Palabras-Clave: Hidrotreatmento; catalizador; presulfuración.

HYDROTREATMENT UNIT OF THE REPSOL REFINERY IN A CORUÑA

Abstract:

The present work focus on the hydrotreatment unit of the A Coruña's Repsol Refinery, which has a great importance because of the reduction of contaminants from the feed that takes place. This load will be later processed in the FCC unit, in order to obtain gas oils, gasolines and fuel oils with low sulfur content.

In the HDT unit, different chemical reactions take place in the presence of a stream of H₂ of high purity and a Co-Mo catalyst to increase the speed of the reactions. The catalyst has a life cycle of one year and needs to be unloaded at the end of it. To perform this stage, it is necessary to stop the unit. Subsequently the fresh catalyst is loaded and activated through a presulphurization process.

Keywords: Hydrotreatment; catalyst; presulphurization.

ÍNDICE

1. Introducción.....	5
1.1. El petróleo.	5
1.2. Clasificación de los crudos de petróleo.....	6
1.2.1. Según el tipo de hidrocarburos.	7
1.2.2. Según la gravedad API.....	7
1.2.3. Según la acidez.	8
1.3. Problemas medioambientales debido al azufre.	7
1.4. Proceso de hidrotratamiento.....	10
2. Objetivos	11
3. Unidad de HDT.....	12
4. Reacciones químicas del proceso de HDT.....	15
4.1. Hidrodesulfuración.....	15
4.1.1. Proceso de hidrodesulfuración.....	15
4.1.2. Tipos más comunes de compuestos de azufre.....	17
4.1.3. Inhibición del proceso.....	18
4.2. Hidrodesnitrificación.	19
4.2.1. Proceso de hidrodesnitrificación.....	19
4.2.2. Tipos más comunes de compuestos de nitrógeno.	19
4.3. Proceso de hidrodesoxigenación.....	20
4.4. Hidrogenación de compuestos olefínicos.....	21
4.5. Hidrogenación de compuestos aromáticos.....	22
4.5.1. Proceso de hidrogenación de compuestos aromáticos.	22
4.5.2. Tipos más comunes de compuestos aromáticos.....	23
4.6. Reacciones de hidrocraqueo.	24
4.7. Coquización.	24
4.8. Influencia de las variables del proceso.	25
5. Variables del proceso de HDT	26
5.1. Temperatura.....	26
5.2. Velocidad espacial.....	27
5.3. Presión parcial de hidrógeno.	28
5.4. Relación de reciclo hidrógeno/hidrocarburo.....	28
5.5. Acción de las variables de proceso sobre las reacciones.....	29
6. Parada de la unidad de HDT	30
7. Puesta en Marcha de la unidad de HDT.....	33
7.1. Presulfuración del catalizador.....	33
7.2. Contaminantes del catalizador.....	35
7.2.1. Inhibidores o moderadores de actividad.	35
7.2.2. Venenos temporales.....	35
7.2.3. Venenos permanentes.....	36
8. Conclusiones	37
9. Referencias bibliográficas.....	40

Lista de Abreviaturas Empleadas

Al	Alifático
API	American Petroleum Institute
Ar	Aromático
DEA	Dietanolamina
DMDS	Dimetil Disulfuro
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado
HDA	Hidrodesaromatización
HDN	Hidrodensnitrificación
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
IMO	International Maritime Organization
LCO	Aceite ligero de FCC
LPG	Gas licuado del petróleo
PCC	Área de craqueo catalítico
PCH	Área de hidrotratamiento
ppb	Partes por billón (americano)
ppm	Partes por millón
R	Radical de tipo orgánico
TAN	Total Acidity Number
WABT	Weighted Average Bed Temperature

1. Introducción

1.1. El petróleo.^{1, 2, 3}

El petróleo, también conocido como oro negro, petróleo crudo o simplemente crudo, es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente de hidrocarburos insolubles en agua. Estos hidrocarburos además de tener átomos de carbono e hidrógeno en diferente relación, también contienen elementos como azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N) y metales pesados, principalmente hierro (Fe), níquel (Ni), y vanadio (V).

Como se puede observar en la siguiente tabla, la composición del petróleo es sorprendentemente uniforme:

Elemento	% en peso
Carbono	84.00 – 87.00
Hidrógeno	11.00 – 14.00
Azufre	0.01 – 5.00
Nitrógeno	0.00 – 0.20
Otros	0.00 – 0.01

Tabla 1.1. Composición del petróleo.

El petróleo se formó a partir de materia orgánica, constituida principalmente por fitoplancton y zooplancton marino que se acumularon como sedimentos, los cuales, a través del tiempo, sufrieron importantes transformaciones al ser sometidos a altas presiones y temperaturas, debido a un complejo proceso físico-químico en el interior de la Tierra. Además, esos sedimentos se acumulan en trampas geológicas naturales, de donde se extrae el crudo de petróleo mediante la perforación de pozos.

Además, el petróleo es una sustancia aceitosa de color oscuro, y en su forma natural se encuentra en dos estados, estado líquido o estado gaseoso; el primero es el aceite que es conocido como crudo y el segundo se le conoce con el nombre de gas natural.

Para su extracción se toman dos criterios, si hay presión o no hay presión. En el caso de que haya presión, se instala en la cabeza del pozo un equipo llamado árbol de navidad, el cual posee un conjunto de válvulas para regular el paso del petróleo, mientras que, si no existe esa presión, se emplean otros métodos de extracción. Después de su extracción, el petróleo se transporta hacia las refinerías. El transporte se efectúa por oleoductos, los cuales están constituidos por una unión de tubos de acero a lo largo de un trayecto determinado, desde el campo productor hasta el punto de refinado o de embarque. La capacidad de transporte del crudo por los oleoductos depende del tamaño de la tubería. El gas natural se transporta en las mismas condiciones, pero en este caso la tubería se denomina gasoducto. Estos son los principales medios de transporte hacia los centros de refinado o a los puertos de embarque con destino a la exportación. Después de transportarlo, el crudo llega a las refinerías en su estado natural para ser procesado.

El propósito de una refinería es transformar el petróleo crudo de relativamente bajo valor en productos refinados de alto valor añadido, de la manera más eficiente, rentable y ambientalmente inocua que sea posible. Los procesos de refinación permiten la separación y clasificación de las mezclas de diferentes compuestos mediante la destilación del crudo, en cortes según el punto de ebullición, obteniéndose productos de alto valor agregado como: LPG, gasolina, diésel, combustible de aviación, lubricantes y ceras entre otros.

1.2. Clasificación de los crudos de petróleo.³

Los crudos del petróleo se pueden clasificar según el tipo de hidrocarburos de los que se componen, en función de la gravedad API o según la acidez, entre otras clasificaciones.

1.2.1. Según el tipo de hidrocarburos.

Los crudos de petróleo se suelen clasificar como parafínicos, nafténicos, aromáticos o mixtos, basándose en la proporción predominante de moléculas de hidrocarburos semejantes. Las refinerías procesan mezclas de diversos tipos de petróleo crudo, empleando simples ensayos de petróleo para clasificarlos.

Las parafinas son el nombre común de un grupo de hidrocarburos alcanos de fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono.

Los naftenos están constituidos por los cicloalcanos, que son hidrocarburos saturados, cuyos esqueletos están formados únicamente por átomos de carbono unidos entre sí con enlaces simples en forma de anillo. Su fórmula genérica es C_nH_{2n} .

Por otro lado, los aromáticos son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados que están presentes en una gran proporción en los crudos de petróleo. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados les confiere unas notables propiedades. Así, algunos compuestos como benceno, tolueno y xileno contribuyen a aumentar el octanaje de las gasolinas, mientras que los homólogos superiores son nefastos, ya que deterioran la actividad de los catalizadores debido a su capacidad de formación de coque. Su fórmula general es: C_nH_{2n-6} .

1.2.2. Según la gravedad API.

El petróleo crudo también se clasifica en función de la gravedad API, que se define como:

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{GE} - 131.5, \text{ a } 60^\circ\text{F} \text{ donde } GE \text{ es la gravedad específica del líquido.}$$

Es una medida de la densidad relativa del crudo. Cuanto mayor es la gravedad API, más liviano será el crudo. Por ejemplo, los crudos ligeros tienen altas gravedades API y pesos específicos bajos. Por otro lado, el petróleo crudo con bajo contenido de carbono, alto de hidrógeno y con alta gravedad API, suelen ser ricos en parafinas y tienden a producir una mayor proporción de gasolina y productos livianos, mientras que los crudos con altas gravedades API, con contenidos bajos de carbono y de hidrógeno, suelen ser ricos en compuestos aromáticos. Los crudos de petróleo se pueden clasificar según la IMO:

Petróleo crudo	Densidad (g/cm ³)	Grados API
Extrapesado	>1.0	<10.0
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 - 39
Superligero	<0.83	>39

Tabla 1.2. Clasificación de los crudos de petróleo según la IMO.

1.2.3. Según la acidez.

Otra propiedad importante para los petróleos crudos es el contenido de acidez de los mismos. Este se mide mediante el Número de Acidez Total de un crudo de petróleo, que se define como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar la acidez de un gramo del crudo (mg KOH/g). Si un petróleo crudo presenta un TAN > 0.7, el crudo es ácido y suele ser corrosivo para los equipos de las refinerías.

1.3. Problemas medioambientales debido al azufre.^{4, 5, 6, 7}

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia de ello, se encuentra tanto en la gasolina como en el diésel. En el crudo de petróleo los niveles de azufre pueden oscilar entre 10 y 5000 ppm.

Se consideran combustibles pobres en azufre cuando contienen aproximadamente 150 ppm de éste, de bajo azufre presentando alrededor de 50 ppm y de ultra bajo azufre cuando contiene en torno a 10 ppm de azufre.

A pesar de que el petróleo crudo puede tener relativamente un elevado contenido de azufre, la fracción que se emplea en los combustibles de vehículos contiene un menor porcentaje de azufre, ya que el proceso de refinación elimina una porción significativa. Sin embargo, los combustibles de vehículos y maquinaria estacionaria, además de los combustibles de uso marino, presentan un contenido de azufre mucho mayor.

En cuanto a los vehículos automotores, a pesar de los grandes avances que se han realizado en las tecnologías de motorización y control de la contaminación, siguen siendo la principal fuente de contaminación del aire.

Por tanto, uno de los principales contaminantes que emiten los vehículos automotores, son los óxidos de azufre, emitidos principalmente como dióxido de azufre (SO_2), que se forman por la oxidación del azufre del combustible durante la combustión. La mayoría del contenido de azufre en el combustible se emite como SO_2 .

El dióxido de azufre causa diversos efectos en el medio ambiente, perjudicándolo irreversiblemente. Este gas contribuye a la generación del fenómeno conocido como lluvia ácida, o en menor medida, al smog tipo Londres.

La lluvia ácida por tanto, es una de las consecuencias de la contaminación atmosférica. Esta se produce cuando las emisiones contaminantes de las fábricas, automóviles o calderas de calefacción entran en contacto con la humedad de la atmósfera. Estas emisiones contienen óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y trióxido de azufre, que al disolverse en agua, se transforman en ácido sulfuroso, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Este proceso también puede suceder de forma natural a través de las erupciones volcánicas.

Antes estos problemas medioambientales, en 1993 la Directiva 93/12/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo estableció unos valores límites de azufre en gasolinas y gasóleos de 2000 ppm. Debido a todos los riesgos que presenta el azufre, a lo largo de los últimos años, las regulaciones en los países industrializados comenzaron a reducir los niveles permitidos de azufre en los combustibles del sector de transporte.

Por tanto, se definió en 2009 que los productos derivados del petróleo, en especial los combustibles fósiles utilizados en la automoción, deben tener niveles ultra bajos de azufre, 10 ppm como máximo para gasóleo A y gasolinas, y 1000 ppm en el caso de los gasóleos B y C, según la Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. Por tanto, las industrias petroleras con el objetivo de cumplir con las exigencias de la legislación, introducen las unidades de hidrotratamiento, cuya finalidad es rebajar el contenido de azufre y de otros contaminantes, para que, al obtener los productos derivados del petróleo correspondientes, puedan cumplir las especificaciones requeridas.

En la actualidad, la mayoría de las industrias petroleras del mundo utilizan la tecnología necesaria para reducir el azufre a niveles ultra bajos, es decir, las unidades de hidrotratamiento. Los costes para llevar a cabo esta reducción de azufre son razonables, y la industria de refinación continúa desarrollando catalizadores más activos y nuevos procesos para la eliminación del azufre y la reducción de los costos.

Por otro lado, la capacidad de las refinerías para reducir los niveles de azufre depende además de otros factores a considerar: los niveles de azufre en los combustibles actualmente producidos; la configuración de la refinería y la disponibilidad de equipos de desulfuración; la calidad del petróleo crudo usado; además del tipo y de la calidad de los combustibles que se producen.

1.4. Proceso de hidrotratamiento.¹

El hidrotratamiento es actualmente uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido a la capacidad de tratar crudos más pesados y ácidos, y de obtener productos con las especificaciones requeridas, ya que la legislación ambiental es más restrictiva, con el fin de proteger el medio ambiente. El proceso consiste en la adición de hidrógeno de alta pureza a alta presión, en presencia de catalizadores selectivos, para inducir las reacciones de hidrogenación, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o eliminar elementos como azufre, nitrógeno u oxígeno. Los procesos de hidrotratamiento, se pueden subdividir en hidrodesaromatización, hidrodensnitrificación, hidrodeseoxigenación e hidrodeseulfuración entre otros, dependiendo de los compuestos a saturar o los elementos a remover. Para que las reacciones anteriores se lleven a cabo en el reactor, es necesaria la presencia de una corriente de H₂ de alta pureza, además de un catalizador para aumentar la velocidad de las reacciones.

2. Objetivos

El propósito de este trabajo es realizar una revisión del proceso de HDT desde los siguientes puntos de vista:

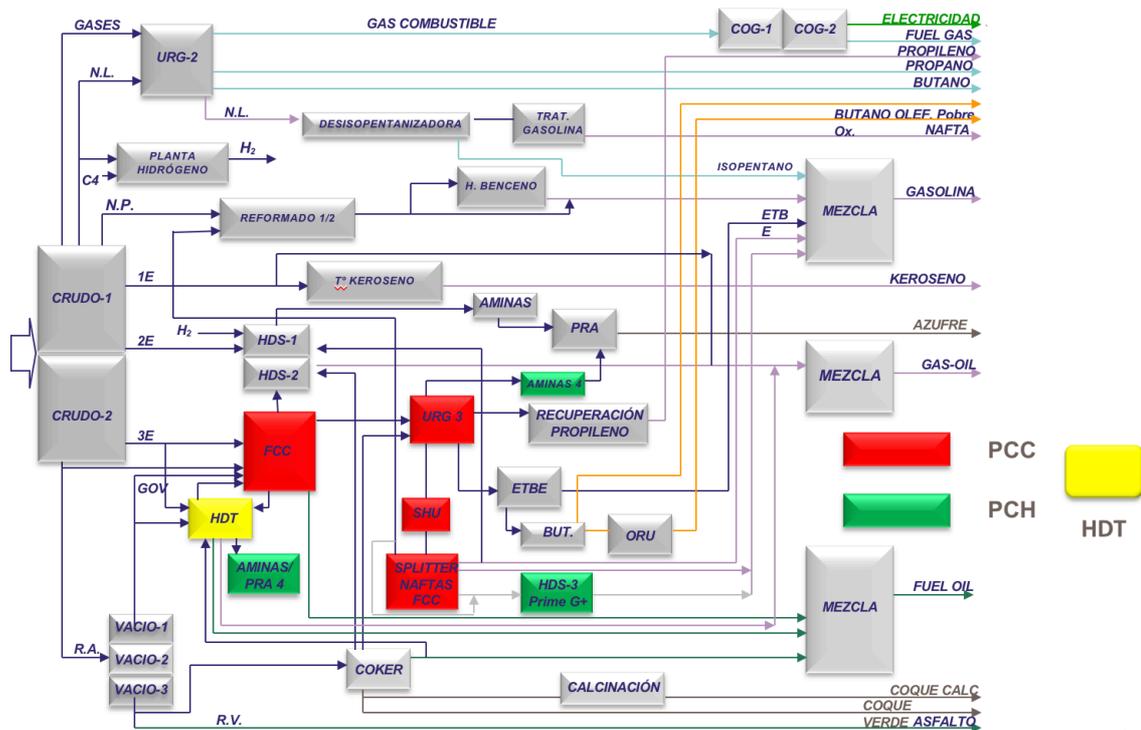
- Importancia de la unidad en el esquema de refinado del petróleo.
- Química del proceso.
- Variables del proceso.
- Ciclos catalíticos.

En el ámbito personal los objetivos de este trabajo son:

- Adquirir los conocimientos en lo que respecta a la importancia y al proceso de la unidad de HDT.
- Conocer la función y la trascendencia que presenta el catalizador en el proceso.
- Conocer y entender el procedimiento seguido en la parada y puesta en marcha de la unidad de HDT.

3. Unidad de HDT

La realización de las prácticas ha tenido lugar en el bloque del departamento de Conversión 1, que se divide en dos áreas principalmente: PCC y PCH. Las unidades dentro de estas dos áreas, están situadas en la Refinería según el siguiente esquema:



Esquema 3.1. Esquema de la Refinería de Repsol de A Coruña.

En este trabajo, se hace referencia a la unidad de tratamiento de gasóleos pesados de la Refinería de A Coruña, situada dentro del área de PCH. En esta unidad tiene lugar uno de los procesos químicos más importantes en la refinería, siendo de vital importancia en el esquema de la refinería, para poder producir en especificación. En el proceso tienen lugar las reacciones de hidrogenación de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, y de compuestos olefínicos y aromáticos. Además, se produce la eliminación de metales, a través de una trampa de metales situada en el reactor.

Esta unidad comenzó su operación en el año 2005, debido a la necesidad de reducir el azufre en los componentes de mezcla de combustibles (blending), constituida por diferentes corrientes de refinería, principalmente gasolinas y gasóleos, siendo la unidad de FCC una de las unidades que más componentes aporta.

El objetivo del proyecto es el pretratamiento de la alimentación en la unidad de HDT para reducir su carga contaminante, para que pueda ser procesada posteriormente en la unidad de FCC y se puedan obtener los productos correspondientes con las especificaciones requeridas según la legislación. La alimentación que llega a la unidad de HDT, está constituida por una mezcla de destilados pesados: gasóleo pesado de destilación atmosférica, gasóleo de vacío, gasóleo pesado de cóquer y LCO.⁸

Con el objetivo de que las reacciones químicas se lleven a cabo en el reactor de la unidad de HDT, es necesaria la presencia de una corriente de H₂ de alta pureza, además de un catalizador para aumentar la velocidad de las reacciones. En este caso, se utiliza un catalizador de Co-Mo, cuyo ciclo de vida es de un año, por lo que transcurrido este tiempo es necesario proceder a su sustitución. Para ello, es necesario la parada de la unidad, para posteriormente retirar el catalizador del reactor en condiciones de seguridad.

Adicionalmente, la unidad de HDT incluye instalaciones auxiliares para la regeneración de amina, un doble 'stripping' de aguas ácidas y una planta recuperadora de azufre para tratar los gases ácidos procedentes de la regeneración de amina y del tratamiento de aguas ácidas.

La planta de HDT además de desulfurar, desnitrificar y desaromatizar la alimentación (caudal formado por la mezcla de destilados pesados nombrados anteriormente), para que posteriormente sea tratada en FCC (valores máximos de carga entre 0,2-0,4% en peso de azufre) para la obtención de gasolinas, gasóleos y fuelóleos de bajo azufre, al utilizar condiciones severas de temperatura (400°C) y presión (70 kg/cm²) en el reactor de HDT, tiene lugar el craqueo de parte de la alimentación, por lo que se genera producto ligero, gasóleo que es incorporado al blending de gasóleo C.

Por otra parte, las reacciones de hidrotratamiento e hidroconversión se ven favorecidas a medida que aumenta la temperatura, aunque también aumenta la formación de coque que se deposita sobre el catalizador, conduciendo a su desactivación. Por lo tanto, se debe operar a una temperatura de compromiso que permita un hidrotratamiento eficaz para una vida de catalizador definida.

El valor óptimo de temperatura de operación en el reactor depende del estado del catalizador, además del caudal y la calidad de la alimentación. A medida que aumentan los depósitos de coque a lo largo del ciclo del catalizador, se debe aumentar la temperatura de operación para mantener la conversión y la calidad de los productos requeridos.⁹

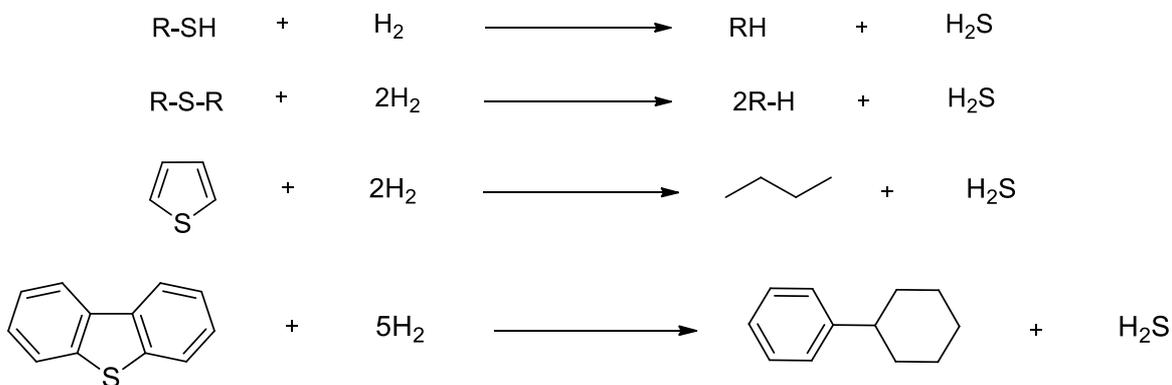
4. Reacciones químicas del proceso de HDT

Las reacciones químicas de la unidad de HDT tienen lugar en un único reactor, las cuales necesitan un mismo catalizador de Co-Mo. A continuación, se describen las diferentes reacciones.

4.1. Hidrodesulfuración.

4.1.1. Proceso de hidrodesulfuración.

La HDS es un proceso que se lleva a cabo en el refinado del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo. Este proceso tiene lugar en la unidad de HDT y a continuación se muestran algunas reacciones representativas de este proceso:¹⁰



Esquema 4.1. Reacciones de hidrodesulfuración.

En este proceso, la alimentación que llega a la unidad de HDT, es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador de Co-Mo bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. En un proceso así, se persigue romper los enlaces de carbono-azufre presentes y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes. El objetivo es convertir el compuesto de azufre en los hidrocarburos correspondientes, formándose adicionalmente sulfuro de hidrógeno.

El proceso de hidrodesulfuración además conlleva una reacción exotérmica. La velocidad de reacción aumenta al incrementarse la temperatura y la presión parcial de hidrógeno.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores, entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), y de las condiciones de reacción y del diseño del proceso.⁹

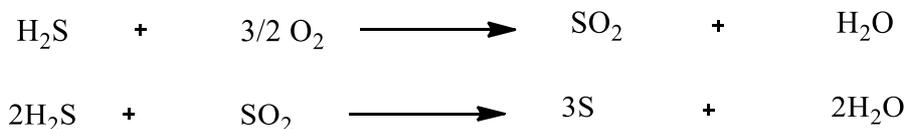
Por otro lado, estas reacciones no tienen limitación termodinámica, por lo que es necesario encontrar un compromiso en la elección de las condiciones de operación para cubrir las siguientes necesidades:¹¹

- La elección de las condiciones de funcionamiento para asegurar una operación estable y una baja temperatura de operación. Es importante la elección de una adecuada presión de hidrógeno para alcanzar una determinada eficacia de hidrodesulfuración.
- La elección de las condiciones de operación más favorables, desde los puntos de vista de costes de la inversión y de costes de operación.

La importancia que tiene la hidrodesulfuración en relación al medio ambiente, principalmente se basa en la reducción de las emisiones de dióxido de azufre resultantes del uso de los combustibles en vehículos automotores, aeronaves, locomotoras de ferrocarril, barcos, o las plantas de petróleo. Es esencial la reducción de estos compuestos, ya que son perjudiciales para el medio ambiente y pueden dar lugar al fenómeno de lluvia ácida.

Otro punto a destacar, son las instalaciones con las que cuenta la unidad de HDT para capturar y eliminar el sulfuro de hidrógeno generado en el proceso. Esto tiene lugar mediante una corriente de DEA pobre (dietanolamina sin sulfuro de hidrógeno) en contracorriente con el gas rico en H_2S a través de un absorbedor. La DEA rica (dietanolamina con sulfuro de hidrógeno) debe de ser regenerada para eliminarle el H_2S del proceso de absorción, para que posteriormente en la unidad de recuperación de azufre, el sulfuro de hidrógeno se transforme en azufre sólido mediante el proceso Claus. Este proceso convierte el H_2S presente en el gas ácido de amina en azufre elemental, siendo la eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus un 94% aproximadamente.¹⁰

La conversión de H_2S a azufre se basa en una combustión controlada con aire, donde $1/3$ del H_2S es oxidado a dióxido de azufre (SO_2) y este, reacciona posteriormente con el sulfuro de hidrógeno restante, obteniéndose azufre y vapor de agua.



Esquema 4.2. Reacciones del proceso Claus.

4.1.2. Tipos más comunes de compuestos de azufre.

Existen diferentes tipos de compuestos de azufre presentes en las alimentaciones que llegan a la unidad de HDT, donde son hidrodesulfurados. A continuación, se muestran los distintos tipos más comunes presentes en el crudo:

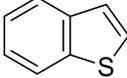
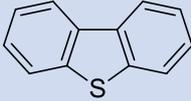
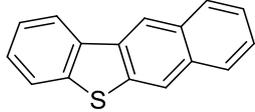
Compuesto	Molécula	Punto de ebullición (°C)
Tiofeno		84
Benzotiofeno		221
Dibenzotiofeno		332
Benzonaftotiofeno		-

Tabla 4.1. Distintos compuestos de azufre presentes en el crudo.

En el caso de los benzonaftotiofenos, se necesitan altas presiones y temperaturas para poder acceder a los átomos de azufre, debido a su gran impedimento estérico. Cuanto mayor sea el impedimento estérico, y más enlaces aromáticos presente el compuesto, será más complicado acceder al azufre para poder eliminarlo.¹¹

Como se ha mencionado anteriormente, es necesario un catalizador para que se lleve a cabo la hidrodesulfuración. El catalizador utilizado es de Co-Mo que favorece la desulfuración en una sola etapa directamente.

La presencia de compuestos de azufre con un gran impedimento estérico tiene como consecuencia una menor velocidad de la reacción.

En ningún caso se puede eliminar completamente el azufre de los productos obtenidos, ya que las 10 últimas ppm que quedan de azufre, pertenecen a compuestos de azufre sustituidos múltiples con altos puntos de ebullición, que presentan un gran impedimento estérico, por lo que no se pueden desulfurar.

4.1.3. Inhibición del proceso.

En el proceso de hidrodesulfuración, todo lo que consume hidrogeno perjudica a la reacción. Ejemplo de ello son el nitrógeno, el carbono y los enlaces aromáticos. Para reducir este consumo es necesario controlar el tiempo, temperatura y la presión de H₂.

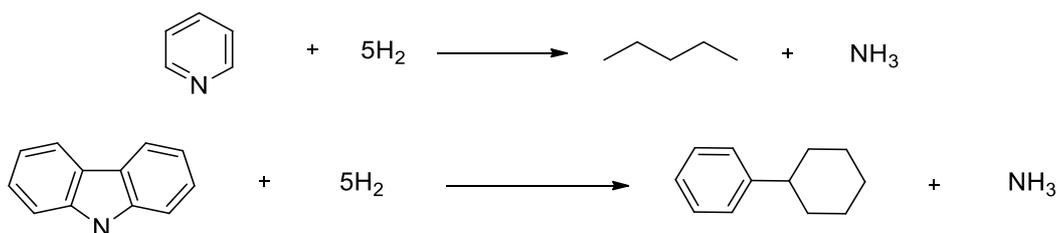
En el caso de la inhibición por el H₂S, esto se debe a que, al tener mayor cantidad de este gas presente en la reacción, habría que compensarlo mediante el aumento de la temperatura del proceso para mantener la conversión y la calidad, pero el inconveniente de esta medida sería el aumento de la formación de coque en el catalizador.

Por otro lado, la presencia de compuestos con nitrógeno o compuestos aromáticos también perjudica a la reacción. En el caso de los compuestos nitrogenados son inhibidores de la hidrodesulfuración, ya que el nitrógeno presente en estos compuestos, especialmente los que tienen carácter básico debido a su energía de adsorción, tienen una mayor interacción con la corriente de H₂ que el azufre de los compuestos sulfurados. Por tanto, habría que compensar mediante el aumento de la temperatura para mantener en las mismas condiciones el proceso de hidrodesulfuración.¹⁰

4.2. Hidrodesnitrificación.

4.2.1. Proceso de hidrodesnitrificación.

La HDN es un proceso que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de nitrógeno que se encuentra en las fracciones del petróleo. Este proceso tiene lugar en la unidad de HDT y está representado por las siguientes reacciones principalmente:¹⁰



Esquema 4.3. Reacciones de hidrodesnitrificación.

La velocidad de la reacción en este proceso disminuye con el incremento del peso molecular y el impedimento estérico del compuesto. Al aumentar la presión parcial del H₂, se mejora considerablemente la velocidad de reacción de la HDN.⁹

Además, en esta reacción de hidrogenación de los compuestos orgánicos del nitrógeno, se generan los hidrocarburos correspondientes y también se produce amoníaco como subproducto. El objetivo del proceso es reducir el contenido de nitrógeno tanto como sea posible.

La reacción de HDN de los compuestos nitrogenados aromáticos es más difícil que la de los compuestos alifáticos (el enlace N-Ar es más fuerte que el enlace N-Al). Además, los compuestos básicos de nitrógeno inhiben fuertemente las reacciones de HDS y HDA.¹¹

El proceso de hidrodesnitrificación conlleva una reacción exotérmica al igual que la reacción de hidrodesulfuración, aunque la velocidad de reacción de las reacciones de desnitrificación es menor que la de las reacciones de desulfuración.

4.2.2. Tipos más comunes de compuestos de nitrógeno.

Existen diferentes tipos de compuestos de nitrógeno que se encuentran presentes en las alimentaciones que llegan a la unidad de HDT, donde son tratados para reducir el

contenido de nitrógeno. En la siguiente tabla se muestran los compuestos de nitrógeno más importantes:

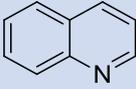
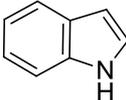
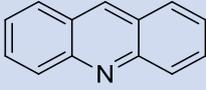
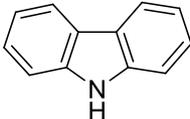
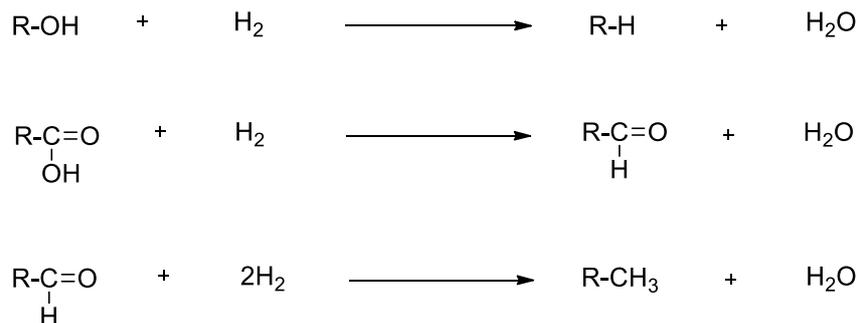
Compuesto	Molécula	Punto de ebullición (°C)
Piridina		115
Pirrol		129
Quinolina		238
Indol		253
Acridina		346
Carbazol		355

Tabla 4.2. Distintos compuestos de nitrógeno presentes en el crudo.

4.3. Proceso de hidrogenación.

La HDO es un proceso que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de oxígeno que se encuentra en las fracciones del petróleo. Este proceso es más difícil de lograr que el proceso de hidrosulfuración. En comparación con el nitrógeno y el azufre, el contenido de oxígeno presente en el crudo es mínimo. Este proceso tiene lugar en la unidad de HDT y está representado por las siguientes reacciones:¹⁰



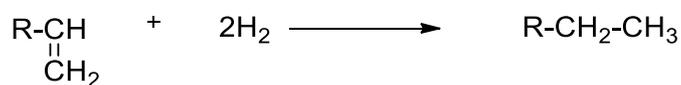
Esquema 4.4. Reacciones de hidrogenación.

En este proceso, la alimentación que llega a la unidad de HDT, se mezcla con hidrógeno y se pasa por un catalizador de Co-Mo bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. El objetivo del proceso es reducir el contenido de oxígeno tanto como sea posible. En la reacción, mediante la hidrogenación de los compuestos de oxígeno, se transforman en los hidrocarburos correspondientes y como subproducto se forma agua.

La HDO conlleva además un incremento del consumo de H_2 , siendo un proceso exotérmico.¹¹

4.4. Hidrogenación de compuestos olefínicos.

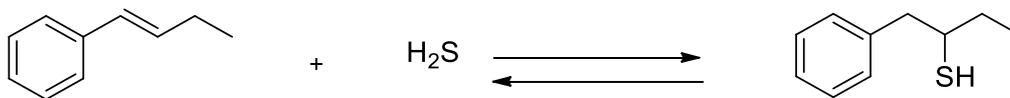
La hidrogenación de olefinas es un proceso que no necesita de temperaturas muy altas para que se pueda llevar a cabo la reacción. Las diolefinas solo necesitarían unos 150°C para hidrogenarse. Este proceso tiene lugar en la unidad de HDT y se representa por la siguiente reacción:¹⁰



Esquema 4.5. Reacción de hidrogenación de una olefina.

El objetivo del proceso es saturar los dobles enlaces para convertir las olefinas en parafinas. Esta reacción es altamente exotérmica. Cuando la presión de operación se incrementa, la velocidad de hidrogenación de las olefinas y diolefinas se incrementa más rápidamente que la velocidad de hidrosulfuración.

Las olefinas pueden reaccionar con el H_2S para formar mercaptanos (reacción de recombinación) a altas temperaturas ($>340^\circ\text{C}$):



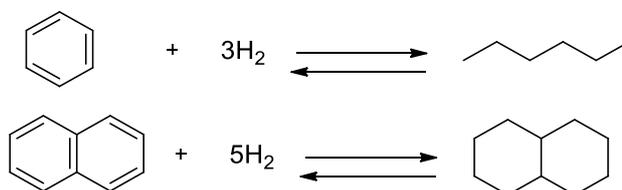
Esquema 4.6. Reacción de una olefina con el sulfuro de hidrógeno.

La hidrogenación de los hidrocarburos insaturados se caracteriza por una liberación importante de calor (reacción exotérmica) y una reducción de volumen. Por ello, desde un punto de vista termodinámico, estas reacciones están favorecidas por baja temperatura y alta presión. La termodinámica indica también que, al contrario de los aromáticos, la hidrogenación de las diolefinas es casi completa a 300°C , con una presión parcial de hidrógeno baja.¹¹

4.5. Hidrogenación de compuestos aromáticos.

4.5.1. Proceso de hidrogenación de compuestos aromáticos.

La hidrogenación de compuestos aromáticos tiene limitaciones termodinámicas al ser reacciones exotérmicas. Fijada la presión de operación, estas reacciones están limitadas termodinámicamente, disminuyendo la velocidad de hidrogenación al aumentar la temperatura. Por el contrario, para una temperatura de operación fija, la velocidad de hidrogenación aumenta cuando también lo hace la presión, siendo la reacción fuertemente exotérmica. Algunas reacciones importantes de este tipo son:¹⁰



Esquema 4.7. Reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos.

La reacción de saturación de los compuestos aromáticos es importante ya que:⁹

- Tiene una influencia significativa en el consumo de hidrógeno.
- Es una reacción significativamente exotérmica.
- Está relacionada con la HDS y HDN.
- Asegura la calidad de los productos.
- Asegura que los productos resultantes puedan ser tratados en la unidad de FCC, al conseguir que la alimentación a esta unidad sea más fácil de craquear.

4.5.2. Tipos más comunes de compuestos aromáticos.

Existen diferentes tipos de compuestos aromáticos que se encuentran presentes en las alimentaciones que llegan a la unidad de HDT, donde son tratados para saturar los dobles enlaces y formar los productos correspondientes. En la siguiente tabla se muestran algunos de los compuestos aromáticos presentes en el crudo:

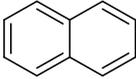
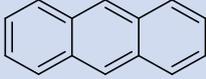
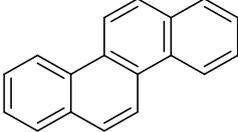
Compuesto	Molécula	Punto de ebullición (°C)
Benceno		80
Naftaleno		218
Antraceno		340
Criseno		440

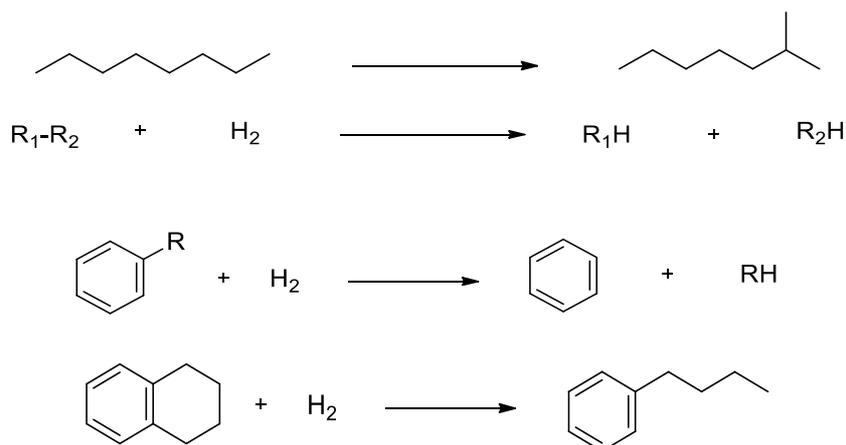
Tabla 4.3. Distintos compuestos aromáticos presentes en el crudo.

La saturación de compuestos aromáticos es difícil de realizar y controlar porque tiene lugar en un punto cercano al equilibrio termodinámico. Además, a bajas temperaturas la reacción está controlada por la cinética, mientras que a altas temperaturas está controlada por la termodinámica.¹¹

4.6. Reacciones de hidrocrqueo.^{10, 11}

En función de la estrategia fijada para la obtención de productos ligeros y medios, se eligen catalizadores específicos para obtener más o menos conversión a estos productos que resultan del craqueo, pudiendo ser una reacción deseada, en el caso de que sea viable desde el punto de vista económico. Normalmente la conversión oscila en torno a un 30%.

El craqueo en la reacción se incrementa con el aumento de la temperatura de operación. El inconveniente de esta acción, es el incremento de la formación de coque que se deposita en el catalizador conduciendo a su desactivación. Además, el craqueo en la reacción también es favorecido con una alta presión parcial de hidrógeno. A continuación, se muestran algunas reacciones características del hidrocrqueo:



Esquema 4.8. Reacciones de hidrocrqueo.

4.7. Coquización.

El proceso de coquización se favorece al presentarse altas temperaturas y una presión parcial de hidrógeno insuficiente.

El depósito de coque es la principal causa de la reducción de la actividad catalítica y del ciclo de vida del catalizador. Por tanto, se produce un envenenamiento permanente del catalizador.⁹

La coquización se limita operando a la más baja temperatura posible, con una presión parcial de hidrógeno y una velocidad espacial altas.

4.8. Influencia de las variables del proceso.

Las variables del proceso que se han comentado anteriormente, influyen directamente en las reacciones químicas que tienen lugar en la unidad de HDT, pudiendo favorecer o perjudicar a estas reacciones determinadas, como se muestra a continuación:¹⁰

Al incrementar las variables:	Presión parcial del hidrógeno	Temperatura de operación	Velocidad espacial del líquido
Hidrosulfuración e Hidrodnitrificación	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Hidrososigenación	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Hidrogenación de olefinas y aromáticos	Aumenta	Disminuye	Disminuye
Hidrocraqueo	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Coquización	Disminuye	Aumenta	Disminuye

Tabla 4.4. Influencia de las variables del proceso sobre las reacciones químicas.

5. Variables del proceso de HDT

La unidad de HDT está diseñada para procesar diferentes alimentaciones y obtener los productos correspondientes durante la operación. Por lo tanto, con la finalidad de alcanzar estos objetivos, se consideran distintas variables en el proceso que son esenciales para poder cumplir con los resultados esperados.

Estas variables del proceso son: temperatura, velocidad espacial, presión parcial de hidrógeno y la relación de reciclaje hidrógeno/hidrocarburo.

Aunque la alimentación no es una variable de operación, el conocimiento de sus características permite conocer el ajuste de las condiciones de operación para conseguir las especificaciones requeridas de los productos. La severidad de las condiciones de operación deberá aumentar en el caso de un elevado contenido de azufre en el crudo.⁹

5.1. Temperatura.^{9, 10}

La temperatura es la variable de operación que más afecta a la velocidad y al grado de avance de las reacciones. Las reacciones de hidrotratamiento e hidroconversión se ven favorecidas a medida que aumenta la temperatura, pero a cambio, también aumenta la formación de coque que se deposita sobre el catalizador. Por lo tanto, se debe operar a una temperatura de compromiso que permita un hidrotratamiento eficaz para una vida de catalizador adecuada.

El valor óptimo de la temperatura de operación en el reactor depende del estado del catalizador, además del caudal y de la calidad de la alimentación. A medida que aumentan los depósitos de coque a lo largo del ciclo del catalizador, se debe aumentar la temperatura de operación para mantener la conversión y la calidad de los productos resultantes.

Además, el incremento de temperatura en el reactor depende de la cantidad relativa de azufre, nitrógeno y componentes insaturados de la alimentación y del grado en que se producen las diferentes reacciones, ya que, para eliminar el oxígeno y el nitrógeno,

son necesarias temperaturas de operación más altas que para la hidrodesulfuración y la hidrogenación de las olefinas.

Sin embargo, la temperatura de entrada de la alimentación al reactor, no es representativa de la temperatura de la reacción. Por lo tanto, para este propósito se considera otra medida de temperatura más representativa, la temperatura WABT. Esta temperatura, es una representación de la temperatura promedio de los 3 lechos que componen el reactor.

Un incremento de la temperatura WABT tiene los siguientes efectos, asumiendo que la velocidad espacial y las características de la alimentación permanecen constantes:

- Incrementa la actividad del catalizador (desulfuración, desnitrificación, hidrocrqueo...).
- Reduce la pureza del gas de reciclo.
- Incrementa la deposición de coque en el catalizador.

5.2. Velocidad espacial.^{9, 10}

La velocidad espacial, junto con la temperatura, son los parámetros de operación más importantes y los más utilizados para controlar la reacción.

Además, la velocidad espacial se define como el cociente entre el caudal volumétrico de la alimentación (m^3/h a 15°C) y la cantidad de catalizador en el reactor (m^3), resultando por tanto unidades inversas del tiempo (h^{-1}). Cuanto menor es la velocidad espacial, mayores son las velocidades de reacción. Normalmente la variable de velocidad espacial presenta un valor de $0,75 \text{ h}^{-1}$.

Dado que la cantidad de catalizador es constante en cada ciclo, la única manera de variar la velocidad espacial consiste en variar el caudal de la alimentación. Disminuyendo este último, se reduce la velocidad espacial, lo cual permite operar a temperaturas inferiores y viceversa. Al disminuir la velocidad espacial, se presentan los mismos efectos que al aumentar la temperatura.

Los cambios en la velocidad espacial resultantes de los cambios en el caudal de alimentación, pueden compensarse con ajustes de temperatura.

Para evitar la formación de coque se aplican las siguientes reglas de operación:

- Reducir la temperatura de entrada de la alimentación al reactor antes de bajar el caudal de alimentación.
- Incrementar el caudal de alimentación antes de incrementar las temperaturas del reactor.

5.3. Presión parcial de hidrógeno.^{9, 10}

Las reacciones de hidrotratamiento se ven favorecidas al aumentar la presión parcial de hidrógeno, al mismo tiempo que se reducen la deposición de coque sobre el catalizador y las reacciones de polimerización.

Para una determinada calidad de alimentación y con la unidad operando a la máxima presión disponible por el diseño mecánico de los equipos, la presión parcial de hidrógeno para un caudal de alimentación dado, solo depende de la relación de reciclo hidrógeno/hidrocarburo.

Por lo tanto, es más favorable operar con la mayor presión parcial de hidrógeno posible. La presión parcial mínima del hidrógeno recomendada es de 49 kg/cm².

5.4. Relación de reciclo hidrógeno/hidrocarburo.^{9, 10}

La relación de reciclo de hidrógeno/hidrocarburo, es la relación de hidrógeno puro en el gas de reciclo en el caudal de alimentación fresca a la unidad. El gas de reciclo está formado por el H₂ puro que se aporta a la alimentación, mezclado además con el hidrógeno que ha sido reciclado de la reacción y al que se le ha retirado el sulfuro de hidrógeno que contenía al reaccionar. La cantidad de hidrógeno suministrada a la reacción incluye el hidrógeno que será consumido por la reacción química y un exceso de hidrógeno necesario para obtener una presión parcial de hidrógeno adecuada. La relación puede modificarse cambiando el caudal de reciclo.

En las reacciones de hidrotratamiento se alcanza una conversión más alta con caudales de reciclo de hidrógeno/hidrocarburo más altos.

Existe una concordancia entre la relación de reciclo hidrógeno/hidrocarburo y la presión parcial de hidrógeno. Para una composición y un caudal de alimentación dados, la relación depende de la cantidad de hidrógeno de reciclo a través del reactor. Un valor elevado de esta relación tiene una influencia favorable sobre la hidrogenación y sobre la duración del ciclo de vida del catalizador, reduciendo la formación de coque. Esta relación tiene que mantenerse como mínimo en el valor de diseño (300).

5.5. Acción de las variables de proceso sobre las reacciones.

La selección de las condiciones de operación trata de satisfacer simultáneamente dos requerimientos:

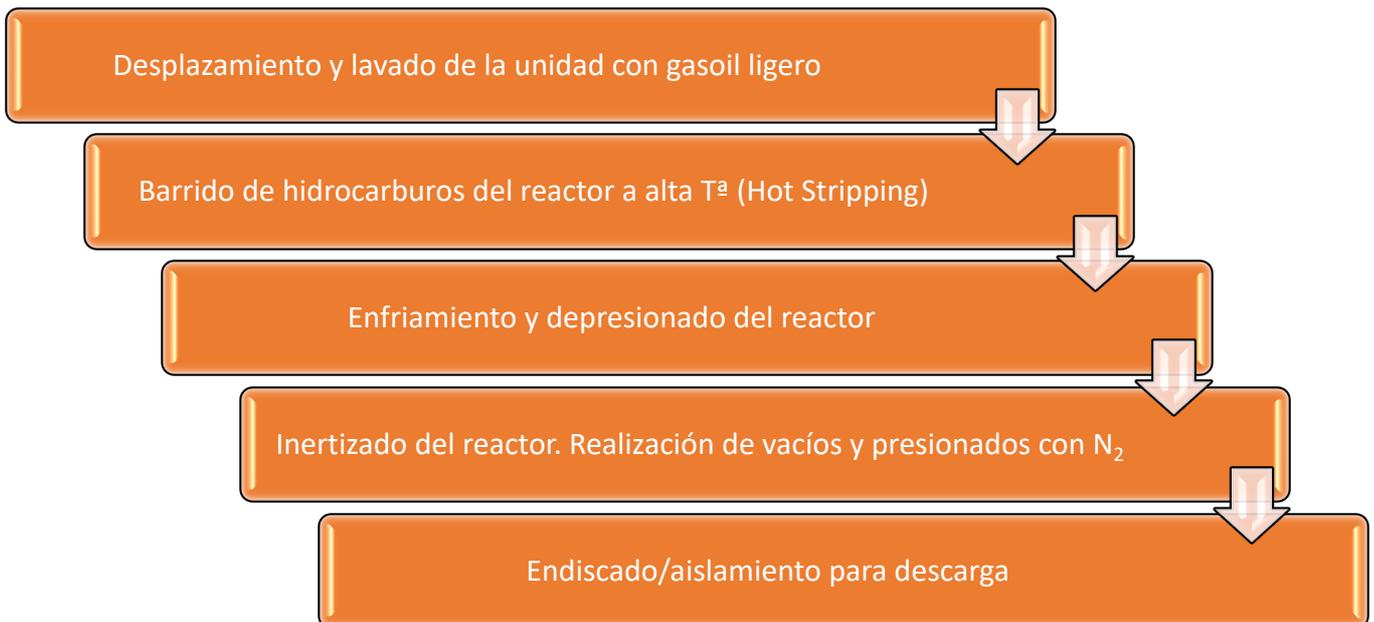
- Asegurar una operación estable y un envejecimiento lento del catalizador. La desactivación de éste, se reduce con temperaturas más bajas y una presión parcial del hidrógeno más alta.
- Seleccionar condiciones de operación beneficiosas, tomando en consideración la inversión inicial y los costes de operación subsecuentes.

6. Parada de la unidad de HDT ^{12, 13}

Las paradas de las unidades en general, se deben a distintos motivos:

- Con el fin de cumplir las inspecciones legales de los equipos de la unidad.
- Para recuperar las condiciones de diseño de las unidades como la eficiencia energética, la actividad catalítica, etc.
- Por la ejecución de inversiones por seguridad, rentabilidad, normativa legal, etc.

En este caso, la parada de la unidad de HDT se llevó a cabo debido a la necesidad de la sustitución del catalizador de Co-Mo, ya que finalizó su ciclo de vida y perdió su actividad catalítica. Por tanto, el proceso de la parada se divide en diferentes fases esenciales.



Esquema 6.1. Fases del proceso de parada.

A continuación, se describen las distintas fases:

- Desplazamiento y lavado de la unidad con gasoil ligero.

El objetivo del lavado con gasoil son lavar los componentes pesados depositados sobre el catalizador para disolverlos y arrastrarlos para mejorar las condiciones de descarga del catalizador.

-Barrido de hidrocarburos del reactor a alta Tª (Hot Stripping).

El stripping o secado con hidrógeno se realiza a 350°C durante mínimo 24 h. La finalidad de esta fase, es la eliminación de los restos de hidrocarburos presentes en el catalizador.

-Enfriamiento y depresionado del reactor.

En esta fase se empieza con la disminución de la temperatura del reactor desde los 350°C hasta 180°C, con una rampa de bajada de 25°C/h. A partir de este punto, dependiendo de la metalurgia del reactor, se sigue una u otra rampa de bajada coordinada de presión y temperatura. En este caso, se continúa con la bajada en rampa hasta alcanzar aproximadamente los 40°C.

-Inertizado del reactor. Realización de vacíos y presionados con N₂.

El reactor se inertiza mediante una corriente de N₂. Esto tiene como finalidad el desplazamiento del H₂ presente y del H₂S. En el catalizador hay restos de compuestos de azufre, que, en contacto con el oxígeno del aire, se inflaman. Por ello, es necesario mantener una atmósfera inerte (N₂) durante todo el proceso de descarga del catalizador.

A continuación, se realizan 4 ciclos de vacío y posteriores aumentos de presión con N₂ en el reactor, mediante un eyector para eliminar el H₂, el H₂S y algún resto de hidrocarburo.

-Endiscado/aislamiento para descarga.

Antes de descargar el catalizador, es necesario aislar el reactor mediante el endiscado con discos ciegos, para evitar la entrada de aire. Además, en la industria del refino no se permite la entrada a cualquier equipo o recipiente que no se encuentre endiscado, con el fin de mantener una mayor seguridad.

La descarga del catalizador, en función del diseño del reactor, se puede hacer por gravedad, por aspiración o ambas. En este caso se realizó por aspiración. Esto no fue útil porque el catalizador estaba apelmazado, por lo que se utilizaron microexplosiones con cartuchos de CO₂ para separar el catalizador e intentar que fluyera por las bocas de descarga mediante gravedad. También se aprovecha la parada de la unidad para realizar algún trabajo de mantenimiento si fuese necesario.

Una vez finalizado el proceso de descarga, se dispone a la carga del catalizador fresco junto al que se ha podido regenerar. Este proceso, es necesario realizarlo en atmósfera inerte (nitrógeno), debido al carácter pirofórico del catalizador y al riesgo de explosión en el caso de la presencia de O₂.

7. Puesta en Marcha de la unidad de HDT

Una vez cargado el catalizador fresco, se dispone a poner en marcha la unidad. En primer lugar, se arranca el compresor de H₂ y se realizan vacíos con H₂, con la finalidad de eliminar el N₂ presente. Posteriormente se aumenta coordinadamente la temperatura y la presión en el reactor hasta alcanzar 150°C. Una vez en este caso, se recircula por la unidad gasoil ligero para mojar el catalizador fresco. Cuando se encuentra mojado el catalizador, se procede a la presulfuración para activarlo aumentando la temperatura hasta 330-350°C. Una vez activo el catalizador, se carga la alimentación que arrastra el gasoil ligero, y se lleva a cabo la operación normal de la unidad a 400°C aproximadamente y 70 kg/cm².^{14,15}

7.1. Presulfuración del catalizador.

El catalizador tiene una gran importancia para que el proceso de hidrotratamiento de la alimentación tenga lugar en la unidad de HDT. En este caso, el catalizador utilizado es de Co-Mo, cuyo ciclo de vida óptimo definido en el esquema de la Refinería es de un año. La elección de este catalizador es primordial para aumentar las velocidades de las reacciones de hidrotratamiento que se llevan a cabo en el reactor, además de fijar la duración del ciclo de vida.

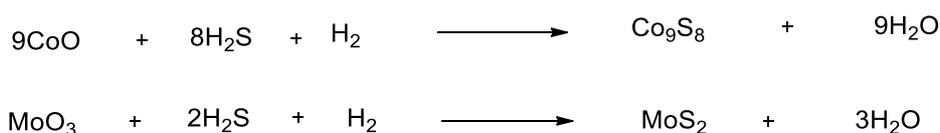
El catalizador no se consume, pero se puede desactivar por las impurezas de la alimentación o por algunos de los productos que se forman en las reacciones, generándose depósitos de coque o polímeros sobre la superficie del catalizador.¹⁶

Los metales presentes en el catalizador (cobalto y molibdeno), están presentes en forma de óxidos, finamente dispersados en el soporte de alúmina. Es necesario transformar estos óxidos metálicos en los sulfuros metálicos, mediante un proceso de activación. Este proceso denominado presulfuración, es la redistribución y la transformación de los óxidos metálicos inactivos en sulfuros metálicos activos y con la configuración geométrica adecuada.¹⁷

La presulfuración se llevará a cabo inmediatamente antes de la inyección de la alimentación. Es esencial que la carga de catalizador fresco y regenerado sea sulfurada antes de iniciar la operación normal.

En este caso, el método de presulfuración es *in situ*, ya que el catalizador es presulfurado después de ser cargado en el reactor. Este método se lleva a cabo mediante vía agente sulfurante, normalmente DMDS.¹⁸

El principio de la presulfuración del catalizador es la transformación de los óxidos metálicos (no activos) en los sulfuros metálicos activos por reacción del sulfuro de hidrógeno con los óxidos metálicos mediante las siguientes reacciones (además se produce agua):¹⁷



Esquema 7.1. Reacciones de la presulfuración del catalizador.

El H₂S es generado por la descomposición en atmósfera de hidrógeno del agente para la presulfuración DMDS, que es inyectado en la aspiración de la bomba de carga. El H₂S se produce mediante la siguiente reacción:



Esquema 7.2. Reacción de descomposición del DMDS.

Para convertir el catalizador totalmente a su estado activado, éste no debe calentarse por encima de 200°C en atmósfera de hidrógeno en ausencia de DMDS en la alimentación.

La presulfuración si es insuficiente, puede tener como consecuencia una menor actividad del catalizador o una menor duración del ciclo de vida.

La descomposición del DMDS y las reacciones de presulfuración son exotérmicas. Para limitar el crecimiento de temperatura, la presulfuración se realiza con circulación de diésel atmosférico y con el máximo caudal de gas de reciclo a la presión de la operación.¹⁹

La presulfuración tiene lugar en atmósfera reductora (H_2 y H_2S), en un rango de temperatura entre 200 y 350°C. Para obtener el catalizador completamente activo son obligatorios dos pasos a diferentes temperaturas:¹⁸

- Primera etapa de presulfuración entre 220-230°C.
- Segunda etapa de presulfuración a altas temperaturas, con un rango de 330-350°C dependiendo de las condiciones normales de operación.

En condiciones estables, la presión parcial de H_2S en el reactor es lo suficientemente elevada para mantener el catalizador en la forma sulfurada.

Incluso en el caso del reactor de HDT, alimentado con H_2 fresco sin H_2S , los componentes de azufre en la alimentación, precursores de H_2S , son suficientemente altos para mantener el catalizador en su forma sulfurada.

7.2. Contaminantes del catalizador.^{16, 17, 20}

Se pueden considerar tres tipos diferentes de contaminantes: inhibidores, o moderadores de actividad, venenos temporales y venenos permanentes.

7.2.1. Inhibidores o moderadores de actividad.

Los inhibidores o moderadores de actividad, son compuestos que compiten con los reactivos por la superficie activa del catalizador, reduciendo así la superficie activa disponible. Se adsorben fuertemente sobre el metal del catalizador, aunque esta adsorción es reversible. Unos ejemplos de inhibidores son el monóxido de carbono y el dióxido de carbono. El catalizador puede admitir hasta 1000 ppm ($CO + CO_2$) como máximo.

7.2.2. Venenos temporales.

Los venenos temporales son contaminantes que son adsorbidos fuertemente, por lo tanto, se acumulan sobre la superficie activa. La eliminación de los venenos y la recuperación de la actividad sólo se obtienen a través de procedimientos específicos. Un veneno temporal típico es el agua libre, siendo la limpieza con hidrógeno caliente bastante eficaz para recuperar la actividad. Otro veneno temporal es el arsénico, que se encuentra presente en diferentes formas. El contenido agregado máximo permitido en la alimentación para el As es de 50 ppb (en peso). El catalizador se desactivará

completamente cuando se acumule una cantidad igual al 3% de As en peso, y la actividad se recuperará por medio de un proceso de regeneración.

7.2.3. Venenos permanentes.

Los venenos permanentes no pueden ser eliminados por medio de limpieza con hidrógeno caliente. Un veneno permanente típico es la silicona de los aditivos antiespumantes. En estos casos, el catalizador deberá ser vaciado y reemplazado por una carga de catalizador fresco. Los depósitos de este tipo de veneno sobre el catalizador, debido a la alta temperatura, bloquean parte de la superficie del catalizador, reduciendo las zonas metálicas activas disponibles.

Otro tipo de veneno permanente es el coque o carbón, que se forma como consecuencia de las reacciones del proceso de hidrotratamiento, que, al aumentar la temperatura del proceso, favorece su formación. El coque se deposita sobre el catalizador, conduciendo a su desactivación.

La actividad catalítica del catalizador puede recuperarse parcialmente mediante regeneración, para que se pueda volver a utilizar en la misma aplicación o en otras menos severas.

8. Conclusiones

- La unidad de HDT presenta una gran importancia en el esquema de la Refinería, ya que se encarga de hidrotratar la alimentación (mezcla de destilados pesados), reduciendo la carga contaminante, para que posteriormente sea procesada en la unidad de FCC y se puedan obtener gasóleos, gasolinas y fuelóleos con las especificaciones requeridas.
- Además, en la unidad de HDT tiene lugar el craqueo de parte de la alimentación, por lo que se genera gasóleo C con un nivel de azufre inferior a 1000 ppm.
- En el proceso de la unidad de HDT tienen lugar distintas reacciones químicas, que necesitan de una corriente de H_2 de alta pureza para que se lleven a cabo y un catalizador para aumentar la velocidad de las reacciones.
- En el proceso de la unidad de HDT se consideran diferentes variables para poder cumplir con los resultados esperados. Estas variables son la temperatura, velocidad espacial, presión parcial de hidrógeno y la relación de reciclo de hidrógeno/hidrocarburo.
- El catalizador que se utiliza en el proceso de la unidad de HDT es de Co-Mo, que presenta un ciclo de vida de un año. Una vez que finaliza el ciclo, es necesario proceder a su descarga. Anteriormente a la descarga del catalizador, se precisa la parada de la unidad.
- Las fases más importantes de la parada de la unidad son: el desplazamiento y el lavado de la unidad con gasoil ligero, el barrido de hidrocarburos del reactor a alta T^a (Hot Stripping), el enfriamiento y depresionado del reactor, inertizado del reactor, la realización de vacíos y presionados con N_2 y el endiscado/aislamiento de la unidad para la descarga del catalizador.

- Una vez finalizada la descarga del catalizador, se procede a la carga del catalizador fresco. Es necesario realizar una etapa de activación de éste denominada presulfuración, ya que se encuentra en su forma oxidada (no activo), para transformarlo a su estado sulfurado (activo).

Conclusions:

- The HDT unit has a great importance in the Refinery scheme since it is responsible of hydrotreating the feed, reducing the contaminant load, so that it can be processed in the FCC unit and diesel, gasoline and fuel oil can be obtained with the required specifications.
- In addition, part of the feed is cracked in the HDT unit, so gas oil C with a sulfur level below 1000 ppm is generated.
- In the process of the HDT unit, different chemical reactions take place, which require a stream of high purity of H_2 to be carried out and a catalyst to increase the speed of the reactions.
- In the process of the HDT unit, different variables are considered in order to fulfill the expected results. These variables are temperature, space velocity, partial pressure of hydrogen and the relation of hydrogen/hydrocarbon recycle.
- The catalyst used in the process of the HDT unit is Co-Mo, which has a life cycle of one year. Once the cycle is finished, it is necessary to unload it. Before the catalyst is unloaded, it is necessary to stop the unit.

- The most important phases of the stop of the unit are: the displacement and washing of the unit with light gas oil, the hydrocarbon elimination of the reactor at high temperature (Hot Stripping), cooling and depressured of the reactor, inertization of the reactor, vacuuming and pressurization with N₂ and the isolation of the unit for catalyst discharge.
- Once the catalyst is unloaded, the fresh catalyst is loaded. It is necessary to perform a stage of activation of it called presulphurization, since it is oxidized form (not active), and has to be transformed to its sulphurized state (active).

9. Referencias bibliográficas

- [1]- A. L. Barbosa, A. F. Vega, *Av. Cien. Ing.* (2014), 5(3), 37-60.
- [2]- Ecured. (2010). Petróleo. Recuperado de: <https://www.ecured.cu/Petróleo>
- [3]- Santillana, Jaime. (2015). Análisis del petróleo crudo. Recuperado de:
<http://www.ssecoconsulting.com/propiedades-del-petroacuteteleo-crudo.html>
- [4]- Greenpeace. (2012). Impactos ambientales del petróleo. Recuperado de:
https://www.greenpeace.org/mexico/Global/mexico/report/2012/1/impactos_ambientales_petroleo.pdf
- [5]- K. O. Blumberg, M. P. Walsh, C. Pera. (2003). Gasolina y diésel de bajo azufre. Recuperado de:
https://www.theicct.org/sites/default/files/Bajo_Azufre_ICCT_2003.pdf
- [6]- Directiva 93/12/CEE del Consejo. (1993). Contenido de azufre de determinados combustibles líquidos. Recuperado de:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:31993L0012&from=ES>
- [7]- Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo. (2009). Especificaciones de la gasolina, diésel y gasóleo. Recuperado de:
<https://www.boe.es/doue/2009/140/L00088-00113.pdf>
- [8]- RP-G-PC-DOC-685-01.03, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [9]- RP-G-PC-PRO-685-10.01, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [10]- RP-G-PC-DOC-685-01.08, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [11]- RP-G-PC-DOC-685-01.07, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [12]- RP-G-PC-PRO-685-07.01, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [13]- RP-G-PC-PRO-685-05.11, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [14]- RP-G-PC-PRO-685-05.03, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [15]- RP-G-PC-PRO-685-05.01, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [16]- RP-G-PC-PRO-685-09.09, Conversión 1. Repsol. Documento interno.

- [17]- RP-G-PC-PRO-685-09.08, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [18]- RP-G-PD-PRO-641-06.26, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [19]- RP-G-PC-PRO-685-05.03, Conversión 1. Repsol. Documento interno.
- [20]- RP-G-PC-DOC-685-01.09, Conversión 1. Repsol. Documento interno.