

OPTIMIZACIÓN DE LA CONCENTRACION DE OLEFINAS EN GASOLINAS DE FCC HACIA UN MENOR CONSUMO DE H₂ EN LAS UNIDADES DE HIDROTRATAMIENTO

Julio C. Paladino, YPF S.A. – Dirección de Tecnologías – jcpaladinob@ypf.com

María Victoria Cortés, YPF S.A. – Dirección de Tecnologías – vcortesf@ypf.com

Sinopsis

En la actualidad, la tendencia mundial indica, que las compañías del sector petrolero han direccionado sus esfuerzos hacia el desarrollo de una nueva generación de combustibles que den cumplimiento a estándares de calidad cada día más exigentes, calidad que percibe el cliente a través de la prestación y que deriva de la sustentabilidad ambiental del producto.

Así mismo, el equilibrio entre el impacto de los costos de producción, aumento en la demanda y la regulación ambiental, llegará a ser un factor de alta relevancia en la determinación de la competitividad internacional de la industria de la refinación de petróleo.

En el caso particular de Latinoamérica, se suma una creciente demanda de destilados medios, con lo cual se plantean interacciones entre unidades de procesos de un mismo esquema de refino.

La unidad de FCC objeto del presente trabajo, de tecnología UOP Stacked, posee como objetivo operacional principal, la máxima producción de destilados medios. Por esta razón, opera a baja severidad, con temperaturas de reacción inferiores a las utilizadas en otras unidades configuradas para máxima conversión a gasolina.

La gasolina es fraccionada a puntos finales significativamente bajos, pasando su volumen excedente a formar parte de la producción de destilados medios, acompañando de esta manera, al objetivo principal de maximizar esta corriente.

De esta forma, la calidad de la gasolina es el factor clave a tener en cuenta, dado que en estas condiciones presenta un alto nivel de olefinas en el orden del 60 % en volumen.

La infraestructura de laboratorio y los simuladores de procesos que se utilizan para la realización de este estudio, son conocidos y difundidos en la industria de procesos, aunque a la luz de este caso de negocios en particular, ha sido necesario el desarrollo de un análisis multivariable de mayor complejidad.

Como resultado de este conjunto de actividades, se obtiene el diagnóstico e interpretación de la dependencia de la alta olefinicidad de la gasolina con la calidad de carga, la temperatura de reacción y la naturaleza del catalizador. En consecuencia, se recomienda la utilización de catalizadores específicos que reducirán el nivel de olefinas asegurando el cumplimiento de los objetivos de producción de la unidad con la menor penalización en consumo de H₂.

1. Introducción

La FCCU bajo estudio posee como principal objetivo de operación, la máxima producción de LCO. Por tal motivo, opera a baja severidad, con temperaturas de reacción (TRx) en el rango de los 500 a 515 °C.

La última modificación de hardware de esta unidad, tuvo como objetivo principal, incrementar la capacidad de procesamiento de carga, lo cual condujo a transformar la tecnología existente en una configuración de short contact time.

Si bien la calidad de la carga que procesa es variable, de acuerdo a la naturaleza del crudo que le dio origen, en general presenta en su composición una importante concentración de compuestos nafténicos.

En adición a lo antes expuesto, la gasolina es fraccionada a un punto final del orden de los 150 °C, pasando su volumen excedente a formar parte de la producción de LCO (gas oil liviano de FCC), acompañando de esta forma al principal objetivo de maximizar esta corriente.

En la actualidad se está evaluando un “up grade” de la especificación de la gasolina para ser incorporada en una unidad de hidro desulfuración (HDS), aunque se contempla a priori, que el alto

contenido de olefinas presentes impactará fuertemente en el consumo de H_2 y en el calor de reacción.

Por tal motivo, la calidad de la gasolina se considera factor clave para la economía de las futuras operaciones aguas abajo, cuyo alto nivel de olefinas (en el orden del 60 % en volumen), de composición distribuida entre olefinas C_5 y C_{11} inclusive, representa un gran desafío de ingeniería si se requiere mantener los objetivos de canasta de productos del FCC.

Dada la complejidad del presente escenario resulta de vital importancia acoplar las herramientas tradicionales de optimización de procesos y el desarrollo de nuevas correlaciones, para finalmente conciliar economía y flexibilidad de proceso con la integración de los procesos de hidrotratamiento.

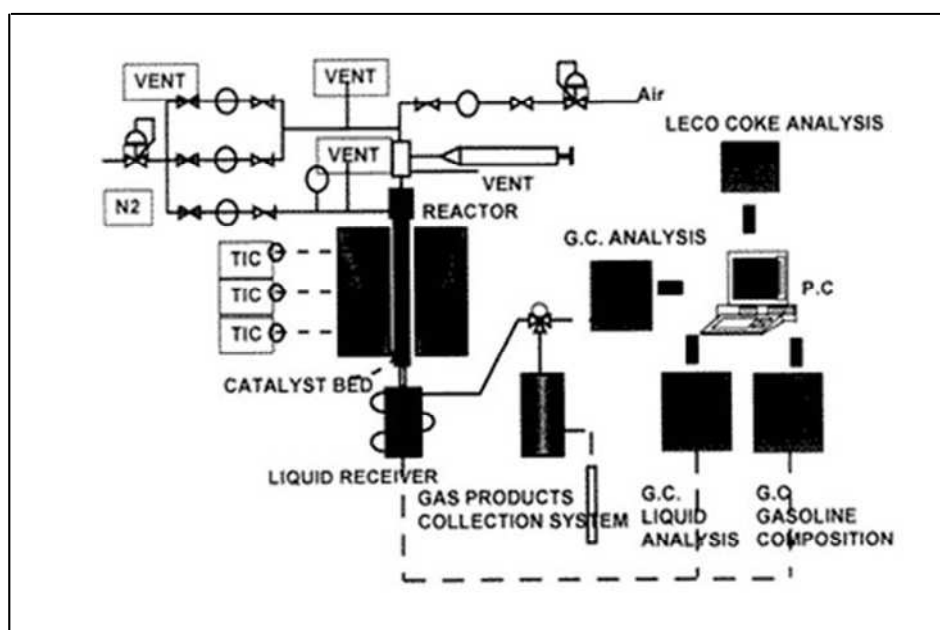
Se plantea entonces, como objetivos del presente trabajo; identificar la dependencia de la alta olefinicidad de la gasolina con la calidad de carga, la TRx y la naturaleza del catalizador y evaluar tecnologías de catalizadores específicos que reduzcan el nivel de olefinas sin penalización de los objetivos de producción de la unidad.

2. Desarrollo

2.1. Estudios de laboratorio:

El sistema de reacción experimental utilizado consiste en un reactor de lecho fijo, completamente automatizado, donde las variables experimentales se modifican, según la necesidad de evaluar entre experiencias el efecto de cada una de ellas. En este trabajo en particular, se modifican TRx, calidad de carga y tecnología de catalizador, manteniendo constante la relación catalizador/carga (C/O) y el tiempo de residencia, lo cual permite aislar el efecto de cada variable sobre la producción de olefinas en el rango de la gasolina.

El sistema de reacción emplea para el cierre de balance de materia un cromatógrafo gaseoso configurado para gas de refinería, con el cual se analizan los gases producto de la reacción (compuestos inferiores a C_5); un segundo cromatógrafo configurado para destilación simulada, con el cual se obtiene la distribución de cortes del líquido recogido para calcular los rendimientos de gasolina, LCO y slurry (producto de fondo); un analizador de carbón para determinar la concentración de coque depositado en el catalizador, y por último, un sistema cromatográfico de dos columnas, una de ellas para discriminar con alta precisión las olefinas en el rango de la gasolina la cual trabaja acoplada a un detector de emisión atómica (GC-AED) y la segunda configurada para cuantificar en forma discriminada carbono a carbono la distribución de normales parafinas, isoparafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos.



Sistema de reacción experimental: Reactor de Lecho Fijo Automatizado

• Efecto de la Calidad de la Carga

Se evalúan las olefinas en la gasolina como una función de la calidad de carga. Para ello, se estudian muestras de corrientes de proceso de diferente procedencia, que abarcan desde mezclas de gas oil pesado de vacío (VGO), gas oil pesado de coque, cortes lubricantes y residuo atmosférico con alta concentración de Carbón Conradson.

Para una mayor visualización de los resultados, se seleccionan la carga original de la unidad (Carga 1) y una mezcla de VGO y residuo atmosférico en concentraciones del orden del 35 % en peso (Carga 2).

Las experiencias de laboratorio utilizando la Carga 1 se realizaron a TRx de 480 °C modificando la Relación C/O entre 4 y 6.

Para la segunda serie experimental alimentando el sistema con la Carga 2, se mantiene la condición de TRx y relación C/O variable entre 4 y 5.

El sistema de reacción escala laboratorio empleado, involucra mayores tiempos de contacto catalizador/carga, favoreciendo las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno, por lo cual los resultados experimentales obtenidos en lo que respecta a producción de olefinas en la gasolina, son menores en comparación con la unidad comercial. Aclarado este punto, las tendencias y las diferencias han sido lo suficientemente notables para cada set de variables estudiadas, posibilitando establecer comparaciones.

	Carga 1	Carga 2
Residuo Atmosférico [%p]	-	35.8
Densidad a 15°C [g/cm³]	0.9159	0.942
Viscosidad a 100°C [cSt]	9.93	14.89
Azufre [%p]	1.04	0.318
N [ppm]	1755	2100
N Básico [ppm]	585	700
Na [ppm]	8.5	9.7
Ni [ppm]	0.4	0.4
V [ppm]	1.7	1.1
Fe [ppm]	0.9	3.9
Cu [ppm]	0.4	3.3
Carbón Conradson [%p]	0.8	4.2
Método Destilación	ASTM D-1160 @ 1 atm	
PI	-	223
5 Vol %, °C	385	349
10 Vol %, °C	407	377
30 Vol %, °C	436.5	422.5
50 Vol %, °C	464	449.5
70 Vol %, °C	495.5	481
90 Vol %, °C	536	524.5
95 Vol %, °C	554	548.5
PM	428	383
VABP [°C]	468	451
H₂ [%p]	12.4	12.1
Aromáticos [%p]	35.1	43.6
Naftenos [%p]	4.7	5.6
Parafinas [%p]	60.2	50.8

Tabla I – Propiedades de las Cargas

De la Tabla I se desprende que la calidad de la Carga 1 es responsable del mayor nivel de olefinas producidas, tanto en la fase gaseosa como en los productos destilados. Resaltando como propiedades menor aromaticidad, mayor punto final de la curva de destilación y menor nivel de contaminación con nitrógeno básico³.

En concordancia con lo antes expuesto, los resultados de las experiencias de laboratorio exhiben tendencias acordes a lo predicho por la teoría e incluso a lo observado en la unidad comercial.

Al graficar el efecto de la calidad de las cargas para distintos niveles de conversión, se observa básicamente mayor rendimiento en isobutileno en el caso de la Carga 1. Este compuesto es considerado clave para evaluar el equilibrio entre la capacidad de cracking catalítico y el fenómeno de transferencia de hidrógeno.

En el caso particular del propileno, el mecanismo de producción está directamente relacionado con el cracking catalítico selectivo, dado que ambas cargas presentan similar craqueabilidad, no se visualiza una respuesta tan evidente como en el caso del isobutileno.

La alta concentración de olefinas en la gasolina para las operaciones con la Carga 1 resaltan finalmente la responsabilidad de la calidad de la carga procesada sobre la olefinicidad de los productos resultantes.

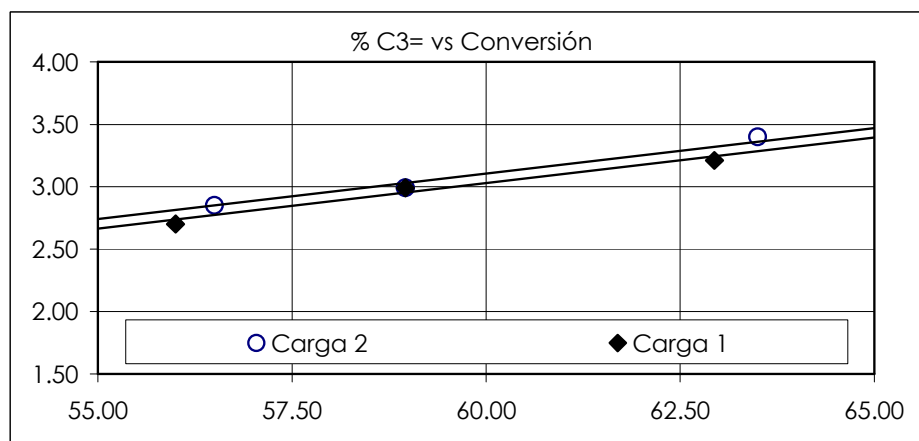


Figura I: Efecto de la calidad de la carga sobre el rendimiento de C3=

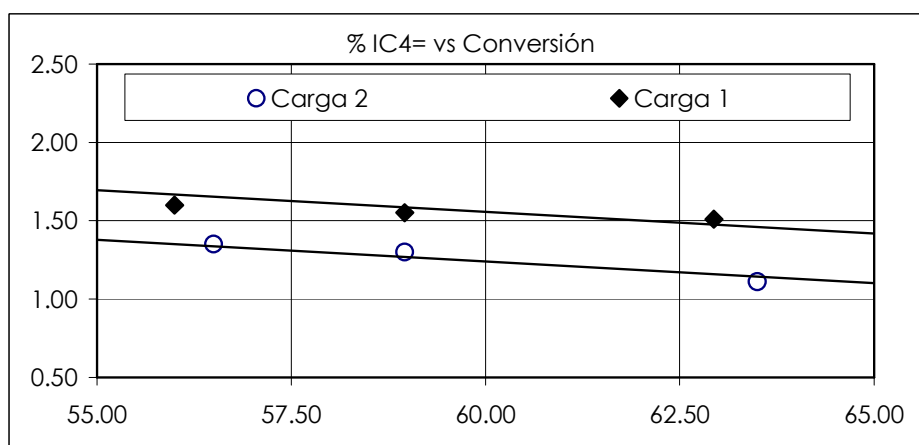


Figura II: Efecto de la calidad de la carga sobre el rendimiento de IC4=

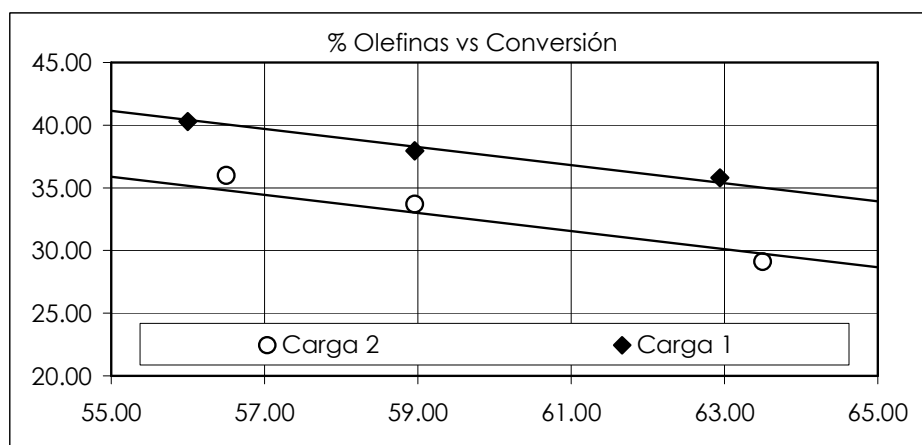


Figura III: Efecto de la calidad de la carga sobre la olefinicidad de la Gasolina

• Efecto de la Temperatura de Reacción

Para evaluar de forma independiente el efecto de la TRx sobre la olefinicidad de los productos, se planifican experiencias variando solamente este parámetro en 480 °C, 495°C y 526 °C.

Las operaciones a TRx variable, si bien no fueron en la práctica del todo concluyentes, exhiben la tendencia de reducción de olefinas pesadas por incremento de la severidad de la operación, puesto más claramente de manifiesto entre las operaciones de 480 – 495 °C frente a 526 °C de TRx. La Figura IV manifiesta el cambio en la concentración de olefinas totales de la gasolina para los tres niveles de TRx. Esta respuesta a la temperatura puede no ser tan directa ya que es dependiente de las especies olefinicas producidas por craqueo de las olefinas pesadas. Si como resultado del cracking de una olefina de C₉ se obtiene una olefina de C₄ y una de C₅, la gasolina se habrá empobrecido en olefinas pesadas y enriquecido en olefinas livianas, disminuyendo su peso molecular con cambios en la concentración de olefinas totales. Es posible que exista un desplazamiento de estas especies a lo largo de la curva de destilación de la gasolina a favor de enriquecer la concentración de olefinas ligeras de C₅.

La situación se clarifica al analizar la distribución de olefinas carbono por carbono. En la Figura V se representa la distribución completa hasta C₁₁ obtenida por análisis de alta resolución GC-AED en la cual se aprecia un cambio de comportamiento a partir de la temperatura de reacción de 526 °C. La alta severidad que presupone esta temperatura, propicia en el entorno de las olefinas de C₈, pérdida de estas con enriquecimiento de olefinas de C₅ y en el rango del LPG.

La Figura VI representa una ampliación del segmento C₈₊, en donde se aprecia con mayor claridad el fenómeno antes expuesto.

Esta variable resulta ser crítica para una unidad comercial que opera a muy baja severidad, como es el caso de la FCCU de este estudio. Si bien para reducir los compuestos insaturados en la gasolina se debería operar a TRx cercanas a los 530 °C, la canasta de productos como objetivo que persigue esta unidad comercial (máximo LCO), no admite esta posibilidad y es necesario recurrir a otros parámetros operativos que permitan mantener el juego de variables de proceso actual y a la vez trabajen sobre la composición de la gasolina en favor de cumplir con el objetivo de reducción de olefinas totales y con esto el consumo de H₂ en la unidad HDS, lo cual permitirá integrar los procesos y sus economías.

Dada la imposibilidad de cambio de carga, severidad de operación y configuración de hardware, la unidad no posee grados de libertad para cumplir con todos los objetivos planteados. La configuración tecnológica del catalizador jugará un rol importante en la resolución de esta problemática¹.

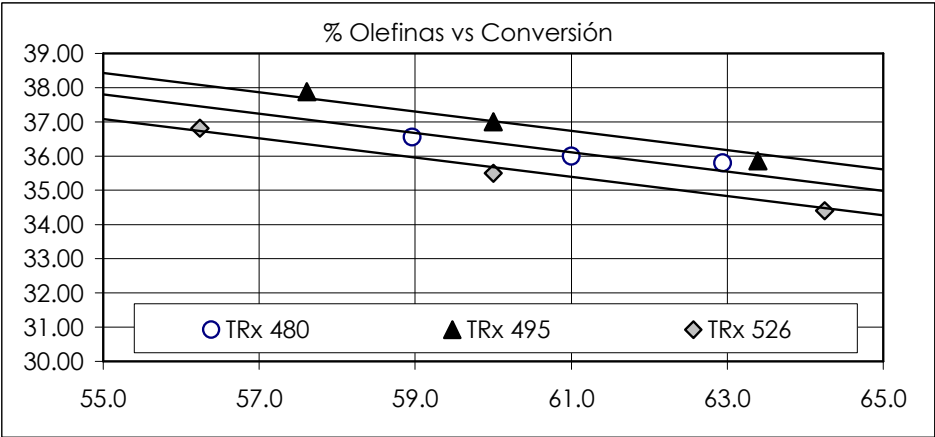


Figura IV: Efecto de la temperatura de reacción sobre la olefinicidad de la Gasolina

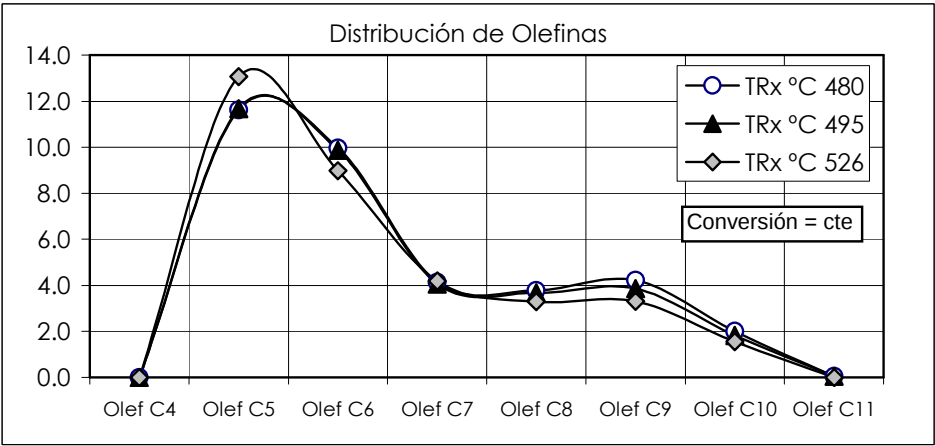


Figura V: Distribución de olefinas de la Gasolina por número de átomo de C

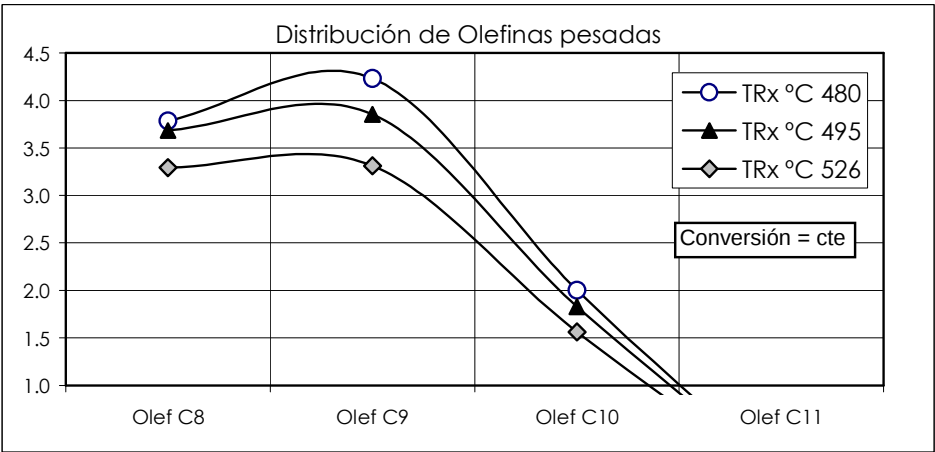


Figura V: Distribución de olefinas pesadas de la Gasolina

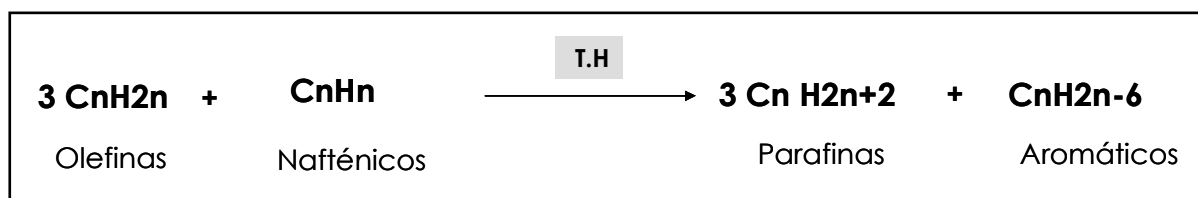
• Efecto de la Calidad del Catalizador

Para el estudio del efecto del catalizador se decide realizar experiencias a escala laboratorio a baja severidad (TRx compatible con la unidad comercial) y carga real de planta. Las tecnologías de catalizadores evaluadas son seleccionadas de manera de resaltar las diferencias en producciones y calidades de productos, basadas en el objetivo de reducir notablemente las olefinas totales de la gasolina.

Para la evaluación de alternativas tecnológicas, se selecciona entre varios catalizadores conocidos una tecnología con alto contenido de tierras raras (REO) y fuerte efecto sobre el fenómeno de transferencia de hidrógeno² (Cataliz. HT).

Los resultados alcanzados con esta “variable independiente” han sido altamente concluyentes. Se advierte que el catalizador de mayor transferencia de hidrógeno produce menos propileno (Figura VI), producto de la inhibición del cracking catalítico en cadena, mayor contenido de gasolina con un cambio fundamental en su composición global importante.

Tal como se manifiesta en un esquema simplificado del mecanismo de transferencia de hidrógeno, las olefinas y los naftenos reaccionan entre si dando como resultado la formación parafinas y aromáticos en el mismo rango de ebullición.



Finalmente los resultados obtenidos con el catalizador de alto intercambio con REO son comparados con los estudios experimentales realizados con catalizador de equilibrio de la unidad comercial. Este catalizador formulado con zeolita ultraestable, favorece el cracking catalítico e inhibe la capacidad de desarrollo del mecanismo de transferencia de hidrógeno.

En las Figuras VI, VII y VIII claramente se visualiza el efecto de la inhibición del mecanismo de cracking catalítico por el mecanismo de transferencia de hidrógeno para el catalizador HT.

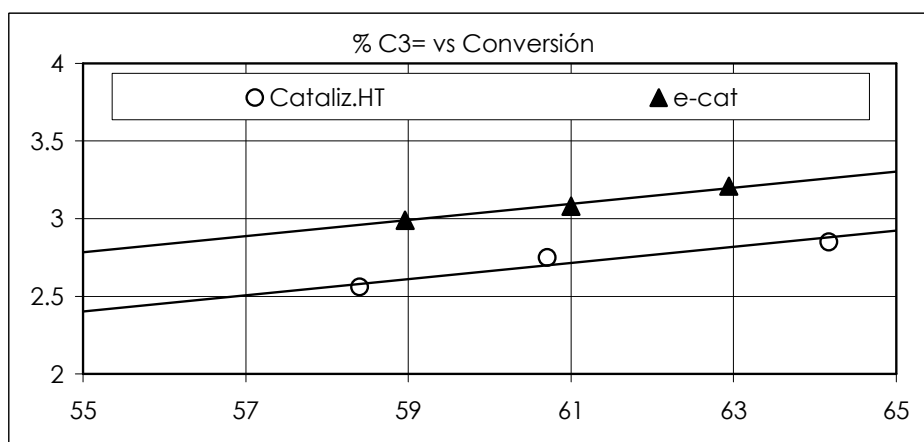


Figura VI: Efecto del catalizador sobre el rendimiento de C3=

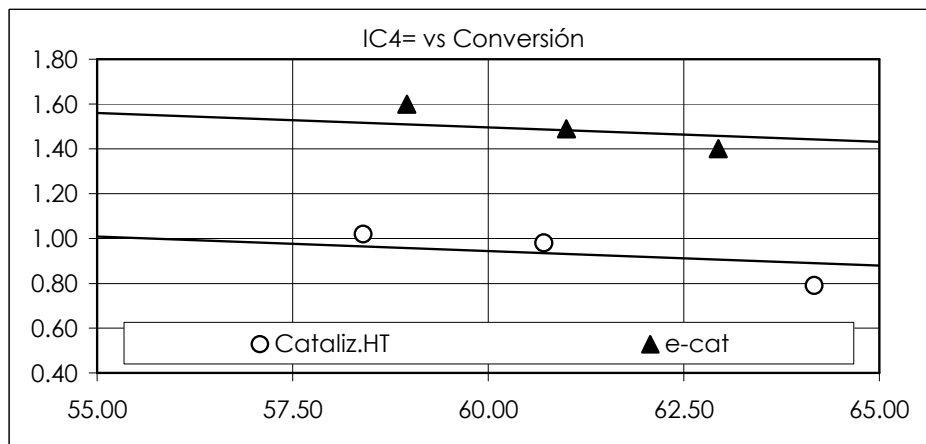


Figura VII: Efecto del catalizador sobre el rendimiento de IC4=

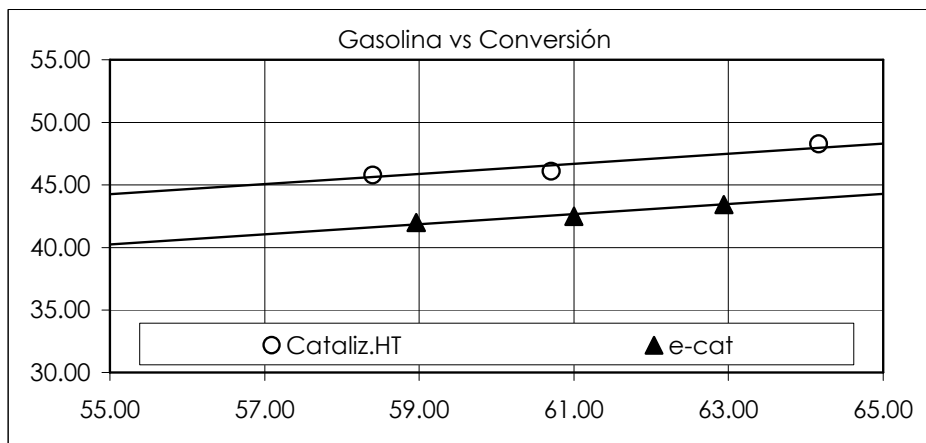


Figura VIII: Efecto del catalizador sobre el rendimiento de Gasolina

En el caso de la composición de la nafta se detecta un importante aumento de isoparafinas a expensas de las olefinas, producto de la arquitectura tecnológica del catalizador. A diferencia del efecto de la temperatura, que desplaza olefinas más pesadas hacia olefinas de C₅, en el caso del catalizador existe una pérdida de olefinas a lo largo de toda la distribución por número de átomos de carbono (Figura XI).

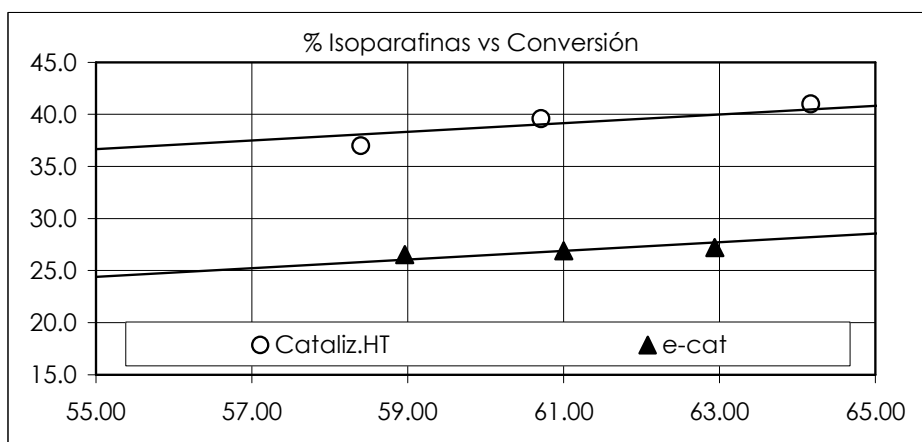


Figura IX: Efecto del catalizador sobre las Isoparafinas de la Gasolina

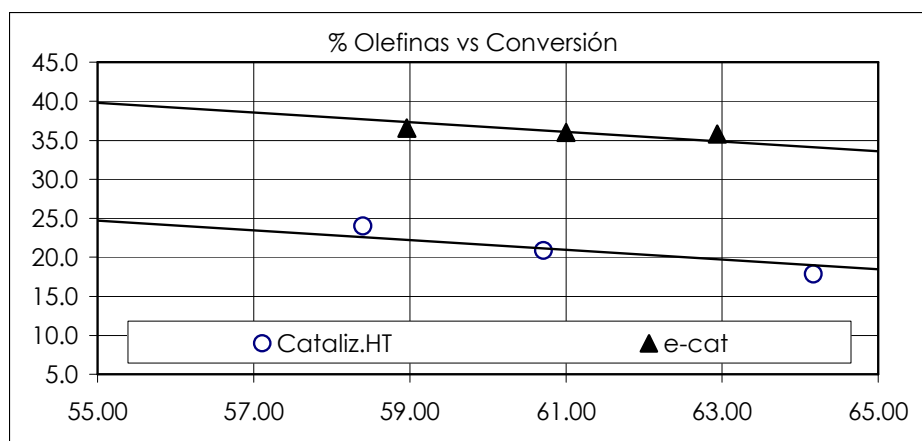


Figura X: Efecto del catalizador sobre las olefinas de la Gasolina

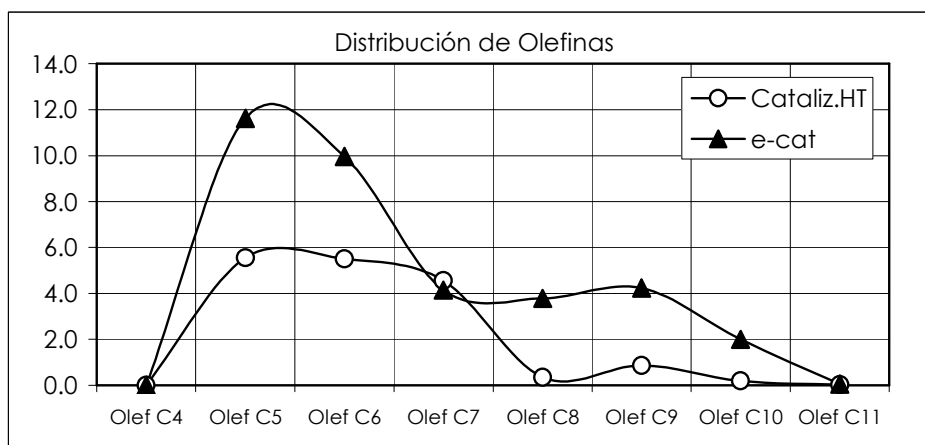


Figura XI: Efecto del catalizador sobre la distribución de Olefinas de la Gasolina

2.2. Estudios modelo de simulación:

Los resultados obtenidos en las experiencias de laboratorio, representan una herramienta indispensable para identificar y correlacionar, el peso que tiene cada variable evaluada sobre los mecanismos que participan en la formación y distribución de las olefinas contenidas en la gasolina. El paso siguiente comprende la etapa de traslado de la información obtenida en el sistema de reacción de laboratorio, a las condiciones reales de la FCCU comercial, mediante el empleo de modelos cinéticos de reacción.

Los modelos de simulación comerciales empleados son extremadamente rigurosos y sensibles a las variables de procesos y a la tecnología de catalizador, requiriendo para su correcta calibración un test run de la unidad, en donde se incorporan las variables de proceso, la configuración de hardware, los rendimientos de productos, la calidad de productos, las condiciones operativas, las restricciones y en el caso particular de este estudio, fundamentalmente, se incorpora al modelo la información experimental mediante la confección del archivo de catalizadores.

El archivo de catalizadores que emplea el modelo, tiene la particularidad de contener la información completa de cada tecnología de catalizador. Es decir, incorpora información indispensable del desempeño de cada catalizador, como ser su selectividad intrínseca a cada producto, su estabilidad a

la desactivación (hidrotérmica y por acción de metales) y la tendencia a producir gasolinas con una determinada calidad octánica y la distribución de los compuestos saturados, olefínicos y aromáticos presentes.

Como resultado de la integración de las experiencias de laboratorio y el modelo de simulación, se puede predecir los distintos escenarios factibles con precisión, con la posibilidad concreta de obtener la combinación óptima de catalizador y variables de operación de la unidad comercial.

Para este trabajo en especial, se mantienen las condiciones de operación de la unidad y se optimizan los resultados, con la incorporación de la tecnología de catalizador con elevada transferencia de hidrógeno.

Unidad	FCC UOP Stacked	
Catalizador	e-cat	Cataliz. H
Tipo de carga	VGO	VGO
Caudal de carga m ³ /h	100	100
Temperatura de reacción, °C	504	504
Temperatura carga °C	250	250
Caudal de aire Nm ³ /h	53705	53705
Actividad MAT, %p	57	57
Rendimientos %p/p		
Conversión	33.19	33.04
Sum C2-	2.66	2.10
C3=	2.09	1.40
IC4	0.24	1.24
IC4=	2.39	1.67
Gasolina _{PI-149 °C}	20.11	23.00
LCO _{149-379 °C}	40.66	41.71
Slurry _{379 °C+}	26.15	25.25
Saturados %vol	37.0	48.9
Olefinas %vol	56.0	40.0
Aromáticos % vol	7.0	11.1

Tabla II – Resultados modelo de simulación

En la Tabla II se recoge la información obtenida en las predicciones del modelo de simulación, donde se comparan la situación actual con el catalizador e-cat y la correspondiente al catalizador HT.

A condiciones constantes de operación, manteniendo la unidad configurada para la máxima producción de destilados medios (LCO), se verifican en condiciones reales, los mecanismos ya mencionados en el desarrollo de la etapa experimental. Se advierte en condiciones reales de proceso, el efecto de las reacciones de transferencia de hidrógeno sobre la menor olefinicidad de la gasolina obtenida al utilizar el catalizador de alto contenido de REO. En adición se verifica la menor producción de olefinas livianas, tales como propileno y butenos, y el mayor rendimiento de gasolina.

Se destaca finalmente una importante disminución en el contenido de olefinas totales de la gasolina de un 29% en volumen, lo cual traducido en ahorro de H₂ en las operaciones de hidrotratamiento

aguas abajo, representa una merma de consumo del orden del 30% en volumen, con el consecuente impacto positivo en la economía global de la refinería.

3. Conclusiones

Se concluye que existe una fuerte dependencia entre las diferentes variables de proceso, que dificultan detectar aisladamente el aporte de cada una de ellas sobre la producción de olefinas en la gasolina. Este estudio contribuye a segregar tres de ellas como son: la TRx, la calidad de la carga y la tecnología del catalizador.

La baja severidad, el objetivo de máxima producción de LCO, la calidad ultra estable de la tecnología del catalizador empleado y la calidad de la carga, le confieren a esta unidad de FCC en particular, una configuración propicia para la producción de gasolinas de alto contenido de olefinas distribuidas en todo el rango de destilación.

De imperar el objetivo de reducir la olefinicidad de la gasolina y consecuentemente el consumo de H_2 en las unidades de hidrot ratamiento aguas a bajo del proceso, sin modificar el objetivo de máximo LCO, la estrategia de negocio debe centrarse en la selección de una tecnología de catalizador más orientada al mecanismo de transferencia de hidrógeno.

Estas líneas de catalizadores son selectivas a producir gasolina de mayor peso molecular. El rango más pesado de esta podrá ser fraccionado y transferido al LCO.

De requerirse olefinas livianas en el rango del LPG, una combinación óptima, es el uso de esta tecnología de catalizadores con agregado de promotor de olefinas en concentración acorde a los requerimientos. En el presente estudio no se ha analizado esta alternativa dado que en el caso particular de esta refinería no es objetivo la producción de olefinas ligeras de C_3 y C_4 .

Como resultado de los estudios de laboratorio en el reactor experimental, el cambio de catalizador por una tecnología de alta transferencia de hidrógeno, conduce a una disminución de olefinas totales en la gasolina, en el orden de 40 % en volumen.

La utilización del modelo de simulación, permite el ajuste de lo observado en la etapa experimental. Dado que el reactor de lecho fijo sobredimensiona el efecto de transferencia de hidrógeno producto de mayores tiempos de residencia, el modelo corrige a condiciones reales de proceso, arrojando un valor de reducción de olefinas relativo, en el rango de la gasolina del 29% en volumen, el cual permite un ahorro de consumo de H_2 de aproximadamente un 30% en volumen.

Finalmente, es de esperar que la concentración de aromáticos se incremente en el LCO con el uso de catalizadores de estas características (tal y como sucede en la gasolina) y por ende se vea empobrecida aún más, la calidad del mismo. Esto es una apreciación de índole teórica¹, dado que el dispositivo experimental utilizado no permite la obtención de volúmenes suficientes de destilados para evaluar la calidad del LCO obtenido.

4. Bibliografía

1. Reza Sadeghbeigi "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Segunda edición 2000.
2. Jule A. Rabo "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171.
3. J. Pearce "FCCU Catalysts: strategies for managing gasoline olefins in the FCC system", Akzo Nobel Catalysts, Houston.