



EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE SO_x Y NO_x

EN UNIDADES FCC's

Cecilia Andrea Monetti (Ingeniera de Procesos, Dirección Técnica de Refino YPF)
cmonettir@ypf.com

I. SINOPSIS

La Refinería La Plata está rodeada por 3 grandes poblaciones, con un total de aproximadamente 735.000 habitantes. Además de cumplir con la legislación vigente, es un compromiso de YPF, tanto preservar el Medio Ambiente protegiendo a la comunidad, como así también, acercarse a los estándares internacionales.

Se persigue cumplir no sólo con el valor, que el Decreto Ley provincial da como guía puntual de las emisiones a la atmósfera para fuentes nuevas, de SO_x (máximo 500 mg/Nm³) y NO_x (máximo 450 mg/Nm³) de ambas Unidades de FCC, sino con las concentraciones de emisiones a nivel suelo (calidad de aire) en el área de influencia de la Refinería. Para ello se ha tomado el compromiso de mantener las emisiones en promedio hora por debajo del valor guía. Los analizadores en línea de ambas chimeneas de los Regeneradores se mantienen por red y en tiempo real incorporados al Sistema de control de emisiones gaseosas del Complejo Industrial La Plata.

Adicionalmente, se ha instalado en el predio industrial el Sistema Airviro, adquirido al Instituto Sueco de Meteorología e Hidrología (SMHI). El mismo conecta una estación meteorológica, con los datos de proceso en tiempo real, y mediante un modelo matemático calcula una pluma del contaminante.

Como es sabido los regeneradores de los FCC liberan óxidos de azufre (SO_x), típicamente un 80-90% de SO₂ y el resto de SO₃; y óxidos de nitrógeno (NO_x), especialmente NO y NO₂, entre otros contaminantes. Uno de los métodos de reducción de dichos óxidos es el agregado de aditivo.

El presente trabajo procura exponer la metodología de evaluación de la performance de diferentes aditivos reductores de NO_x y SO_x ensayados en las unidades FCCA (Kellog/UOP) y FCCB (Exxon/KBR) en el Complejo Industrial La Plata, como así también los resultados conseguidos, y las interacciones observadas con las variables operativas y propiedades de la carga.



II. INTRODUCCIÓN GENERAL

La UFCCA (Side by Side) fue diseñada por Kellogg y puesta en marcha en 1955, revampeada por UOP en 1985. Posee un inventario de 640 toneladas, procesa como máximo una carga de 5760 m³/d. La calidad de carga es variada, principalmente procesa gasoil de Vacío, cortes lubricantes, gasoil pesado de Coque y Topping, residuo de Topping y slop. Opera generalmente a una temperatura de reacción de 535°C

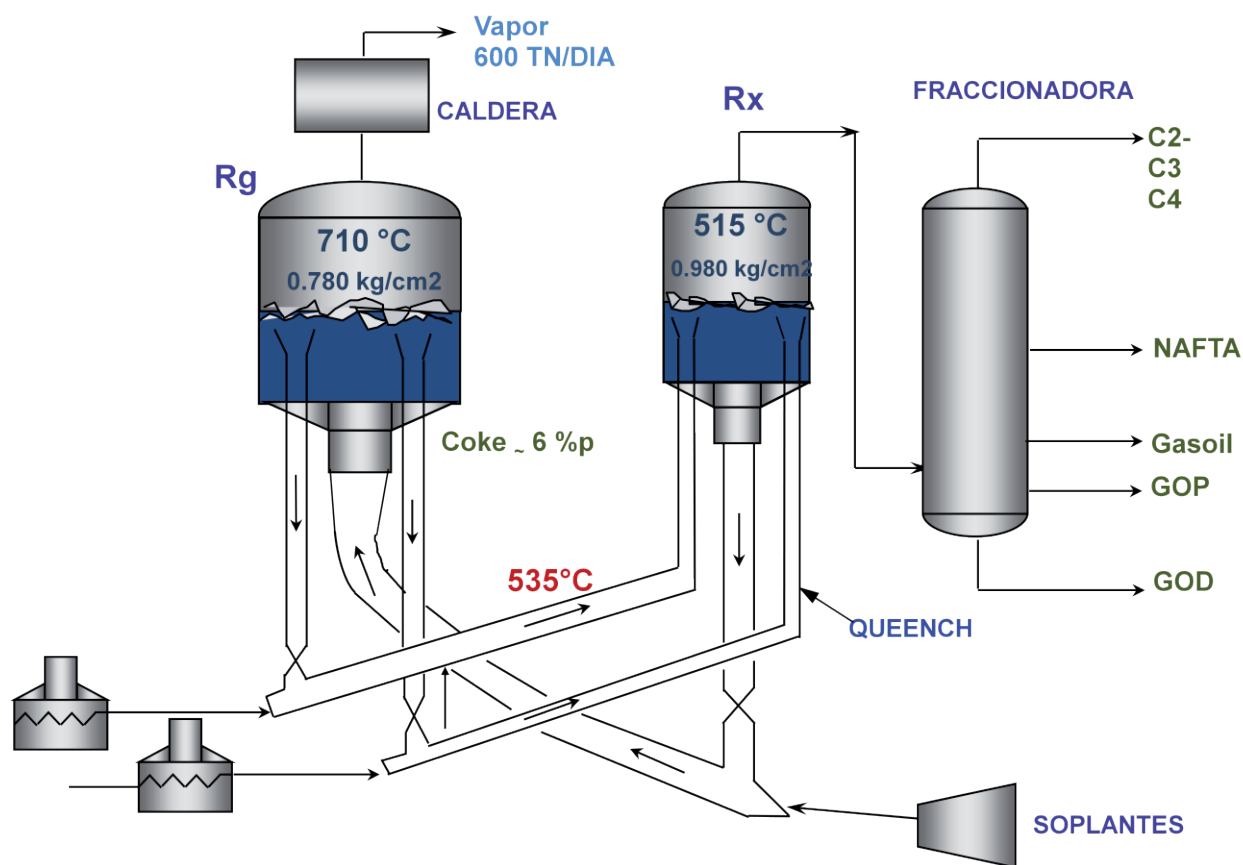


Figura 1: UFCCA

La UFCCB (Flexicracking) fue diseñada por Exxon, puesta en marcha en 1989, revampeada por KBR en el 2008. Posee un inventario de 180 toneladas. Opera a una temperatura de reacción de 545 °C. Posee una capacidad de diseño de 4560 m³/d , y luego del revamp puede procesar hasta 45% de crudo reducido.

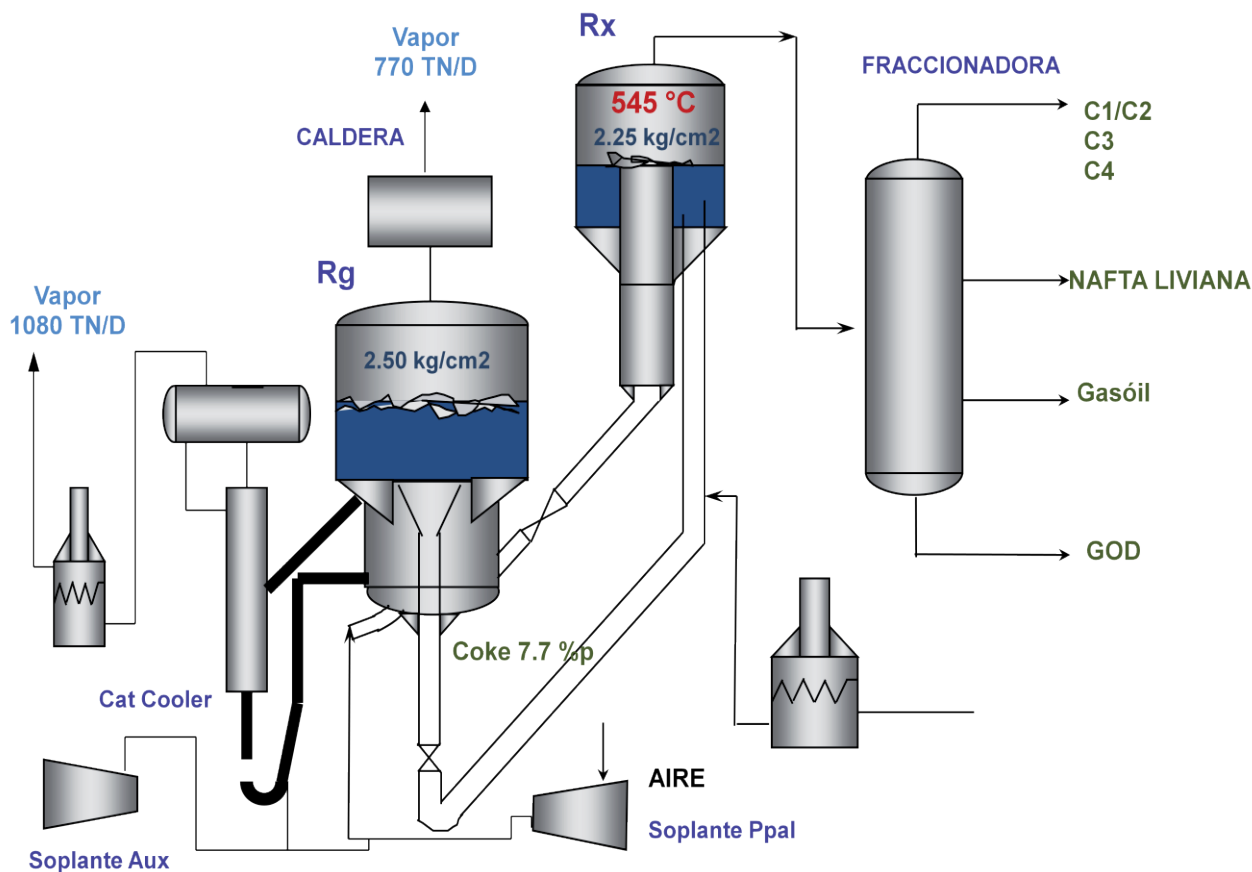


Figura 2: UFCCB

Ambas Unidades operan a combustión total.

III. INTRODUCCIÓN: PROMOTOR DE COMBUSTIÓN BAJO NO_x

Los promotores de combustión basados en platino (Pt) han sido utilizados por más de 30 años en las unidades de FCC para catalizar la oxidación de CO a CO₂, cuando se quema el coque en el regenerador. Si bien contribuyen a controlar el postquemado, evitando así daños metalúrgicos; conducen a un aumento en la formación de NO_x (Figura 5).

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son los precursores de la lluvia ácida, como también los mayores contribuyentes del smog, ya que la formación de Ozono es el resultado de una compleja combinación de reacciones químicas que involucran a los compuestos orgánicos volátiles (VOC), la luz solar y los NO_x.



El flue gas de una UFCC emite NOx, especialmente NO y NO2. La especie predominante en el regenerador es el NO, que luego se oxida a NO2 en la atmósfera (Figura 3).

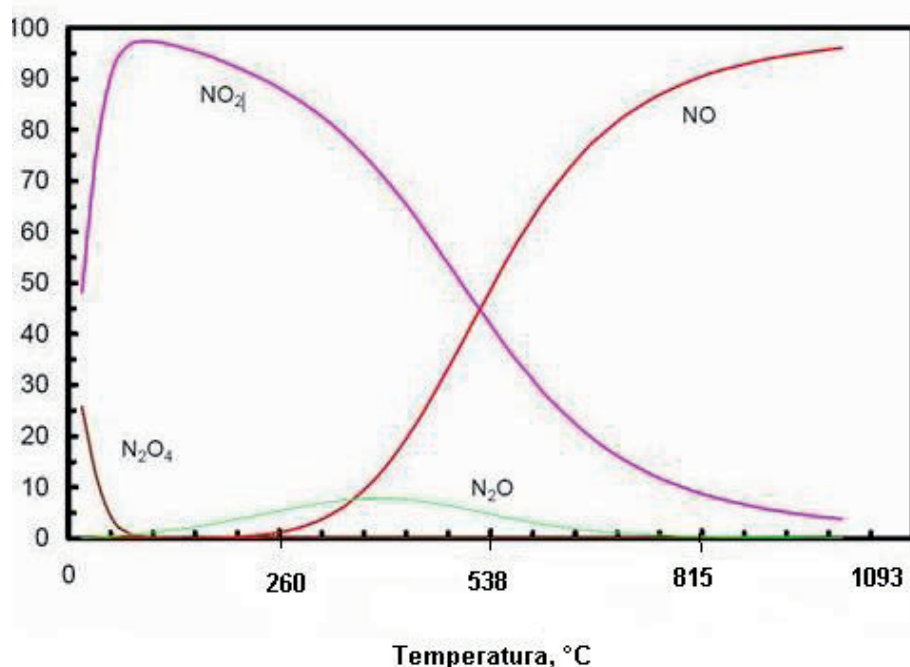


Figura 3: Porcentaje de especie de NOx vs Temperatura

Los NOx se producen por 2 vías:

- 1) Oxidación de N₂ con aire de combustión; es despreciable en los regeneradores de los FCC, dado que las velocidades de reacción son muy bajas a temperaturas inferiores a los 870 °C.
- 2) Por oxidación de los compuestos de N₂ en el coque.

Las principales fuentes de nitrógeno en el regenerador provienen de la carga, donde aproximadamente el 50% queda en el Coque, siendo menos del 10% convertible a NOx.

La mayoría de los compuestos de nitrógeno en el coque se asocian al nitrógeno básico de la carga.

Existe una fuerte relación entre las emisiones de NOx y el exceso de O₂; lo que enmascara la dependencia con el nitrógeno básico de la carga, lo cual hemos confirmado en el desarrollo de esta prueba.

Balance de Nitrógeno en la Unidad de FCC:

N en la carga	Productos	Gas: NH ₃ , HCN < 10% Gasolina: ≈ 2% LCO: ≈ 13% Fondo: ≈ 35%
	Flue gas	≈ 50% N (coque) { ≈ 35-40% N₂ ≈ 5-10% NOx (NO)



Mecanismo de formación de NOx en el regenerador:

El mecanismo de formación de NOx es bastante complejo y no del todo conocido.

El N del coque aparece primero en el Rg como intermediarios nitrogenados (HCN, NH₃, etc.), y cerca del 90% son convertidos, directa o indirectamente, en nitrógeno molecular (N₂) durante la regeneración; mientras que el 10% restante forman NOx (principalmente NO).

La reacción de los NOx con el CO ayuda a reducir las emisiones de NOx, al convertirse en N₂.

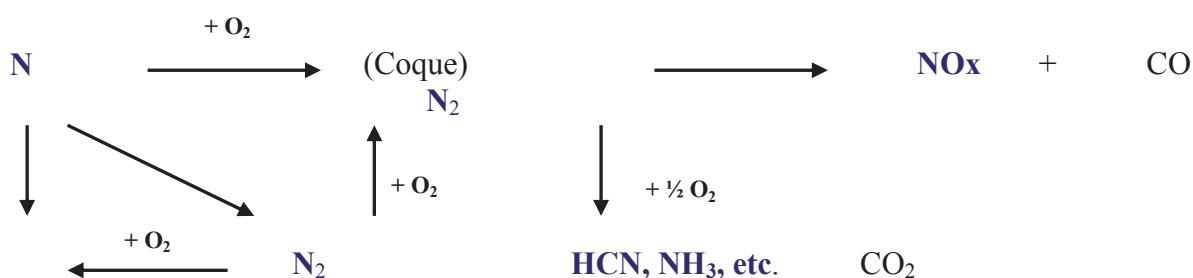


Figura 4

El Pt presente en el promotor de combustión y altos excesos de oxígeno incrementan fuertemente los NOx. El Pt cataliza la oxidación hacia NO de los intermediarios nitrogenados reducidos.

Además, como el Pt produce un decrecimiento en la fase gaseosa de la concentración de compuestos reductores como el CO, disminuye aún más su disponibilidad para reaccionar con el NO.

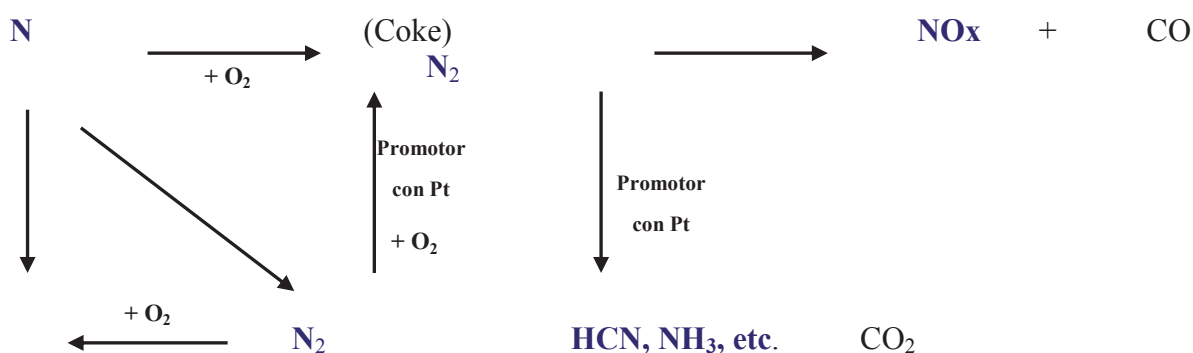


Figura 5

Consecuentemente reducir simultáneamente CO y NO en un Rg de FCC operando a combustión completa es muy difícil de lograr. Para alcanzar este objetivo se probó en la UFCCA un aditivo en el cual el Pt es sustituido por otro metal (o dos metales) en la reacción catalítica de oxidación de CO a CO₂. Este metal también cumple la función de promover en menor medida reacciones que producen NOx en el Rg, tales como las de oxidación de NH₃ y HCN, catalizando la oxidación de estos compuestos a nitrógeno molecular.

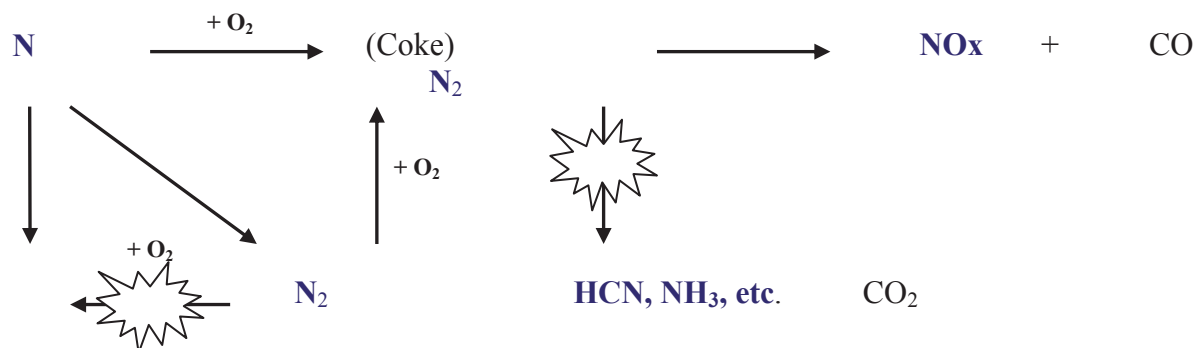


Figura 6

IV. DESARROLLO: TEST LLEVADOS A CABO CON PROMOTOR DE COMBUSTIÓN BAJO NO_x

La primera prueba industrial con el promotor de combustión bajo NO_x se realizó en el FCCA, el mismo venía premezclado con el catalizador.

El agregado de este promotor es 3 veces superior al del promotor en base a Pt utilizada normalmente en esta Unidad.

Se tuvo en cuenta el tiempo necesario para la desactivación del promotor en uso en base a platino. En función de la severidad operacional del regenerador, de la temperatura de la fase densa y el tiempo de residencia, el tecnólogo recomendó esperar 1 semana antes de ver los resultados.

En el siguiente gráfico se observan los datos del analizador continuo de O_2 (C1-AI401) y de NO_x (C1-AI403).

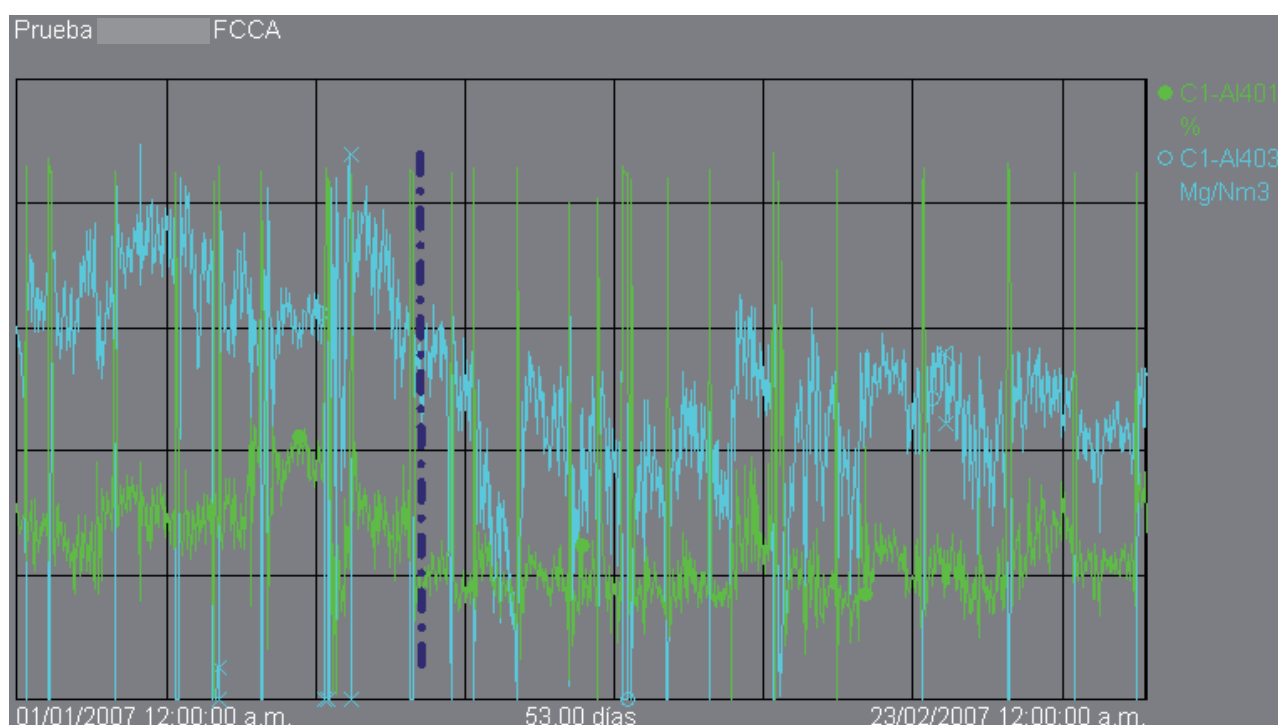


Figura 7



El gráfico siguiente muestra los datos antes y durante la prueba, que están divididos en la primera semana, mientras se encontraba aún activo el Pt, y hasta finalizar la experiencia.

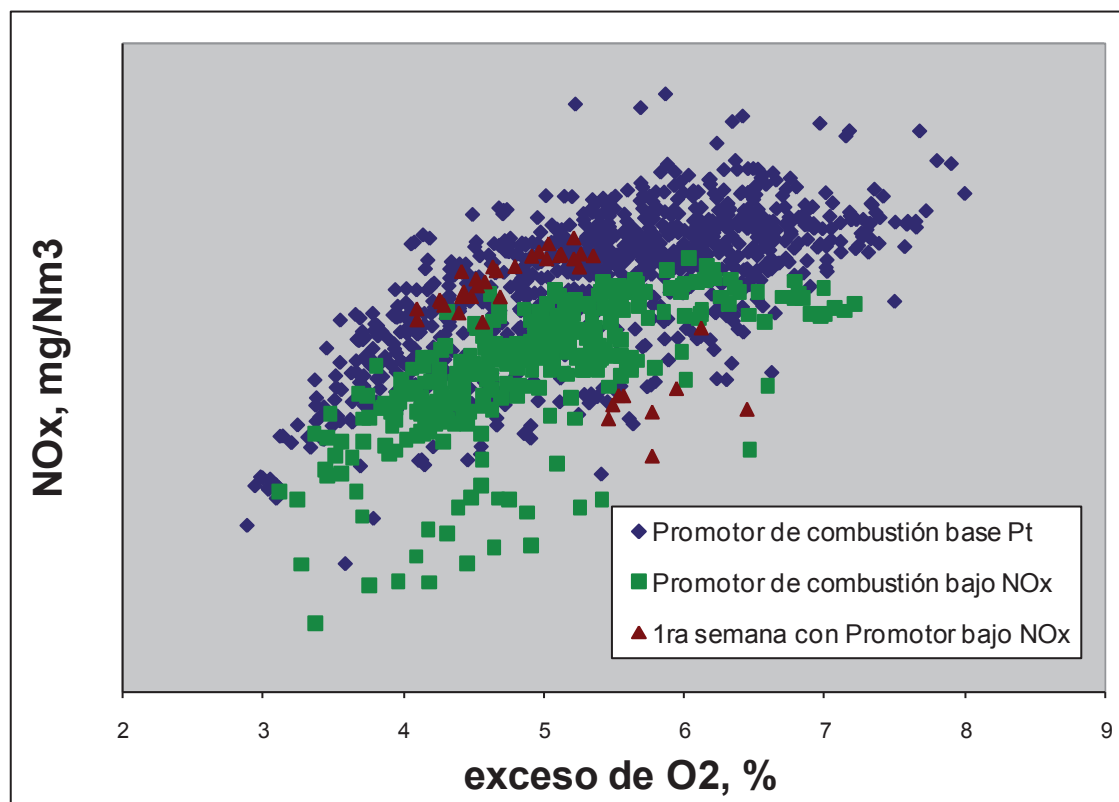


Figura 8

Se pudo apreciar que durante el test la totalidad de los datos en promedio hora se mantuvieron debajo del nivel guía para los NOx (450 Mg/Nm3).

Se pone de manifiesto la fuerte relación entre el exceso de O2 y emisiones de NOx.

Como puede verse en los siguientes gráficos no se vieron afectadas ni las emisiones de CO, incluso decrecieron; ni las temperaturas de fase densa y fase diluida.

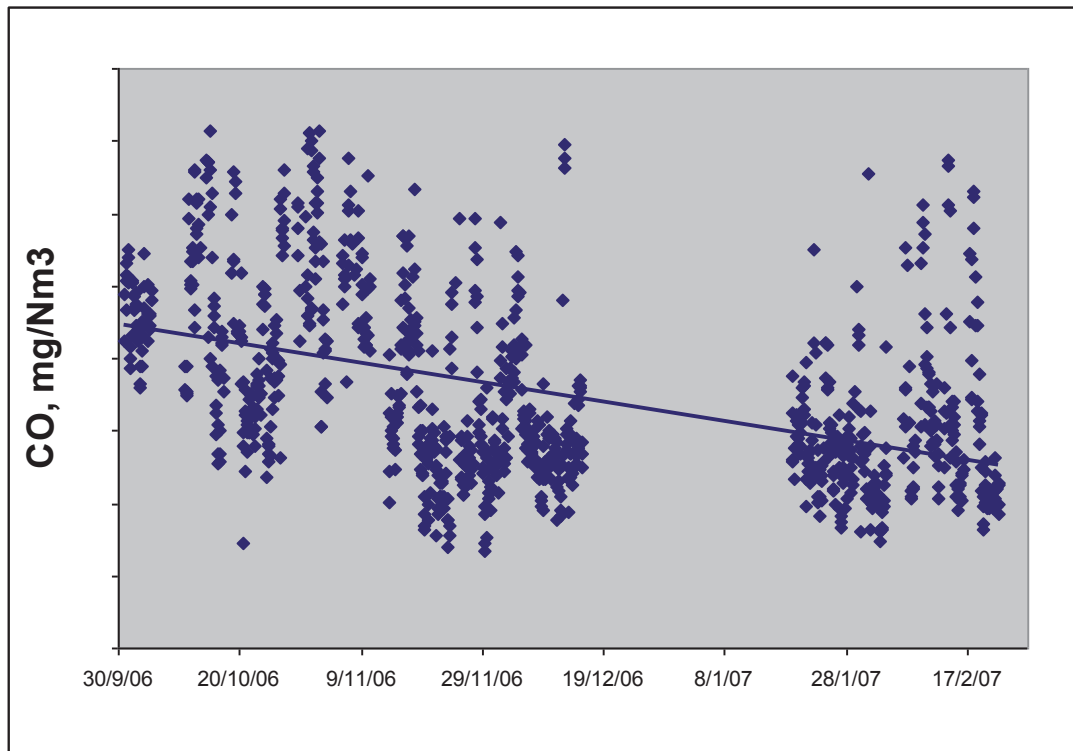
YPF

Figura 9

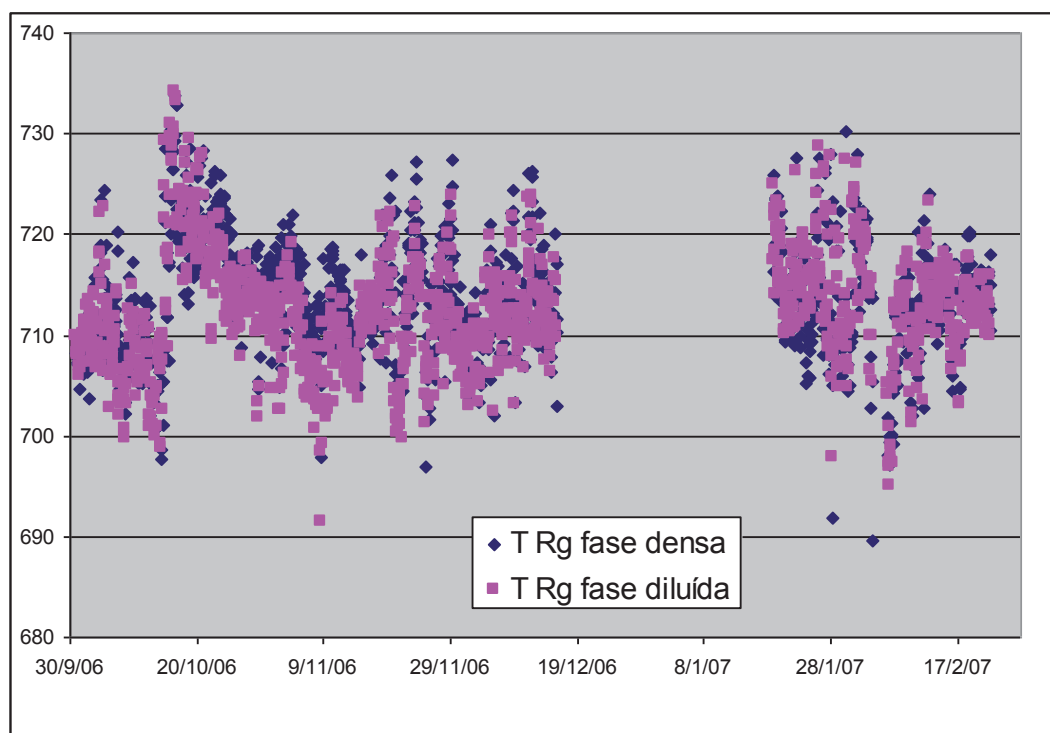


Figura 10



Tal como aparece en bibliografía, no se comprobó una relación directa entre el nitrógeno básico de la carga y las emisiones de NO.

Durante la prueba el nitrógeno total promedio fue de 2100 ppm, siendo el Nitrógeno básico en promedio 835 ppm; con una desviación estándar del 14%. En las cargas procesadas en esta Unidad el nitrógeno básico representa entre el 40 y 60 % del total.

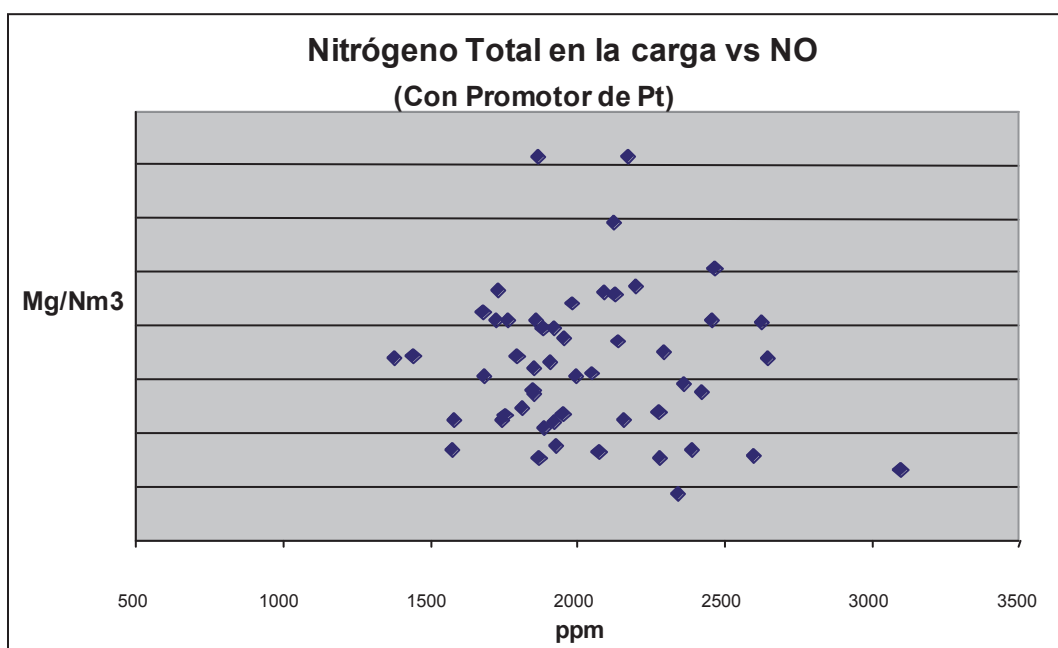


Figura 11

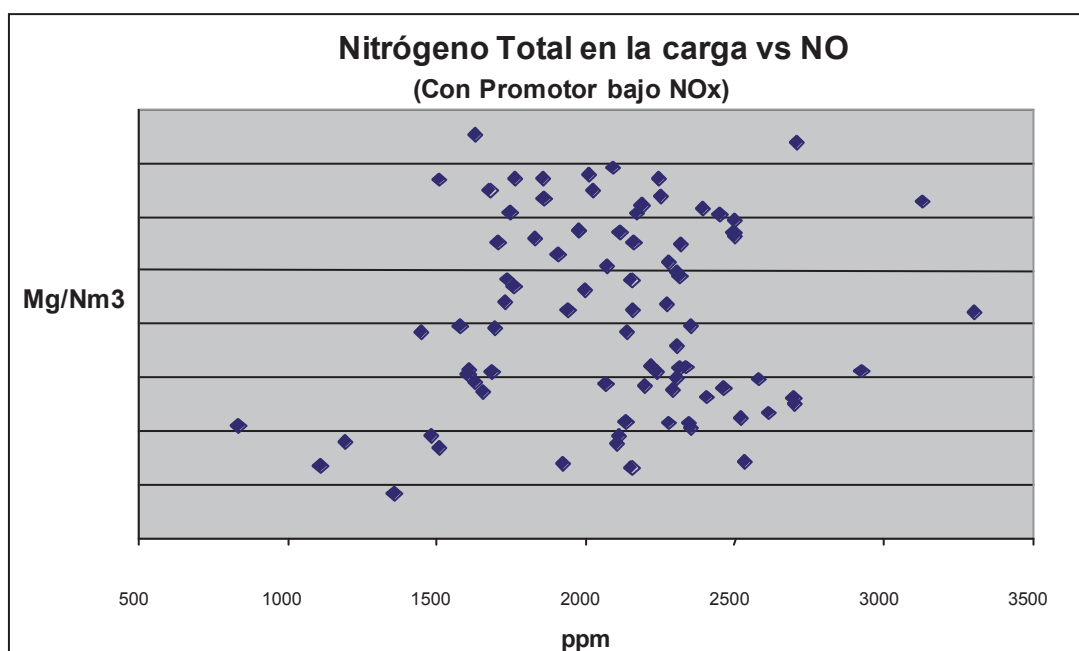


Figura 12

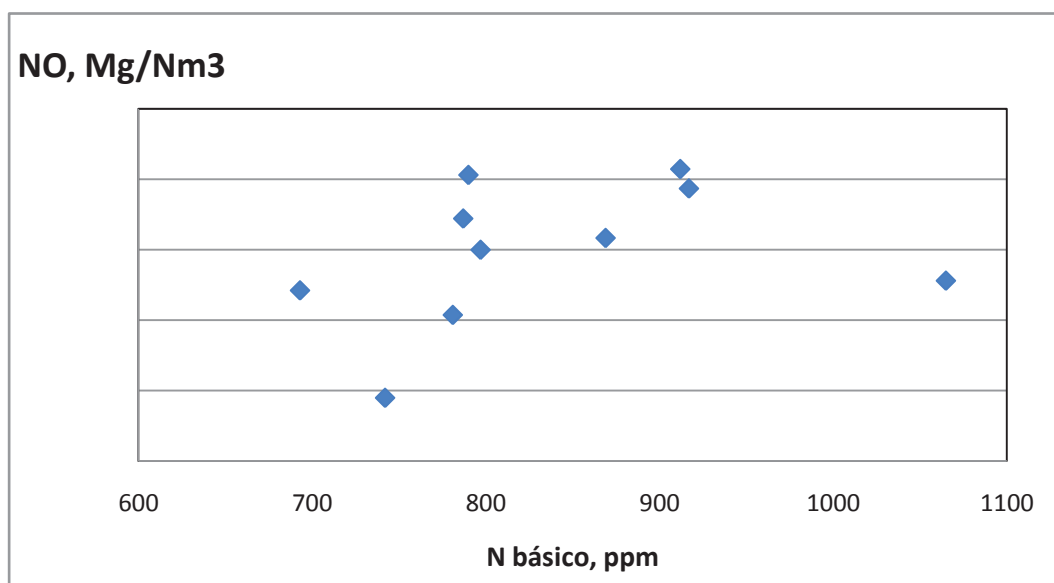


Figura 13

Como una pequeña porción del nitrógeno de la alimentación sale del regenerador como NO_x, factores que afecten a la formación de coque son más significativos que el incremento de nitrógeno en la carga.

Lo que puede parecer un cambio significativo en el Nitrógeno de la alimentación puede dar lugar a tan sólo un pequeño cambio en las emisiones de NO_x.

Por lo tanto cambios operacionales (temperaturas del regenerador, nivel del lecho, exceso de oxígeno, CO, etc.), y cambios en el hardware, ya sea intencional (revamping) o no intencionales (desgaste normal o daños); cambios en el aire y/o distribución de catalizador pueden tener una importante y en gran parte imprevisibles repercusiones sobre las emisiones de NO_x.

Luego de la evaluación de esta prueba se decidió agregar continuamente este aditivo, el cual se adiciona todos los días al 0,3% en la UFCCA, logrando un muy buen resultado. Incluso en los últimos días de julio del 2008 se llegó a valores cercanos al límite requerido en EE.UU.; como puede observarse en los siguientes gráficos.

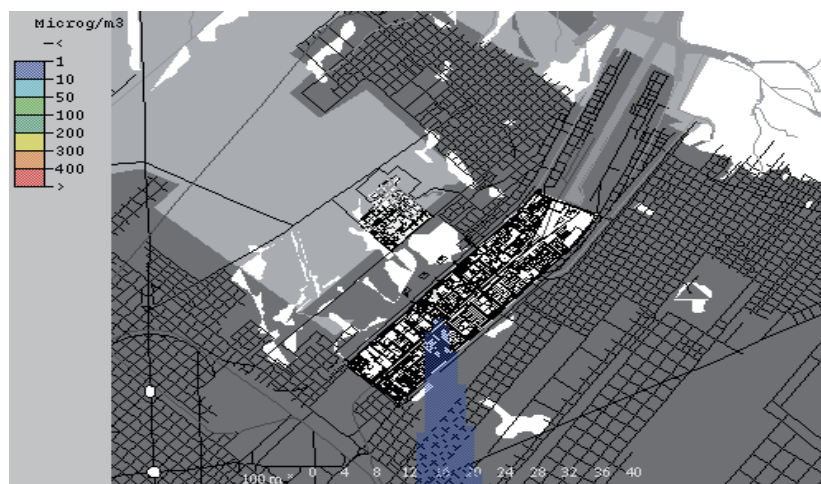


Figura 14

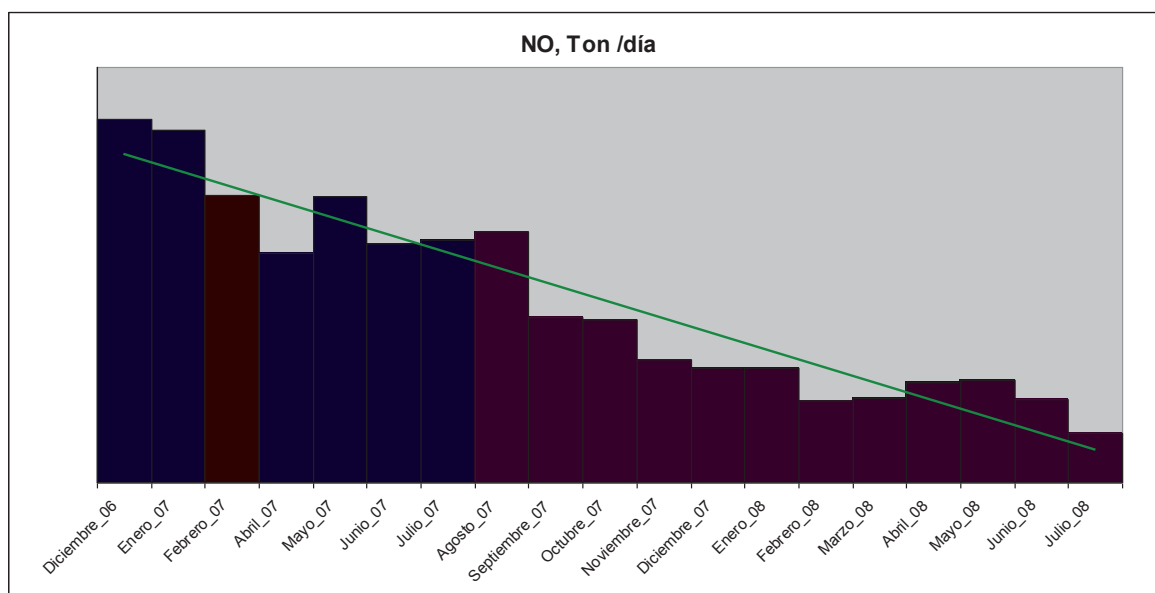


Figura 15

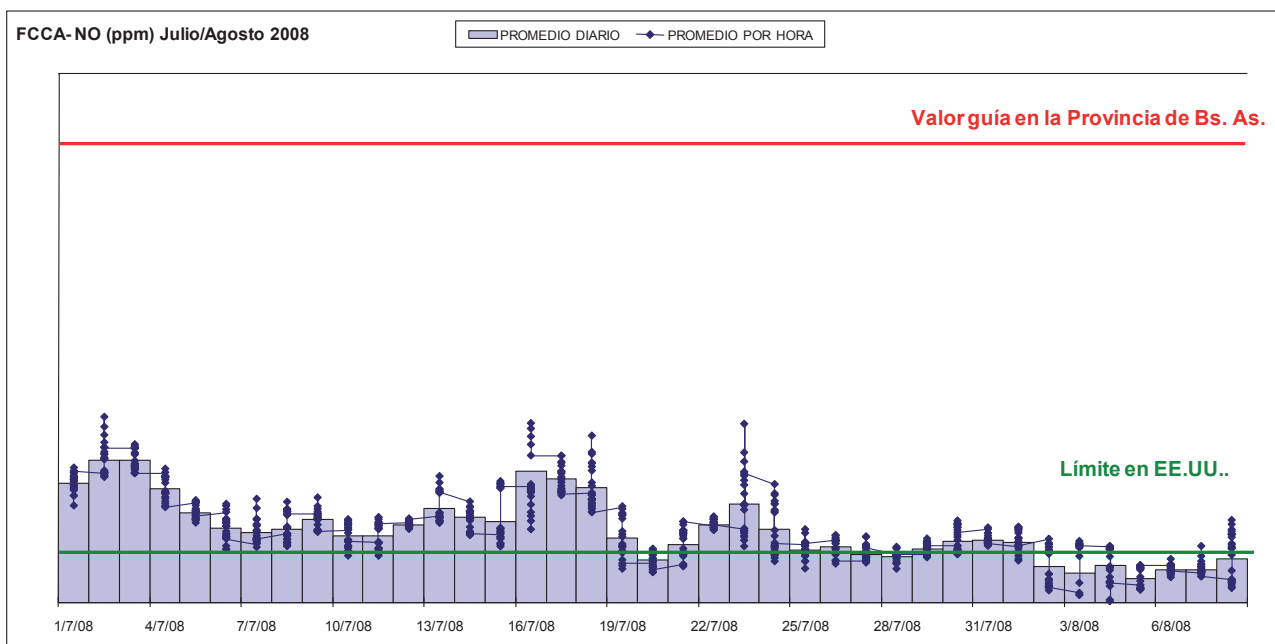


Figura 16

Cabe aclarar que estos bajos valores de NO estuvieron favorecidos por menor rendimiento de carbón, menor exceso de O_2 , mayor temperatura de la fase diluída; ya que el FCCA estaba a máxima carga debido a la parada de la UFCCB.

En la UFCCB se está terminado la evaluación de tres promotores de combustión bajo NOx.

La UFCCA mantiene un 0,3% de promotor de combustión bajo NOx en su inventario; mientras que en la UFCCB este porcentaje varía entre 0,5 y 1%.



V. INTRODUCCIÓN: ADITIVO REDUCTOR DE SO_x

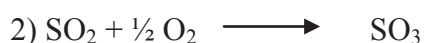
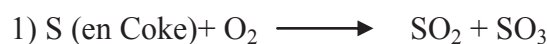
Los óxidos de azufre (SO_x) constituyen una de las principales causas de la lluvia ácida. Los SO_x se forman en el regenerador cuando se oxidan las moléculas de azufre en el coque durante la regeneración de catalizador. Si bien sólo una pequeña parte del azufre en la alimentación, generalmente menos del 10%, acaba en coque, todo se oxida a SO_x.

Los regeneradores de los FCC liberan típicamente un 80-90% de SO₂ y el resto de SO₃. Uno de los métodos de reducción de dichos óxidos es el agregado de aditivo.

La formulación del aditivo facilita una rápida oxidación del SO₂ a SO₃ y adsorción del SO₃ formado durante la combustión en el regenerador como sulfato.

El mecanismo de reacción es el siguiente:

En el regenerador:



El SO₃ se adsorbe en el aditivo con mayor facilidad.

En el riser: el azufre adsorbido en el aditivo es liberado en el reactor como SH₂.



En el stripper:



La cantidad de SO_x formada depende de la cantidad y tipo de azufre en la carga (vinculado a la composición de la alimentación a la unidad), y el rendimiento de coque. También influye la operación del stripper del Rx.

Se han identificado un número de variables operativas que tienen efectos significativos en el comportamiento del aditivo: promotor de combustión; relación de la velocidad de circulación al inventario de catalizador; TR_g y TR_x; exceso de O₂, concentración del aditivo; y eficiente operación del stripper del Rx.



VI. DESARROLLO: TEST LLEVADOS A CABO CON ADITIVO REDUCTOR DE SO_x

Se realizaron pruebas con aditivos reductores de SO_x de tres proveedores diferentes, teniendo que repetir la experiencia en una oportunidad debido a que la primera vez el comportamiento del aditivo quedó enmascarado por una contaminación en la carga.

A fin de transmitir lecciones aprendidas se desarrolla más detalladamente esta experiencia

VI.1. 1RA PRUEBA:

Se llevó a cabo una primera prueba a lo largo de 10 días realizando un “shock” inicial y luego el agregado de cantidades decrecientes de aditivo, de modo de lograr una buena impregnación y mantener una concentración del orden del 1 % del mismo en el inventario de catalizador.

Si bien se incrementa el contenido de SH_2 en la corriente de gases a la unidad tratadora de Aminas, este incremento no genera un inconveniente en el tratamiento del gas.

Transcurridos los primeros días de esta experiencia y tomando las mediciones en la corriente de flue gas emitido a la atmósfera se observó una disminución drástica en el contenido de SO_2 en la corriente de gases de combustión. En la *Figura 17* puede observarse la tendencia del SO_2 a lo largo del tiempo. Con el fin de contrastar mediciones y asegurar el correcto funcionamiento del analizador en línea se tomaron mediciones adicionales puntuales con el testo corroborando el correcto funcionamiento de los analizadores.

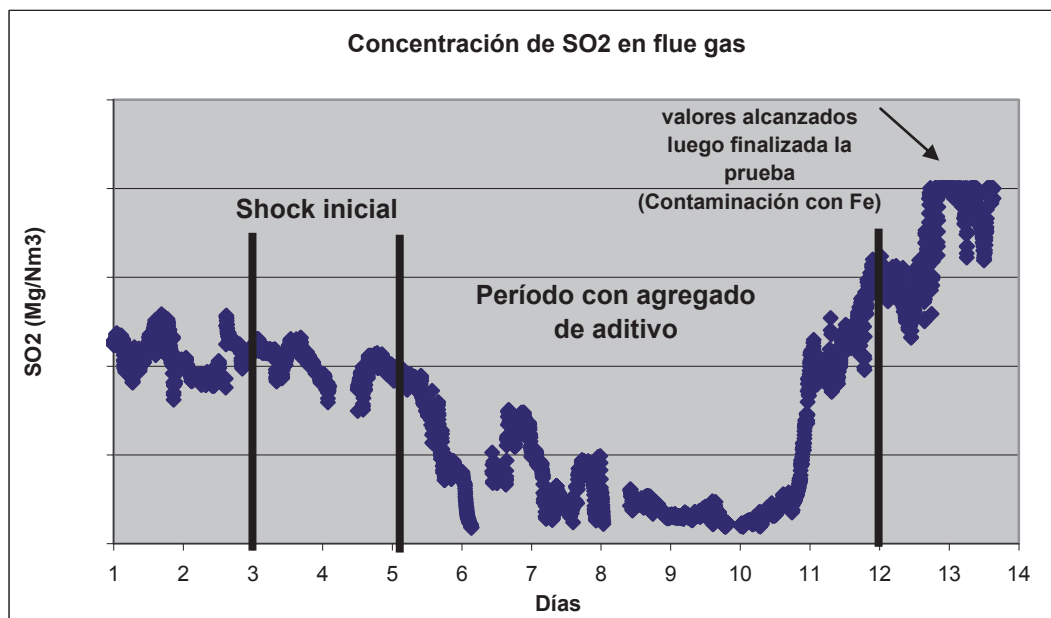


Figura 17

En la *Figura 18* se muestran las variaciones del contenido de azufre en la carga, donde se observa que para el período de prueba considerado los valores no variaron considerablemente.

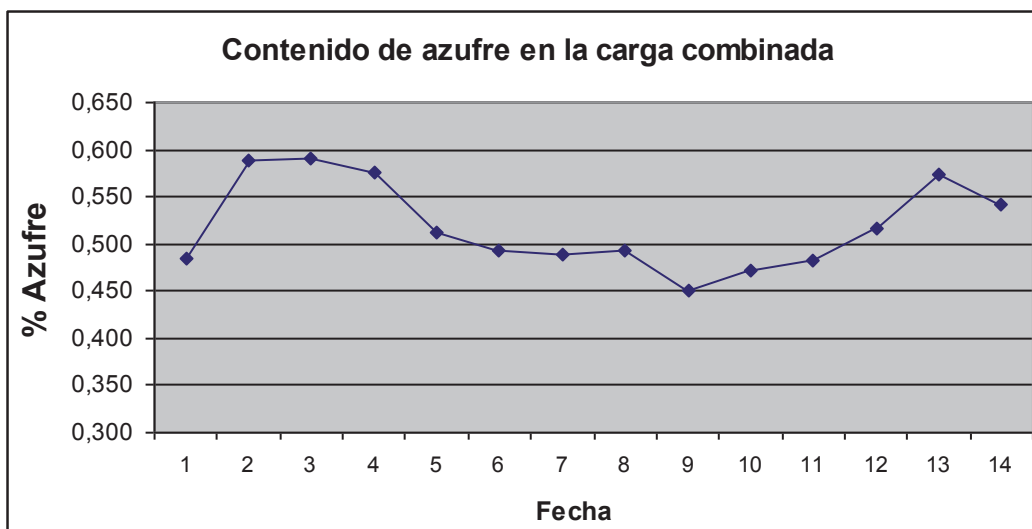


Figura 18

Las variables operativas que influyen en la eficiencia del aditivo se mantuvieron constantes durante la prueba.

Los valores obtenidos de emisión cuando finalizábamos la prueba fueron luego dilucidados, detectando una contaminación con Fe en la carga, por haber procesado recuperado de tanques y piletas.

Observábamos que el valor de SH₂ disminuía en la corriente de fuel gas, y las emisiones superaban el límite del analizador.

El siguiente cuadro muestra como se modificó la distribución de Azufre en la Unidad FCCA cuando ocurrió la contaminación con Fe.

	Condiciones normales	Evento alto Fe
H₂S	52%	22%
LPG	0,2%	0,2%
Gasolina	2%	2%
LCO	15%	12%
HCO	5%	4,5%
Decantado	25%	20%
Coke	2-3%	40%

Luego un consultor de una de las empresas proveedoras nos explicó el fenómeno ocurrido: en Unidades con altos tiempos de residencia, el Fe se combina en el reactor con el H₂S, formando FeS, que luego en el regenerador se transforma en SO_x.



VI.2. SIGUIENTES PRUEBAS

Atendiendo al cuidado del medioambiente no se había discontinuado el uso de aditivo reductor de SO_x en las UFCC de la Refinería La Plata, por lo que en la segunda prueba ya el lecho estaba impregnado, manteniéndose alrededor del 2% de dicho aditivo en el inventario de catalizador.

En los sucesivos ensayos se mantuvieron estrictamente controladas tanto las propiedades de la carga como las variables operativas. Por ejemplo, el azufre promedio durante la segunda evaluación fue de $0,387 \pm 0.035$ %p.

Para comparar los distintos aditivos, sin interrumpir la adición, se eliminaron los datos intermedios, con el fin de considerar los tiempos de deterioro de cada uno; y se utilizó como herramienta el modelo de simulación riguroso de proceso FCCMod de Chevron. Dicho simulador tiene incorporado un aditivo reductor de SO_x estándar, que se utilizó para contrastar el comportamiento de los aditivos evaluados.

Se analizaron todos los datos obtenidos tanto de emisiones como de variables operativas y propiedades de la carga, y se consideró un período para cada aditivo de modo tal que fueran lo más semejantes posible. Monitoreando también el Fe en el e-cat.

Considerando el azufre en la carga y las variables operativas de cada período se calculó el porcentaje de reducción de SO₂ con respecto a la emisión base (sin aditivar, calculado por simulación con FCCMod), obteniéndose para todos los aditivos una reducción entre 65 y 70%.

Luego se analizó el agregado de cada aditivo con respecto al aditivo estándar que posee el simulador necesario para obtener la misma reducción de la emisión de SO₂.

Posteriormente se calculó el % de reducción de SO₂ por kg de aditivo agregado.

Por último el índice que se utilizó para realizar el ranking final fue el que vincula la performance con el precio.

Índice: % de reducción de SO₂ obtenido /KUSD

Este índice significa que por cada 1000 USD diarios invertidos en aditivo se obtiene una reducción del XX% en las emisiones de SO_x.

Se logró alcanzar en todos los casos, en promedio, valores de SO₂ inferiores al nivel guía de emisión para efluentes gaseosos (500 mg/Nm³-Decreto 3395/96).

VI.3. EVOLUCIÓN DE LAS EMISIONES DE SO_x

Los siguientes gráficos muestran la evolución de las emisiones de SO_x en la UFCCA, que es la que presenta las mayores complicaciones en este contaminante, no solo por el azufre sino por la composición de carga.

La *Figura 19* muestra las emisiones de SO_x en promedio hora y diario antes de la utilización de aditivo reductor.

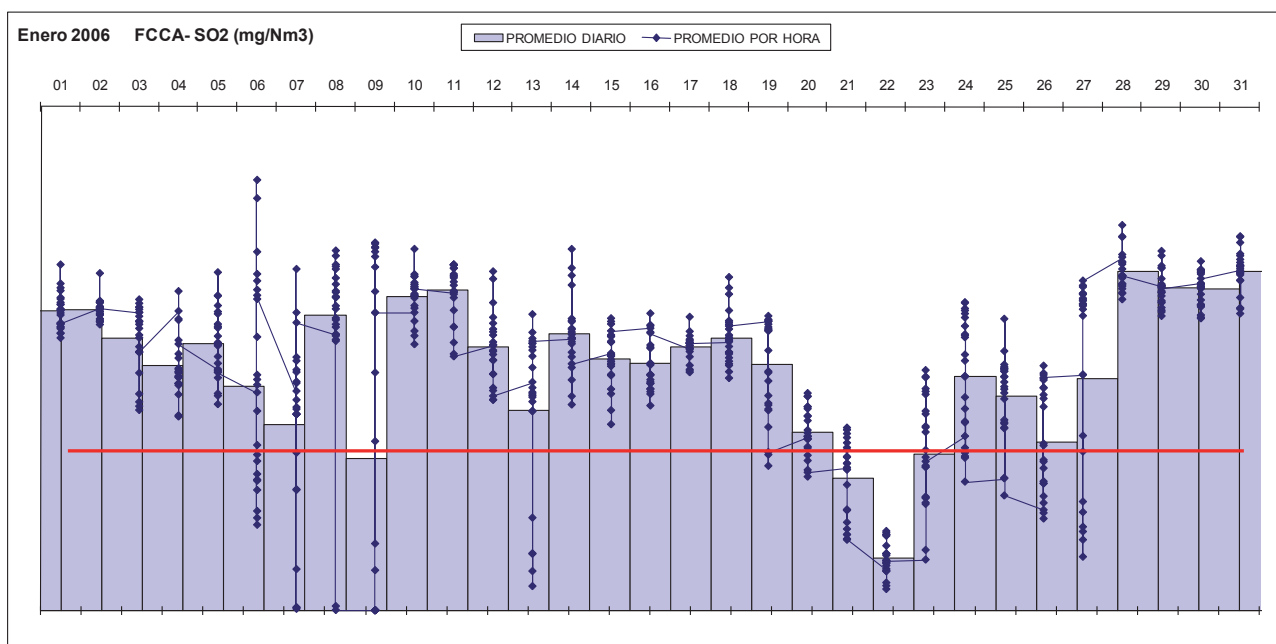


Figura 19

En la *Figura 20* se presenta las emisiones un año después utilizando aditivo reductor de SO_x; se puede señalar como se descontrola la emisión un día por contaminación de la carga (procesamiento de slop).

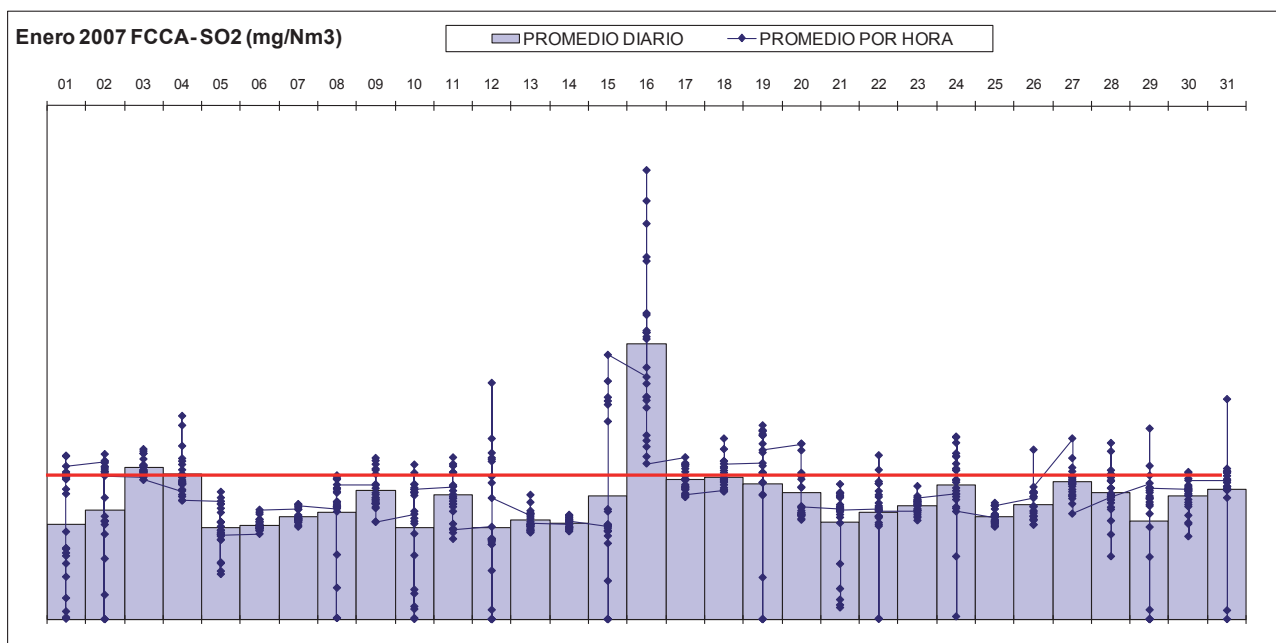


Figura 20

Luego con el fin de absorber estas desviaciones se optimizó la adición, se trabajó conjuntamente con el sector de Planificación, Operaciones y el Centro de Tecnología, para controlar la calidad de la carga, y poder adelantarse al futuro impacto cuando se procese. Se estima con la composición de la carga el azufre a procesar en la Unidad; luego el operador de planta entra en un gráfico para inferir la cantidad de aditivo a utilizar; con circulación y carga como paramétricas.



Paralelamente se determina cuánto y por cuánto tiempo puede procesarse una carga con determinado Fe para no excederse de 0,7%p de Fe en el e-cat.

El resultado de este trabajo interdisciplinario puede verse en la *Figura 21*, y como evolucionó el Fe en e-cat en la *Figura 22*.

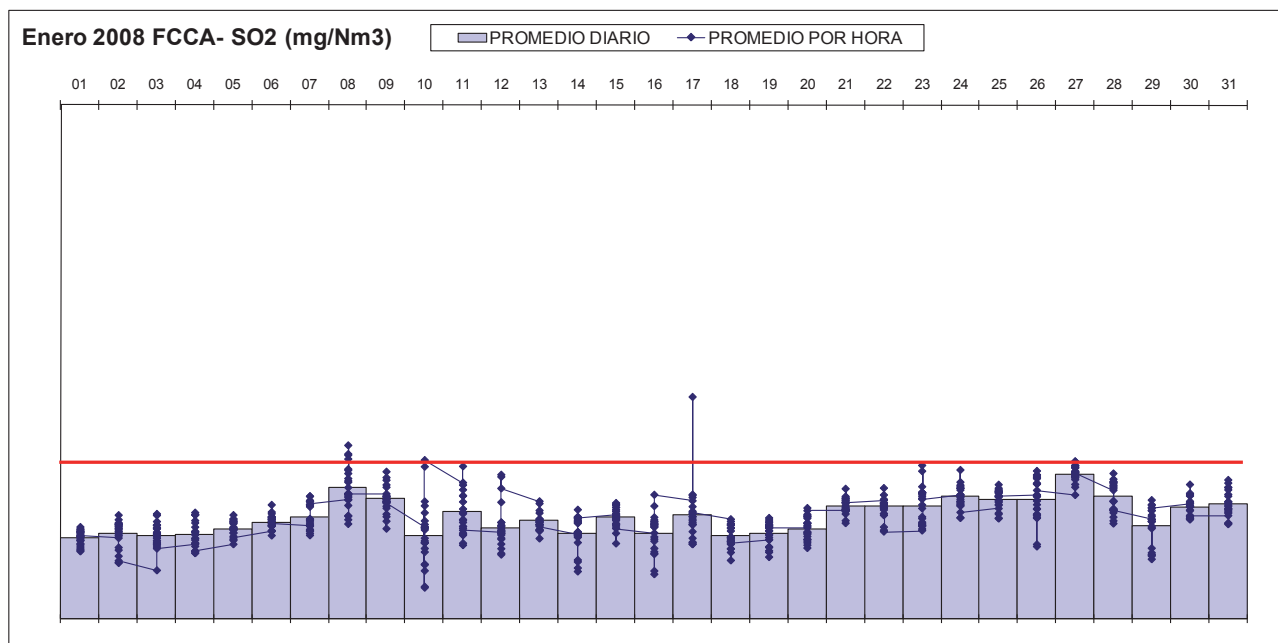


Figura 21

Fe (%)

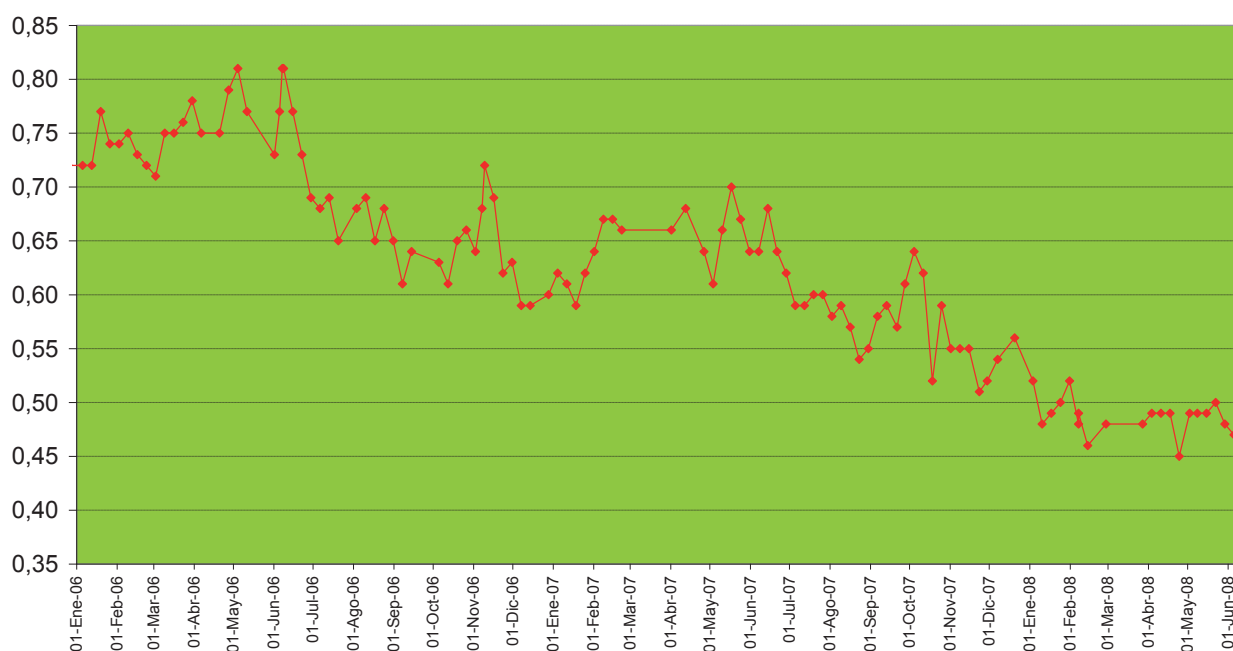


Figura 22

Actualmente la UFCCA mantiene entre un 2,5 y 3% de aditivo reductor de SO_x en su inventario; mientras que en la UFCCB este porcentaje varía entre 1,5 y 2.



VII. CONCLUSIONES

Los aditivos reductores de NOx y SOx resultan una alternativa a la realización de grandes modificaciones en el Hardware, Scrubber o Hidrotratamiento de la carga, ya que permiten reducir las emisiones de dichos compuestos a los límites requeridos de emisiones actuales.

Las emisiones de SOx y especialmente de NOx pueden ser muy variables tanto en diferentes unidades de FCC, como en una misma unidad. En consecuencia el comportamiento de un aditivo no se puede determinar simplemente evaluando los datos crudos de emisiones.

El mecanismo de formación de los NOx es más complejo que el de SOx y altamente influenciado por el diseño de la Unidad, funcionamiento y condiciones de operación en el regenerador.

En el período ensayado la reducción de NO observada se encuentra entre el 15 y 20%; mientras que para el SO2 se vio una disminución del 65%-70%; con un exceso de oxígeno de $5 \pm 1 \%$.

Se recomienda que durante las evaluaciones de aditivos se controlen todas las variables operativas que tienen efecto en la performance de los aditivos, como así también las propiedades de la carga procesada.

Hay que llegar a una relación de compromiso con el exceso de O2, ya que un valor elevado disminuye los CO pero aumenta los NOx.

Para lograr una buena performance del aditivo reductor de SOx, es importante controlar la uniformidad de la distribución de aire en el Rg, y tener una eficiente operación del stripper del Rx.

El promotor de combustión bajo NOx debe agregarse diariamente, y en cantidades superiores al promotor de Pt, para mantener la promoción de CO. Además se debe controlar rigurosamente la temperatura del Rg.

La performance de los aditivos varía según la UFCC ensayada.

Se recomienda realizar las pruebas lo suficientemente largas, por lo menos 30 días, no solo para permitir la desactivación del Pt en el caso del promotor de combustión bajo NOx; sino para obtener la adecuada recolección de datos, como así también absorber las variaciones en la operación.

Los aditivos dan flexibilidad a las UFCC, son de fácil utilización y tienen un impacto rápido en las emisiones.



VIII. AGRADECIMIENTOS

A los directivos de Refinería La Plata, que nos permitieron, aún cuando los valores de emisiones gaseosas se encontraban por debajo de los valores guía exigidos por el ente gubernamental, llevar adelante la prueba, comprometiéndose luego a la utilización de estos aditivos en forma continua. Logrando actualmente valores próximos a los estándares internacionales, demostrando así concretamente el compromiso del Complejo Industrial La Plata en el cuidado del Medio Ambiente.

Grupo de trabajo de operaciones: Daniel Valassi, Marcelo Ruiz, Darío Guzmán, Gerardo de Irureta, Bruno Santanatoglia, Juan Manuel Martínez, Paula Marré, Gustavo Oña. (Refinería La Plata).

Operadores, supervisores y técnicos de operaciones de la UFCCA y UFFCB (Refinería La Plata).

Grupo de trabajo de FCC (CTA).

Personal de laboratorio (Refinería La Plata).

Grupo de comunicación y RR.EE. (Refinería La Plata).

IX. BIBLIOGRAFÍA

- Petroleum and Coal: The role of additives in reducing fluid catalytic cracking SO_x and NO_x emissions. A. Vierheilig and M. Evans.
- Presented at the 2004 AIChE Annual Meeting: Integrated view to understanding the FCC NO_x puzzle. Frank S. Rosser, Mark W. Schnaith and Patrick D. Walker. UOP LLC.
- Papers de los proveedores (FCC S.A./Albermale, GRACE, BASF, INTERCAT).

X. NOMENCLATURA

UFCC: Unidad de Cracking Catalítico Fluidizado

Rg: Regenerador

Rx: Reactor

GOD: Gasoil decantado o slurry.

e-cat: Catalizador de equilibrio