

Soluciones catalíticas para incrementar la capacidad de procesamiento de carga pesada

José Marcos Ferreira - Fábrica Carioca de Catalisadores SA (josemarcos@fccsa.com.br)
Rua Nelson da Silva, 663, Dist. Industrial de Santa Cruz
Rio de Janeiro - Brasil - 23565-160

William Richard Gilbert - Petrobras CENPES/PDAB/TFCC (gilbertw@petrobras.com.br)
Raul Rawet - Petrobras CENPES/PDAB/TFCC (raulrawet@petrobras.com.br)
Cidade Universitária, Quadra 7, Ilha do Fundão
Rio de Janeiro - Brasil, -21941-598

Sinopsis

Cuando existe la necesidad u oportunidad de añadir una corriente pesada a la dieta de una UFCC, es posible que el incremento del delta coque imponga limitaciones operativas al refinador, como el incremento de la TFD, que lleva el regenerador a alcanzar temperaturas cercanas del límite metalúrgico del material. Sin un catcooler, las formas más usuales de enfriar el regenerador son la disminución de la carga o inyección de fluidos en el riser, que tienen un alcance limitado y pueden interferir en el perfil de rendimientos o reducir la capacidad de producción, anulando las ganancias del procesamiento de una carga más pesada.

Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. presenta un enfoque innovador a esta situación, por intermedio del FlexCool, una extensión tecnológica de sus familias de catalizadores. Desarrollado por CENPES/Petrobras, FlexCool proporciona flexibilidad a las unidades que tengan limitación de la TFD, una vez que actúa directamente en el balance de energía de la UFCC, reduciendo el delta coque. Las ventajas ya demostradas comercialmente se traducen en incremento de carga y procesamiento de residuo en la unidad, como consecuencia de la amplitud en la limitación de la temperatura de fase densa.

1. Introducción

En el proceso de FCC los hidrocarburos pesados en el rango del gasóleo de vacío y crudo reducido (RAT) se convierten en productos más livianos, principalmente gasolina y GLP, por medio de reacciones de craqueo catalítico. Una porción pequeña de la carga es convertida a coque, residuo de carbón, que se deposita sobre el catalizador llevándolo a su desactivación temporaria. El catalizador sucio de coque, llamado catalizador gastado, es despojado con vapor, para recobrar los compuestos volátiles atrapados en los poros, y transferido para el regenerador donde ocurre la quema del coque y la recuperación de su actividad, pasando a llamarse catalizador regenerado, el cual es transferido de vuelta al reactor donde se inicia un nuevo ciclo de craqueo y regeneración. La energía liberada en la quema del coque, transferida por el catalizador caliente desde el regenerador hacia el reactor, es utilizada para vaporizar la carga y satisfacer la demanda energética de las reacciones endotérmicas del craqueo.

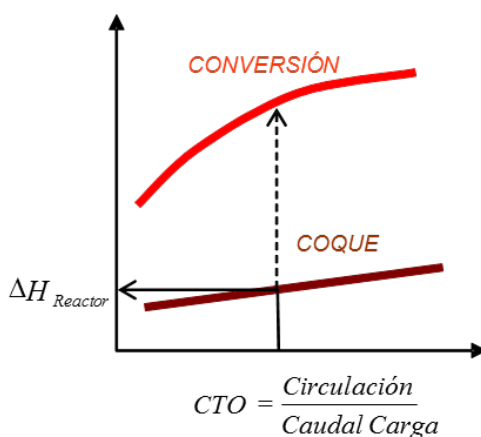


Figura 1 – Curvas de rendimiento de coque y de conversión de FCC versus la relación CTO

2. Balance de Energía del FCC y el concepto de Delta-coque

La FCC opera en equilibrio dinámico entre la demanda de energía del reactor y la liberación de energía por la quema de coque en el regenerador. Para una dada calidad de carga y catalizador, existen curvas de rendimiento de coque y conversión con respecto a la relación Catalizador-Aceite (CTO – Figura 1), definida como la relación entre la circulación del catalizador y el caudal de carga. El convertidor de FCC automáticamente ajusta el CTO para producir el coque necesario para atender la demanda energética ($\Delta H_{\text{Reactor}}$); así, la conversión es una consecuencia. Una simplificación común para entender el proceso es considerar la demanda de energía por unidad de caudal o el rendimiento de coque del FCC como constantes.

Cuando se analiza el balance de energía de la FCC con más detalle (Figura 2), se observa que el reactor transfiere energía química en forma de coque hacia el regenerador y este transfiere energía térmica (catalizador caliente) para el reactor. La cantidad de energía química por unidad de catalizador es proporcional al delta-coque del catalizador, definido como el rendimiento de coque dividido por la relación CTO. Cuanto menor el delta-coque, mayor debe ser la CTO para atender una determinada demanda energética del FCC (constante).

La variación de la CTO afecta el flujo de energía térmica del regenerador hacia el reactor. Un incremento de la CTO, por ejemplo, es automáticamente compensado por una reducción en el diferencial de temperatura entre el reactor y el regenerador para mantener el flujo de energía constante ($m.C_p.\Delta T$). Como la temperatura del reactor (TR_x) se fija por el control de temperatura, la temperatura del regenerador (TRD) es forzada a disminuir. La consecuencia, por lo tanto, de una intervención en el proceso que resulte una reducción del delta-coque, mientras se mantienen todas las entradas y salidas del convertidor iguales, es la reducción de la temperatura del regenerador [1].

En una operación típica de FCC, el operador busca el máximo caudal de carga posible para una determinada conversión mínima, capaz de atender la especificación de los productos y el objetivo económico de la unidad. El caudal máximo de aire al regenerador para quemar el coque y la temperatura máxima del regenerador son dos limitaciones comunes del convertidor de FCC.

Muchas veces, una forma de maximizar la rentabilidad de una FCC es a través del procesamiento de cargas con mayor contenido de crudo reducido (RAT), fracción del aceite que destila arriba de 540°C . El procesamiento de cargas más pesadas tiene rendimiento de coque más alto para una determinada conversión y también delta-coque más alto que cuando se procesan cargas más livianas, exigiendo ajustes del proceso para viabilizar su procesamiento.

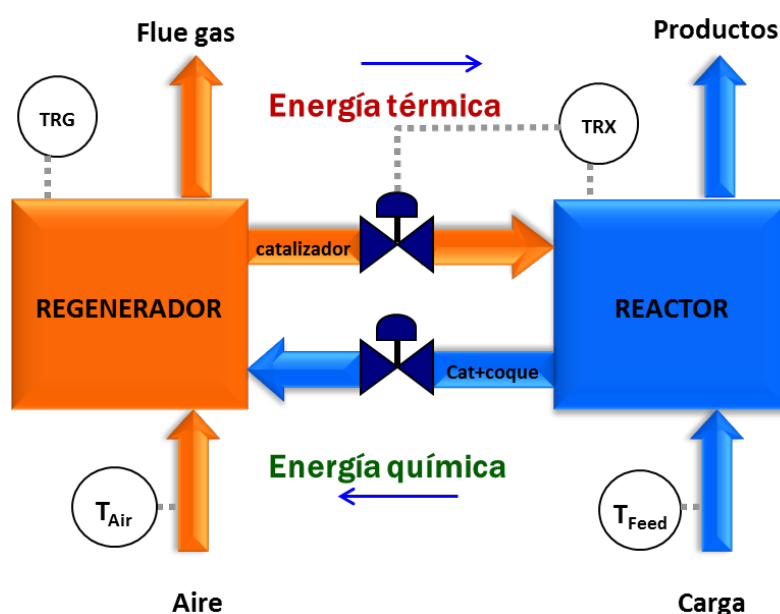


Figura 2 – Balance de energía de la FCC.

3. Alternativas para reducción del delta-coque y la extensión tecnológica FlexCool

Existen algunas alternativas de proceso para la disminución de la temperatura de fase densa (TFD) del regenerador. Las unidades de FCC de residuo (RFCC), por ejemplo, utilizan un equipo específico, *catcooler*, para controlar la temperatura del regenerador. El *catcooler* retira energía del convertidor, aumentando la producción, el rendimiento de coque y la demanda de aire del regenerador. En unidades proyectadas para el procesamiento de residuo, se lleva en cuenta esta demanda adicional de soplate de aire en el dimensionamiento del equipo. En unidades existentes, el cambio de calidad de la carga para más pesada puede sobrepasar la capacidad del *catcooler* o del soplate, llevando al operador a buscar otros recursos para solucionar el problema.

Una alternativa adicional al *catcooler* es la inyección de agua (o nafta) en el riser, también con el objetivo de remover energía del convertidor. Esta opción tiene la desventaja adicional de aumentar la demanda térmica del condensador de tope de la fraccionadora principal e incrementar la producción de agua agria en el caso de uso de agua-riser.

Una tercera alternativa para reducir la TFD es actuar en el delta-coque del catalizador cambiando la formulación y reduciendo la concentración de ingredientes activos [2]. Esta intervención es utilizada por los fabricantes de catalizador, pero es demasiado delicada, involucrando el riesgo de pérdida de selectividad del catalizador. Otra dificultad es el control del grado de reducción del delta-coque necesario para lograr el objetivo de la UFCC, algo que involucra un profundo conocimiento no sólo de la tecnología de fabricación del catalizador, pero también de las particularidades de la UFCC en cuestión. Estos conocimientos muchas veces se quedan en lados opuestos de la mesa de negociación para la definición de la mejor opción catalítica para la UFCC. Otro problema es la necesidad de ajustar frecuentemente el delta-coque del catalizador en unidades que operan con calidad de carga variable. Existe una inercia natural en el reemplazo del catalizador, lo que dificulta el cambio del sistema catalítico en plazos relativamente cortos. En estos casos la extensión tecnológica FlexCool es la alternativa que acelera el proceso de optimización del catalizador.

La extensión tecnológica FlexCool permite el ajuste del delta-coque del sistema catalítico de una forma mucho más sencilla y rápida de lo que antes era posible. La especificidad en la reducción del delta-coque es garantizada de manera que los rendimientos de los productos de interés pueden ser optimizados sin la preocupación del atendimento de esta restricción. La extensión tecnológica FlexCool puede ser aplicada a diversos catalizadores, sin importar el tipo de carga y objetivo de producción. La Tabla I presenta un resumen de las ventajas y desventajas de las diferentes alternativas tecnológicas, comparando el FlexCool con otras opciones de control de la temperatura del regenerador.

Tabla I - Alternativas para control de la temperatura del regenerador

	Ventajas	Desventaja
<i>Catcooler</i>	Aumento de la conversión;	Aumento de demanda de aire; Inversión
Agua Riser	Aumento de la conversión; No necesita inversión para UFCC con inyección de agua en el riser	Aumento de demanda de aire; Aumento de demanda térmica en el condensador de cima; Aumento de producción de aguas agrias.
Nafta Riser	Aumento de la conversión	Desplaza igual volumen de gasóleo en unidad limitada por el soplate.

Tabla I - Alternativas para control de la temperatura del regenerador (continuación)

	Ventajas	Desventaja
Retraso en la quema del coque	Reducción de demanda de aire; No necesita inversión para UFCC con caldera de CO	Aumento de demanda de la caldera de CO; Regeneración deficiente.
Disminución de la actividad del catalizador	No necesita inversión	Riesgo de peor selectividad; Dificultad para el ajuste; Resistencia para cambiar el catalizador
Extensión tecnológica FlexCool	No necesita inversión	Sin aumento de demanda de aire; No hay riesgo de menor selectividad; Reversión y ajuste sencillos

4. Prueba de la extensión tecnológica FlexCool en planta de demostración

Antes de su lanzamiento comercial la extensión tecnológica FlexCool fue evaluada en una serie de escalas experimentales, culminando en una prueba realizada en la unidad de demostración de Petrobras, en la refinería SIX, estado del Paraná. La unidad de demostración de FCC de SIX posee un riser de 18 m de longitud, 50 mm de diámetro, 350 kg de inventario de catalizador, 200 kg/h de caudal de carga y riser, despojador y regenerador adiabáticos, lo que permite la medida de parámetros relativos al balance de energía de la UFCC. Diferentes mezclas de GOP y RAT de petróleo brasileño fueron testeadas en esta unidad y, en todos los casos, se observaron reducciones significativas de la TFD del regenerador sin cambios significativos del perfil de rendimientos de la unidad. La Tabla II presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla II - Resultados del test en la unidad de demostración de SIX

Carga	100% GOP		80% GOP, 20% RAT		100% RAT	
Catalizador	Catalizador para GOP		Catalizador para GOP		Catalizador para Residuo	
FlexCool	No	Si	No	Si	No	Si
Conversión %	Base	Base	Base	BASE	Base	Base
GC %	Base	Base	Base	-0,70	Base	-0.2
GLP+GLN %	Base	-0.2	Base	0,70	Base	+0.2
LCO %	Base	+0.3	Base	0,10	Base	+0.2
OD %	Base	-0.3	Base	-0,10	Base	-0.3
Coque %	Base	Base	Base	Base	Base	+0.1
Δ -coque %	Base	-0.13	Base	-0,12	Base	-0.17
TFD °C	Base	-25	Base	-19	Base	-30

5. Testes comerciales de la extensión tecnológica FlexCool

5.1. Estudio de Caso 1

El primer teste comercial de FlexCool fue en una UFCC de 10 mil m³/d de capacidad, operando en combustión parcial, con carga predominantemente de GOP, procesando una dieta con hasta 15% de RAT de forma intermitente y limitada por la capacidad de la caldera de CO. El reto de la refinería era aumentar el procesamiento de RAT. El control avanzado de la UFCC actuaba sobre el caudal de aire del regenerador, aumentando o disminuyendo la relación CO₂/CO para cumplir la especificación de TFD del regenerador (Figura 3); cuanto mayor la conversión de CO en el regenerador, mayor la holgura de la caldera de CO.

La manipulación del avance de la quema de carbón en el regenerador impacta directamente el balance de energía de la FCC a través de la conversión de CO en CO₂, responsable por 2/3 de la energía liberada en la oxidación completa del carbón del coque. Durante los periodos de procesamiento de RAT, el aumento del delta-coque debido a la carga más pesada tendía a provocar un aumento de la temperatura del regenerador, forzando el control avanzado a actuar para reducir la relación CO₂/CO hasta el límite mínimo, lo que dificultaba un procesamiento aún mayor de RAT.

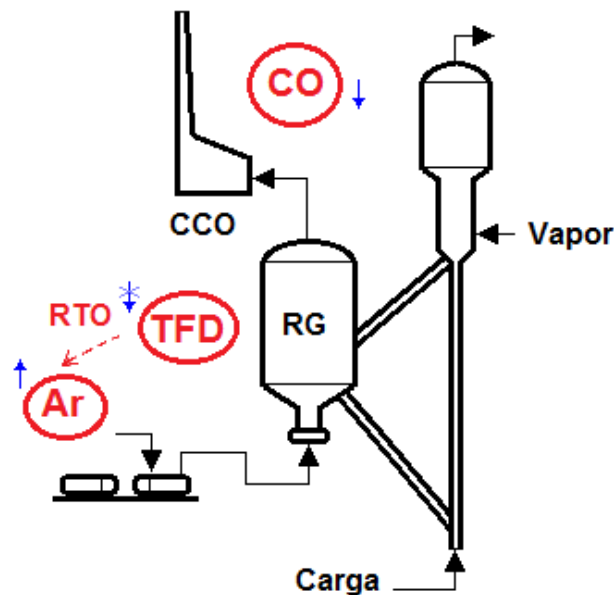


Figura 3 – Control avanzado de la UFCC

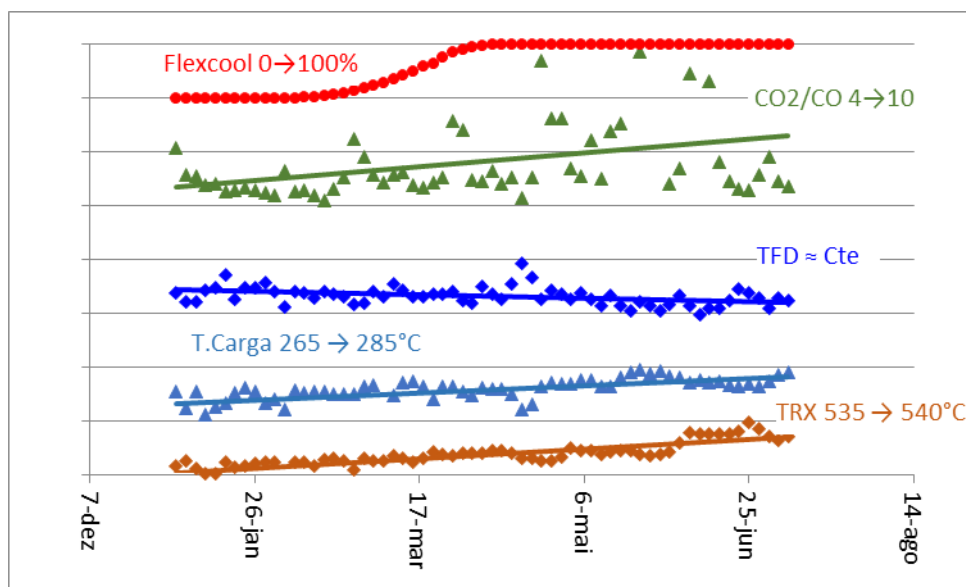


Figura 4 – Evolución de las variables de proceso involucradas con el balance térmico de la FCC durante la transición del caso base para FlexCool

Desde el comienzo del teste, cuando empezó el cambio de catalizador por el nuevo sistema catalítico modificado por FlexCool, el control avanzado detectó la reducción del delta-coque del catalizador y respondió aumentando el caudal de aire para el regenerador y la relación CO_2/CO . La holgura térmica proporcionada por FlexCool fue evidente, no sólo por el avance de la quema de coque, sino también por el aumento de la temperatura de carga y de la TRX, movimientos, que, en ausencia de la extensión tecnológica FlexCool, llevarían a un aumento asociado de la TFD, lo que no pasó.

En las pruebas de máximo RAT realizados antes y después de la introducción del sistema catalítico desarrollado a través de la extensión tecnológica FlexCool (Tabla III) se confirmó la expectativa de maximización del caudal de RAT. En un segundo conjunto de testes, el desempeño de la unidad con los dos sistemas catalíticos fue comparado en condiciones operacionales aproximadamente iguales y con dos tipos de cargas, permitiendo la cuantificación del cambio de delta-coque y el impacto en los rendimientos. Los resultados se reportan en la Tabla IV y muestran una pequeña disminución en el rendimiento de gasolina y GLP, compensada por un incremento equivalente de LCO, mientras los otros rendimientos no tuvieron cambios significativos. La pequeña pérdida de conversión no sacrificó la conversión de fondos; esto se explica por la actuación del control avanzado que no permitió que la TFD bajara, amentando la CTO para compensar la menor actividad del catalizador. El resultado fue interesante para la refinería que envía el LCO para el HDT de diésel, es decir, más valorizado que gasolina y GLP.

Tabla III - Teste de máximo RAT de sistema catalítico con y sin la extensión tecnológica FlexCool

	Base	FlexCool	FlexCool -Base
GOP	7.545	7.087	-458
RAT	1.983	2.432	449
Nafta de coque	500	508	8
TOTAL	10.027	10.027	0

Tabla IV - Comparación de sistema catalítico con la extensión tecnológica FlexCool con el caso base en condiciones operativas similares (gasóleo y RAT)

		GOP			20% RAT		
Catalisador		Base	FlexCool		Base	FlexCool	
TRX	°C	535,1	536,7	1,6	535,3	535,0	-0,3
TCarga	°C	277,4	277,5	0,1	260,4	260,0	-0,5
TFD	°C	704,8	704,9	0,1	717,2	714,6	-2,6
Carga total	m ³ /d	10.047	10.056	9	10.008	10.047	38
RAT	m ³ /d	7	7	0	1.983	1.929	-53
Nafta	m ³ /d	770	544	-226	-	-	-
Δ Coque	%	0,7733	0,7361	-0,037	0,8959	0,8442	-0,052
CO ₂ /CO	%v/%v	3,33	6,50	3,16	2,69	2,57	-0,12
Conversión	%m	68,89	67,08	-1,80	64,06	62,42	-1,64
Gas Comb	%m	3,389	3,405	0,017	3,536	3,443	-0,092
Gas Ácido	%m	0,279	0,249	-0,031	0,303	0,245	-0,058
GLP	%m	13,89	13,90	0,01	12,30	11,40	-0,90
Nafta Craqueo	%m	46,59	44,92	-1,67	42,82	42,41	-0,40
LCO	%m	20,12	22,09	1,98	23,83	25,26	1,43
Fondos	%m	11,00	10,82	-0,18	12,12	12,32	0,21
Coque	%m	4,74	4,61	-0,13	5,10	4,91	-0,19

5.2. Estudio de Caso 2

La segunda prueba comercial de FlexCool se realizó en una UFCC de residuo de 11 mil m³/d de capacidad, procesando una mezcla de GOP y residuo de vacío (RV) en combustión total y limitada por la capacidad de eliminación de calor por el *catcooler*. Aquí también el objetivo de la refinería era procesar una carga más pesada, incorporando un contenido de RV más alto a la dieta.

La comparación de los resultados en condiciones operativas aproximadamente iguales (Tabla V) confirmó la reducción de la carga térmica del *catcooler*, conforme fue previsto. Hubo ganancias de conversión, con mayor producción de gasolina y GLP, que todavía no fueran debidos al FlexCool. La ventaja proporcionada por la holgura térmica en la unidad fue utilizada para aumentar el contenido de RV en la dieta. Las pruebas de máximo RAT realizadas antes y después del cambio de sistema catalítico mostraron un incremento de cinco por ciento en procesamiento de RV (Tabla VI).

Tabla V - Comparación de FlexCool con caso base en condiciones operativas similares

	Base	FlexCool	FlexCool - Base
TRX	540	540	0
TFD	709	709	0
TCC	270	270	0
Soplante	12383	12928	+545
Carga total	11225	11247	+22
Nafta en el riser	697.9	728.8	+31
Carga oscura	10500	10500	0
%RV puro	21.3	22.4	-1
Carga <i>Catcooler</i>	212.6	151.1	-61
Apertura <i>Catcooler</i>	85.9	46.8	-39
Vapor <i>Catcooler</i>	3189.1	2253.8	-935
Gas Ácido	0.6	0.8	+0.2
Gas Comb	4.2	4.6	+0.4
GLP	14.1	16.2	+2.0
Nafta	42.0	43.3	+1.3
LCO	17.0	15.8	-1.2
OCLA	15.2	12.4	-2.8
Coque	6.9	7.1	+0.2
Conversión	67.8	71.8	4.0
Delta K	2.7	1.1	-1.6

Tabla V - Comparación de FlexCool con caso base en condiciones operativas similares

		Base	FlexCool	FlexCool-Base
TRX	°C	541	542	1
TFD	°C	715	719	4
TFDil	°C	721	723	2
TCC	°C	258	268	10
Soplante	t/d	13146	12980	-166
Carga total	m ³ /d	11097	11159	62
Nafta no riser	m ³ /d	828	883	55
Agua Riser	m ³ /d	0	0	0
Densidad		0.923	0.927	0
%RV puro	%	27.0	32.3	5
Gas Ácido	%m	1	0	-0.1
Gas Comb	%m	5	5	0.4
GLP*	%m	18	18	-0.5
Nafta Craqueada	%m	41	40	-0.6
Nafta Pesada	%m	8	8	0.0
LCO	%m	10	10	-0.3
OCLA	%m	11	12	0.7
Coque	%m	7	7	0.3
Conversión	%m	71	70	-0.5

6. Conclusiones

En los dos ejemplos presentados, la extensión tecnológica FlexCool fue utilizada para aumentar el contenido de residuo procesado en las UFCCs. Sin embargo, la flexibilización de la restricción en el delta-coque ofrece un espectro mucho más amplio, pues puede ser usado en la solución de diferentes problemas en unidades limitadas por temperatura de regenerador o aumentar la carga, sin inversión en equipos mientras mantiene el perfil de rendimientos. Para algunas unidades sería mejor trabajar con un catalizador más activo y más selectivo, aumentando la tasa de adición o cambiando la formulación del catalizador, pero esto no es posible por el hecho de no exceder el límite de la temperatura del regenerador, la extensión tecnológica FlexCool permite que este límite sea flexibilizado, proporcionando una mayor libertad al operador de la UFCC.

7. Bibliografía

[1] L. L. Upson, "Coke production and the FCC heat balance", Katalystics Seminar, 1982

[2] Wichers, W.R.; Upson, L., "Too much FCC catalyst activity can cut yields", Oil Gas J., Journal Volume 82:12, 1984



JOSÉ MARCOS FERREIRA

Graduado en Ingeniería Química por la UFRJ en 1987 y obtuvo el grado de Maestría en Catálisis por la COPPE/UFRJ en 1990. Posee especialización en Gestión Tecnológica por el INT/UFRJ y MBA Ejecutivo por la COPPEAD/UFRJ. Inició su carrera como ingeniero de acompañamiento de proceso en FCCSA en 1988 y se transfirió posteriormente para CENPES/Petrobras donde trabajó en investigación y desarrollo (P&D) en FCC y en el área de Estrategia Tecnológica. Participó de la elaboración del proyecto conceptual de las unidades petroquímicas de segunda generación del Complejo Petroquímico de Rio de Janeiro (COMPERJ). Desde febrero del 2012 ocupa el cargo de Gerente de Desarrollo de Productos en FCCSA, responsable por el lanzamiento de nuevos catalizadores y aditivos en los mercados interno y externo, además de actuar en la interfaz con la P&D para FCC junto a CENPES/Petrobras y Albemarle.



RAUL RAWET

Graduado en Ingeniería Química en 1984, obtuvo el grado de Maestría en Modelado Matemático Aplicado a la FCC en 1998, teniendo realizado cursos de especialización en petróleo, control de procesos, y realizó su MBA en Gestión de Negocios en 2004. Ingresó en Petrobras en 1985, donde trabajó en el Centro de Investigaciones y Desarrollo, CENPES, en evaluación de catalizadores de FCC en escala de laboratorio, piloto semi-industrial y comercial. Trabajó en la sede corporativa de Petrobras en el acompañamiento de UFCCs y como representante de CENPES con los fabricantes de catalizador e aditivos de FCC. Actualmente es el Gerente de Tecnología de FCC en CENPES.

WILLIAM RICHARD GILBERT

Nació el primero de febrero de 1962 en Rio de Janeiro. Se graduó en Ingeniería Química en la Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) en 1985. En este año se juntó a Petrobras y empezó a trabajar en CENPES en 1986, inicialmente en automatización de laboratorio y procesamiento de datos y, desde el 1992 en tecnología de proceso y catalizador en el área de FCC. William es coautor de 6 patentes en tecnología de FCC. Miembro de la American Chemical Society desde 2004. Casado y padre de dos hijos. Como actividad paralela es autor de tres libros de dobladura de papel – “Origami, a divertida arte das dobraduras” (São Paulo, Nobel, 1991); “Dobraduras e Dobramoles” (São Paulo, Nobel, 1995); “A Cidade de Origami” (São Paulo, Nobel, 2000).