

FEED SCHEME BLENDING OPTIMIZATION FOR FCC UNITS: HYDROTREATED AND RESIDUES FEED ADDITIONS

Uriel Navarro¹ Uriel.navarro@grace.com, Jhan Carlo Paiva, jpaival@petroperu.com.pe, Carlos O. Llerena, cllerena@petroperu.com.co and Dariusz S. Orlicki, Dariusz.orlicki@grace.com

1. Synopsis

FCC has been one of the most important processes in the petroleum refining industry for over 70 years, because of its high efficiency to convert crude oils to valuable products. The significance of this process lays in its ability to handle different types of feeds such as AGO and VGO, light and heavy Coker gas oil, visbreaking gas oil, hydrotreated VGO (VGOH) and hydrotreated residue, Atmospheric residues (ATR), Hydrocracking residues, and many others. The main difference between all of these feeds is the hydrocarbon type distribution. The amount of the saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in the feed determines contaminants concentration, cracking products yields and quality, the FCC unit operating conditions and the heat balance (delta coke).

Normally, the feeds for FCC units are blends containing some of the described above feed streams that are available in the refinery. However, some of the questions that engineers and FCC operators may ask are: What is the optimum feed composition to maximize economical benefits? Is there a limit in the amount of hydrotreated feeds and/or residues added to the unit feedstock blend beyond which no further upgrade to economic value of the cracking products over the cost of the initial raw materials is possible? Is it possible to determine with good precision the amount of Hydrotreated VGO and/or residue in the blend? Can the effect of any new feed stream addition on the final blend properties be predicted?

In this article, Grace and one customer try to answer these questions. Several studies were conducted in the ACE unit and with the help of the feed model, developed during more than 7 years of research, the ACE yields for the different feeds blends (VGO blended with different amounts of VGOH and VGO with ATR) (Figure 1) were compared with the feed model predictions for the same feeds blends. At the same time several correlations for the prediction of feed physicochemical properties were developed and used to predict feed blends properties. This information was also used to calculate the amount of each component in the blend. This paper also analyzes the effect of feed composition on the delta coke and on the unit heat balance that is considered the most important parameter to control the process. With this information, the FCC engineers and operators can optimize the feeds blends to the FCC to maximize useful products yields, catalyst performance, and economical benefits.

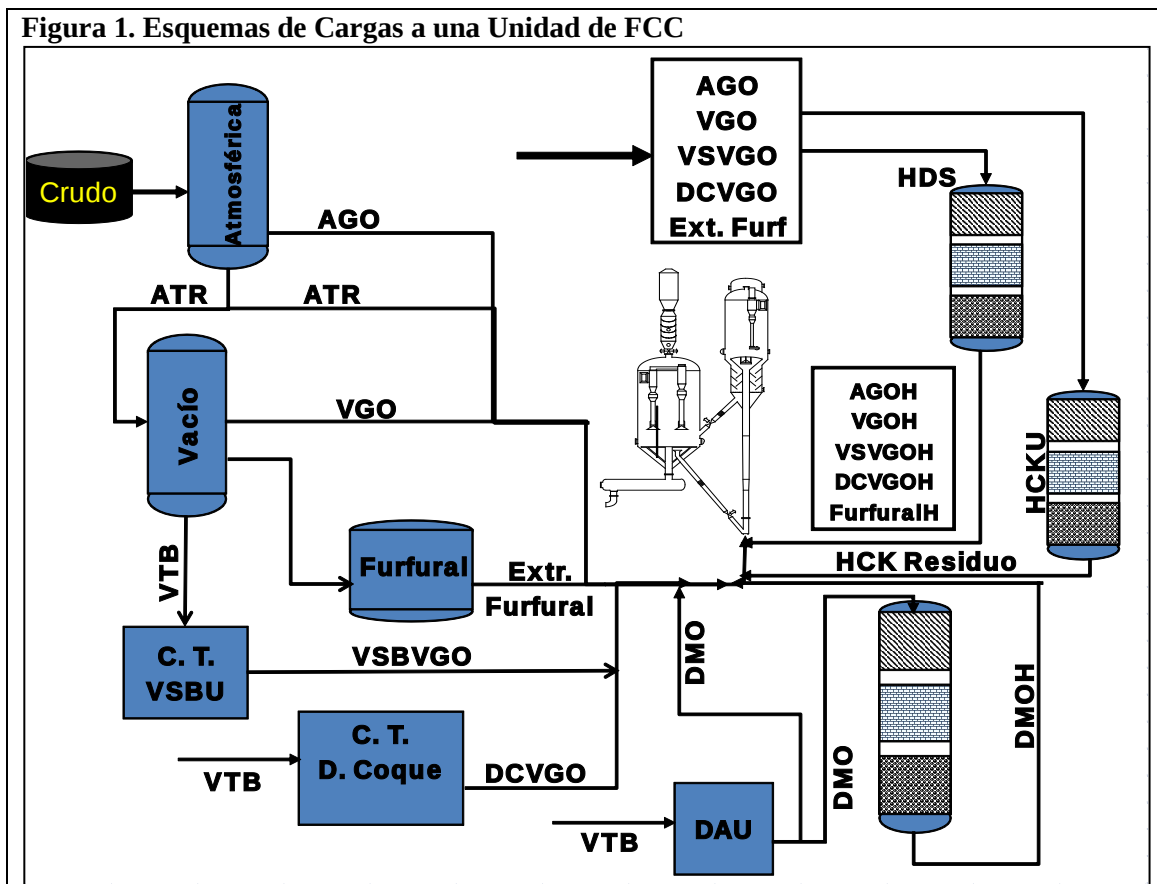
2. Introducción

La unidad de FCC ha sido llamada el “corazón” de una refinería y la razón para ello es que puede recibir cualquier tipo de cargas y fracciones procedentes de los diferentes procesos de la refinación del petróleo. La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de una refinería moderna de refinación del petróleo, donde se presenta la unidad de cracking (FCC) en el centro. La unidad de destilación atmosférica recibe los diversos tipos de mezclas de crudos disponibles en la refinería y de esta unidad se extrae la primera fracción a la unidad de FCC; el gasóleo atmosférico (AGO). El fondo de

¹ Author of correspondence

esta unidad, el residuo atmosférico (ATR), es la carga a la segunda unidad de destilación disponible en una refinería; la de de alto vacío, pero también el ATR puede ir a la unidad de FCC, para que esto suceda el ATR debe cumplir con ciertas especificaciones y propiedades, pues no todos los tipos de ATR pueden enviarse a una unidad de FCC, algunos de ellos por su muy alto contenido de metales, podría ser antieconómico. De la unidad de destilación de alto vacío, salen los tres tipos de gasóleos de vacío (liviano, medio y pesado) que son enviados a FCC como una mezcla de gasóleos de vacío (VGO).

Figura 1. Esquemas de Cargas a una Unidad de FCC



En las refinerías que tienen planta de lubricantes, los gasóleos de vacío son enviados a la unidad de extracción con furfural, un solvente aromático utilizado para retirar los hidrocarburos aromáticos de estos gasóleos y dejar las fracciones altamente parafínicas para la producción de los lubricantes industriales y automotores. De la unidad de furfural, salen los extractos de furfural, fracción altamente aromática de baja craqueabilidad en la unidad de FCC. El fondo de la unidad de vacío (VTB-Vacuum Tower Bottom), puede ser enviado a diferentes procesos: el primero de ellos es Viscorreducción (VSBU)¹, que consiste en un cracking térmico, de donde se sacan diferentes fracciones livianas, tales como los gasóleos de viscorreducción (VSBVGO) enviados a FCC, el segundo proceso son las Unidades de coking¹, (Delayed Coking, Flexicoking), unidades también que por cracking térmico producen gasóleos (DCVGO) que son enviados a FCC y finalmente están las unidades de desasfaltado con solventes (DAU), cuya fracción liviana de los fondos de vacío (DMO) son enviados directamente a FCC.

Dadas las restricciones ambientales, actualmente muchas de las anteriores fracciones (AGO, VGO, VSBVGO, DCVGO, DMO, y el extracto de furfural) son enviadas a unidades de hidrotratamiento (HDS), donde la carga pasa a través de un catalizador activo en un lecho fijo con el principal

objetivo de remover el azufre y otros contaminantes presentes (N, O, Ni, V), al mismo tiempo que se saturan hidrocarburos aromáticos, mejorando considerablemente la calidad de la carga hidrotratada. El producto hidrotratado (AGOH, VGOH, DCVGOH, VSBVGOH, DMOH), es enviado a FCC. Igualmente, las mismas fracciones alimentadas a HDS, pueden enviarse a las unidades de Hydrocracking¹, proceso de cracking catalítico, donde a través de un catalizador de doble funcionalidad, cracking e hidrotratamiento, se producen fracciones livianas de alto valor agregado. El fondo de esta unidad (residuo de Hydrocracking), llamados por algunos refinadores residuo no convertido (UCO), es enviado directamente a FCC. Este residuo se caracteriza por ser de muy alta calidad y una carga excelente para FCC.

De este esquema de cargas, son muchas las preguntas que surgen; 1. Cuál es la principal diferencia entre todas estas cargas enviadas a FCC?, Cómo relacionar la composición química de la carga a FCC con su comportamiento en la unidad?, Cuál es su efecto en los rendimientos de productos y calidad de productos?, es posible predecir otras propiedades fisicoquímicas?, Pueden operarse todas a las mismas condiciones operacionales?, es posible cuantificar la proporción de los componentes?, tienen todas las cargas el mismo máximo potencial a gasolina y otros productos valiosos?, Como optimizar las mezclas de cargas para obtener el máximo de beneficios?, cual es el impacto del diseño del catalizador?, pueden todas procesarse con el mismo catalizador?.

Muchas de estas preguntas han sido resueltas y atendidas en previos artículos,²⁻³. En este artículo se tratará el tema del efecto de mezclas de gasóleos con cargas hidrotratadas y con residuos atmosféricos.

3. Resultados y discusión

El objetivo de este estudio es predecir y cuantificar los efectos de los gasóleos hidrotratados y los residuos atmosféricos cuando son mezclados con los gasóleos de vacío (VGO) y enviados como cargas combinadas a las unidades de FCC.

3.1 Propiedades de cargas hidrotratadas y sus mezclas con VGO

La tabla 1 muestra las principales propiedades fisicoquímicas de las mezclas de gasóleos de vacío (VGO) con los gasóleos de vacío hidrotratados (VGOH) y como referencia se presenta un residuo de hydrocracking (HCK-R) (UCO). El VGOH es el respectivo VGO hidrotratado, donde se puede observar una remoción del 93.6% del azufre total, del 83% del nitrógeno total, del 94% del residuo de carbón Conradson y del 100% de los metales contaminantes Ni+V. Obsérvese también que se disminuye considerablemente el índice de refracción, se aumenta la °API y se disminuye la gravedad específica, lo cual indica que el hidrotratamiento disminuye el contenido de aromáticos y aumenta las estructuras nafténicas y parafínicas, lo cual se observa en los carbonos Ca (disminuyen 44%), Cn (aumentan 46%) y Cp (aumentan 7%). Esto significa que a medida que se aumenta la proporción del gasóleo hidrotratado se aumenta la craqueabilidad de la carga, es decir mayores rendimientos de productos valiosos, pero al mismo tiempo su efecto sobre el balance de calor debe ser mayor, pues la carga hidrotratada aporta menos al balance del delta coque requerido en la unidad, por lo que hay que compensar el balance de energía con el diseño del catalizador y/o con condiciones de operación.

Las propiedades del residuo de hydrocracking (HCK-R), permite concluir que es de excelente calidad para FCC en términos de rendimientos por su alto contenido de hidrógeno y por su bajo IC, que lo clasifica como una carga de carácter parafínico², lo cual es confirmado con el bajo índice de

refracción y el alto Cp. Se confirma que la alta adición de hidrógeno en hydrocracking retira los contaminantes (N, S, Ni, V).

Descripción de la muestra	Mezcla VGO	90%- 10% (VGO-VGOH)	70%-30% (VGO-VGOH)	50%-50% (VGO-VGOH)	VGOH	HCK-R
API; °API	23.03	23.62	24.46	25.43	26.53	32.67
Gravedad Específica,	0.9157	0.9122	0.9073	0.9017	0.8954	0.862
K Factor	11.67	11.74	11.85	11.9	12.06	12.24
Indice de Refracción	1.5106	1.5081	1.5050	1.5015	1.4951	1.476
Peso Molecular promedio	366	377	389	391	419	365
C. Aromático-Ca; %	21.2	20.0	19.2	17.9	11.9	13.3
C. Nafténico- Cn; %	18.8	19.0	17.7	18.6	27.4	19.0
C. Parafinico- Cp; %	60.0	60.7	61.0	62.2	64.4	67.7
Azufre; %wt	1.913	1.773	1.486	1.033	0.123	0.002
Nitrógeno Básico; %wt	0.029	0.028	0.022	0.015	0.0	0
Nitrógeno Total; %wt	0.12	0.1	0.08	0.06	0.02	0
Carbón Conradson; %wt	0.31	0.22	0.16	0.10	0.02	0.16
Metales, ppm						
Ni	0.2	0.18	0.14	0.10	0	0
V	0.4	0.35	0.27	0.20	0	0
Fe	1.1	0.95	0.75	0.50	0.20	0
Destilación SimDis; °C						
IBP	193.3	197.2	201.7	211.7	236.7	159.4
5%	289.4	294.4	296.7	300.6	302.8	271.7
10%	322.8	327.8	328.3	331.1	332.2	300.0
30%	381.1	386.1	390.0	394.4	406.7	359.4
50%	416.7	422.8	427.8	433.3	445.0	392.2
70%	455.0	461.7	467.8	472.2	480.0	427.8
90%	511.7	515.6	517.8	520.0	522.2	491.7
95%	536.7	539.4	540.6	541.1	540.6	524.4
FBP	598.3	600.6	600.0	599.4	592.2	595.6

Con las propiedades de la Tabla 1 y aplicando el modelo de cargas desarrollado por Grace, se calculan una serie de propiedades químicas y los rendimientos máximos potenciales de los diferentes tipos de cargas. En la Tabla 2, se presentan el índice de correlación (IC), el contenido de hidrógeno total, el máximo rendimiento potencial de gasolina (MPGY) y el factor de craqueabilidad, definido como la conversión en el punto de máximo rendimiento de gasolina^{2,3}. El IC, es una propiedad que permite clasificar las cargas. De tal forma que cargas con IC menores de 42 se pueden clasificar como cargas de carácter parafinico, cargas con IC entre 43-55, son de tipo nafténico y cargas con IC mayores de 55 son principalmente de carácter aromático. A medida que el IC aumenta y se acerca a 50 su carácter nafténico aumenta, al igual que si el IC de la carga se acerca a 100, su carácter aromático es cada vez mayor, por lo que su factor de craqueabilidad debe disminuir.

El hidrotratamiento y el hydrocracking son procesos que adicionan hidrógeno, por lo que el contenido de hidrógeno del producto hidrotratado debe aumentar, a diferencia de FCC que es un proceso que distribuye el hidrógeno de la carga en sus productos, de tal forma que si la carga tiene mayor contenido de hidrógeno, por su mayor proporción de carga hidrotratada, el rendimiento de gasolina y productos valiosos se incrementa, tal y como se observa en la tabla 2. Obsérvese que el residuo de HCK-R es la carga con el más bajo IC y el más alto H₂ (mayor parafinicidad), por lo que

el MPGY y el factor de craqueabilidad calculados por el modelo son también los más altos, 61.0%wt y 85.2%wt, respectivamente.

Tabla 2. Propiedades Calculadas con el Modelo de cargas						
Descripción del análisis	Mezcla VGO	90%- 10% (VGO-VGOH)	70%-30% (VGO-VGOH)	50%-50% (VGO-VGOH)	VGOH	HCK-R
Indice de Correlación	47.4	45.2	42.2	39.9	35.8	24.4
Contenido de Hidrógeno; %wt	12.0	12.1	12.3	12.4	12.6	14.0
MPGY; wt%	48.8	50.3	52.8	53.1	58.3	61.3
Factor de Craqueabilidad; wt%	72.8	74.5	77.0	77.9	83.3	85.2

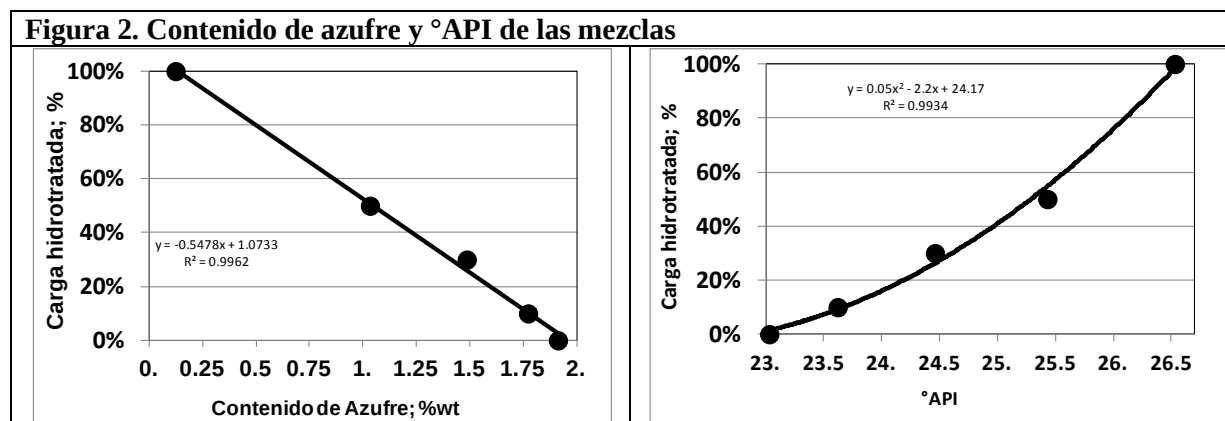
Con cualquiera de las propiedades experimentales de la tabla 1 se pueden desarrollar ecuaciones para calcular en cualquier momento la proporción de la carga hidrotratada en la carga combinada entrando a la unidad de FCC (Figura 2). Las propiedades químicas (azufre, nitrógeno total, etc.) mezclan linealmente, mientras que otras propiedades como (API, índice de refracción, destilación), no mezclan linealmente.

$$\% \text{Carga Hidrotratada} = (-0.5478 * (S, \% \text{wt}) + 1.0733) * 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$\% \text{Carga Hidrotratada} = (11.399 * (RCC, \% \text{wt})^2 - 7.176 * RCC + 1.131) * 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$\% \text{Carga Hidrotratada} = (1331.2 * (IR)^2 - 4065.9 * IR + 3104.3) * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

$$\% \text{Carga Hidrotratada} = (0.05 * (^\circ \text{API})^2 - 2.2 * ^\circ \text{API} + 24.17) * 100 \quad \text{Ec. 4}$$



Conocer en cualquier momento la proporción de la carga hidrotratada en la carga combinada, es importante pues permite estudiar y analizar su efecto en los rendimientos, condiciones de operación y calidad de productos, lo cual permite optimizar el mejor esquema de cargas para obtener los mayores beneficios. Sin embargo, es importante mencionar que para que esta metodología de análisis funcione perfectamente es preciso contar con análisis del laboratorio confiables.

3.2 Evaluación de las cargas hidrotratadas en la unidad ACE

Las cargas hidrotratadas y sus mezclas, se evaluaron en la unidad ACE a 985°F (529°C) de temperatura de reacción (TRx), la cual es similar a la TRx de la unidad comercial. Se utilizó el mismo catalizador de la unidad comercial, desactivado hidrotérmicamente por el método CPS-1⁴, a 1450°F

(788°C). En la tabla 3 se presentan las principales propiedades del catalizador fresco, del catalizador desactivado y del catalizador de equilibrio (Ecat) que circula en la unidad. Lo primero para destacar es que el catalizador se impregnó con un nivel de metales (Ni+V) similar al del Ecat. Este es un importante concepto, pues permite evaluar la estabilidad del catalizador a condiciones similares de metales a las que se va a encontrar en el mundo real de la planta comercial.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del catalizador			
	Catalizador Comercial		
Propiedades	Fresco	Desactivado CPS-1	ECAT
Al ₂ O ₃ , %:	43.0	43.0	44.0
RE ₂ O ₃ , %:	2.2	2.2	2.2
Ni, ppm	45	432	417
V, ppm	60	1780	1538
Area Total, m ² /g:	372	225	205
UCS, °A:		24.27	24.29
Volumen de Poro, cc/g	0.47	0.44	0.42
Retención total Area, %		60.5	55.1
Actividad; %p	84	79	77

La tabla 3, permite concluir que las propiedades del catalizador desactivado en el laboratorio y del Ecat son similares, con el mismo tamaño de unidad de la celda (UCS), pues la repetitividad del método analítico es de 0.02°A. La actividad también es similar, así como los valores de área total (diferencia de 8%). El otro aspecto es la buena estabilidad tanto del catalizador desactivado en CPS como del Ecat. La retención del área total es similar. Sin embargo, aunque las propiedades están cercanas, se puede concluir que la severidad de desactivación en la unidad comercial es mayor, lo cual puede estar relacionado con la tasa de adición de catalizador fresco que en esta unidad es ligeramente baja.

La figura 3, muestra el perfil de rendimientos de gasolina obtenidos experimentalmente en la unidad ACE a relaciones C/O de 4, 6 y 8 y utilizando el catalizador desactivado CPS de la tabla 3. Se observa que a medida que se aumenta la proporción de carga hidrotratada, el rendimiento de gasolina y la conversión se incrementa progresivamente. Igualmente se aumenta el rendimiento máximo potencial de gasolina y la conversión para alcanzar ese punto de rendimiento máximo (factor de craqueabilidad) es cada vez mayor, donde las cargas puras hidrotratadas presentan los valores de MPGY más altos.

La evaluación de las cargas en la unidad ACE, permite concluir que el hidrotratamiento del VGO incrementa los rendimientos de gasolina en aproximadamente 8%wt (10%vol) y que la diferencia en el rendimiento de gasolina entre un VGO y un residuo de Hydrocracking es mayor del 10%wt. Luego la pregunta de un refinador podría ser; como comparan los rendimientos máximos potenciales de gasolina calculados por un modelo con las obtenidas experimentalmente y las producidas en la planta comercial?.

En la figura 4 se comparan los resultados calculados por el modelo de cargas desarrollado por Grace (tabla 2) y el obtenido experimentalmente en la unidad ACE con catalizadores comerciales desactivados hidrotérmicamente con metales, donde se puede concluir que estos resultados son similares. Igualmente la conversión en el punto de máximo rendimiento de gasolina de la figura 3 es similar a la predicción del modelo de la tabla 2.

Figura 3. Rendimientos de Gasolina

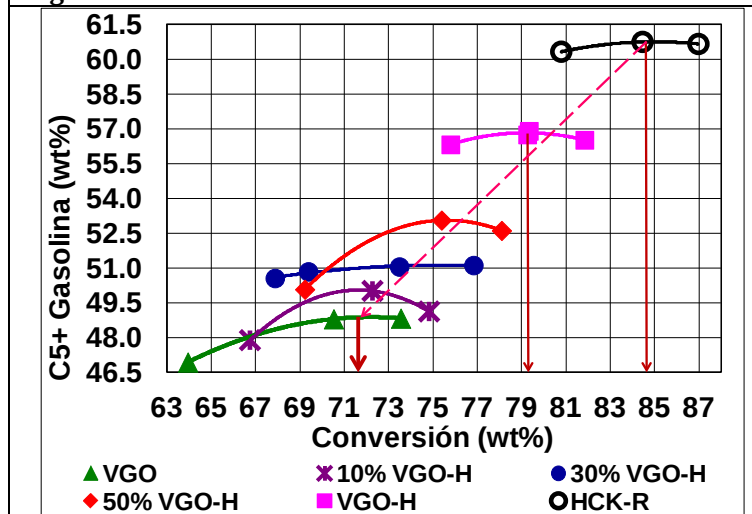
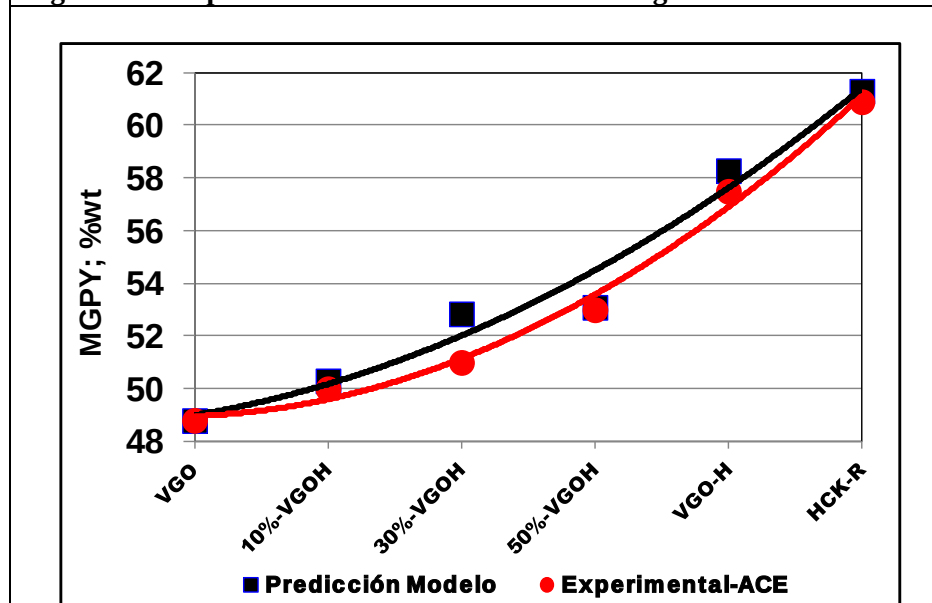


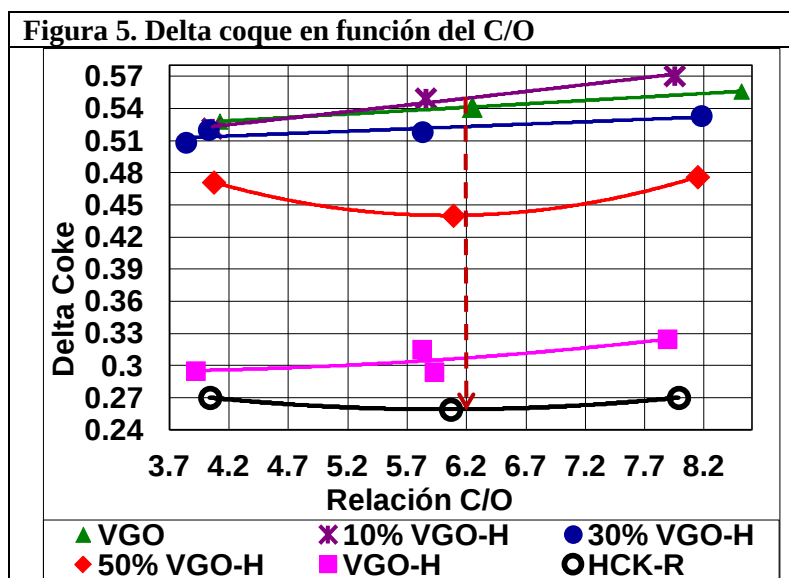
Figura 4. Comparación rendimientos máximos de gasolina



Este es un resultado importante, pues aunque el catalizador utilizado experimentalmente produce resultados similares a la predicción del modelo, la tendencia indica que es posible hacer ajustes a la formulación del catalizador para aumentar un poco los rendimientos y acercarlos aun más a la predicción del modelo. En este punto es importante mencionar que el punto del máximo rendimiento potencial de gasolina es directamente proporcional a la composición química de la carga^{2,3}. Sin embargo, algunas de las preguntas que se hace el refinador son; son los rendimientos máximos potenciales de las cargas alcanzables en la unidad comercial?. Es posible obtener el MGPY de un residuo de hidrocracking en la unidad de FCC?.

Para responder estas preguntas es preciso revisar cual es el impacto de las cargas hidrotratadas en el delta coque y en el balance de calor y energía de la unidad de FCC, considerados los factores

determinantes de la operación, pues ambos afectan la circulación del catalizador y por lo tanto la severidad de la reacción de cracking en el riser, es decir, afectan la relación de sitios activos del catalizador por unidad de carga, en otras palabras afectan el relación C/O de la unidad.

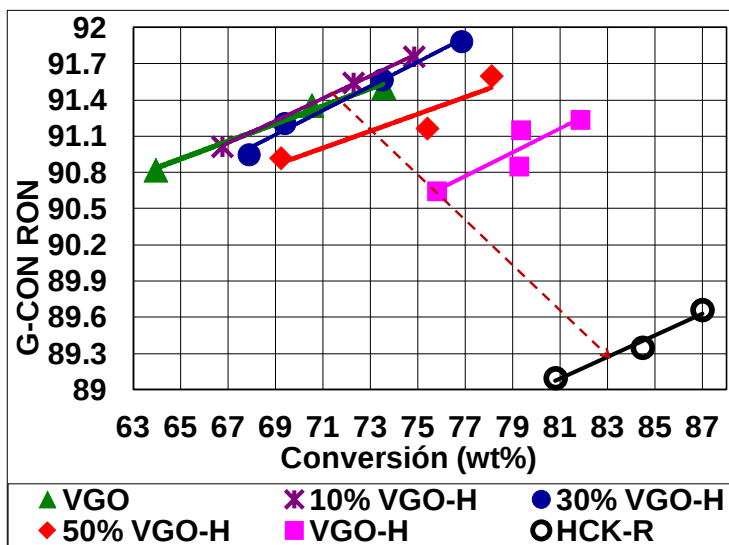


La figura 5, muestra el perfil del delta coque, de las diferentes cargas estudiadas en función de la relación C/O en la unidad ACE. El HCK-R y VGO hidrotratado (VGO-H), tienen el delta coque más bajo en el punto de máxima conversión de las cargas estudiadas (0.26 y 0.31), respectivamente, lo que confirma su mayor carácter parafínico y el mayor contenido de hidrógeno. Si extrapolamos estos resultados a la unidad comercial, significa que procesar el 100% de estas cargas podría resultar difícil para el operador, pues el regenerador se enfriaría y no permitiría quemar el carbón adecuadamente para producir la energía requerida por el proceso de FCC, además la unidad podría entrar en limitaciones de circulación.

Para procesar este tipo de cargas se requeriría un catalizador fresco con una actividad inicial mucho más alta que la presentada en la tabla 3, una tecnología de catalizador especialmente diseñada para manejar altas proporciones de cargas hidrotratadas (tecnología ALCYON® de Grace), el cual permite compensar el bajo aporte del coque de la carga con el coque catalítico. Obsérvese que una adición hasta 30% de VGO-H en la mezcla con el VGO tiene un bajo impacto en el delta coque. Proporciones más altas (50%) requiere cambios en el diseño del catalizador y en las condiciones de operación, por ejemplo; TRx más altas y el uso de bajas porciones de reciclo de slurry (decantado) ayudaría a generar coque en la reacción y a mejorar el balance de calor cuando se procesan cargas hidrotratadas.

El otro aspecto para revisar en este estudio es el impacto de las cargas hidrotratadas en la calidad de la gasolina de FCC, específicamente en el octano RON. La figura 6, muestra el impacto del hidrotratamiento en el octano RON. Los procesos de HDS de VGO, tienen un impacto no muy alto en el RON. El VGO-H tiene un RON, en el punto de máxima conversión de gasolina, cercano a 91.0, mientras que el VGO tiene un RON de alrededor de 91.6, lo que permite concluir que el descenso en el RON por la adición de hidrógeno de estos procesos puede estar entre 0.5-1.0 número de octanos. En cambio Hydrocracking, al introducir una mayor proporción de hidrogeno su efecto en el octano RON es aún mayor, con respecto al VGO se pueden perder hasta 2 números de octanos RON. Esto significa que para minimizar el efecto de estas cargas en el octano RON, es recomendable operar a mayor TRx y utilizar aditivos tipo ZSM-5, pues hay un alto volumen de gasolina para craquear hacia olefinas livianas, mejorando de esta forma el octano RON de la gasolina.

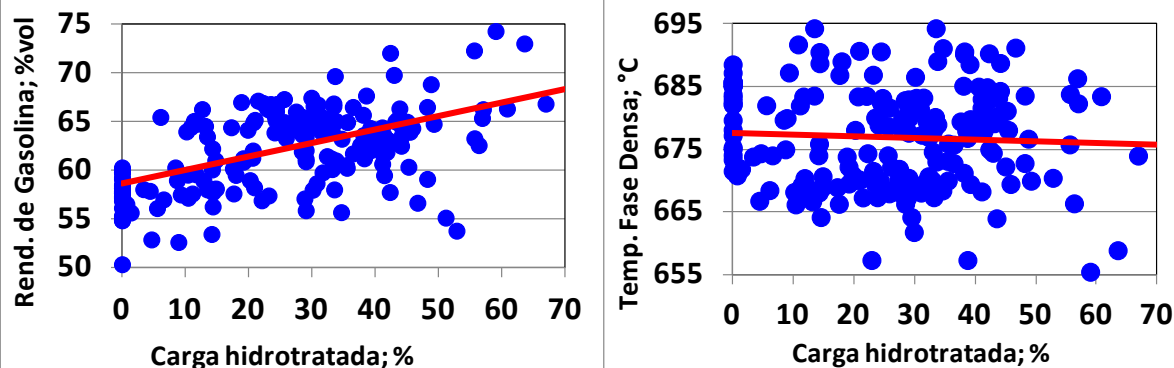
Figura 6. Impacto de las cargas HDS en el RON



La pregunta que surge es, es posible extrapolar estos resultados obtenidos en el laboratorio y en la planta piloto ACE a la planta comercial?.

En la figura 7 se presenta el efecto de la carga hidrotratada (HDS) en el rendimiento de gasolina y en la temperaturas de la fase densa del regenerador, pues como se ha mencionado en todo el artículo el balance de calor es el factor determinante, pues en el procesamiento de este tipo de cargas y de residuos, el balance de calor es el que gobierna la operación. La proporción de la carga hidrotratada fue calculada utilizando la ecuación 1 con la data diaria operacional de la unidad comercial.

Figura 7. Efecto de la Carga HDS en la gasolina y Temperaturas regenerador



La tendencia de la planta comercial corrobora que a medida que se aumenta la proporción de la carga HDS en la mezcla, el rendimiento de gasolina se incrementa. Sin embargo, en la misma Figura 7, también se observa que tiene un leve impacto en las temperaturas de la fase densa, y la pregunta es porque no tiene un impacto mayor?, la figura 8 responde este pregunta, la adición de reciclo de slurry contribuye a calentar el regenerador, lo que significa que debe aumentar el delta coque de la carga, por lo que el rendimiento de coque se incrementa al aumentar el reciclo de slurry (Fig. 8). Sin embargo, surgen algunas inquietudes, como por ejemplo, que pasa si la unidad es de combustión parcial?. La respuesta es compleja, pues al aumentar el reciclo de slurry, se aumenta el rendimiento de

coque, (segunda gráfica de la figura 8), y se corre el riesgo de que el contenido de carbón del Ecat se incremente y la unidad se encuentre más limitada en el oxígeno requerido para quemar el carbón.

Por otro lado, si el contenido de carbón de Ecat, se incrementa en las unidades de combustión parcial por las limitaciones del aire, la actividad intrínseca del catalizador circulante se disminuye, pues el carbón se encuentra obstruyendo sitios ácidos y activos del catalizador, luego la unidad entiende que debe hacer mas coque para mantenerse en balance de calor y el rendimiento de gasolina empieza a verse afectado por el incremento en el contenido de carbón del Ecat, tal y como se muestra en la figura 9, donde se presentan los resultados de un estudio interno realizado por Grace en la unidad ACE con muestras comerciales de Ecat procedentes de diferentes unidades de combustión parcial que utilizan catalizadores similares. El contenido de carbón en el Ecat de una unidad de combustión parcial normalmente se encuentra entre 0.1-0.2%wt, y en este caso su efecto sobre los rendimientos de gasolina y productos valiosos es mínimo. Si el contenido de carbón del Ecat empieza a aumentar su efecto sobre el rendimiento de productos valiosos será cada vez mayor.

Figura 8. Efecto del reciclo de Slurry en el balance de calor

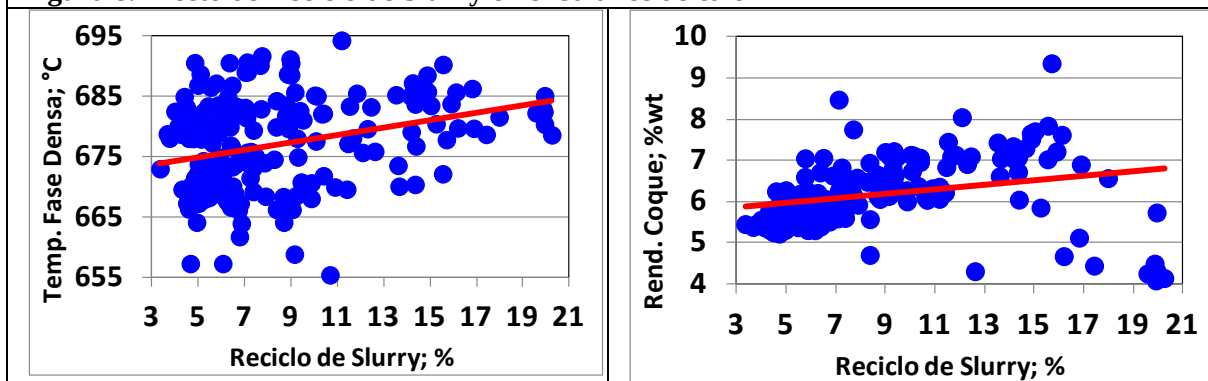
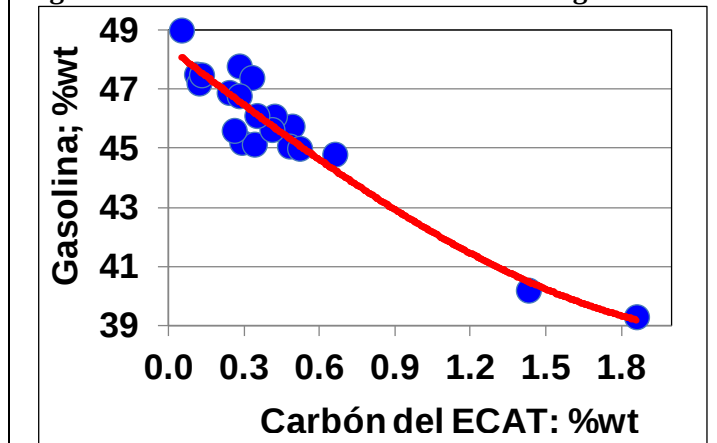


Figura 9. Efecto del carbón del ECAT en la gasolina



Finalmente se procederá a responder la pregunta de cómo comparan estos resultados experimentales de la unidad ACE y los obtenidos con la predicción del modelo, con los rendimientos obtenidos en la unidad industrial.

En la figura 7, se puede interpolar el rendimiento de gasolina para una mezcla con el 50% de la carga hidrotratada, lo cual produce en la unidad comercial un rendimiento de gasolina alrededor del 65%vol. En la figura 4, la predicción del modelo y los datos experimentales de la unidad ACE para la

mezcla con el 50% de la carga hidrotratada produce un resultado del rendimiento de gasolina entre 53.5%wt - 54%wt, que significan valores entre 64%vol - 65%vol, valores sorprendentemente similares, lo que responde la pregunta del refinador haciendo alcanzables en la unidad comercial los rendimientos máximos potenciales de las cargas.

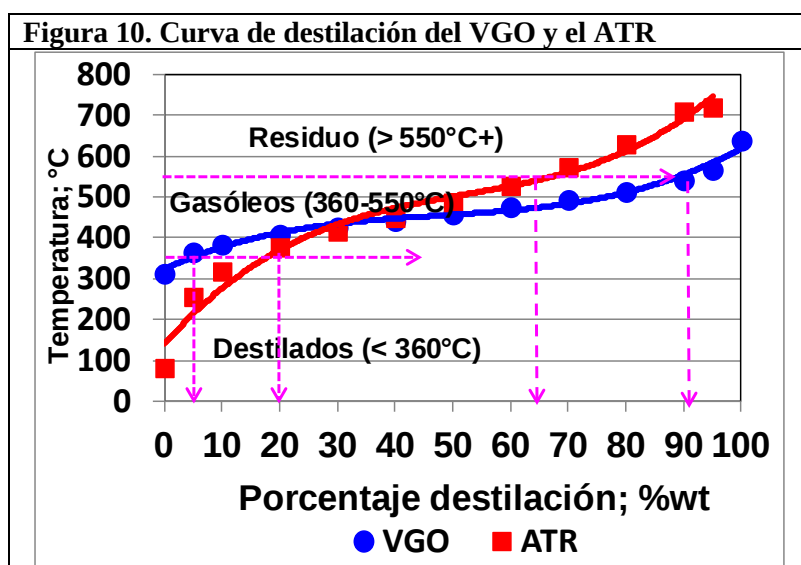
3.3 Procesamiento de cargas con residuos y sus mezclas con VGO

Para estudiar el efecto de los residuos en las unidades de FCC, se utilizó un residuo atmosférico (ATR) y un gasóleo de vacío (VGO) de una refinería de Latinoamérica. Con estas dos muestras de cargas se prepararon mezclas con 15%, 25%, 30% y 35% de ATR en mezcla con el VGO, pues esta unidad de cracking tiene el objetivo de incrementar a 35% la proporción de residuo en la carga combinada a la unidad. En la tabla 4 se presentan las principales propiedades fisicoquímicas del VGO, del residuo atmosférico (ATR) y de las mezclas mencionadas. En la figura 10, se muestran graficadas las curvas de destilación de los dos componentes principales de las mezclas; es decir el VGO y el ATR. Estas gráficas, permiten concluir que el residuo tiene aproximadamente 20% nafta y destilados medios (destilables < a 360°C), mientras que el VGO solo tiene alrededor del 10%, lo cual es normal y típico en un gasóleo carga a FCC. La fracción de gasóleos (360-550°C) en el VGO es del 80%, mientras que el ATR es del 45%.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de las cargas con residuo						
Descripción de la muestra	100% VGO	15% ATR	25%ATR	30%ATR	35%ATR	100% ATR
API; °API	21.66	21.90	21.80	21.89	21.85	20.45
Gravedad Especifica,	0.9239	0.9224	0.9230	0.9225	0.9227	0.9312
K Factor	11.87	11.91	11.93	11.94	11.96	11.99
Indice de Refracción	1.5121	1.5150	1.5160	1.5170	1.5180	1.5211
Peso Molecular promedio	422	419	427	431	433	474
C. Aromático-Ca; %	19.0	22.7	22.8	22.0	24.1	23.5
C. Nafténico- Cn; %	24.1	17.8	17.5	17.6	15.1	15.9
C. Parafínico- Cp; %	56.8	59.5	59.7	60.4	60.8	60.6
Azufre; %wt	1.159	1.132	1.119	1.11	1.008	0.991
Nitrógeno Básico; %wt	0.052	0.048	0.048	0.049	0.046	0.048
Nitrógeno Total; %wt	0.150	0.160	0.160	0.150	0.150	0.130
Carbón Conradson; %wt	0.54	1.8	2.55	3.11	3.36	8.95
Metales, ppm						
Ni	0.2	1.9	2.9	3.2	3.9	11.2
V	0.2	2.6	4.3	4.8	5.8	16.8
Na	0	1	1.7	2.1	2.4	9
Destilación SimDis; °C						
IBP	312.8	247.8	180.6	173.3	184.4	82.2
5%	365.0	359.4	351.7	348.3	344.4	256.1
10%	383.9	380.6	377.2	375.0	373.9	318.3
30%	426.1	425.6	425.0	425.0	425.0	416.1
50%	457.8	459.4	461.7	462.8	463.9	486.7
70%	493.3	497.8	503.3	505.6	508.9	573.3
90%	541.1	558.3	578.3	581.1	595.0	709.4
95%	566.7	607.2	649.4	667.2	678.9	719.4
FBP	638.3	711.1	718.3	718.9	719.4	

Para FCC un residuo se define como toda aquella fracción de la carga que tiene un punto de ebullición superior a 550°C (1022°F), lo cual está relacionado con la temperatura de mezcla en la base del riser. Esto significa que hidrocarburos con puntos de ebullición mayor a 550°C, no son

volatilizados por el catalizador caliente y se depositan como tal en su superficie y pueden ser craqueados por un mecanismo de cracking térmico. En la fracción con puntos de ebullición >550°C, se encuentran las resinas y los asfáltenos del crudo. Según la figura 10, el VGO tiene alrededor del 8% de residuo y esta es la razón por la cual el VGO tiene bajo contaminantes y bajo residuo de carbón conradson (RCC). En cambio el ATR tiene aproximadamente 35% de residuo pesado (>550°C), de los cuales más del 10% son hidrocarburos con puntos de ebullición >700°C. En la fracción pesada del ATR se concentran los contaminantes (S, N, Ni, V y el RCC) y esta es la razón por la que los metales Ni+V y el RCC del ATR son altos (tabla 4).



Es importante tener en cuenta que cuando se destila por el método SIMDIS un residuo, los asfáltenos y resinas más pesadas quedan impregnadas en la columna del cromatógrafo, por lo que las temperaturas finales de la destilación no son muy confiables. Adicionalmente, según los datos de la tabla 4, el ATR se puede clasificar de carácter parafínico, debido a su alto contenido de carbono parafínico (60%) y a su factor K (12.00).

Teniendo en cuenta que la fracción pesada (>550°C) del ATR es del 35%, se puede concluir que si la proporción del residuo en la carga combinada se aumenta, el carbón conradson, las temperaturas de ebullición de la destilación y el contenido de metales de las mezclas deben incrementarse, por lo tanto, el coque de la carga y el delta coque se deben incrementar generando cambios importantes en el balance de calor, por lo que es necesario hacer ajustes a las condiciones de operación para direccionar el procesamiento de estas cargas pesadas.

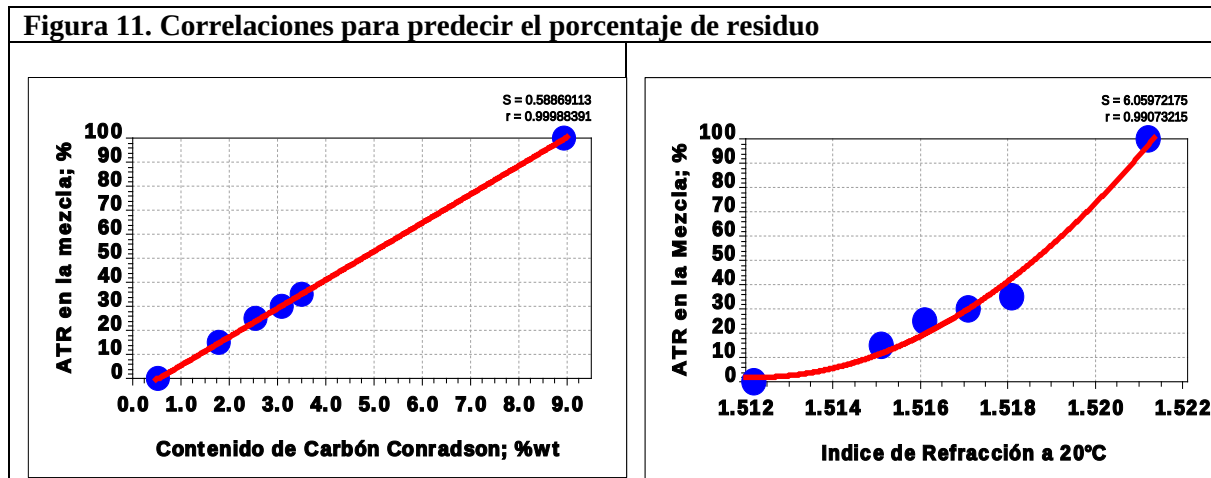
Como se mencionó uno de los objetivos de este estudio es generar herramientas que permitan cuantificar la porción de ATR en la mezcla de carga combinada. Para tal fin se utilizaron el análisis del residuo de carbón conradson (RCC) y el índice de refracción (IR). La figura 11, muestra una muy buena correlación entre estas dos propiedades con el contenido de ATR en la mezcla. Cualquiera de estos dos análisis se puede utilizar, sin embargo, es más recomendable es el análisis del contenido de RCC. Las correlaciones desarrolladas son:

$$\text{Proporción de ATR en la Mezcla, \%} = -6.2719 + 11.870 \cdot \text{RCC} \quad \text{Ec. 5}$$

$$\text{Proporción ATR en la Mezcla, \%} = 270371.4 - 3576140.1 \cdot \text{IR} + 1182504 \cdot \text{IR}^2 \quad \text{Ec. 6}$$

Con estas ecuaciones el personal del laboratorio y de ingeniería de proceso de la refinería puede calcular en cualquier momento la proporción de residuo en la mezcla y utilizar esta información para estudiar y analizar el efecto del residuo en la operación. Para que este trabajo sea cada vez más eficiente y productivo se requiere la mayor confiabilidad en los resultados producidos por el laboratorio de la refinería.

Figura 11. Correlaciones para predecir el porcentaje de residuo



3.3 Evaluación de las mezclas de VGO y ATR en la unidad ACE

Tabla 5. Propiedades del ECAT

Al ₂ O ₃ ; %wt	44.9
Re ₂ O ₃ ; %wt	1.94
Ni, ppm	1685
V, ppm	3060
UCS, °A	24.28
Area Total; m2/g	178
Area Zeolita; m2/g	150
Retención Area; %	52.4
Actividad ACE, %wt	74

Para estudiar el efecto del residuo en las mezclas con el VGO, se estudiaron en la unidad piloto ACE; el VGO, el ATR y las mezclas con 15%, 25%, 30% y 35% de ATR en VGO. Estas evaluaciones se realizaron a dos temperaturas de reacción 527°C (980°F) y 518°C (965°F), debido a que esta última temperatura es la más típica y común de la unidad comercial. En las evaluaciones ACE se utilizó el mismo ECAT de la planta comercial, cuyas propiedades se presentan en la tabla 5, donde se observa un contenido de Ni+V de 4745 ppm y una retención del área total en la unidad comercial de 52.4% a este nivel de metales, lo que le da al ECAT una actividad intrínseca de 74%wt.

En la figura 12 se observan los rendimientos a gasolina en la ACE a TRx de 527°C. Estos resultados permiten concluir que el VGO y el ATR producen a esta temperatura de reacción rendimientos similares a gasolina (C5-221°C), donde los máximos rendimientos para las diferentes mezclas de cargas oscilan entre 50.2%wt y 50.7%wt, los cuales se encuentran dentro del rango de repetitividad del procedimiento analítico de la unidad ACE. Pero qué pasa si se evalúan las cargas a una temperatura de 518°C (965°F)?. La figura 13, permite concluir que el VGO y las mezclas con ATR entre 15-35%wt, producen aproximadamente los mismos niveles de rendimientos de gasolina a 518°C (965°F), donde los rendimientos máximos a esta temperatura oscilan también entre 50.1%wt y 50.7%wt, valores muy similares a los obtenidos a 527°C (Fig. 12). Pero surge la pregunta, porque a una temperatura de reacción de 518°C (965°F), el ATR produce un rendimiento a gasolina considerablemente inferior que a 527°C (980°F)?.

Para responder esta pregunta es bueno recordar que la fracción pesada del ATR (>550°C) es del 35% (Figura 10), sin embargo en las mezclas hasta un 35% del ATR con VGO, esta fracción pesada es solo del 12.25%, lo que haría pensar que no tiene la suficiente concentración para empezar a generar

problemas de volatilidad y de difusión hacia los sitios activos del catalizador. Por otro lado la alta concentración de hidrocarburos del VGO en el rango de (360-550°C) (80%) presentan un efecto de dilución y de interacción molecular con la fracción pesada del ATR presente en la mezcla lo que contribuye a minimizar los problemas de volatilidad y difusión. Esto podría plantear la pregunta, suceden estos mismos mecanismos en la unidad comercial al incrementar la proporción de ATR en la mezcla?. Como se afecta el delta coque al disminuir la temperatura de reacción?.

Figura 12. Rendimientos a gasolina - unidad ACE a 527°C

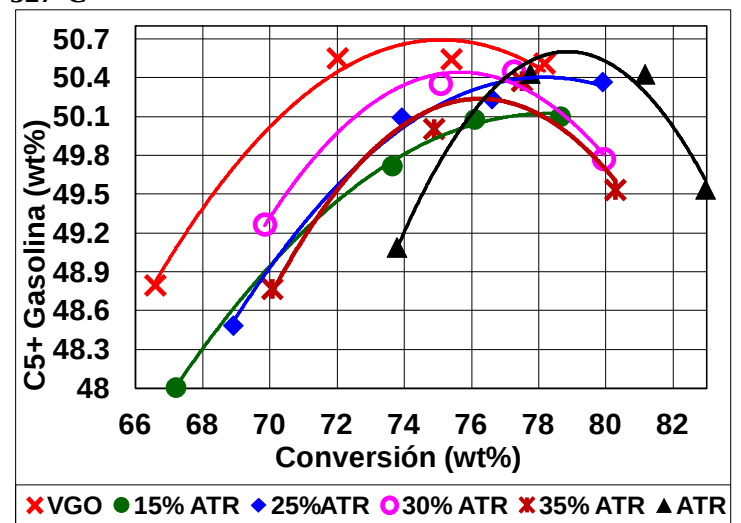
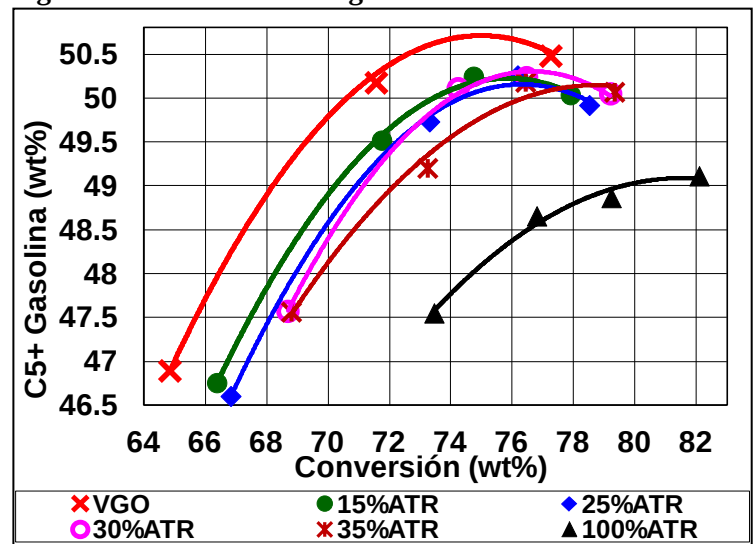
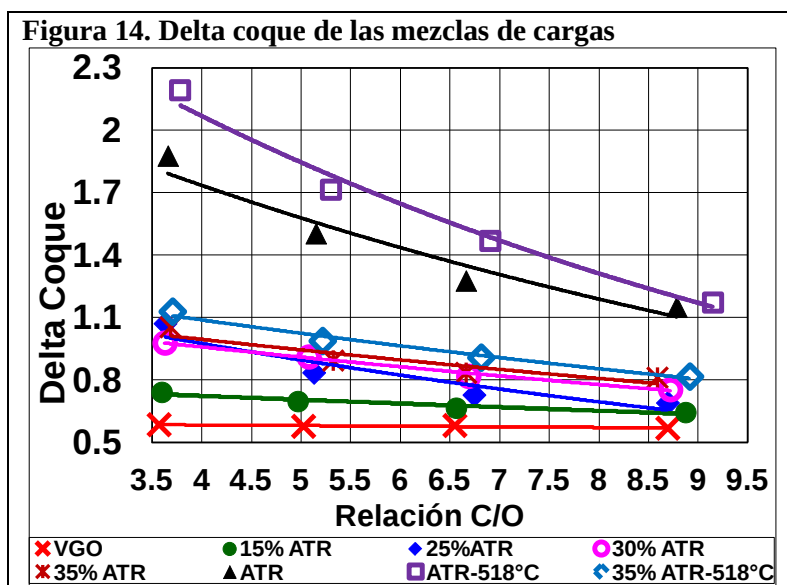


Figura 13. Rendimientos a gasolina - unidad ACE a 518°C



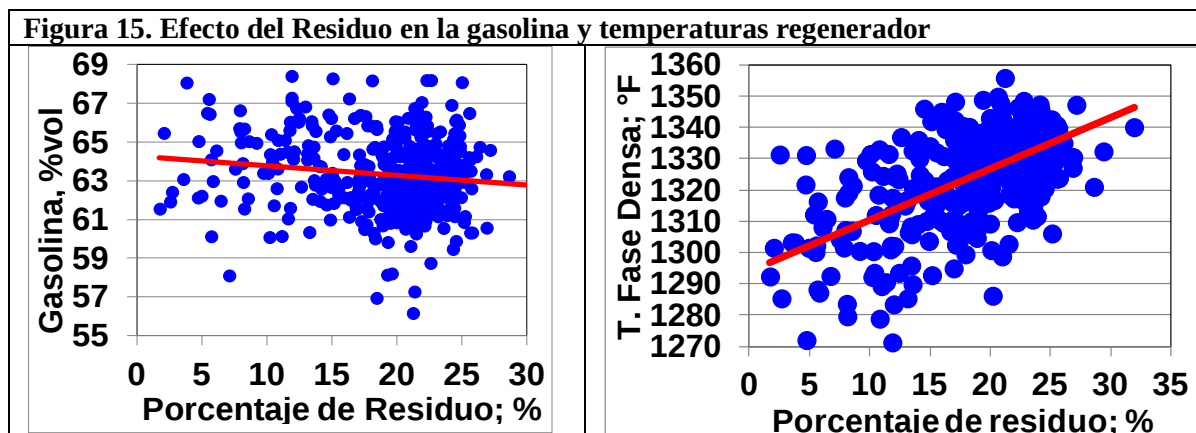
La figura 14, muestra el delta coque del VGO, del ATR y de sus mezclas a 527°C (980°F) y para fines de responder la pregunta anterior se presenta también el delta coque del ATR puro y de la mezcla de 35% de ATR pero a 518°C (965°F). Obsérvese que la mezcla con 35% de ATR a 518°C tiene un delta coque 9% más alto que a 527°C, sin embargo, para el ATR puro, el incremento en el delta coque a menor temperatura (518°C) está alrededor del 15%. Aunque los fenómenos de

coquización y de volatilización en la unidad ACE y la planta comercial son diferentes, si es válido pensar que el procesamiento de un residuo requiere adecuadas condiciones de dispersión y difusión de la carga para que haya un excelente contacto con el catalizador y una buena difusión de la fracción pesada hacia los sitios activos del catalizador.



Estos resultados hacen pensar que los fenómenos de coquización del riser en el procesamiento de residuos tienen mucho que ver con los procesos de volatilización y difusión, por lo que, condiciones como temperaturas de precalentamiento de la carga, flujo de vapor de dispersión y temperatura de reacción, son fundamentales para el buen procesamiento de un residuo. Adicionalmente el flujo de vapor de despojo es también fundamental para minimizar el delta coque de la carga y de los hidrocarburos adsorbidos.

Con los resultados de las figuras 12 y 13 se concluyó que el máximo de gasolina obtenida con el Ecat a 527°C y 518°C en la unidad ACE, para el VGO y las mezclas hasta con 35% de ATR osciló entre 50.1%wt - 50.7%wt, es decir 61.5%vol y 62.2 %vol, pero como compara este rendimiento de la unidad ACE con el obtenido en la unidad comercial? y cuál es el máximo potencial de gasolina de estas cargas estudiadas?.



La primera gráfica de la figura 15 responde la primera pregunta, donde se observa el rendimiento de gasolina en la unidad comercial del último año en función del contenido de residuo (ATR) en la carga combinada. El contenido de ATR se calculó utilizando la ecuación 5 y los análisis de la carga combinada de la data diaria de la unidad. Se observa, que a medida que aumenta la proporción de ATR, el rendimiento de gasolina muestra una ligera tendencia descendente, donde la mayor porción de puntos están entre 61%vol y 65%vol, con un promedio alrededor de 63%vol, resultado que es cercano al obtenido en la unidad ACE con el mismo Ecat y a TRx similares.

La dispersión de puntos y la tendencia descendente, puede explicarse por el cambio del balance de calor al aumentar la proporción de residuo en la carga combinada. La segunda gráfica de la figura 15, muestra que al aumentar la proporción de ATR las temperaturas del regenerador aumentan, lo que automáticamente va a disminuir la circulación de catalizador y la relación C/O, es decir, la severidad de la reacción en el riser se disminuye, debido a la menor concentración de sitios activos del catalizador por unidad de carga, lo que debe disminuir el rendimiento de gasolina y de productos valiosos. Un incremento aproximado de 50°F cuando se aumenta la proporción de residuo a 30%, es realmente importante, por lo que en el procesamiento de residuos se deben revisar muy bien las condiciones de operación que favorezcan el balance de calor, pues el delta coque de la carga y el coque contaminante se incrementa. De todas formas un rendimiento de 63%vol de gasolina obtenido en la unidad comercial para un nivel de metales alrededor de 4500 ppm es un excelente resultado para la economía de la refinería.

Pero aun no se ha respondido la pregunta, cual es rendimiento máximo potencial de gasolina (MPGY) de estas cargas?. La tabla 6, presenta la predicción del modelo de cargas para las diferentes mezclas estudiadas, donde se puede observar que el rendimiento de gasolina es superior en casi 3%wt, con respecto al rendimiento a gasolina obtenido en la unidad ACE y presentado en las figuras 12 y 13 a dos temperaturas de reacción. A que se debe la diferencia entre estos dos resultados?.

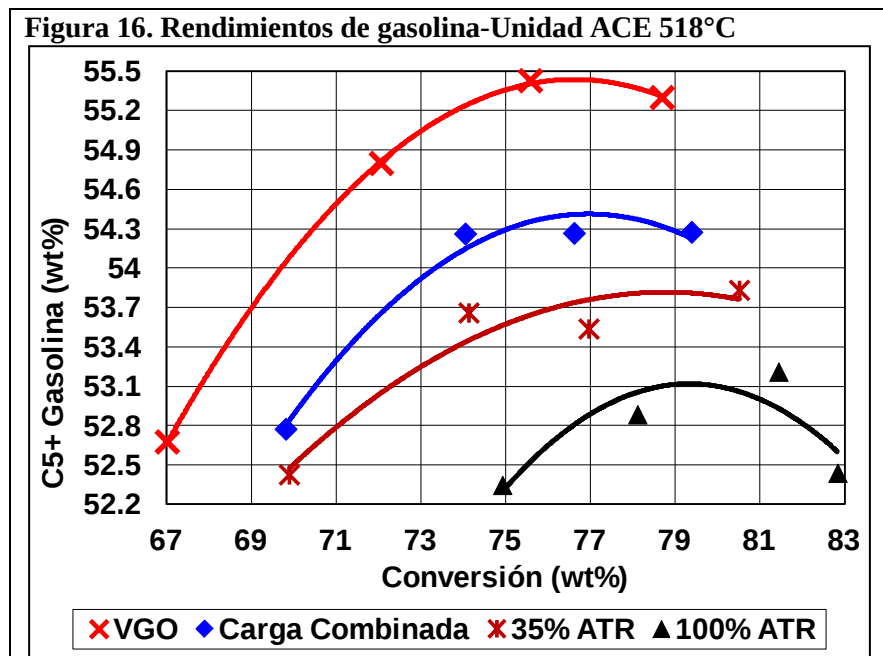
Tabla 6. Propiedades calculadas con el modelo de cargas						
Descripción del Análisis	100% VGO	15% ATR	25%ATR	30%ATR	35%ATR	100% ATR
Indice de Correlación	47.2	46.1	46.0	45.7	45.5	47.2
Contenido de Hidrógeno; %wt	12.5	12.6	12.8	12.8	12.8	12.7
MPGY; %wt	53.0	53.2	53.4	53.4	53.5	52.8
Factor Craqueabilidad; %wt	77.2	77.6	78.0	78.0	78.2	77.4
MeABP; °C	460.4	464.3	469.1	469.9	473.3	500.8

Para responder la pregunta anterior, es preciso recordar que los resultados ACE de la Figuras 12 y 13, fueron obtenidos con el mismo Ecat de la planta comercial, mientras que para desarrollar el modelo de cargas se utilizó un catalizador comercial de alta actividad de la tecnología IMPACT® desactivado según el protocolo CPS-1 de Grace, pero sin metales contaminantes (Ni+V)³. Esto significa que la diferencia del 3%wt, es por un lado el efecto de los metales contaminantes (4500 ppm) y por el otro la severidad de la desactivación del catalizador en la unidad comercial, donde están involucradas muchas otras variables, siendo una de las más importantes la tasa de adición de catalizador fresco.

Finalmente, hay una pregunta más; son los rendimientos máximos de gasolina (MPGY) presentados en la tabla 6, realmente los máximos posibles para este tipo de mezclas y sus componentes?. Para responder esta pregunta se corrieron en la unidad ACE (figura 16), con una muestra diferente del catalizador IMPACT® utilizado en el desarrollo del modelo de cargas, el VGO, una muestra de carga combinada de la unidad comercial, el ATR puro y la mezcla VGO con 35% de ATR. En este caso la unidad ACE se operó a TRx de 518°C (965°F).

Según las propiedades de la muestra de carga combinada, el contenido de ATR calculado es del 23%. Al comparar los resultados de la Tabla 6 (predicción del modelo), con los resultados experimentales de la figura 15, se puede concluir que los resultados experimentales en la unidad ACE; para el ATR, para la mezcla con 35% de ATR y para la carga combinada con 23% de ATR son bastantes similares a la predicción del modelo presentados en la tabla 6. Sin embargo, para el VGO, se observa una diferencia del 2% aproximadamente, que aunque es una diferencia importante, se podría concluir que es bastante similar, si tenemos en cuenta que está diferencia es inferior al 5%, que es la precisión mínimo aceptada para la mayoría de los métodos analíticos. Un hecho para resaltar es que la carga combinada (Fig. 16) tiene un MPGY de 54.3%wt, es decir, 66.5%vol, que está dentro del rango de la planta comercial (Fig. 15) para un contenido de ATR alrededor del 23% en la mezcla.

La principal conclusión de este estudio con las cargas hidrotratadas y los residuos es que conocer la proporción de carga hidrotratada y de residuo en la carga combinada, así como el rendimiento máximo potencial de gasolina de las cargas y sus diferentes mezclas y el delta coque y su efecto sobre el balance de calor, es una información y herramienta poderosa para optimizar la unidad, ya que permite definir el mejor esquemas de cargas para orientar una operación con los mayores beneficios económicos y la mayor flexibilidad operacional.



4. Bibliografía

1. P. Leprince, Conversion Processes Petroleum Refining, Editions Technip, IFP, Paris, 2001,
2. U. Navarro, M. Ni and D. Orlicki, "Entendimiento del potencial de una carga de FCC para generar productos valiosos y como este conocimiento puede beneficiar la operación de la refinería", memorias del congreso IAPG-Buenos Aires, Argentina 2012.
3. U. Navarro, M. Ni and D. Orlicki, "How to estimate product yields cost-effectively and improve operations", Hydrocarbons Processing, 2015.
4. Grace Davison, Guide to Fluid Catalytic Cracking-Part Three, 1999.

5. Resumen hoja de vida:

Uriel Navarro Uribe, es Licenciado en Química, Químico y Doctor en Química con énfasis en Catálisis. Tiene más de 30 años de experiencia en la industria del petróleo. Trabajo 24 años en Ecopetrol, de los cuales 19 fueron en el Instituto Colombiano del Petróleo, actualmente tiene 9 años en Grace, donde se desempeña como gerente técnico para América Latina.