

UTILIZACIÓN DE ADITIVOS EN CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO PARA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN NAFTA.

M.P.Chiavarino, Axion Energy Argentina, maria.p.chiavarino@axionenergy.com
U. Navarro Uribe, Grace Davison, Uriel.Navarro@grace.com

Sinopsis

El contenido máximo de azufre en las gasolinas terminadas continúa reduciéndose en forma sostenida en todo el mundo. No solamente motivado por cuestiones medioambientales, sino también por la mejora en la calidad de los combustibles que implica la eliminación de este contaminante y es demandada fuertemente por la industria automotriz.

En Latinoamérica el rango actual en nafta terminada Premium varía entre 10 y 50 ppm, siendo el componente mayoritario en volumen la gasolina producida en las unidades FCC (craqueo catalítico fluidizado).

Aproximadamente el 5% del azufre que ingresa en la alimentación de una unidad FCC termina en nafta catalítica impactando luego el 90% del azufre total del pool en cada refinería.

Axion Energy Argentina realizó pruebas en su unidad de FCC, utilizando la tecnología catalítica de reducción de azufre GSR-5 de Grace Davison (GD), en vistas de anticiparse a los nuevos desafíos de calidad en combustibles y alcanzar el límite de especificación de 50 ppm de azufre en su nafta Premium.

Durante la prueba realizada en 2012 se observó un 25-30%wt (weight) de disminución de azufre en la nafta catalítica, con eventos puntuales de 40-45%wt a máxima severidad de la unidad de craqueo catalítico

Se registraron también como beneficio adicional reducciones de 30%wt del contenido de azufre en las corrientes de producción de propano y butano catalíticos. Esto significó una mejora de margen capturada por menor utilización y tratamiento de la soda cáustica empleada a fines de remoción de mercaptanos en la unidad de tratamiento cáustico de gas licuado de petróleo (LPG).

Introducción

Desde finales del siglo XX y en el marco de la evolución en lo que refiere a concientización y cuidado del medio ambiente la dirección en la producción de combustibles ha sido, sin lugar a dudas, producir energía limpia libre de contaminantes.

Los gobiernos a nivel global han intensificado los procesos de reducción de concentración de azufre en las naftas, regulando la composición y estableciendo nuevos límites año a año que se traducen en mejores prácticas y nuevas tecnologías de producción en las refinerías. El objetivo principal consiste en reducir las emisiones asociadas al azufre, mejora también impulsada por la industria automotriz que continúa perfeccionando el diseño de sus motores; mejorando su rendimiento y minimizando el impacto ambiental.

Esta tendencia de países industrializados como Canadá, Estados Unidos y miembros de la Unión Europea se ha transmitido en el marco de la globalización a Latinoamérica. En el caso puntual de la Argentina, el proceso de restricción de azufre iniciado en 2006 por la Secretaría de Energía, contempla sucesivas etapas hacia la producción de combustibles líquidos libres de contaminantes, en vistas de que la industria pueda planificar y adecuar las instalaciones para tal fin con el tiempo suficiente.

En este escenario mundial aparecen distintas alternativas tecnológicas, y la combinación de inversiones de capital, optimización de los procesos y nuevos objetivos de calidad en la producción constituye la clave para satisfacer las necesidades de un mercado más exigente.

Una opción con cero impacto en lo que refiere a inversión en construcción y facilidades la constituyen los nuevos catalizadores y aditivos para las unidades de craqueo catalítico que han demostrado obtener buenos resultados en lo que refiere a los procesos de desulfuración.

Las gasolinas terminadas están constituidas por varias corrientes de producción en una refinería, y la nafta catalítica producida en las unidades FCC constituye el mayor ofensor en lo que refiere a contenido de azufre. Es por eso que el foco debe hacerse sobre los distintos aspectos que afectan a la producción de esta gasolina en particular.

Procesar crudos de bajo contenido de azufre es una opción disponible, pero no necesariamente sostenible en un mundo en el que los combustibles fósiles constituyen un recurso limitado. Otra posibilidad en las refinerías consiste en realizar procedimientos de hidrotratamiento ya sea a la alimentación al FCC o a la nafta producida por esta unidad. La inversión de capital para estas alternativas es aproximadamente 3 a 1, siendo más conveniente hidrotratar la nafta terminada por el menor volumen de producto a procesar.

La última opción con alta inversión de capital consiste en disponer de una unidad splitter de nafta aguas abajo de la torre fraccionadora típica de una unidad FCC. Esta facilidad permite disponer de dos o tres cortes cuyos contenidos de azufre difieren en la complejidad de las especies, permitiendo aplicar distintos tratamientos de remoción. La fracción liviana contiene principalmente sulfuros y mercaptanos, que pueden ser fácilmente removidos mediante un tratamiento cáustico o proceso merox. Las fracciones intermedia y pesada contienen especies complejas (tiofenos, alquiltiofenos, tioles, benzotiofenos, otros) por lo que segregar estas naftas permite optimizar el contenido de azufre y maximizar los respectivos volúmenes en los respectivos pool de gasolinas terminadas.

En lo que refiere a las opciones que no contemplan instalación de equipos y facilidades, la principal y más eficiente consiste en reducir el punto final de la nafta catalítica, considerando que la mayor proporción de azufre está contenida en la fracción pesada del corte. El costo directo de realizar esta acción es pérdida significativa de volumen de producción.

Sintetizando lo antes expuesto, el desafío pareciera ser encontrar un punto de equilibrio entre una sustancial inversión de capital en facilidades que requieren proyectos de largo plazo y la pérdida sostenida de volumen por sub-extraer volumen de nafta en vistas de cumplir especificación de contaminantes. Aquí es donde entra en juego la inversión en tecnología catalítica como situación de compromiso, permitiendo alcanzar los nuevos objetivos de calidad en los productos en forma sustentable, minimizando los tiempos.

Axion Energy en adelante a la puesta en vigencia de la especificación legal de 50 ppm en las naftas, trabajó en conjunto con Grace en la planificación de la prueba de uno de estos aditivos.

Se estableció un caso base previo, a partir del cual se obtuvo toda la información operativa y de calidad de productos necesaria para calcular luego la eficiencia de remoción. Se analizó la calidad de la nafta catalítica, y en función del tipo de compuestos de azufre y distribución de los mismos en función del rango de ebullición, se eligió la tecnología adecuada y se fijó la expectativa en la eficiencia de remoción en el rango 30-35% por no encontrarse especies complejizadas de azufre, que favorecerían la acción del aditivo.

Desarrollo

En agosto de 2012, Axion Energy planificó un reemplazo de inventario de catalizador en modalidad “back to back” en la unidad de craqueo catalítico fluidizado incorporando un aditivo de reducción de azufre.

La tecnología catalítica elegida pertenece a Grace Davison y se denomina GSR-5. Mantiene la base de la formulación del catalizador de Axion, pues se mantiene constantes el contenido de zeolita y matriz, con el objetivo de minimizar el impacto en los rendimientos volumétricos típicos de la unidad. El rango de desulfuración en el que opera adecuadamente el aditivo varía entre 20-30% dependiendo de la complejidad de especies azufradas a remover.

El objetivo primordial consistía en alcanzar 50 ppm de azufre en el pool de nafta terminada, maximizando en el mismo el contenido de nafta catalítica y minimizando las importaciones de alquilato, producto que no se dispone en el país en los volúmenes requeridos para alcanzar la especificación mencionada.

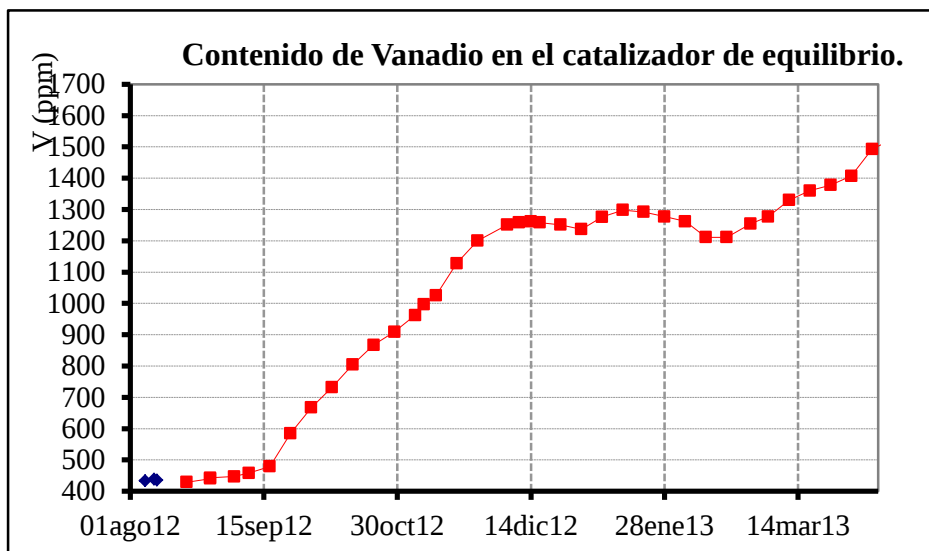
Establecimiento del caso base

Previo a iniciar la prueba del nuevo aditivo en la unidad productiva, se realizó un estudio de caso base. Este proceso de aproximadamente dos meses de duración, permitió consolidar una base de datos que luego utilizaría el equipo técnico de Grace en el desarrollo de una serie de correlaciones y expresiones matemáticas para predecir la eficiencia de remoción de azufre. La información utilizada consistió fundamentalmente en ensayos de laboratorio de los distintos cortes que fueron realizados por el laboratorio de Axion. Se realizaron análisis en forma sistemática a la alimentación típica que se envía al reactor FCC y a los productos principales, nafta y diésel, tales como curvas de destilación según normas ASTM, densidad, contenido de azufre por distintos métodos analíticos, otros. Las curvas de destilación de los productos terminados se utilizaron para calcular los cut-point o puntos de corte de la torre fraccionadora aguas abajo del reactor de la unidad. Esta información permitió segregar las distintas eficiencias de remoción de azufre en función del punto de corte de la nafta. A mayor punto final de destilación de la nafta (FBP), mayor dificultad para remover las especies azufradas pesadas, tales como los benzotiofenos y dibenzotiofenos. Por el contrario, si el FBP en la nafta disminuye, no solamente se observará una mayor remoción de azufre sino también una mejora en la calidad del diésel catalítico debido al volumen final del corte de nafta desulfurado que se extrae finalmente como destilado medio.

Durante el estudio también se realizó el seguimiento de las variables operativas de la unidad FCC, con el objetivo de entender y confirmar cómo la severidad de las reacciones de craqueo, el nivel de conversión del reactor, las temperaturas de reacción y pre-calentamiento de la alimentación, así como la relación catalizador-aceite (C/O) afectarían el proceso de desulfurización de la gasolina.

En el planeamiento inicial de la prueba se estableció que debería elegirse un compuesto trazador en el catalizador de equilibrio que permitiera dar seguimiento al ingreso del aditivo. Dado que la formulación del GSR-5 presenta cantidades de vanadio que difieren en al menos un orden de magnitud respecto de la calidad de alimentación de la unidad de craqueo catalítico de Axion Energy, se decidió que este elemento sería el que permitiría seguir la evolución del recambio de inventario.

La variación del contenido de vanadio observada durante la prueba se presenta en la Figura 1. Los análisis de catalizador de equilibrio se realizaron con una frecuencia semanal en el laboratorio de Grace radicado en Baltimore, Maryland USA.



En los momentos que se detectó una disminución en el contenido de níquel en el catalizador de equilibrio mostrando que la concentración de metales en la alimentación al FCC había disminuido, se realizaron los ajustes en el valor base de vanadio, modificando en consecuencia la correlación.

En la Figura 3 se observa la evolución de GSR-5 en el inventario total de catalizador de equilibrio (Ecat) a partir de las concentraciones de vanadio presentadas en la Fig.1. El comportamiento de ambas curvas es idéntico.

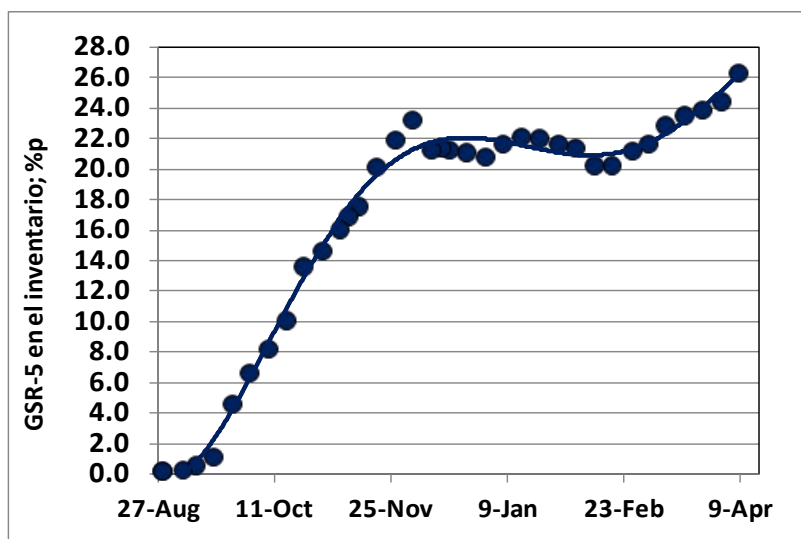


Fig. 3: Evolución del contenido de GSR-5 en el inventario de Ecat.

Una vez definidas las herramientas de monitoreo de ingreso de aditivo se estableció la tasa de recambio de catalizador, según modalidad “back to back”. Esta metodología consiste en dosificar en forma controlada y sostenida a tasas de adición típicas un nuevo producto, permitiendo observar una evolución paulatina de las distintas propiedades objetivo.

Según la recomendación emitida por Grace para la tecnología utilizada, el ingreso de aditivo a la unidad se configuró en dos etapas. La primera, denominada “etapa acelerada de aditivación”, contenía un 37%wt de GSR-5 respecto de la adición típica, esto es 37% aditivo, 63% catalizador. Una vez que se alcanzara 25%wt de aditivo en el inventario de equilibrio, la proporción se reduciría a 25% wt de la tasa de adición de la unidad, acorde a los requerimientos de la tecnología GSR-5. La etapa acelerada permitiría realizar el recambio en forma rápida y comenzar a observar el beneficio de la reducción de azufre.

Una vez iniciado el proceso de recambio de catalizador y coincidente con el aumento en el contenido de aditivo en el catalizador de equilibrio, se fueron observando efectos progresivos de desulfurización.

A fines de calcular la eficiencia de remoción, GD desarrolló una ecuación para el sitio (Ec.1), que permite estimar el contenido de azufre en la nafta catalítica a partir de la densidad y la destilación del producto y el contenido de azufre en la alimentación al cracking.

$$\text{Ec.1 } S_{\text{NC}} (\text{ppm}) = 3238.92 + 2.9523 \text{ FBP}_{\text{NC}} - 5336.83 \text{ SG}_{\text{NC}} + 2.6805 \text{ MeABP}_{\text{NC}} + 486.43 \text{ Sul}_{\text{FCCfeed}} (\% \text{wt})$$

El rango de aplicación de la Ec.1 es $S_{\text{NC}} = 230$ a 285 ppm y $\text{FBP}_{\text{NC}} 160$ - 195°C .

Esta correlación se obtuvo a partir de los datos experimentales de producción recolectados en el caso base y permitió estimar el contenido de azufre teórico, cómo si el aditivo no hubiese ingresado a la unidad.

El ajuste obtenido entre la predicción y los datos de azufre experimentales obtenidos en forma anterior a la prueba se muestran en la Figura 4.

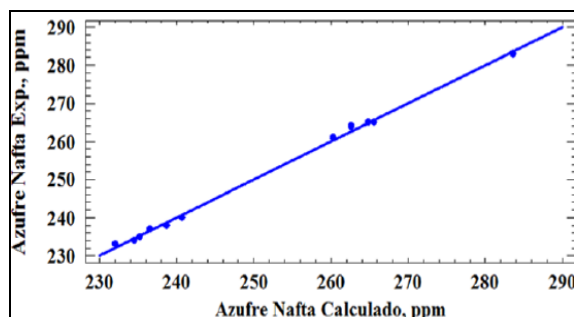


Fig.4: Ajuste obtenido en la predicción del contenido de azufre.

La eficiencia del aditivo se calcula como se detalla en la Ec.2, a partir de la predicción teórica indicada en la Ec.1. y la medición real del contenido de azufre en el laboratorio

$$\text{Ec.2} \quad Ef = \frac{S_{NC}(Ec.1) - S_{NC}(\text{laboratorio})}{S_{NC}(Ec.1)}$$

Resultados obtenidos

En las Figuras 5 y 6 se presentan los resultados obtenidos para la evolución del contenido de azufre en la nafta y el cálculo de eficiencia del GSR-5.

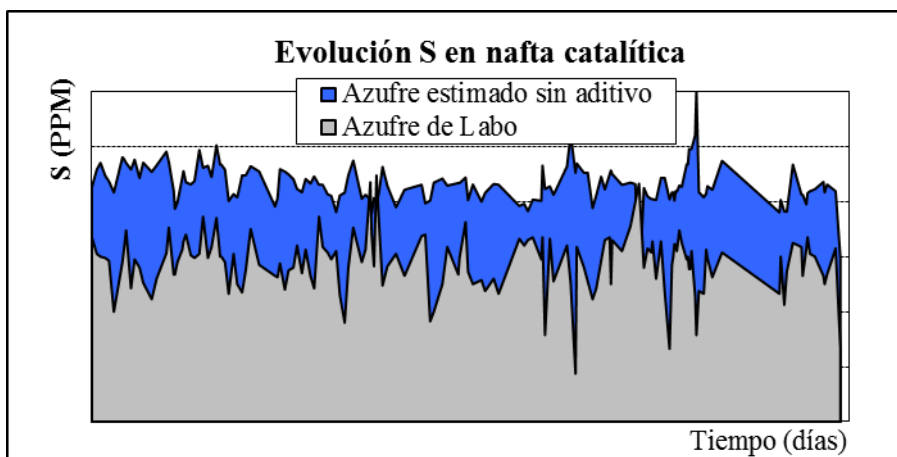


Fig.5: Evolución de contenido de S en nafta catalítica.

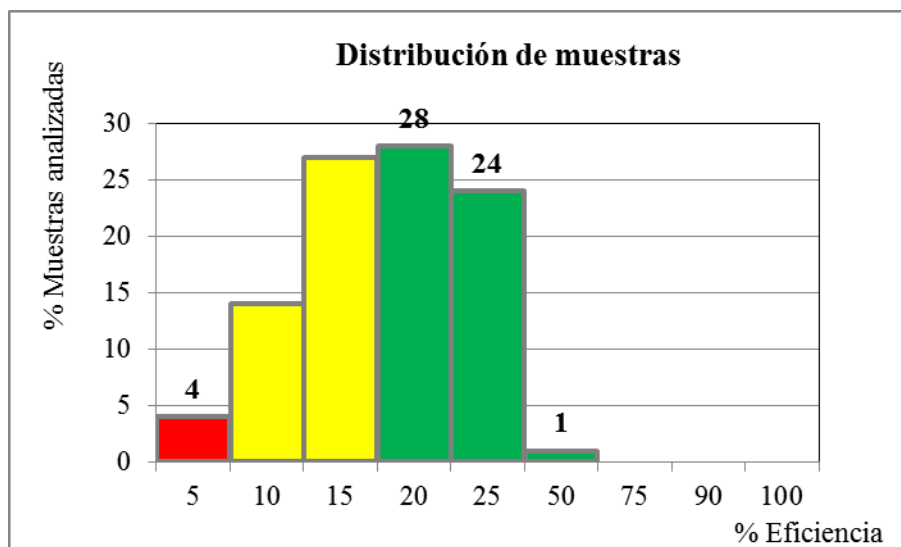


Fig.6: Distribución de número de las muestras según % de eficiencia de remoción de S.

Se observó un 25 a 30%wt de disminución de azufre total en la nafta catalítica en forma sustentable, con eventos puntuales de 40-45% a máxima severidad de la unidad FCC. El 53% de las muestras tomadas mostraron una reducción de azufre superior al 20% durante la prueba. Solamente el 4% de las muestras presentaron una eficiencia del aditivo por debajo del 5%.

En la Figura 7 se muestra la distribución de compuestos azufrados para distintas muestras tomadas durante la prueba del aditivo GSR-5

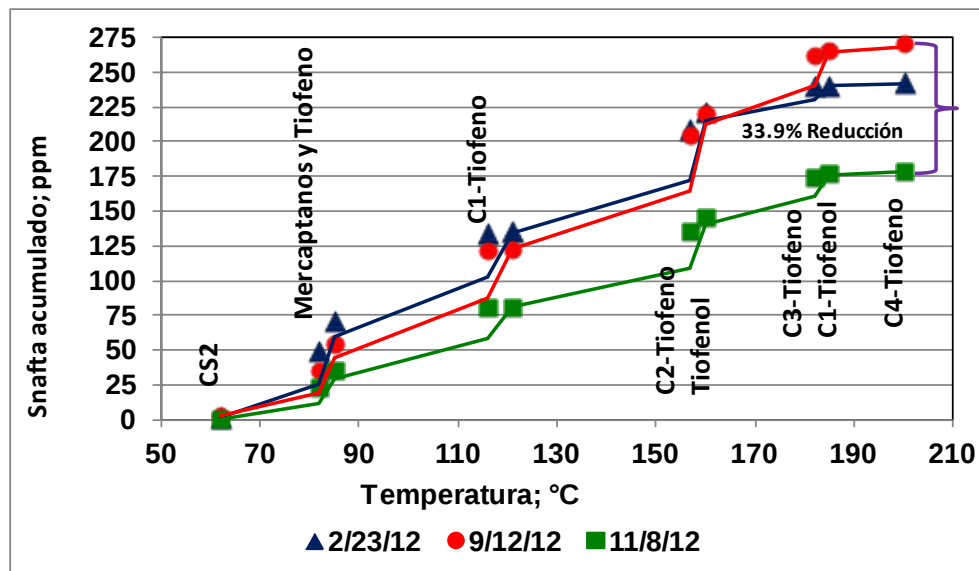


Fig.7: Curvas de distribución de los compuestos de azufre en muestras de nafta catalítica.

Estas curvas de distribución de azufre muestran una reducción respecto del caso base de un 34% contrastando ensayos de laboratorio reales para el caso base y luego de alcanzado el 25% de aditivo en el inventario de catalizador.

La reducción de azufre en la nafta catalítica fue muy significativa, y esto permitió desarrollar un proyecto para puesta fuera de servicio de una unidad de tratamiento para remoción de mercaptanos que se realizaba a la corriente de producción de nafta aguas abajo del FCC.

Incorporar la tecnología GSR-5 permitió remover la totalidad de los compuestos livianos -sulfuros y mercaptanos- en el reactor de la unidad de craqueo catalítico haciendo innecesarios tratamientos posteriores de la producción.

Respecto de los rendimientos volumétricos de la unidad FCC observados durante la prueba, es necesario en este punto hacer algunos comentarios. La utilización de aditivos para desulfurización de nafta implica como se mencionó anteriormente reemplazar hasta un 25%wt del inventario de catalizador. Esto no afectará significativamente los rendimientos de la unidad FCC siempre y cuando el aditivo tenga base catalítica. Esto quiere decir que en su composición el contenido de matriz y zeolita sea similar al catalizador de base de la unidad.

En lo que refiere a la prueba realizada en Axion Energy, se observó una ligera disminución de actividad MAT, que no afectó significativamente los rendimientos volumétricos de la unidad.

Otros efectos observados

Utilizar aditivos para reducción de azufre en nafta presenta efectos adicionales sobre otros productos de interés.

En el caso particular de Axion, los beneficios de la incorporación de este aditivo se vieron reflejados en la producción diésel (LCO, aceite liviano de ciclo) y en la producción de propano y butano catalíticos.

En operación de la unidad FCC a máxima producción de diésel, se extrae mínimo volumen de nafta a mínimo punto final de ebullición (FBP). Esto permite minimizar el azufre no solamente en la nafta, sino también en la fracción del LCO, debido al envío de la fracción pesada de la nafta en la fracción de destilados medios. Este efecto puede observarse en la Figura 8, dónde se presentan las destilaciones de diésel análogo a lo presentado en la Figura 7 para la nafta.

Disminuir el contenido total de azufre en el diésel permite aumentar el volumen de este corte en el pool de gasoil realizando un upgrade de moléculas en la refinería.

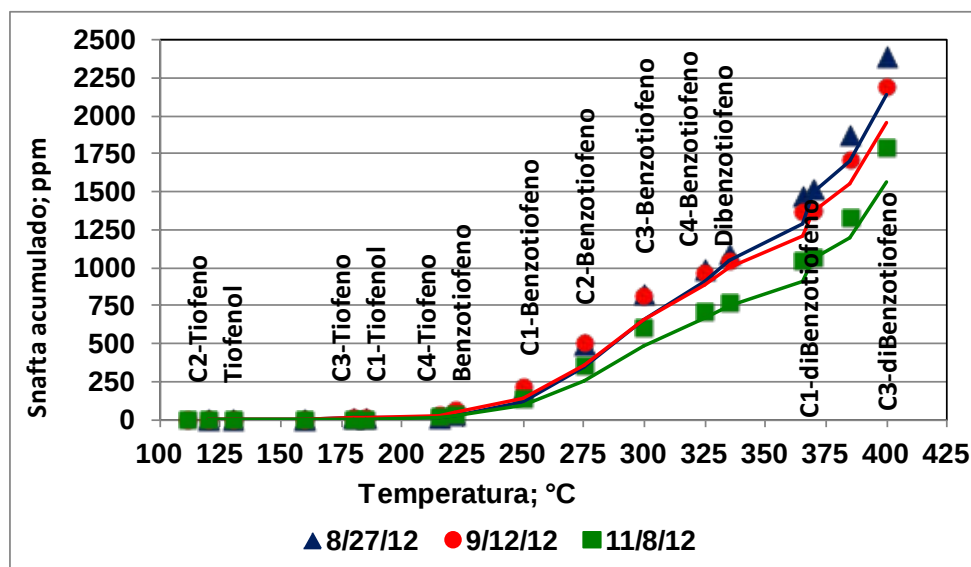


Fig.8: Curvas de distribución de los compuestos de azufre en muestras de diésel catalítico (LCO)

Cómo se mencionó anteriormente, también que se registraron reducciones de contenido de azufre en la producción de gas licuado de petróleo (LPG), efecto que no había sido considerado al inicio de la prueba.

En las corrientes de producción de propano y butano catalíticos previo al ingreso de la unidad de tratamiento cáustico para remoción de mercaptanos, se observó una merma promedio del 30%wt, lo que significó una mejora de margen en la utilización y tratamiento de la soda cáustica.

Es importante señalar que la estimación de esta disminución no tiene en cuenta los cambios de calidad de la alimentación al FCC (carga).

La estimación de la remoción resulta conservativa porque al momento de la prueba del aditivo, el contenido total de azufre en la alimentación al FCC estaba aumentando ligeramente. Esto debería haber incrementado el contenido de azufre en los dos componentes principales del LPG (propano y butano), sin embargo, las Figuras 9 y 10 muestran las tendencias observadas en contenido de azufre en LPG y alimentación al FCC (carga), donde se puede concluir que a pesar de que el contenido de azufre de la alimentación aumentó durante la prueba, la concentración de azufre del LPG se redujo significativamente, observando la mayor disminución en la corriente de butanos.

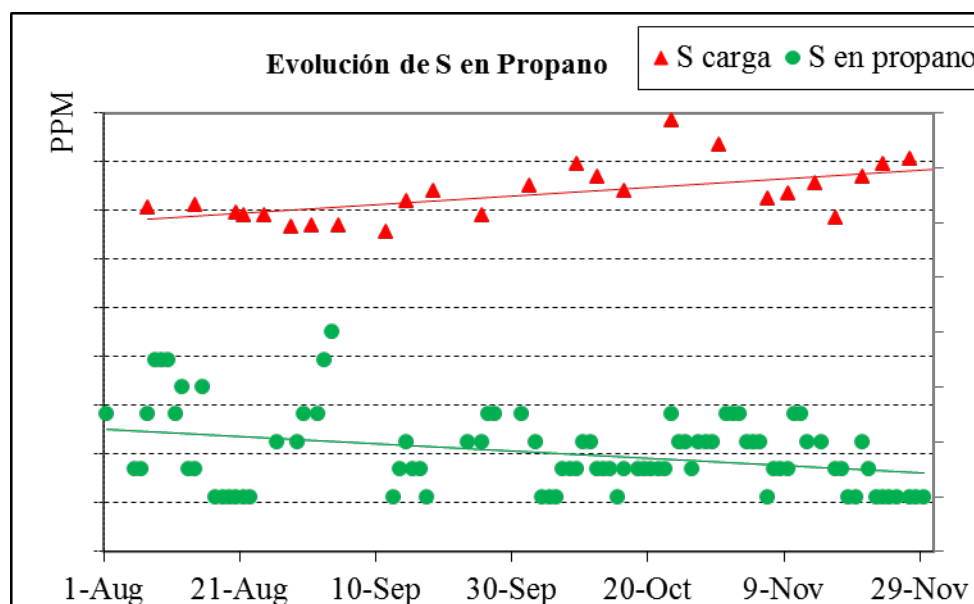


Fig.9: Evolución del contenido de S en propano desde el inicio de la prueba con GSR-5

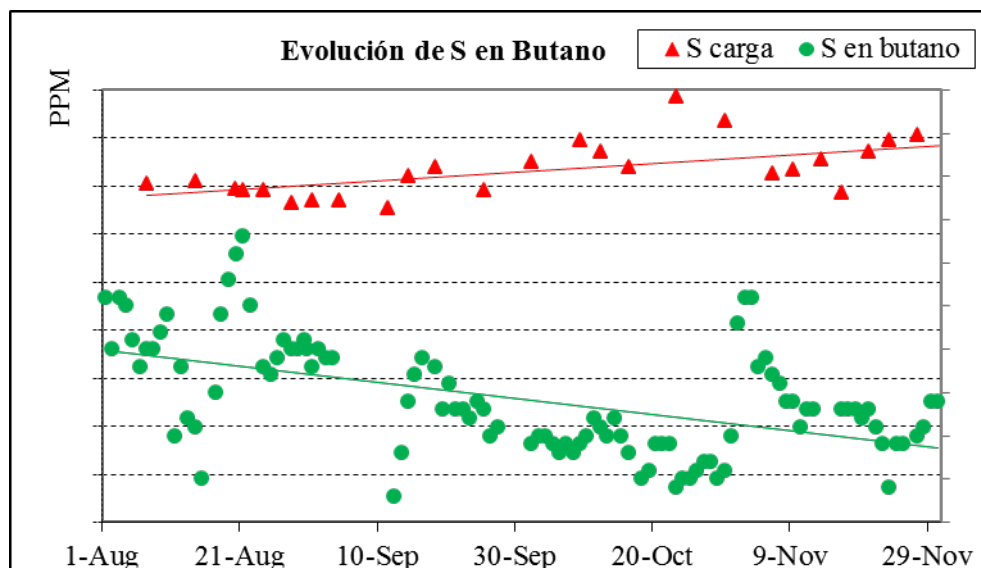


Fig.10: Evolución del contenido de S en butano desde el inicio de la prueba con GSR-5

Conclusiones

El presente trabajo tiene como objetivo compartir la experiencia de Axion Energy Argentina referida a la utilización de nuevas tecnologías de aditivos de craqueo catalítico para reducir el contenido de azufre en las naftas de FCC.

En vistas de satisfacer un mercado cada vez más exigente en materia de diseño de vehículos y restricciones medioambientales, es importante contar con distintas alternativas que permitan alcanzar los más altos estándares de producción.

Considerando que la nafta producida en la unidad de craqueo catalítico de una refinería constituye el componente mayoritario y limitante en contenido de azufre en las gasolinas terminadas, los aditivos catalíticos con funciones desulfurizadoras se presentan como alternativa de corto plazo en paralelo a la planificación, desarrollo y ejecución de los proyectos de capital.

Existen actualmente aditivos y catalizadores de FCC que integran la función desulfurizadora. Ambas tecnologías permiten reducir los niveles de azufre en las naftas de 20 a 35%wt según el rango de destilación del producto, características de los crudos procesados en la refinería y alimentación a la unidad de craqueo catalítico.

Para garantizar la adecuada evaluación de estas tecnologías de aditivos de reducción de azufre en las naftas producida en las unidades comerciales de FCC es imprescindible realizar un buen caso base lo que permite correlacionar las principales variables de proceso con el contenido de azufre de la nafta.

La tecnología de aditivo GSR, al tener la misma formulación del catalizador base, no afecta en forma apreciable los rendimientos, por lo que no se observó detrimento del volumen de productos líquidos luego de incorporar el aditivo al inventario de catalizador.

Los incentivos directos que surgen de la utilización de esta tecnología incluyen la optimización del uso de moléculas con menor contenido de azufre y la minimización de productos importados en el pool de nafta terminada.

Adicionalmente, los beneficios de desulfurización se extienden a la producción de diésel (LCO) catalítico en el caso de que la fracción pesada de la nafta se envíe a destilados medios y a los cortes de propano y butano que varían significativamente el contenido de azufre total (mercaptanos y sulfuro). Esta situación de productos más limpios permite capturar incentivos de reducción de uso y tratamiento de soda cáustica de la refinería, reduciendo costos y facilitando la logística del químico.

Sintetizando lo anterior podemos concluir entonces, que la utilización de aditivos catalíticos para reducción de azufre en las naftas constituye una ventaja tecnológica y alternativa viable para la industria de la refinación; cuyo desafío permanente es producir mayor volumen de combustible en los más altos estándares de calidad.

Referencias Bibliográficas

1. “Meeting Tier 3 Gasoline Sulfur Regulations”, Catalagram 114, Brian Watkins, John Haley, Rosann Schiller, Grace Catalysts Technologies Columbia, MD, USA, Spring 2014.
2. “Clean Fuels: An Opportunity for Profitability Using Gasoline Sulfur Reduction Technology”, Catalagram 106, Lauren Blanchard, Craig Borchert, Min Pu, Fall 2009.
3. “Consider new FCC technologies to produce low-sulfur gasoline”, Hydrocarbon Processing, A.Humphries, C.Kuehler, T.Reid, September 2013.

María Paz Chiavarino, Ingeniera Química graduada en la Universidad Nacional del Sur de Bahía Blanca. +5 años de experiencia en Ingeniería de Procesos en Refinería Campana, trabajando para ExxonMobil y Axion Energy Argentina. Actualmente se desempeña como especialista en modelos de optimización en el área de Suministros & Operaciones.

Uriel Navarro Uribe, Químico, Ph. D, Gerente de servicios técnicos de Grace para América Latina