

EVALUACIÓN DEL EFECTO CONTAMINANTE DEL SODIO SOBRE EL CATALIZADOR DE FCC Y BÚSQUEDA DE ALTERNATIVAS PARA MINIMIZAR SU IMPACTO

Julio C. Paladino, María Victoria Cortés

Repsol YPF – Dirección de Tecnología – Ensenada, Buenos Aires, Argentina

Sinopsis

La presencia de sodio sobre el catalizador de FCC, puede ser atribuida a una pobre o inadecuada operación de desalado, uso de cáusticos aguas arriba de la unidad de crudo, procesamiento de slops y otras corrientes de proceso que contienen elevados niveles de contaminantes.

El sodio depositado sobre el catalizador, desactiva directamente la función de craqueo por neutralización de sitios ácidos y por formación de eutécticos de bajo punto de fusión con la matriz, que colapsan los poros y encapsulan la zeolita. La temperatura de fusión del eutéctico formado está comprendida dentro de los valores normales de operación del regenerador de la unidad de FCC. Este fenómeno es proporcional a la temperatura del regenerador y a la presencia de otros contaminantes, tales como Ni y V.

Se evaluó a partir de la información obtenida en el laboratorio y en el modelo de simulación riguroso, el comportamiento de un catalizador de equilibrio cuando a este se le incorpora sodio progresivamente, de modo de correlacionar las propiedades catalíticas de actividad / selectividad y RON / MON de las gasolinas, a las transformaciones superficiales irreversibles en el catalizador, que impactan sobre la conversión de la unidad y la calidad de los productos.

1. Introducción

El sodio y los metales alcalino-térreos son contaminantes que en general, producen efectos perjudiciales sobre la performance del catalizador de las unidades de craqueo catalítico fluido (FCC).

La presencia de sodio sobre el catalizador puede ser atribuida a una pobre o inadecuada operación de desalado, uso de productos cáusticos aguas arriba de la unidad de crudo, procesamiento de slops y otras corrientes de proceso que contienen elevados niveles de contaminantes [1].

Sin importar la fuente, este sodio aditivo modificará la actividad catalítica / selectividad lo cual se traducirá, en una conversión más baja de la unidad y una disminución de los valores de RON y MON de las gasolinas. La severidad de estos problemas se incrementa en la medida en que el nivel de sodio en el catalizador excede el 0.3% en peso y la temperatura promedio del regenerador supera los 730 °C.

El sodio, una vez depositado sobre el catalizador, desactiva la función de craqueo directamente por neutralización de sitios ácidos y por formación de eutécticos de bajo punto de fusión con la matriz. La temperatura de fusión del eutéctico formado está comprendida dentro de los valores de temperatura de operación normales del regenerador de la unidad de FCC. De este modo, la fusión de la matriz produce el colapso de los poros y el encapsulamiento de la zeolita. Este fenómeno es directamente proporcional a la temperatura del regenerador (TRg) y a la presencia de otros contaminantes sobre el catalizador, tales como Ni y V.

La combinación de neutralización de sitios ácidos y encapsulamiento de la zeolita, puede conducir a una pérdida significativa y permanente de la actividad catalítica.

2. Desarrollo

2.1. Estudios de laboratorio

Se establece para este estudio, tomar como base el catalizador de equilibrio de una de las tres unidades con las que cuenta Repsol-YPF en la Argentina. Esto es debido a que los niveles de V y Ni

de esta unidad (en general significativamente inferiores a los que se registran respectivamente en las restantes dos unidades) ocasionan menos interferencias al estudiar los efectos del sodio aditivo.

El catalizador bajo estudio se somete a los tratamientos que se detallan a continuación:

La muestra de catalizador base, es regenerada unas 2 hs., a 550 °C para eliminar el coque presente.

Con respecto a la metodología empleada para la adición de sodio, se utiliza el método de “impregnación en el punto de humectación incipiente” (punto que se obtiene experimentalmente). Este método se seleccionó porque el mismo permite la generación de una monocapa iónica uniforme en la superficie del catalizador de equilibrio imposibilitando el asentamiento de iones en regiones preferenciales.

Con el objeto de evaluar distintas concentraciones de sodio sobre el sólido, se impregnan soluciones del ión Na^+ de distintas concentraciones preparadas a partir de ClNa grado analítico (99.5% en peso).

A continuación, a las muestras impregnadas se les practica un tratamiento térmico que comprende las siguientes fases:

- Secado (en desecador) a temperatura ambiente 16 hs. Esto permite la estabilización del Na^+ en la superficie y elimina una parte del agua presente.
- Secado a 100 °C (30 min). A esta temperatura se elimina una gran cantidad de agua superficial.
- Secado a 120 °C (30 min). Se elimina el agua ocluida en los poros.
- Calcinado a 400 °C (2 hs). Se practica para eliminar el agua estructural.

Tanto la muestra de catalizador sin impregnar, como las muestras impregnadas y tratadas, se someten a una desactivación hidrotérmica en las siguientes condiciones: 815 °C en atmósfera de vapor de agua 100% (temperatura regenerador equivalente: 732 °C), tomando como catalizador de referencia un catalizador de equilibrio con bajo nivel de Na.

Al finalizar los tratamientos mencionados, se realiza en cada uno de los casos una caracterización superficial según la teoría de Brunauer - Emmett y Teller (BET) y el test de micro actividad (MAT). Con respecto a la unidad MAT, las condiciones de operación son: carga standard; relación cat/oil (C/O) = 4; temperatura de reacción: 526 °C y tiempo de reacción: 30 seg.

Tabla 1. Propiedades del catalizador de equilibrio utilizado

MAT (%p)	64,0
Área BET (m^2/g)	95,4
Área ZEOLITA (m^2/g)	50,4
Área MATRIZ (m^2/g)	45,0
Ni (ppm)	541
V (ppm)	754
Na (%p)	0,20

2.2. Estudios de simulación

De modo de corroborar las tendencias observadas en las experiencias de laboratorio, se han realizado estudios de simulación, utilizando el modelo de simulación, el cual tiene incorporado el efecto de contaminación con Na, puesto de manifiesto en la pérdida de área total del catalizador de equilibrio, actividad MAT y consecuentemente conversión de la unidad comercial.

Con el objeto de evitar enmascarar la respuesta de esta última variable por cambio en los parámetros operativos (TRg, C/O), se realizaron los predictivos, considerando como base las

propiedades de equilibrio del catalizador impregnado en laboratorio, incorporando diferentes niveles de Na, manteniendo constante el resto de las variables y analizando exclusivamente el efecto de la pérdida de calidad del catalizador.

Dado que la temperatura de regeneración es una variable importante para potenciar el efecto del Na, se realizaron simulaciones en diferentes niveles de temperatura de regeneración, no observándose cambios notorios, por lo cual consideramos que este efecto no está incorporado en el modelo.

En los gráficos siguientes se presentan los resultados, en los que se incorpora la información del modelo de simulación, en aquellos, donde la variable es evaluada por este.

2.3. Gráficos de resultados

Gráfico I

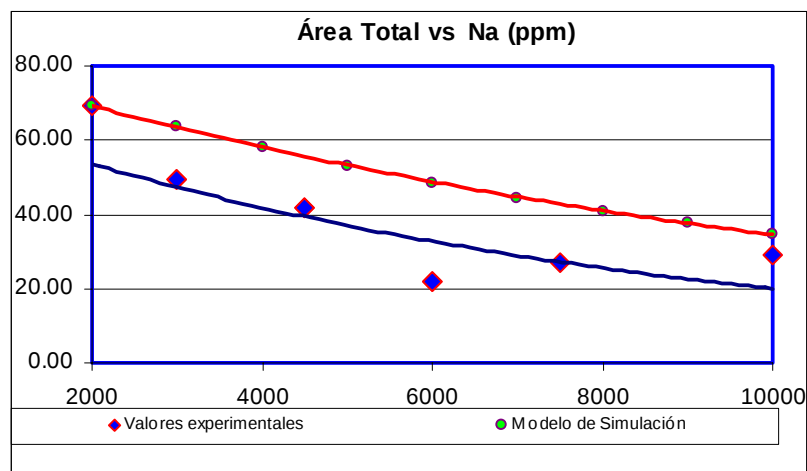


Gráfico II

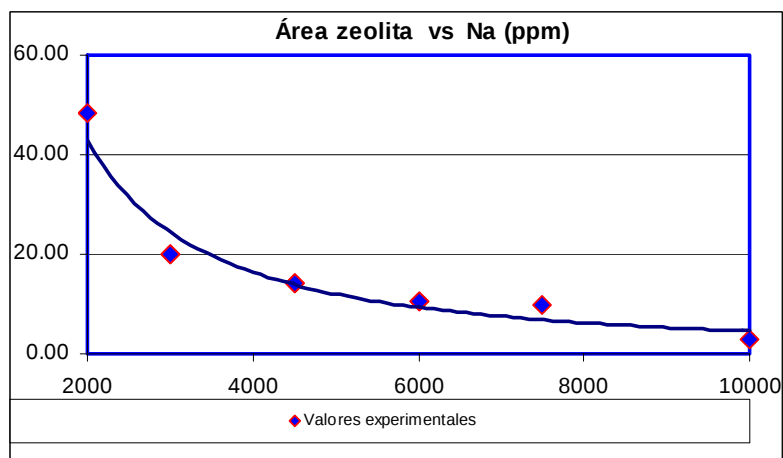


Gráfico III

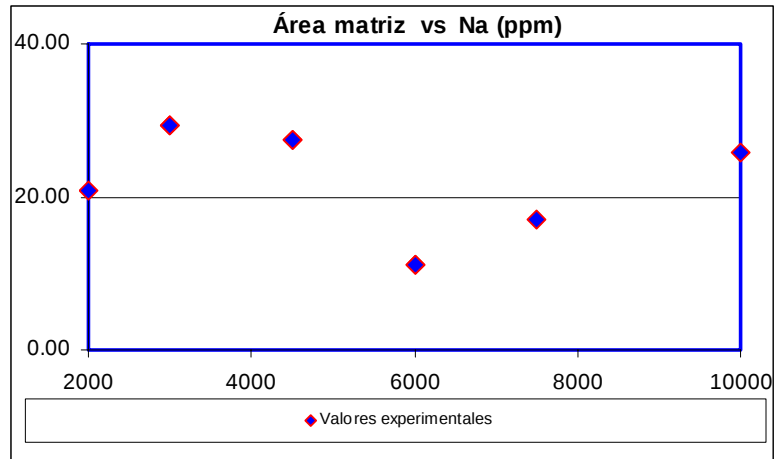


Gráfico IV

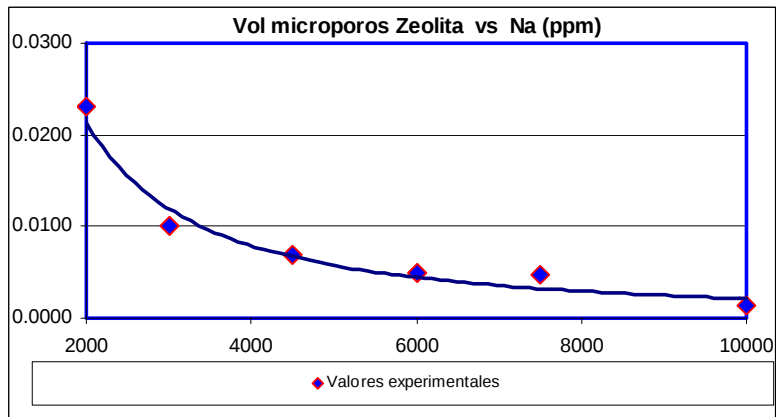
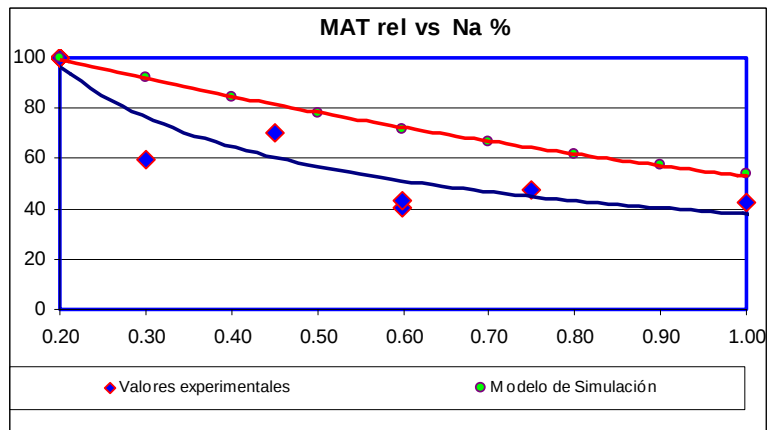


Gráfico V



$$\text{Siendo } \text{MAT}_{\text{rel}} = \text{MAT}_{(\neq \text{niveles de Na})} / \text{MAT}_{\text{base}} * 100$$

Gráfico VI

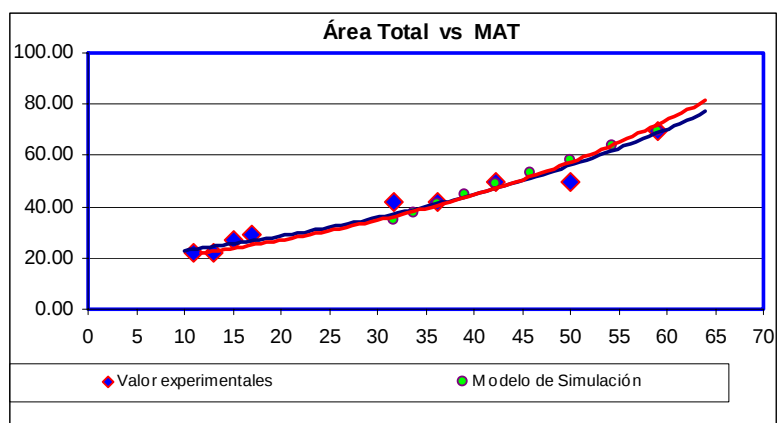


Gráfico VII

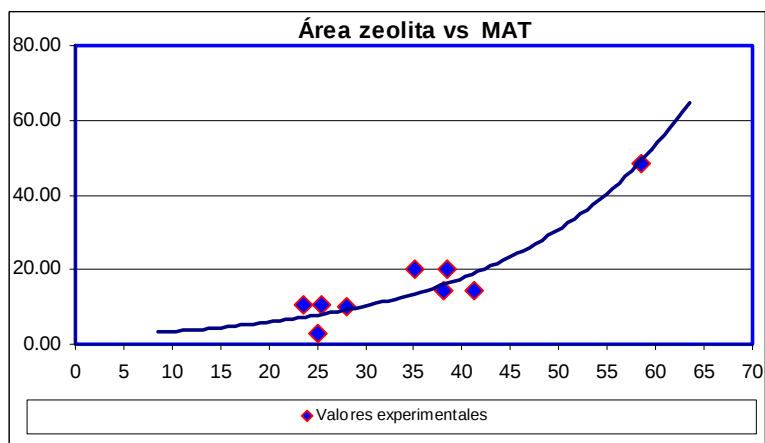


Gráfico VIII

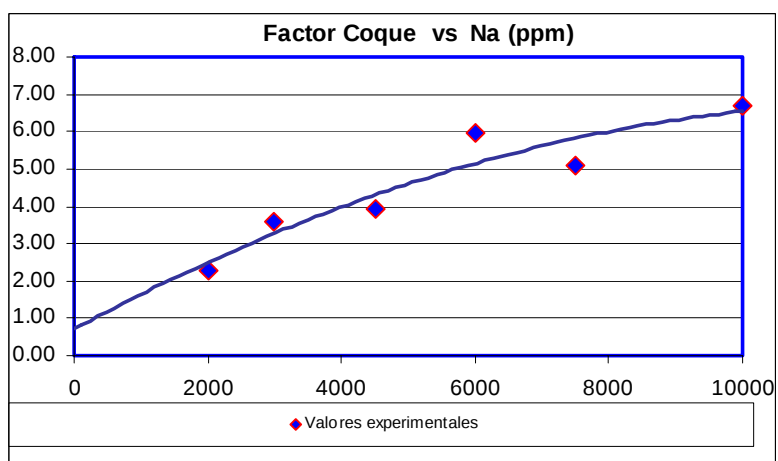


Gráfico IX

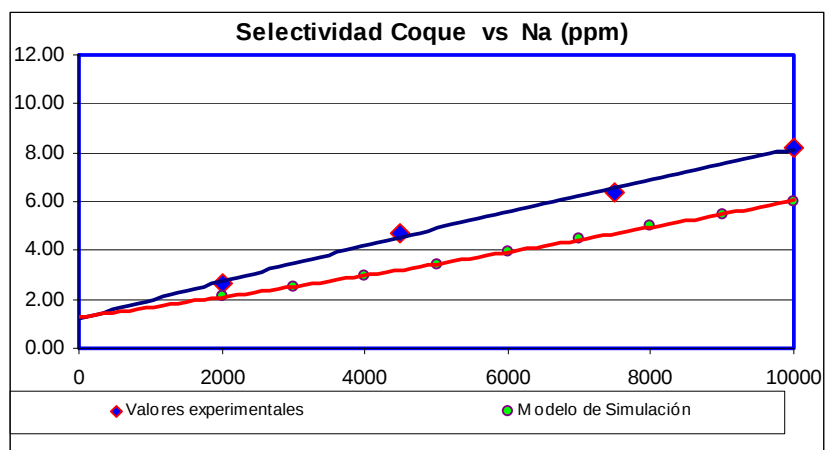


Gráfico X

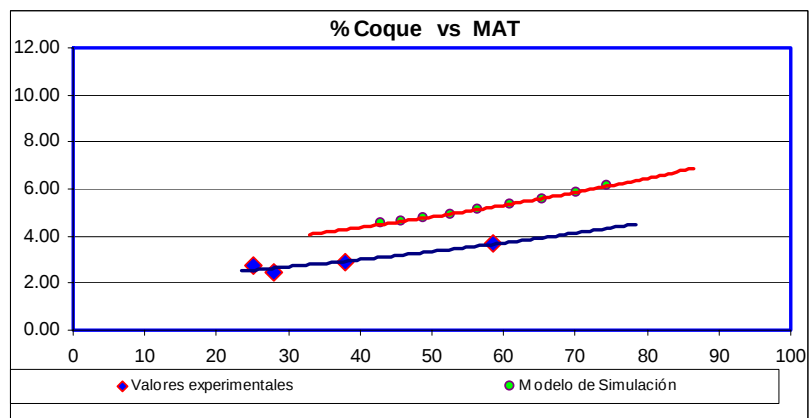
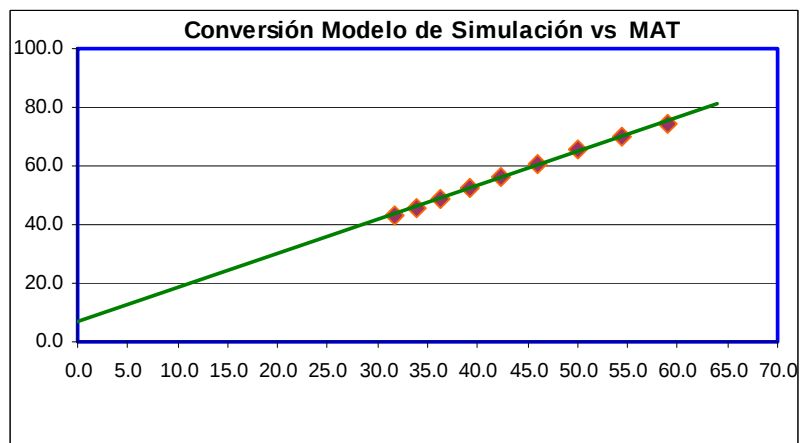


Gráfico XI



2.4. Análisis de resultados

De los resultados observados en el estudio de laboratorio tanto en propiedades físicas como capacidad catalítica, el efecto del Na se pone fuertemente de manifiesto a partir de valores por encima de las 3000 ppm. Este valor inferior al propuesto por la bibliografía [2], estaría relacionado con el mecanismo de deposición de Na en planta, el cual difiere del experimental. Por lo que a juzgar por los resultados estaríamos penalizando aún más el efecto de este contaminante.

Tanto en los resultados experimentales como de simulación, se observa una muy buena correspondencia con caída exponencial del área total con la deposición de Na, la cual está íntimamente asociada con la actividad del catalizador. En promedio estaríamos frente a una pérdida entre 6 y 7 % de área/1000 ppm Na (Gráfico I).

Mientras el área de zeolita disminuye claramente (en promedio) en un 12 %/1000 ppm Na con pérdida igualmente acentuada de volumen de microporos, el área de matriz no presenta una correlación directa con los diferentes niveles de contaminación (Gráfico II – Gráfico III - Gráfico IV).

La acción del Na sobre la zeolita, la cual presenta una estructura cristalina definida (metaestable), sigue un mecanismo de desestabilización / destrucción de celda unidad con pérdida irreversible de centros activos al craqueo catalítico, dado por una neutralización masiva de sitios ácidos. Este efecto es tanto más severo en la medida en que la concentración de Na en el catalizador de equilibrio aumenta.

Con respecto al efecto del Na sobre la matriz del catalizador, de lo observado experimentalmente, se desprende que el mecanismo no comprende un efecto estructural (Gráfico III), sino un efecto de superficie, con modificación de propiedades físicas del material (sobre todo en la alúmina). La correlación de los datos no es buena, dado que la tendencia observada no responde a una ley definida como en el caso de la zeolita (Gráfico II).

A la luz de lo antes expuesto, el mecanismo propuesto para la matriz comprende la sinterización de la misma por formación de un eutéctico de bajo punto de fusión que puede ser representado como: $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (temperatura de fusión: 740 °C).

Esta situación trae aparejados dos efectos principales que se potencian; en primera instancia la sinterización de la matriz que provoca el encapsulamiento de zeolita, y como segundo efecto podemos mencionar la distorsión del sistema de poros del catalizador debido a la concentración de los mismos, lo que provoca limitaciones en la tasa de transferencia de masa, de reactivos y productos, debido a que la accesibilidad del catalizador disminuye [3]. Otro efecto de este comportamiento, es la disminución de la capacidad por parte de la matriz de craquear los productos mas pesados (con baja capacidad de transferencia de hidrógeno) para que ingresen en la zeolita.

Tanto en el modelo de simulación como en los datos experimentales se observa una caída exponencial de la MAT relativa con el Na, a una tasa experimental promedio de 4 puntos/1000 ppm de Na y de 3,4 puntos promedio/1000 ppm de Na en el caso del modelo (Gráfico V).

Al vincular el área total con los valores de MAT obtenidos (Gráfico VI), en ambos casos, modelo y datos experimentales (tendencias prácticamente equivalentes) se evidencia la fuerte dependencia de la actividad con el área de zeolita (Gráfico VII). Es decir, la mayor contribución a la pérdida de área y por ende de actividad, es atribuible a la destrucción de zeolita.

Con respecto al efecto de la pérdida de actividad / selectividad, para su análisis se recurre a la observación de la tendencia que presenta el factor coque (FC) al aumentar el nivel de Na depositado (Gráfico VIII). Este parámetro nos provee una medida de la selectividad a coque del catalizador de equilibrio. Un incremento del FC se traduce en un incremento de la TRg y del delta coque, y en general provee una idea del nivel de contaminación por metales y ayuda a comprender la influencia del catalizador en la temperatura de regeneración. La tendencia es clara, aumenta rápidamente, es decir, el catalizador pierde rápidamente la capacidad de conducir las reacciones en el sentido de los productos de conversión. En lugar de esto se observa mayor producción de productos pesados.

Si bien la disminución de la actividad se traduce, entre otras cosas, en una disminución de la producción de coque, se observa un incremento de la selectividad (% coque / unidad de actividad) a

medida que aumenta el nivel de Na (Gráfico IX), es decir, por cada unidad de conversión, hay mas formación de coque cuando aumenta el Na (Gráfico X).

La buena correlación de los resultados experimentales así como la respuesta del modelo de simulación, confieren consistencia a los datos obtenidos en este trabajo (Gráfico XI).

3. Conclusiones

Por encima de las 3000 ppm de Na sobre catalizador de equilibrio y a TRg superiores a los 730 °C, se observan los mayores inconvenientes operativos. Este valor de Na estaría fuertemente ligado a los niveles de Ni y V que acompañan la contaminación.

Tanto en los resultados experimentales como de simulación, se observa una muy buena correspondencia del área total con la deposición de Na. En promedio estaríamos frente a una pérdida entre 6 y 7 % de área/1000 ppm Na sobre catalizador de equilibrio. Mientras que el área de zeolita presenta mayor dependencia, cayendo en promedio un 12 %/1000 ppm Na sobre catalizador de equilibrio.

Se observa una fuerte dependencia de la actividad con el área de zeolita. Es decir, la mayor contribución a la pérdida de área y por ende de actividad, es atribuible a la destrucción de la estructura cristalina [4].

Tanto en el modelo de simulación como en los datos experimentales se observa una caída exponencial de la MAT relativa con el Na, a una tasa experimental promedio de 4 puntos/1000 ppm de Na y de 3,4 puntos promedio/1000 ppm de Na en el caso del modelo.

Por cada unidad de conversión, hay mas formación de coque cuando aumenta el Na. Es decir disminuye la selectividad a coque.

Si bien el límite de temperatura de regeneración para potenciar el efecto del Na es aproximadamente 730 °C, existen puntos dispersos en el regenerador (puntos calientes) donde las temperaturas alcanzan valores muy superiores, sin ser visibles en las mediciones.

Acciones que pueden atenuar el efecto

- Inyección de nafta para descender la temperatura de regeneración y limitar por lo tanto el efecto hidrotérmico desactivante. Esto además incrementaría la tasa de circulación de catalizador y el Na ingresante con la carga sufriría un efecto de dilución ante una mayor cantidad de sitios activos.
- Controlar de ser posible la distribución de aire de modo minimizar la formación de puntos calientes que eleven en demasía la temperatura del catalizador.
- Llevar al máximo posible el caudal de vapor de stripping, con el fin de reducir la relación H/C del coque del catalizador agotado, minimizando el mecanismo de combustión de H, generación de H₂O en el regenerador, así como zonas preferenciales de altas temperaturas.
- Respecto a la formulación del catalizador, es recomendable, la utilización de zeolitas ultra estables (USY) o sustituidas con tierras raras (REUSY). En ambos casos el resultado es, mayor estabilidad hidrotérmica de la zeolita por prevención de la dealuminización.
- En el proceso de desarrollo de la zeolita, los iones de las tierras raras RE⁺, inducen sitios ácidos por su acción polarizante sobre moléculas de agua presentes en la estructura. La actividad aumenta, porque aumentan la cantidad y densidad de sitios activos (aunque más débiles) en la medida que aumenta el contenido de óxidos de tierras raras (RE₂O₃). Si bien en general, las selectividades se ven favorecidas por las reacciones de transferencia de H, se pudo apreciar en las series experimentales, un mayor rendimiento de gasolinas, potencialmente de menor octano, menor rendimiento en LPG, preferentemente C₃= y C₄=’s, incremento en la tendencia a formación de coque de la unidad.
- El contenido de RE₂O₃ se debe seguir de cerca y este debe ser balanceado de acuerdo a los objetivos específicos de la unidad considerada.
- Otra fuente de estabilidad para la zeolita es la presencia de una matriz lo suficientemente activa en el sentido de actuar como trampa para Na. Este factor no es menos importante que los anteriores y tiene efecto sobre la accesibilidad de reactivos, ya que la matriz activa

realiza el pre-cracking de los compuestos mas pesados para que estos accedan a los sitios activos de la zeolita.

- El mecanismo de craqueo en la matriz se desarrolla con baja transferencia de H_2 en comparación con las zeolitas, lo que redonda en naftas más olefinicas [5]. Se recomienda mantener el control sobre esta variable y de ser necesaria mas área de matriz estudiar la posibilidad de incorporarla por reformulación del catalizador, o a través aditivos (promotor de olefinas, promotor de combustión, etc.), de modo de no variar la formulación del catalizador propiamente dicho. Esto último debe ser estudiado en profundidad.

4. Bibliografía

- “Fluid Catalytic Cracking Handbook”, Segunda edición 2000, Reza Sadeghbeigi.
- Himpsl, F. L., “Controlling contaminant sodium improves FCC octane and activity”, publicación interna Engelhard (TSR #8191).
- “Effects of Rare Herat in FCC Catalysts” publicación Engelhard.
- Jule A. Rabo “Zeolite Chemistry and Catalysis”, ACS Monograph 171.
- R. Fletcher, A. Hakuli, and P. Imhof “FCC Catalyst Selection in Diffusion Limited Operating Regimes” Albemarle Catalysts, Curier 48.