

SOLUCIONES CATALITICAS PARA COMBUSTIBLES LIMPIOS Y MINIMIZACIÓN DE EMISIONES SO_x Y NO_x EN UNIDADES FCC.

Julio Cesar Rentería Sandoval

Luz Clemencia Marín

Laureen Blanchard

Tim Dougan

GRACE DAVISON

INTRODUCCION

En la actualidad, mucha de la atención de la industria de refinación, se centra en el cumplimiento de regulaciones ambientales cada vez más estrictas.

Los vapores de gasolina y las emisiones de los tubos de escape de los automotores, contienen NO_x y VOC, los cuales pueden reaccionar en la atmósfera para producir ozono, uno de los mayores componentes del smog. Los componentes tóxicos (Ej. benceno, un conocido cancerígeno) también son emitidos por los vehículos. En los Estados Unidos, la Gasolina reformulada federal (RFG) Fase 2, tiene regulaciones específicas sobre emisiones de los tubos de escape de estos contaminantes calculados por la Agencia de protección Ambiental (EPA). Tanto el RVP de la gasolina, como el azufre, olefinas y contenido de aromáticos juegan un papel importante dentro de los requerimientos de la RFG Fase 2.

Recientemente el azufre ha estado bajo escrutinio. Como es bien conocido el azufre en la gasolina degrada el desempeño de los convertidores catalíticos por envenenamiento de los sitios activos. Con el fin de mejorar el desempeño de estos convertidores y conseguir bajas emisiones en los tubos de escape, la EPA (US), ha determinado que los niveles de azufre en la gasolina deben reducirse. Las especificaciones contemplan un nivel de azufre en la gasolina de 30 ppm en la refinería. El requerimiento de 30 ppm representa una reducción de azufre en la gasolina por lo menos un 90% del nivel base.

El resto del mundo no está muy lejos. Las especificaciones europeas planteaban para el 2005 un nivel de azufre en la gasolina y diesel de 50 ppm con un movimiento probable a 10 ppm para el 2008. Muchos de los países asiáticos también han bajado sus especificaciones de azufre en los combustibles de transporte.

Debido a que estas especificaciones serán más exigentes, se incrementa la presión sobre las refinerías para reducir el contenido de azufre y olefinas de la gasolina. Debido a que la nafta de FCC típicamente contribuye con el 90% o más del azufre y olefinas en la gasolina del pool, la mayor atención se ha enfocado en reducir la concentración de éstos componentes en la gasolina de FCC. Muchos tratamientos posteriores nuevos diseñados para este propósito son comercializados por licenciadores de proceso, pero estos procesos, generalmente requieren grandes inversiones de capital y altos costos operacionales. El uso de catalizadores de Alta Tecnología y aditivos, específicamente diseñados para reducir la concentración de azufre y olefinas en la gasolina de FCC, puede reducir sustancialmente el costo y en algunos casos permitir a la refinería disponer de equipo capital para post-tratamiento de gasolinas en conjunto

Los óxidos de azufre son una de las causas más importantes de la formación de la lluvia ácida y un colaborador en la formación de Aerosoles, un conocido riesgo para la salud. Por consiguiente, las refinerías están siendo presionadas para disminuir sus emisiones SOx. El SOx se forma en el regenerador cuando los enlaces coque - moléculas de azufre se oxidan durante la regeneración del catalizador.

Mientras únicamente una pequeña porción de azufre en la carga, típicamente menos del 10% termina en coque, todo es oxidado a SOx. Las emisiones de SOx en FCCU, varían ampliamente, desde menos de 100 ppm a varios miles de ppm, dependiendo del nivel de azufre en la carga y de la distribución del mismo.

Mientras que el hidrotratamiento reduce el azufre en la carga, incrementa el porcentaje de azufre en el coque. Después del hidrotratamiento, las especies de azufre son más refractarias, y como máximo el 30% de azufre en la carga, puede depositarse en el coque.

En el presente documento presenta, se incluyen resultados recientes de desempeño Comercial de varios catalizadores y aditivos, tanto para reducción de azufre en gasolinas como de reducción de emisiones de SOx.

A.- TECNOLOGIAS CATALITICAS PARA REDUCCION DE AZUFRE EN LA GASOLINA DE FCC.

A través de balances de azufre, efectuados a un gran numero de unidades FCC del mundo, se determino, que de un 2 a un 10 % del azufre de la carga, se concentra en gasolina, dependiendo este porcentaje del tipo de carga procesada en la unidad FCC (gasóleos de vacío, gasóleos de coquizadora, gasóleos hidrotratados, residuo atmosférico, etc..) y de otro gran numero de variables en las que sobresalen: PVR y TFE de la gasolina, temperatura de reacción, nivel de conversión, cantidad y calidad de reciclo, etc.

Mediante técnicas especiales de laboratorio, se determino que en todas las gasolina de FCC, independientemente del tipo de carga procesada en la unidad, estaban presentes: mercaptanos, tiofenos, alquiltiofenos y benzotiofenos, variando se proporción en la gasolina en función y de que hasta un 60 % del azufre presente en la gasolina, se concentra en la fracción mas pesada de la misma.

Fig 1. Especiación de Compuestos de Azufre en Gasolina de FCC

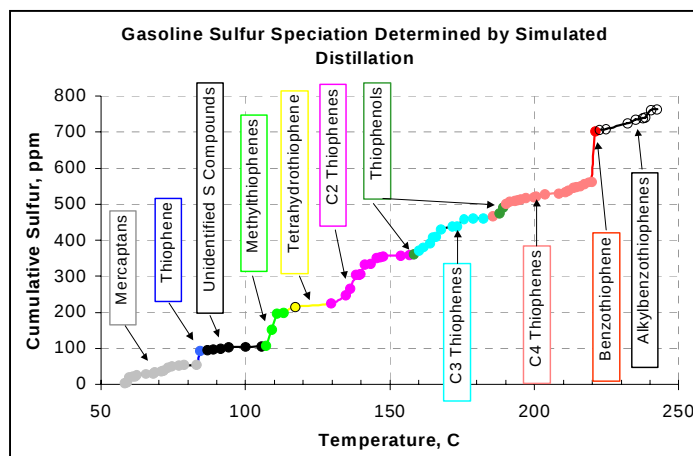
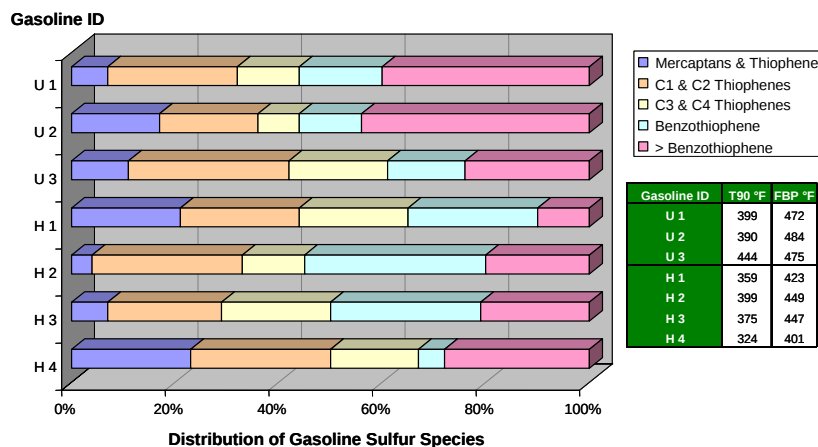


Fig 2. Análisis comparativo de distribución de compuestos de azufre en gasolina de FCC.



Mientras otros, se han enfocado en tecnologías de post-tratamiento para solucionar el problema del azufre y olefinas en la gasolina, Grace Davison ha investigado formas catalíticas de reducir el azufre dentro de la FCCU.

Después de más de diez años de investigación y desarrollo intensivos, Grace Davison ha desarrollado y comercializado, tanto catalizadores como aditivos para la reducción de azufre y olefinas en la gasolina.

El objetivo de estos productos es el inhibir la formación de compuestos de azufre que se alojen en el rango de ebullición de la gasolina y/o craquear selectivamente estos componentes, de tal manera que se produce un hidrocarburo ligero y ácido sulfhídrico que se envía a las plantas de azufre.

RESUMEN DE LOS PRODUCTOS DAVISON PARA COMBUSTIBLES LIMPIOS

La primera tecnología catalítica creada específicamente para la reducción de azufre en gasolina, fue el aditivo GSR[®] -1, comercializado inicialmente en 1995, poco tiempo después de sus primeras aplicaciones fue mejorado en sus propiedades, por lo que derivó en el lanzamiento al mercado del aditivo D-PriSM[™], que usado por primera vez en el 2001, ambos aditivos, son muy efectivos en la reducción de especies de azufre en la nafta ligera y se han usado en más de 30 refinerías alrededor del mundo.

La disponibilidad del D-PriSM como un aditivo permite al inventario ser concentrado, obteniendo como resultado una rápida reducción de azufre, éste aditivo puede utilizarse con cualquier catalizador base de FCC. Se recomienda un nivel de concentración en el inventario de catalizador circulante de 8-10%.

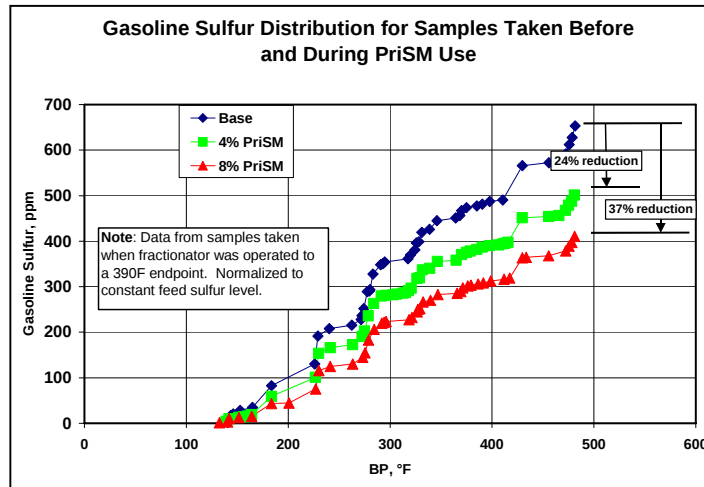
La refinería de Petrocanada's Oakville, en Ontario, utilizó exitosamente una versión de estos aditivos. Con un porcentaje entre 8-10% de GSR-1 en el inventario, el azufre de la gasolina fue reducido en un 20% en todo el rango de la gasolina y entre un 25-30% en una nafta simulada con un punto de corte bajo (libre benzotiofenos). Las reducciones de azufre en la gasolina observadas en los resultados de planta piloto ACE de los ecats de Oakville Ecats fueron consistentes con los datos de la unidad. Basados en estos resultados positivos, la tecnología catalítica de reducción de azufre se considera como parte potencial de la estrategia de Petro-Canada's para los combustibles limpios.

La refinería de Wynnewood Co, usó con gran éxito el D-PriSM, observando una reducción del azufre en la gasolina de un 25% con únicamente un 4% de D-PriSM y una reducción del 35% con 8% de D-PriSM con una temperatura final de la gasolina de 390°F [4]. Un resumen de la prueba se muestra en la Tabla 1. Los datos de especiación de azufre por GC-AED, muestran una reducción de 24% y 37% con un 4% y 8% de D-PriSM, respectivamente, consistentes con los resultados observados comercialmente. No se observaron impactos negativos sobre los rendimientos durante el uso del aditivo. Por lo tanto, se espera que el aditivo D-PriSM juegue un papel importante en los planes de la refinería de Wynnewood.

Tabla 1
Resumen del Desempeño comercial del DPrism en la Refineria de Wyneewood

	Base Period	4% D-PriSM	8% D-PriSM
Feed Sulfur (wt%)	0.71	0.78	0.87
Gasoline Endpoint (°F)	390	390	390
Gasoline Sulfur (ppm)	712	593	588
Gasoline Sulfur / Feed Sulfur	0.107	0.080	0.070
Gasoline Sulfur Reduction	-	25%	35%

Fig 3. Especiación de Compuestos de Azufre, Refinería Winnewood

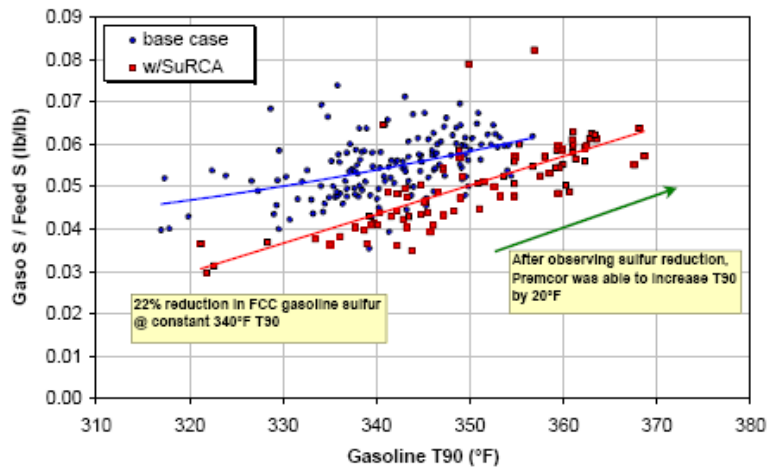


Como una alternativa a los aditivos para reducción de azufre, la familia de catalizadores Davison, SuRCA™, ofrece una solución catalítica al dilema del azufre en la gasolina de FCC. Los catalizadores SuRCA, se han diseñado para reemplazar completamente el catalizador de FCC convencional en el inventario circulante, mientras mantienen o incluso mejoran los rendimientos y selectividades existentes. Como complemento a la inherente capacidad y selectividad en el craqueo, los catalizadores SuRCA tienen una función de reducción de azufre, el cual ha demostrado disminuciones de azufre de hasta 30% en planta comercial, en todo el rango de ebullición de la gasolina. Adicionalmente, se han reportado reducciones de 10-20% de azufre en el LCO en algunas aplicaciones.

Desde el comienzo exitoso del SuRCA en la refinería de Murphy Oil en Meraux, LA, se han logrado una cantidad importante de experiencias comerciales adicionales, llegando a superar las 25 aplicaciones comerciales. Incluso al menos una de ellas, ha empleado en forma continua esta tecnología por mas de 5 años.

Un ejemplo particularmente prominente de una aplicación comercial exitosa del SuRCA se obtuvo en la Refinería de Premcor Refining's Hartford, IL. Por medio del uso del SuRCA, Premcor tuvo la habilidad de reducir el azufre en el rango total de ebullición de la gasolina en un 20% a una T90 constante de 340°F (Figura1), posteriormente, se utilizó la capacidad del SuRCA para incrementar el T90 de la gasolina en 15°F. Los datos de especiación de azufre por GC-AED, mostraron una reducción de 32% en las especies de azufre más ligeras que los benzotiofenos y una reducción del 27% cuando el benzotiofeno fue incluido, y una reducción del 19% de azufre en el rango total de ebullición de la gasolina, consistentes con los datos comerciales.

Figura 4
Impacto del SuRCA sobre el Azufre de la gasolina normalizada en Premcor
-Hartford



Resultados favorables de la tecnología SuRCA se han reportado recientemente por la Refinería Frontier Refining's Cheyenne, WY y por una Refinería en la Costa Oeste , en donde se observaron reducciones de azufre en la gasolina de 20-30%.

Un resumen de las algunas de las aplicaciones comerciales del SuRCA se muestra en la Tabla 2

Tabla 2
Resumen de las Aplicaciones comerciales del SuRCA

Unit Type	Regen Mode	Sulfur Reduction Performance
UOP SBS	full burn	20% reduction in light and heavy gasoline
UOP Vented Riser	full burn	25% in light and heavy gasoline
Exxon Mod IV	full burn	20-25% in full range
UOP Stack	partial burn	30% in light and heavy gasoline
Sinc. SBS	full burn	20-25% in full range (T90=350°F)
UOP Offset	full burn	22% in full range (T90=360°F)
Sinc. SBS	full burn	20% in light and heavy gasoline
Exxon Mod IV	full burn	8-22% depending on naphtha EP
UOP High Eff	full burn	15-20% in light and heavy gasoline

Aún más excitante, es una nueva tecnología llamada SATURN. Este catalizador incorpora los últimos desarrollos de Grace Davison en la funcionalidad de reducción de azufre en la gasolina y es efectivo sobre el rango completo de ebullición de la gasolina. SATURN ha mostrados reducciones de azufre hasta del 50% en el laboratorio, también se han observado reducciones de azufre en el LCO entre 10-30%. Tal como el SuRCA, el SATURN es un catalizador formulado específicamente para cada cliente con la actividad de craqueo de fondos y la funcionalidad de reducción de azufre, que puede reemplazar el catalizador convencional de FCC en el inventario circulante con un impacto mínimo sobre los rendimientos y las selectividades. La magnitud de la reducción de azufre observada con éste producto, permite a las refinerías cumplir con las regulaciones ambientales mientras evitan un gasto de capital considerable en tratamientos de carga a FCC e hidrotratamientos de nafta.

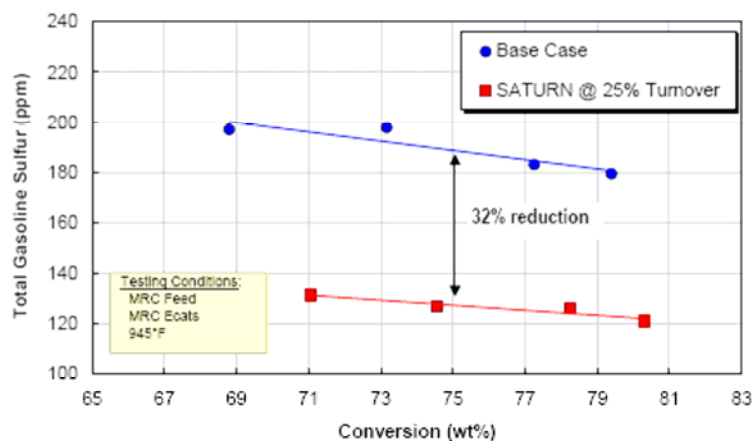
Una de las aplicaciones de esta tecnología fue en “Montana Refining Company (MRC)” quien opera una refinería de 7,000-bpd con una FCCU de 2,400-bpd en Great Falls, Montana. La refinería procesa una mezcla de Crudos Canadienses. El gasóleo producido de éste crudo es hidrotratado antes de ser alimentado a la FCCU, como resultado el contenido típico de azufre en la carga a FCC es de 0.4-0.5 % peso, con un Punto Final de ebullición de la gasolina de 400°F (D86), esto se traduce en niveles de azufre en la gasolina de aproximadamente 300-400 ppm.

En un nivel de azufre en la gasolina de FCC de 300 ppm, el cual, forma parte de aproximadamente 40% de la gasolina total del pool, es evidente que se puede llegar a requerir una gran inversión de capital si se requiere cumplir con las especificaciones del Tier 2.

MRC, decidió cambiar su catalizador Davison XP[®] al SATURN. En el primer mes las adiciones de catalizador fresco, se incrementaron, con el fin de acelerar el cambio de catalizador en la unidad y que el desempeño del SATURN en la reducción de azufre, pudiera evaluarse rápidamente. Como se esperaba el incremento en la tasa de adición de catalizador fresco, resultó en un incremento de la Microactividad MAT, que fue igual o ligeramente superior a la observada con el catalizador XP de alta actividad.

Para una evaluación rápida del desempeño del SATURN a condiciones constantes, adicionalmente se realizó un estudio MAT, en el cual se comparaban catalizadores de equilibrio. Se probaron dos Ecats – Uno tomado de la unidad antes del cambio de catalizador, que representa el caso base del Catalizador XP, y otro cercano al 25% de reemplazo del SATURN. La prueba se realizó con una carga de MRC (26.6 API, 0.46 wt% S) a una temperatura de 945°F, consistente con las condiciones de operación de MRC. La Figura 5, muestra el azufre total en la gasolina, resultante de éste estudio. A una conversión de 75%, se observó una reducción de azufre de 32%. La Figura 6, muestra los resultados para un corte de gasolina simulado, en el cual todos los compuestos como benzotiofenos y compuestos de azufre más pesados, fueron removidos. En este caso se observa una reducción asombrosa, en el azufre de la gasolina, cercana al 55%. Claramente los datos muestran un desempeño destacable del SATURN, especialmente a bajos niveles en el inventario.

Figura 5
Efecto del SATURN sobre el azufre total en la Gasolina a un 25% de reemplazo



Cinco meses después, el recambio del SATURN había alcanzado aproximadamente el 65% y los datos comerciales mostraban claramente una reducción de azufre. La Figura 7 muestra la tendencia del azufre en la gasolina sobre todo el rango de ebullición con el tiempo. Los niveles de gasolina cayeron a 120 ppm desde un rango base de 300-600 ppm. Con el objetivo de eliminar el efecto de las variaciones diarias de azufre en la carga, los datos de azufre en la gasolina se normalizaron, dividiéndolos por el azufre en la carga (ver Figura 8). Los datos demuestran que los niveles de azufre en la gasolina comenzaron a caer tan pronto como se iniciaron las adiciones de SATURN. Datos recientes indican que la reducción de azufre fue superior al 60%.

Figure 6
Effect of SATURN on Gasoline Sulfur < 425°F at 25% Turnover

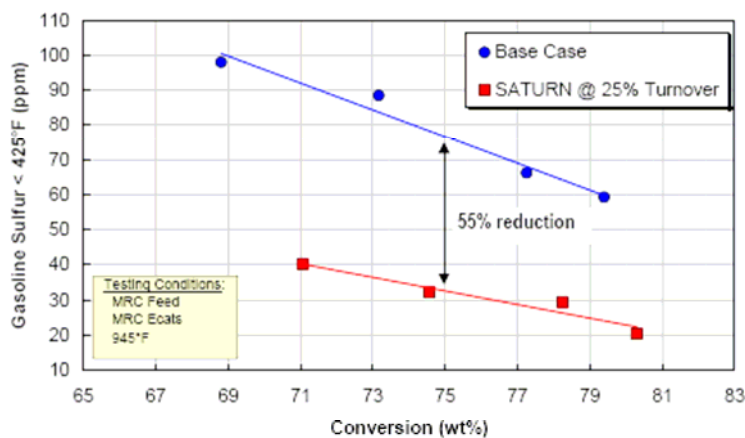


Figure 7
Gasoline Sulfur is Dramatically Reduced as the Unit Turns Over to SATURN

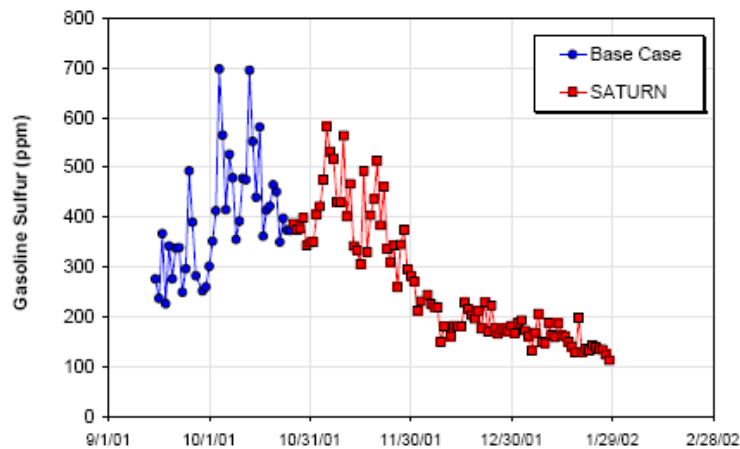
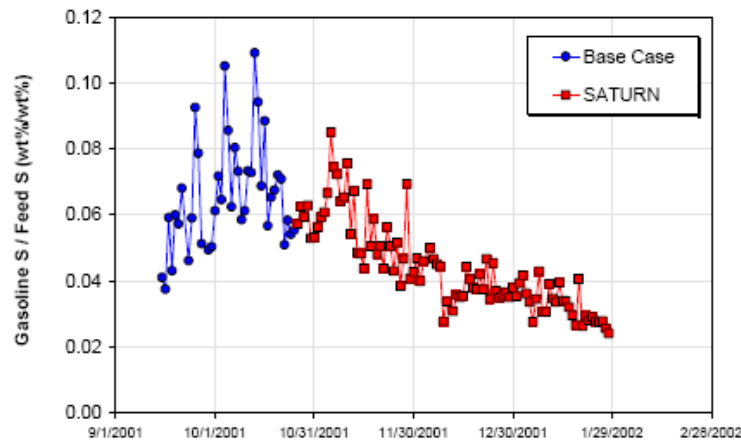
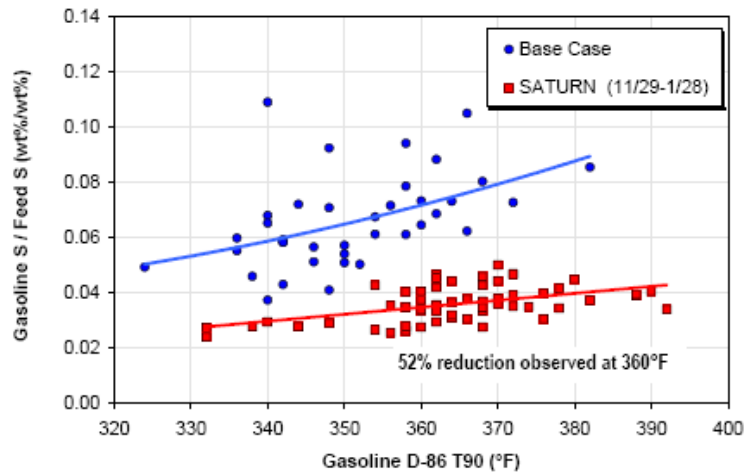


Figure 8
Normalized Gasoline Sulfur is Reduced by >60% with SATURN



Con el propósito de minimizar cualquier impacto debido al punto de ebullición de la gasolina, el azufre normalizado fue graficado versus el 90% de ebullición (D86). El primer mes, reportado en los datos del SATURN, representa el periodo de transición entre los dos catalizadores, que fue omitido para mayor claridad. Los resultados se muestran en la Figura 9. A lo largo de la T90 en el rango de 340-380°F, se observó una reducción de azufre superior al 50%. Lo mejor de esta tecnología, es la reducción tan grande que se observa en el azufre de la gasolina cuando éste es removido en forma catalítica, no vías dilución o punto de corte.

Figure 9
SATURN Dramatically Reduces Gasoline Sulfur
even when accounting for Gasoline Boiling Point



Durante esta prueba, se enviaron muestras de gasolina a los laboratorios de Davison, para encontrar la especiación por GC-AED. La comparación de una muestra de gasolina con una anterior al uso del SATURN, se muestra en la Figura 10. Se observaron reducción de azufre entre el 40-50% en el rango completo de ebullición. La Tabla 3, resumen todos los resultados del GC-AED y muestra una reducción del 46% en el rango completo de la gasolina, consistente con los datos comerciales.

Figure 10
Sulfur Speciation Results Show 40-50% Reduction
Across Entire Boiling Range

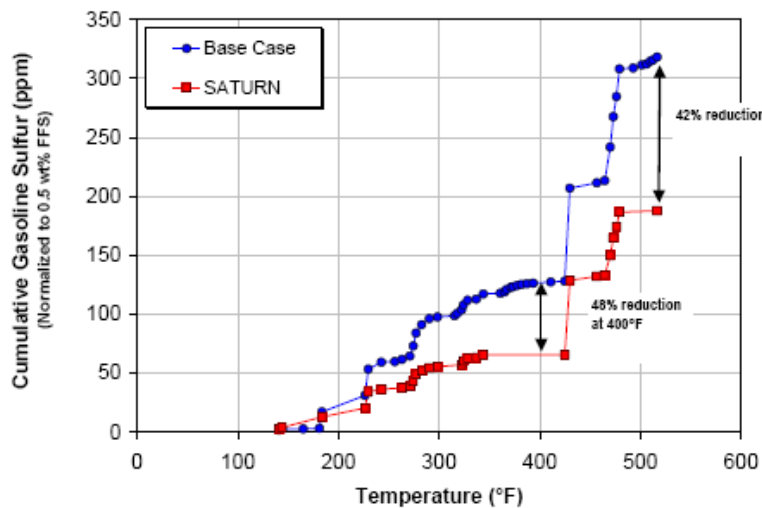
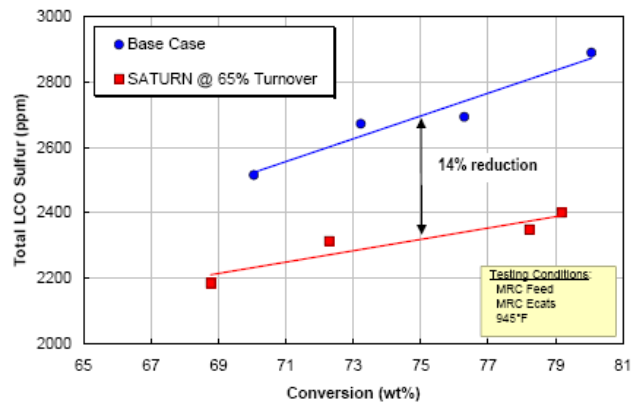


Table 3
Summary of Sulfur Speciation Results by GC-AED

	Average Base Case (8-Oct - 24-Oct)	Average SATURN (3-Dec - 2-Jan)
<u>Gasoline Sulfur (ppm)</u>		
Gasoline Sulfur < Benzothiophene	167	70
Total Gasoline Sulfur	422	179
<u>Gasoline Sulfur / Feed Sulfur</u>		
Gasoline Sulfur < Benzothiophene	0.029	0.016
Total Gasoline Sulfur	0.073	0.039
<u>Gasoline Sulfur Reduction</u>		
Gasoline Sulfur < Benzothiophene	-	40%
Total Gasoline Sulfur	-	48%

Un Segundo estudio MAT, fue realizado a un porcentaje de reemplazo de 65% del catalizador SATURN, este estudio mostró una reducción del azufre en la gasolina de 45-50% en el rango total de ebullición, nuevamente estos datos fueron consistentes con los mostrados por la unidad comercial y por los datos GC-AED. Adicionalmente a la extraordinaria reducción de azufre observada en la gasolina, también se observó un decremento en el azufre del LCO. La figura 11 muestra el potencial del SATURN para reducción de azufre en el LCO, con una reducción de 14%, para una conversión de 75% peso.

Figure 11
Effect of SATURN on LCO Sulfur at 65% Turnover



Los datos comerciales de la aplicación del SATURN en la Montana Refining, mostraron un impacto mínimo sobre los rendimientos y selectividades. A pesar que la calidad de la carga procesada durante el periodo del SATURN, fue mas pobre, la conversión se mantuvo igual a los niveles históricos (Figura 12). La selectividad de la gasolina (Figura 13) estuvo dentro del rango normal, incluso se observó un ligero incremento en el craqueo de fondos (Figura 14). La gravedad API, tanto del LCO como del slurry, bajó entre 2-3°API y 3°API, respectivamente. Como es típico de los catalizadores para FCC de

Davison, estos resultados no estuvieron acompañados de desmejoras en la selectividad a coque, en realizada, los datos operacionales sugieren que la selectividad a coque, mejoró con el uso del SATURN (Figura 15).

Figure 12
SATURN Maintains Historical Conversion Levels

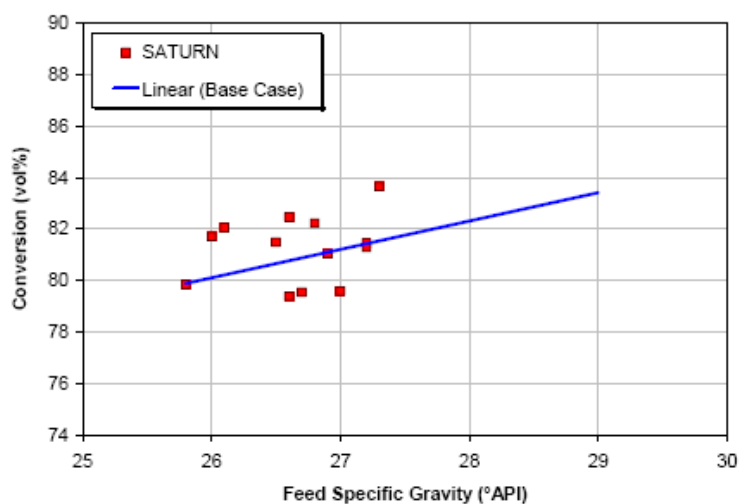


Figure 13
Gasoline Selectivity is Unchanged with SATURN

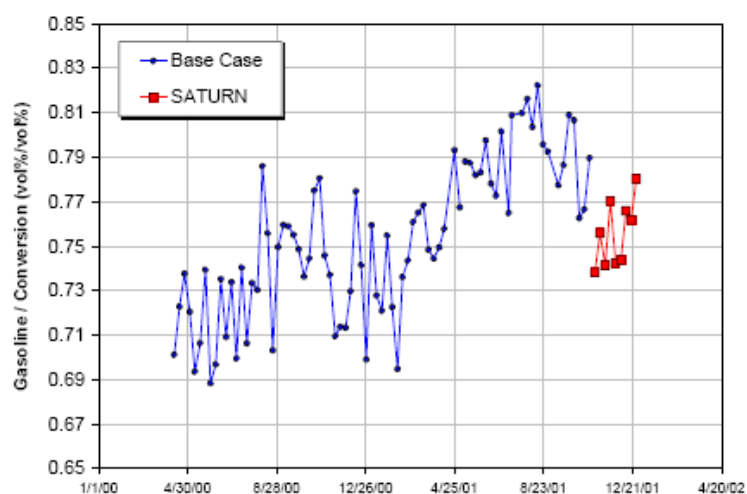


Figure 14
SATURN Shows a Slight Improvement in Bottoms Cracking

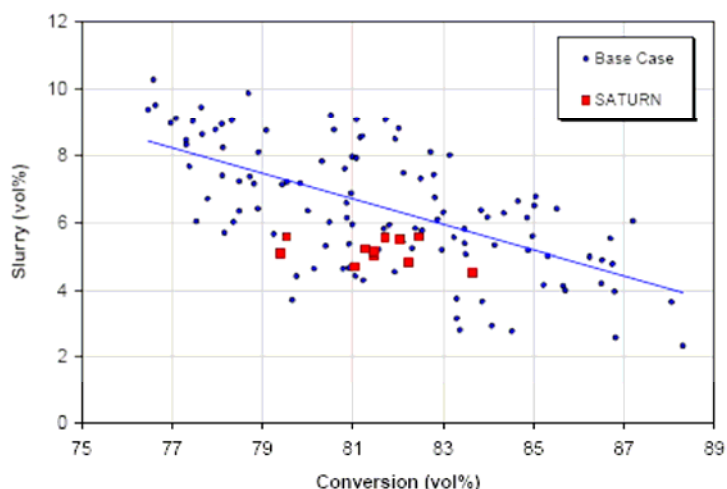
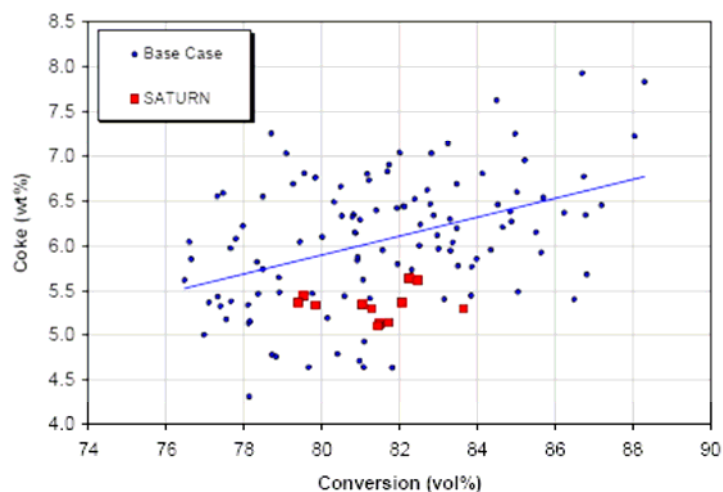


Figure 15
SATURN Shows Improved Coke Selectivity

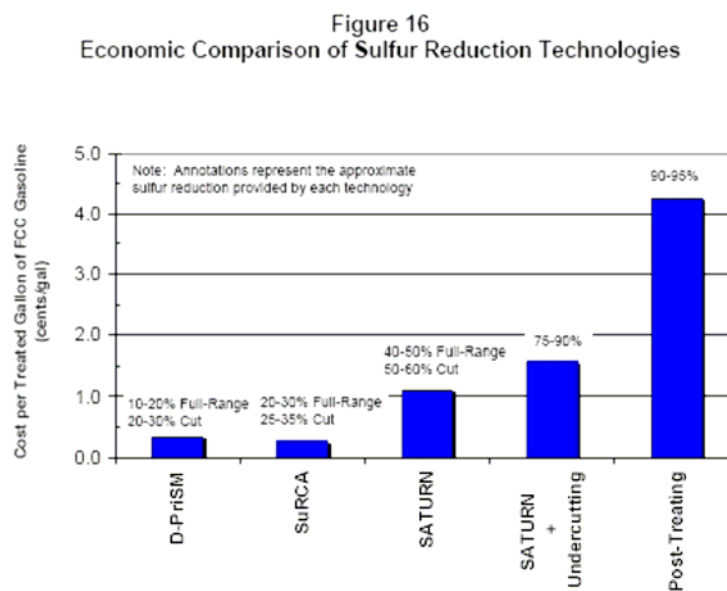


Finalmente, MRC realizó algunos cambios operacionales con el fin de demostrar el potencial real de la tecnología de éste catalizador, para ahorrar dinero. Los incrementos el punto de corte y la severidad del hidrotratador de carga fueron combinados con el catalizador SATURN, para alcanzar rendimientos realmente extraordinarios. Cuando el azufre en la carga bajó cerca de 0.32 % peso con un punto final de la gasolina de 380-400°F, el nivel de azufre en la gasolina se redujo a 90-100 ppm. Cuando se redujo del punto final de ebullición a 360-370°F, los niveles de azufre bajaron a 70-90 ppm, adicionalmente se tuvieron niveles de azufre en la gasolina de 40-60 ppm con un 0.9% de azufre en la carga y un punto final de ebullición de la gasolina de 350-360°F. Con una participación cercana al

40% de la gasolina de Pool, la gasolina de FCC con niveles de azufre inferiores a 75 ppm, como los observados, puede contribuir a la obtención de una gasolina de mezcla con < 30 ppm, alcanzando los requerimientos del Tier 2 para el 2006.

Las implicaciones asociadas a la reducción del azufre en la gasolina con el catalizador SATURN, son enormes. Una reducción catalítica de azufre en la gasolina de un 50% en una refinería que típicamente produce una gasolina con 300 ppm, le permitiría reducir el nivel de azufre a 150 ppm. Si adicionalmente se baja el punto de corte de la gasolina y/o se incrementa la severidad en la unidad de hidrotratamiento de carga, los niveles de azufre pueden bajar hasta 75 ppm. Con un 40% de la gasolina de cracking en el pool, la gasolina total puede llegar hasta un contenido de azufre de 30 ppm, alcanzando las especificaciones Tier 2 para el 2006, sin una inversión de capital. La viabilidad de este escenario se demostró en la Refinería de Montana, como se describe a continuación.

Con el objetivo de cuantificar el valor de esta tecnología, se desarrolló un simple escenario económico que se presenta en la Figura 16. El caso base es una FCCU con 40,000 bpd, la cual produce 20,000 bpd de gasolina. El consumo de catalizador puede asumirse como 0.2 lb/bbl o 4 tpd. En este escenario el costo de reducción de azufre con D-PriSM o SuRCA estará en el rango de 0.25-0.35 centavos por galón de gasolina (cpg) de FCC tratada, con SuRCA, está la opción más económica.



Teniendo en cuenta la misma base, el costo del SATURN será significativamente más alto, 1.1 cpg. Adicionalmente se puede incurrir en costos adicionales si se baja el punto de corte o se incrementa la severidad de la hidrotratadora de carga, en conjunto con el uso del SATURN. Asumiendo que 2000 bpd de la gasolina de FCC se mueven al pool de gasolina, se estima que estos ajustes operacionales pueden adicionar de 0.4-1.0 cpg, dando como resultado un costo total de 1.5-2.1 cpg.

El costo promedio total de la desulfurización de la gasolina a 30 ppm, vía post-tratamientos, incluyendo costos operativos y amortización de capital fue estimada por la EPA en 1.7 cpg. Otros estudios estimaron costos tan altos como 2.6 cpg. Sin embargo estos costos se basan sobre la gasolina total de pool y deben ajustarse a la base de la gasolina de FCC para efectos comparativos. Asumiendo que la gasolina de cracking es un 40% de la gasolina de pool, el post-tratamiento puede estar en el rango de 4.25-6.5 cpg, sobre la base de gasolina de FCC, el cual es significativamente más alto que el 1.5-2.1

cpg que cuesta la combinación de la tecnología SATURN, con los cambios en los puntos de corte y en la carga. Aun cuando solamente existe una diferencia de 2-cpg, esto puede llevar a un ahorro anual de más de \$6 millones de dólares par una unidad de 40,000 bpd que utilice SATURN.

B.- TECNOLOGIAS CATALITICAS PARA REDUCCION DE EMISIONES DE SO_x.

El uso de aditivos catalíticos para reducir emisiones en FCCU no es nuevo. Las refinerías los han usado por más de un cuarto de siglo, con un control eficaz de las emisiones. Los promotores de combustión con base en platino fueron introducidos hacia mediados de los años 70, seguido por el catalizador para transferencia de SO_x a comienzos de los años 80, y más recientemente, los aditivos promotores de combustión - bajas emisiones NO_x y los aditivos para reducir NO_x.

Lo que es realmente nuevo, son las emisiones ULTRA-BAJAS que las refinerías pueden conseguir ahora. Hasta hace muy poco, los aditivos se usaban simplemente para cumplir con leyes ambientales pre-existentes poco rigurosas. Desde diciembre del 2000, La EPA (Environment Protection Agency), llevó a cabo la iniciativa de firmar acuerdos con 13 refinerías (más de la mitad de la capacidad de refinación en Estados Unidos), adicionalmente a esto el 30-40% de la industria está en negociaciones. En algunos casos los acuerdos sobre Emisiones SO_x en FCCU están controlando éstas emisiones por debajo de 25 ppm y las emisiones NO_x por debajo de 20 ppm, sobre una base de 365 días. Aunque el hardware en sí puede modificarse, la inversión de capital es importante.

Los aditivos, han representado una alternativa, libre de inversión en hardware, sin embargo su uso para lograr ultra-bajas emisiones ha sido limitado, ya que muchas refinerías se preguntan si con el uso de aditivos se pueden conseguir y mantener a largo término, las ultra-bajas emisiones requeridas, en un amplio rango de condiciones de operación típica, de las unidades FCC.

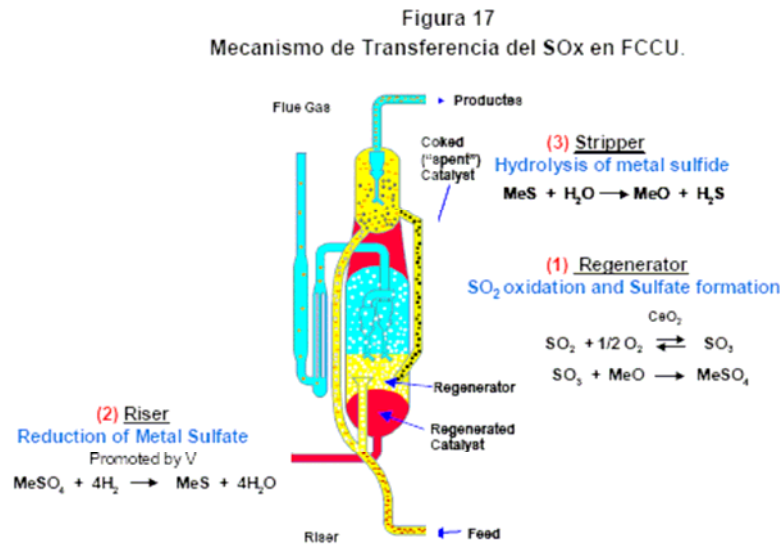
En este documento revisaremos la química fundamental de los aditivos SO_x y examinaremos varias aplicaciones comerciales en las cuales se han utilizado exitosamente aditivos SO_x para reducir a menos de 25 ppm las emisiones, partiendo de emisiones tan bajas como 65 ppm y tan altas como 800 ppm.

La química de la formación del NO_x es más compleja que la del SO_x y es altamente influenciada por el diseño, operación y condiciones en el regenerador. Por consiguiente, el desempeño de los aditivos NO_x varía de unidad a unidad. Ejemplos comerciales demuestran que reducciones significativas en emisiones NO_x pueden lograrse tanto con aditivos NO_x, como con aditivos NO_x-Promotores de combustión .

Los aditivos SO_x, fueron desarrollados a comienzos de los años 80, Estos aditivos trabajan absorbiendo el SO_x en el regenerador y transfiriéndolo al riser/despojador, en donde es liberado como H₂S.

El mecanismo es considerado como un proceso de tres etapas (Figura 17). La primera etapa es la oxidación del SO₂ a SO₃. Debido a que a las condiciones del regenerador se favorece la formación de SO₂ sobre SO₃, un aditivo exitoso debería catalizar ésta reacción. El segundo paso es la quimisorción del SO₃ para formar un sulfato metálico, típicamente completado con un óxido metálico básico. El aditivo es entonces llevado al riser con el catalizador circulante. En el paso de regeneración, un metal con estado de valencia múltiple, como el vanadio, cataliza la reducción del metal en el riser de sulfato a sulfuro. Posteriormente, el sulfuro metálico resultante es hidrolizado en el riser y especialmente en el despojador, liberando sulfuro como H₂S y regenerando el óxido metálico original.

El H₂S producido, durante la regeneración del aditivo es recuperado en equipos existentes aguas abajo.



En un comienzo los aditivos SO_x, fueron marginalmente efectivos en la reducción de emisiones SO_x. El rendimiento se incrementó significativamente con la introducción del DESOX. Su estructura patentada de magnesio-Alúmina espinel suministra mayores beneficios que otros materiales disponibles.

A diferencia de otros productos que contienen hidrotalcita, una arcilla aniónica que se descompone y pierde su estructura a temperaturas tan bajas como 750°F, la estructura magnesio-Alúmina espinel, es muy estable, su punto de fusión es de 3875°F. Esta forma espinel es un sulfato estable a las condiciones del regenerador. Una de sus propiedades única, es que el sulfato es menos estable a las condiciones del riser y el despojador, por lo cual facilita la liberación del azufre como H₂S.

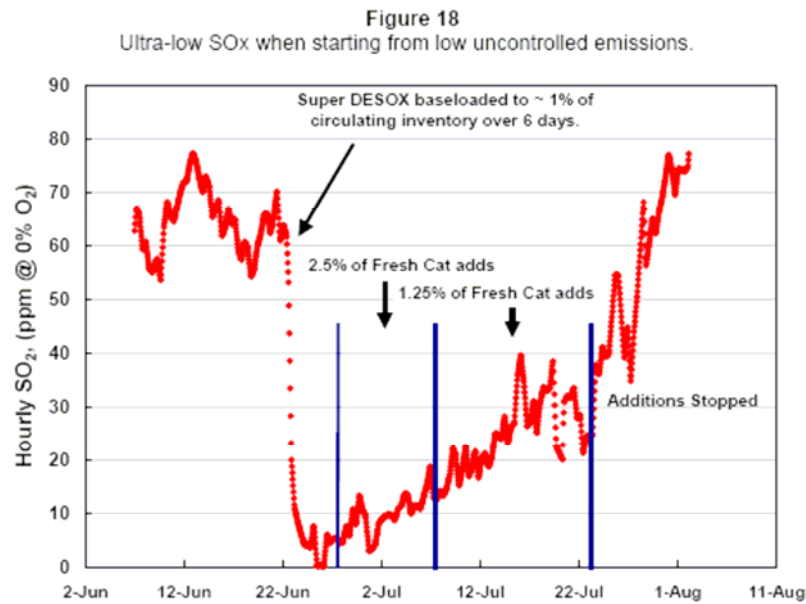
Grace Davison introdujo recientemente una versión mejorada de éste aditivo, el Super DESOX®, el cual suministra 30 – 50% de mejoras en el desempeño. La tecnología DESOX es ampliamente usada en la industria de refinación (más de 100 unidades alrededor del mundo). En la actualidad, más de la tercera parte de las refinerías de Estados Unidos usan aditivos SO_x para controlar las emisiones de FCC. A pesar de la amplia experiencia industrial con los aditivos SO_x, muchas refinerías se preguntan si los aditivos pueden controlar efectivamente emisiones por debajo de 25 ppm.

Los siguientes ejemplos demuestran que disminuir las emisiones hasta 25 ppm es alcanzable desde niveles tan altos de emisiones no controladas como 800 ppm

i.- DISMINUCION EN EMISIONES SO_x, PARTIENDO DE UN NIVEL DE EMISIONES INICIAL BAJO

Recientemente una refinería estuvo tratando de decidir entre instalar un depurador de gas húmedo y utilizar aditivos para controlar las emisiones SO_x por debajo de 25 ppm.

Escogieron, realizar una prueba de corto término con el aditivo Super DESOX para determinar la viabilidad y rentabilidad de utilizar el aditivo. El Super DESOX fue descargado al sistema, para concentrarlo en 1% peso del inventario de catalizador circulante en seis días. Cada hora, las emisiones cayeron rápidamente de una línea base de 65 ppm, hasta llegar a cero. (Figura 18)



Posteriormente, se comenzó con una dosis de mantenimiento de 2.5 % peso de las ratas de adición de catalizador fresco. Cuando aparentemente las emisiones de SOx se mantuvieron cercanas a 15 ppm, la rata de adición se disminuyó hasta 1.25 % peso de la tasa de adición de catalizador fresco, las emisiones se incrementaron, como era de esperarse, a cerca de 25 ppm. La prueba fue un éxito, las adiciones de Super DESOX fueron interrumpidas y las emisiones regresaron al punto de partida.

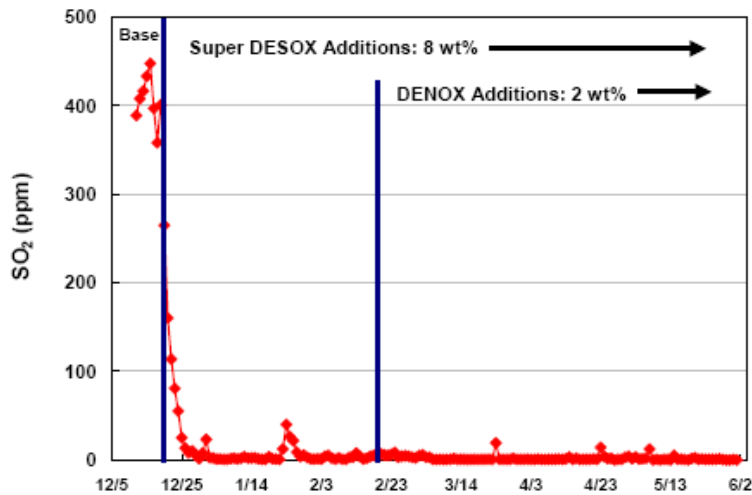
ii.- DISMINUCION EN EMISIONES INICIALES MODERADAS

Una refinería requería aditivo SOx en un 8% de las adiciones de catalizador fresco. Eligieron usar el Super DESOX y comenzaron las adiciones diarias, sin una línea específica de partida. Dentro de los siete días siguientes las emisiones SOx cayeron de 425 ppm a casi cero (Figura 19).

El analizador de gas de chimenea fue revisado y los datos confirmados. Las adiciones de Super DESOX se continuaron al 8 % peso, las emisiones se mantuvieron en éste nivel por varios meses.

Posteriormente se introdujo el aditivo para reducción de emisiones NOX (DENOX®) al 2.0 % peso de adición de catalizador fresco sin efecto sobre las emisiones SOx.

Figure 19
Sustained ultra-low SO_x emissions.



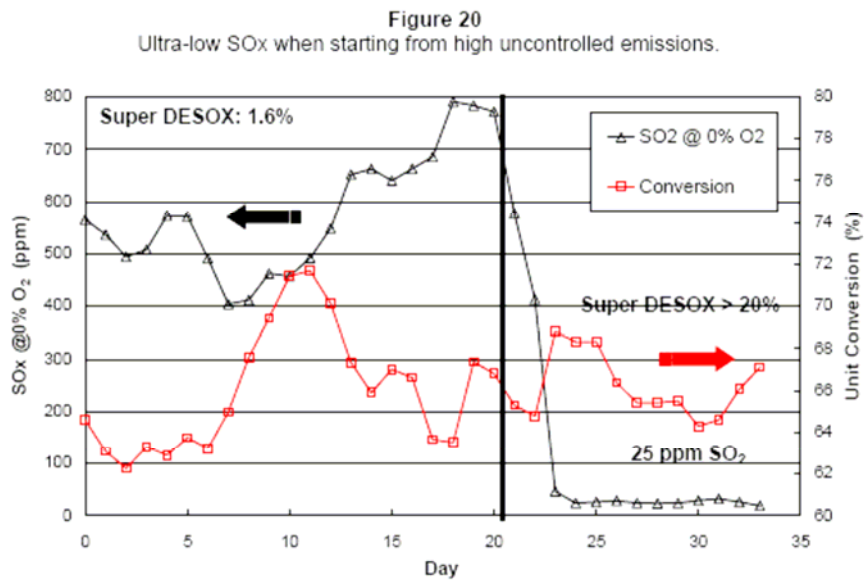
iii.- CONTROL DE ALTAS EMISIONES SO_x

La efectividad del Super DESOX para conseguir ultra-bajas emisiones SO_x aun cuando las emisiones base fueran muy altas, se demostró recientemente. Esta refinería usó Super DESOX en una tasa promedio de 1.6 peso.% de la tasa de adición de catalizador fresco, con emisiones SO_x de 570 ppm en promedio. Debido al deterioro de la carga hidrotratada, las emisiones SO_x se incrementaron a aproximadamente 800 ppm. Las adiciones de Super DESOX se incrementaron dramáticamente (hasta 20% de la tasa de adición de catalizador fresco). Como se muestra en la Figura 5, el incremento en adición de Super DESOX redujo las emisiones SO_x hasta un promedio de 25 ppm.

Una de las principales preocupaciones de las refinerías en cuanto al uso de aditivos, es el potencial de dilución de la actividad de craqueo. Grace Davison, no ha observado ninguna dilución de la actividad aun cuando la tasa de adición del aditivo exceda el 15% peso de la tasa de adición de catalizador fresco. Existen muchas explicaciones para sustentar éste comportamiento. Como primer aspecto, muchas refinerías asumen, incorrectamente, que estos aditivos no poseen actividad de craqueo, en realidad, tienen una actividad de craqueo comparable con los catalizadores amorfos usados por muchas décadas en las Unidades FCC, antes de la llegada de los catalizadores de zeolita. Adicionalmente la tasa de adición de catalizador fresco usualmente se mantiene cuando se utilizan grandes cantidades de aditivo. En resumen, la adición total (catalizador y aditivo) se incrementa, lo cual reduce la edad promedio del componente catalizador.

Ya que la mayor parte de la actividad que se pierde, viene de la fracción más joven del catalizador, reducir la edad media eficazmente, incrementa la actividad del catalizador como tal, esto, debería por lo menos compensar, cualquier efecto de dilución de actividad causado por el aditivo. Algunas unidades tienen la habilidad de incrementar la circulación de catalizador, aunque no se tiene certeza de ningún caso en el cual esto fuera necesario. Las refinerías preocupadas por la dilución, tienen la opción de reformular el catalizador a uno de mayor actividad y/o incrementar las adiciones.

En el siguiente caso presentado, la tasa de adición del Super DESOX excede el 20% de la tasa de adición de catalizador fresco. Como se muestra en la Figura 20, la conversión de la unidad no cae a medida que se incrementan las adiciones de aditivo. Otras variables que pueden afectar potencialmente la conversión (Ej. Temperatura de reacción, circulación de catalizador etc), fueron revisadas. Nuestro análisis indicó que hubo cambios muy pequeños en estas variables. Por lo tanto, a pesar de la opinión convencional que el uso de aditivos a altos niveles impacta negativamente la conversión, no se evidencia en este caso.



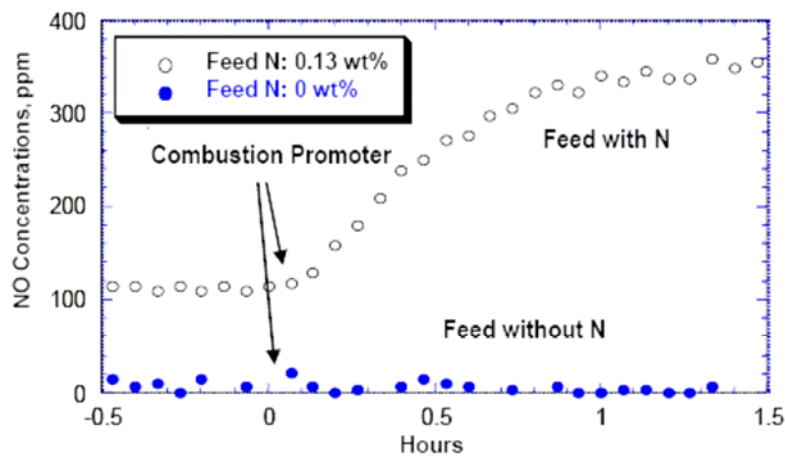
C.- TECNOLOGIAS CATALITICAS PARA REDUCCION DE EMISIONES DE NO_x

Posterior al “Clean Air Act”, llevado en cabo en 1990, es claro, que las regulaciones gubernamentales, se volverán más exigentes y eventualmente incluirán NO_x.

Mientras los aditivos han sido probados efectivamente para controlar emisiones CO y SO_x, ninguna solución catalítica se encuentra disponible para NO_x. Grace Davison inició un programa extensivo enfocado el entendimiento del mecanismo de formación del NO_x.

En su trabajo, Peters et al mostró que el nitrógeno en la carga, es la fuente de NO_x en la unidad FCCU (ver Figura 21). En la ausencia de nitrógeno en la carga, no existe formación de NO_x y los promotores de combustión con base en Pt no incrementan las emisiones NO_x, como si es el caso; cuando existe nitrógeno en la carga. Peters et al, muestra que mientras una gran porción (40-50%) del nitrógeno contenido en el coque va a parar en el regenerador, únicamente una pequeña parte se convierte a NO_x (<10%). De esa manera la formación de NO_x es esencialmente diferente a la formación de SO_x, en la cual solamente una pequeña parte del azufre de la carga va a parar al coque, pero todo el azufre del coque se oxida a SO_x.

Figure 21
The effect of feed nitrogen and Pt-based combustion promoter on pilot plant (DCR) NO emissions.



El mecanismo de formación de NO_x parece bastante complejo y no es completamente entendido. Creemos que el nitrógeno molecular y NO puede provenir directamente de la quema del coque, también hemos mostrado que una vez formado el NO, puede ser reducido del catalizador gastado, bajo condiciones de oxidación y reducción. La presencia de CO bajo condiciones deficientes de oxígeno fomentará la conversión a NO. Nuestro trabajo fundamental muestra que los componentes intermedios de nitrógeno, tales como NH₃ and HCN, juegan un papel clave. Recientemente, se ha afirmado que el NH₃ es producto de la hidrólisis del cianuro y no proviene directamente del coque.

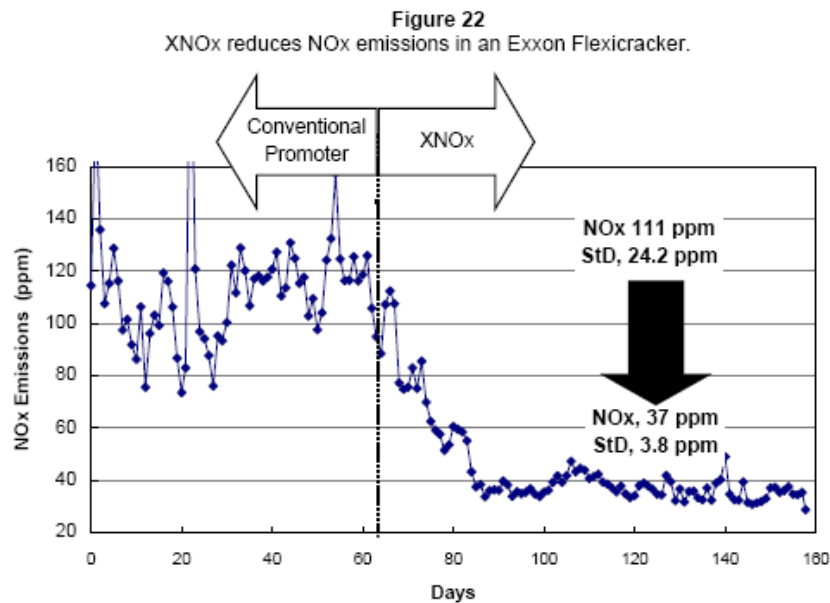
Nuestros datos no son concluyentes en este aspecto, pero experimentos realizados a niveles constantes de CO en el regenerador, indican que la conversión de estos productos intermedios a NO es probablemente un sendero clave. Catalizar la conversión de estas especies reducidas a NO es un camino importante para entender el mecanismo por el cual los promotores de combustión basado en Pt incrementan las emisiones NO_x. Debido a que solamente una pequeña porción del nitrógeno de la carga deja el regenerador como NO_x, la formación de NO_x depende de factores que afectan que tanto nitrógeno del coque es convertido en NO_x, más que los factores que afectan que tanto nitrógeno de la carga va al coque. Lo que puede parecer como un cambio significativo en el nitrógeno de la carga puede resultar en un cambio muy pequeño en las emisiones NO_x, de otra parte, un decremento relativamente pequeño de la cantidad de nitrógeno en el coque convertido a nitrógeno molecular puede resultar en un dramático incremento en las emisiones NO_x.

Estas pequeñas variaciones que afectan las emisiones NO_x, pueden ser causadas por cambios en las velocidades de las etapas de reacción que forman o consumen NO, los cuales pueden ser el resultado de cambios en la operación de la unidad (ej. Temperaturas del regenerador, nivel de las camas, exceso de oxígeno, CO, etc), cambios en la calidad de la carga, la introducción de otros aditivos como promotores de combustión, cambios en el hardware (por desgaste, modernización o daño), cambios en la distribución de aire y/o catalizador o cambios en el flujo de catalizador en el regenerador, pueden impactar grandemente en las emisiones NO_x. La pobre cuantificación de los efectos de éstas variables sobre el NO_x, hacen de la tarea de desarrollo de soluciones catalíticas para reducción de azufre un desafío y por el momento, dependiente del desempeño de la unidad.

El trabajo de Grace Davison en entender la compleja formación de NOx , nos ha llevado a comercializar los aditivos XNOx® and DENOX®. El mecanismo por el cual estos aditivos trabajan no es completamente entendido. Nuestros datos sugieren que éstos aditivos, explotan uno de los pasos claves en la formación del NOx; la oxidación de precursores de NOx tales como cianuros y amoníaco, por conversión selectiva a nitrógeno molecular. Adicionalmente la reducción del NOx es obtenida probablemente por la canalización de la reacción de NOx con CO en áreas del regenerador donde la mayoría de condiciones son favorables.

Desde el comienzo de la aparición de las pruebas de aditivos para disminuir NOx, éstos han demostrado ser una buena alternativa de menor costo que cambios en el Hardware.

Mientras el desempeño de los aditivos depende de la unidad, algunas unidades pueden lograr reducción de emisiones NOx, comparables con la reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction, SCR). Los aditivos NOx pueden usarse en combinación con una sistema de Reducción Catalítica no selectiva (SNCR), modificaciones en el regenerador y/o menor quema de NOx en la caldera.



En la figura 22, se muestran las emisiones NOx durante la prueba. Frecuentemente, se requieren modelos de emisiones para determinar la reducción de NOx durante una prueba. La operación de la unidad, en este caso permaneció relativamente estable permitiendo que con 2 muestras se pudiera verificar la reducción de emisiones NOx obtenidas. Los modelos y las muestras tomadas permitieron ver en la prueba, reducción de emisiones NOx de 65%, resultando en una reducción de las emisiones desde 110 ppm hasta 35 ppm. Adicionalmente la desviación estándar de los datos de emisiones NOx fue reducida, indicando un control relativamente estable del NOx.

Una limitación para el uso de estos aditivos es el costo. Típicamente cuestan mas que los promotores de combustión convencionales y la tasa de adición usualmente se incrementa. Sin embargo es necesario tener en cuenta el costo en perspectiva. El costo de usar un Aditivo Promotor de Combustión Bajo en NOx no puede compararse con el costo de usar un aditivo con base en Pt. Es preferible compararlo con el gasto y costos operativos relacionados con soluciones en el Hardware. Una refinería en Europa ha estimado que el beneficio de usar XNOx, representa un ahorro anual de USD 200.000, por encima del costo de instalación y operación de una unidad de SCR.

ADITIVOS REDUCTORES DE NO_x

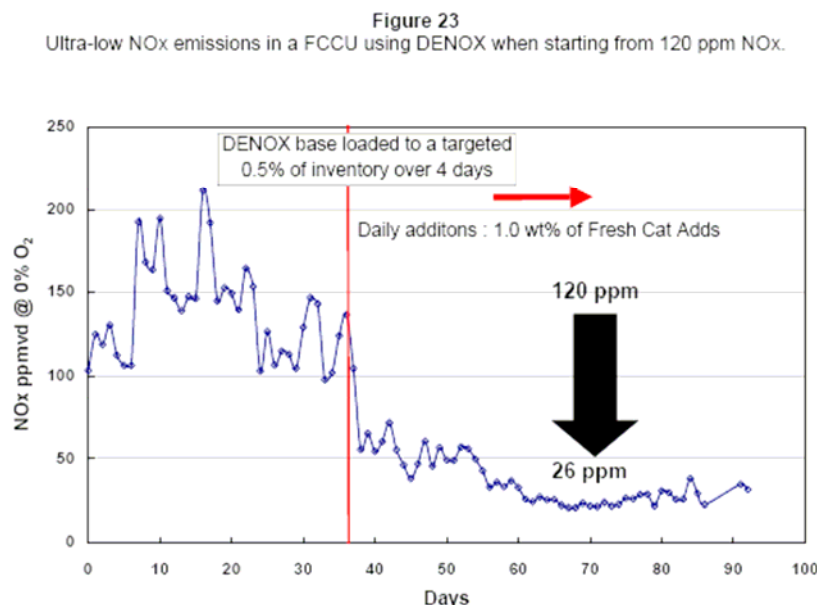
Los aditivos reductores de NO_x, pueden usarse en cualquier unidad, incluyendo las que usan promotores de combustión convencionales o de Bajo NO_x. Dependiendo de las circunstancias particulares, una refinería puede encontrar que es económicamente más favorable, usar un promotor de combustión convencional con un aditivo reductor de NO_x. Adicionalmente y con el objetivo de lograr el mayor decremento en las emisiones NO_x, puede ser necesario reemplazar el promotor de combustión convencional con el Promotor de bajo NO_x, disminuyendo así el uso del aditivo NO_x.

Desde su introducción en 1997, el DENOX se ha usado en mas 25 unidades alrededor del mundo, logrando reducciones de entre 40 a 50% en promedio.

Las tasas de adición han sido tan bajas como 0.12 % peso y tan altas como 3.0 % peso de las adiciones de catalizador fresco, sin embargo muchas de las unidades se encuentran en el rango del 0.5 – 2.0 % peso. El nivel de reducción del NO_x no parece correlacionar con la cantidad de aditivo usado o el nivel de emisiones iniciales. Así como con el XNO_x, la gran mayoría de las unidades reporta un reducción significativa del NO_x, un cuarto de las unidades logró reducciones de emisiones NO_x por encima del 60%, obteniendo inclusive, niveles de emisiones Ultra-Bajos (<35 ppm).

La Figura 23, muestra información proveniente de una unidad comercial, en la que después de la reducción inicial de NO_x, las emisiones continuaron disminuyendo a medida que el DENOX, se concentraba en el inventario. Las emisiones disminuyeron desde una base de 120 ppm hasta menos de 30 ppm (reducción 75%).

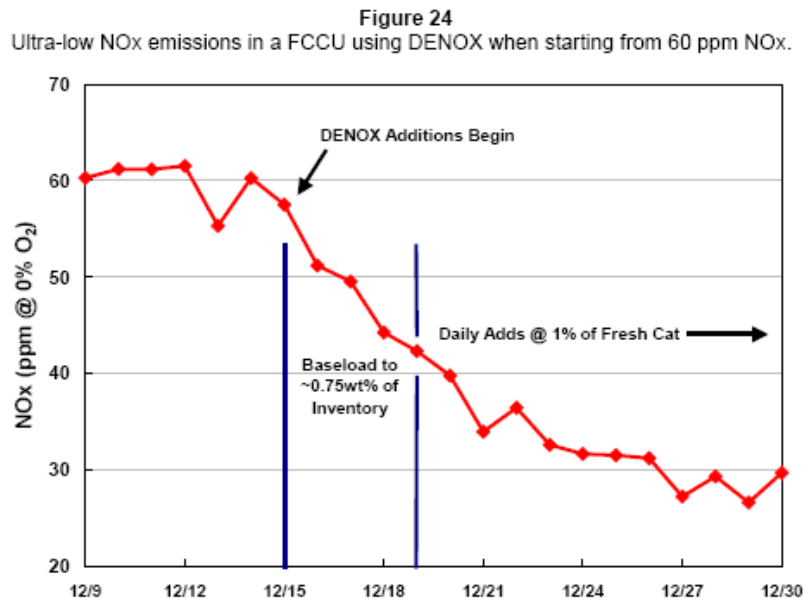
En ésta, como en otras unidades, no se observaron efectos negativos en la conversión, rendimientos u operación en general. Sin embargo, hemos recibido reportes esporádicos que los aditivos reductores de NO_x, incrementan el rendimiento de H₂. Nuestras investigaciones sobre éste fenómeno están incompletas aún, sin embargo al parecer el procedimiento de concentración inicial juega un papel



fundamental, rápidos procedimientos de concentración a altos niveles de aditivo (>0.5% del inventario) pueden representar un incremento en el rendimiento de H₂. Por lo cual, para reducir los efectos adversos, recomendamos minimizar las cargas base tanto como sea posible.

En otro caso, una refinería realizó una prueba a corto plazo para evaluar aditivos NO_x, sujeta a aprobación de un comité. Uno de los aditivos seleccionados fue el DENOX. La refinería ya había reemplazado previamente el promotor de combustión convencional con base Pt, por un promotor de bajas emisiones NO_x. Las emisiones base fueron relativamente bajas, 60 ppm. La carga base de DENOX, fue de 0.75% peso del inventario, la cual fue complementada con adiciones de aditivo de 1% peso de las adiciones de catalizador fresco durante 10 días. Las emisiones NO_x cayeron hasta el rango de 25-30 ppm (Figura 24), lo que sugiere una reducción del 50-60%. Las adiciones se detuvieron para permitir que otro aditivo fuera probado.

Luego que la prueba fue completada, la refinería seleccionó el DENOX para su optimización. La refinería observó un incremento en el rendimiento de H₂, debido, probablemente, a la agresiva carga base, la cual excedía las recomendaciones de Grace Davison.



Muchas refinerías han usado tanto los aditivos promotores de bajo NO_x como los aditivos NO_x para maximizar la reducción de emisiones NO_x. Esta puede ser la estrategia adecuada para minimizar las emisiones NO_x. La reducción obtenida puede compararse como las bajas emisiones de una unidad SCR. Por ejemplo, una refinería, con el uso combinado de XNO_x y DENOX obtuvo una reducción sustancial de las emisiones NO_x hasta niveles por debajo de 20 ppm.

REFERENCIAS

- U.S. Environmental Protection Agency Web Site: www.epa.gov.
- R. F. Wormsbecher, D. S. Chin, R. R. Gatte, R. H. Harding, and T. G. Albro, "Catalytic Effects on the Sulfur Distribution in FCC Fuels", NPRA Annual Meeting, AM-92-15, New Orleans, 1992.
- R. F. Wormsbecher, G. D. Weatherbee, G. Kim, and T. J. Dougan, "Emerging Technology for the Reduction of Sulfur in FCC Fuels", NPRA Annual Meeting, AM-93-55, San Antonio, March 1993.
- J. G. McDaniel and D. J. Neuman, "Reducing FCC SO_x Emissions to Very Low Levels Using DESOX", NPRA Annual Meeting, AM-92-60, New Orleans, 1992.
- X. Zhao, A. W. Peters, and G. W. Weatherbee, "Nitrogen Chemistry and NO_x Control in a Fluid Catalytic Cracking Regenerator", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4535 (1997).
- W. Peters, X. Zhao, and G. D. Weatherbee, "The Origin of NO_x in the FCCU Regenerator", NPRA Annual Meeting, AM-95-59, San Francisco, 1995.
- Peters, X. Zhao, G. Yaluris, S. Davey, and A. Kramer, "Catalytic NO_x Control Strategies for the FCCU", NPRA Annual Meeting, AM-98-43, San Francisco, 1998.
- W. Peters, G. Yaluris, G. D. Weatherbee, and X. Zhao, "Origin and Control of NO_x in the FCCU Regenerator", in *Fluid Cracking Catalysts*, M. L. Ocelli and P. O'Connor Eds., p. 259. Marcel Dekker, Inc., 1998.
- G. Yaluris and A. W. Peters, "Realistic Evaluation of the Performance of FCCU Regenerator Additives in the Laboratory", 2nd International Conference on Refinery Processing, Houston, March 14-18, 1999.
- G. Yaluris and A. W. Peters, "Studying the Chemistry of the FCCU Regenerator in the Laboratory Under Realistic Conditions", in *Designing Transportation Fuels for a Cleaner Environment*, J. G. Reynolds and M. R. Khan Eds., p. 151, Taylor & Francis, 1999.
- J.-O. Barth, A. Jentys, and J. A. Lercher, "Elementary Reactions and Intermediate Species Formed during the Oxidative Regeneration of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 3097 (2004).
- H. Rhemann, "Refinery Experiences in Reducing NO_x Emissions from the FCCU Regenerator", Grace Davison FCC Technology Conference, Seville, May 4-7, 2004.
- R. W. Mott, T. G. Roberie, and X. Zhao, "Suppressing FCC Gasoline Olefinicity while Managing Light Olefins Production", 1998 NPRA Annual Meeting, AM-98-11.
- J. W. Balko, D. Podratz, J. A. Olesen, "Grace Davison FCC Catalytic Technologies for managing New Fuels Regulations", 2000 NPRA Annual Meeting, AM-00-14.
- R. K. Schiller, "Not Just Another GSR Success Story...", Catalagram News, February 2002 (published by Grace Davison, a business unit of W. R. Grace & Co.-Conn.).
- S. George, J. W. Balko, J. R. Riley, R. L. Grove, and M. W. Zehender, "Commercialization of Davison's New Gasoline Sulfur Reduction Additive", Catalagram, No. 88, 2001 (published by Grace Davison, a business unit of W. R. Grace & Co.-Conn.).
- J. L. Crisler, R. D. Lindley, C. H. Le, and J. Sorial, "SuRCA Application at Premcor Refining, Hartford, Illinois", Catalagram, No. 89, 2001 (published by Grace Davison, a business unit of W. R. Grace & Co.-Conn.).
- S. Lang, E. J. Udvari, and D. A. Hunt, "SuRCA Application at Frontier Refining's Cheyenne Refinery", Catalagram, No. 89, 2001 (published by Grace Davison, business unit of W. R. Grace & Co.-Conn.).

- D. A. Sams, “West Coast Refiner SuRCA Application”, Catalagram, No. 89, 2001 (published by Grace Davison, a business unit of W. R. Grace & Co.-Conn.).
- Regulatory Impact Analysis – Control of Air Pollution from New Motor Vehicles: Tier 2 Motor Vehicle Emissions Standards and Gasoline Sulfur Control Requirements”, EPA420-R-99-023, December 1999 (published by the United States Environmental Protection Agency).
- Costs of Meeting 40 ppm Sulfur Content Standard for Gasoline in PADDs 1 - 3 via Mobil and CDTech Desulfurization Processes, Study Performed by Mathpro Inc. for The American Petroleum Institute, February 26, 1999.
- Jeff Balko,,Reduce Ultra-Low Sulfur Gasoline Compliance Costs with Davison Clean Fuels Technologies: S-Brane™ Membrane Process for Sulfur Removal & FCC Catalyst Technologies for Clean Fuels, 2003 NPRA Annual Meeting, AM-03-121
- George Yaluris, Additives Achieve Ultra-Low FCCU Emissions, 2005 NPRA Annual Meeting, AM-05-21