
EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DEL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

Héctor Carrera, Jorge Medina
hectormarcelocv@hotmail.com; jmedina.25@iquce.edu.ec

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 10 noviembre 2014 Aceptado: 16 febrero 2015

RESUMEN

Estudio del catalizador utilizado en la unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado de la Refinería Estatal Esmeraldas, mediante análisis fisicoquímicos empleando procedimientos especializados; para luego evaluar el grado de contaminación durante un período de seis semanas. Para este propósito se inició con la obtención de muestras de: gasóleo que ingresa a la unidad, catalizador fresco de la tolva (F-V1), catalizador de equilibrio de la tolva (F-V2) y catalizador regenerado de la tolva (F-V3). Además se determinaron el contenido de metales alcalinos y pesados en el gasóleo y en las muestras de catalizador, sus propiedades fisicoquímicas y la cantidad de coque presente. También se cuantificó el área de superficie (BET), del catalizador.

De los resultados se puede apreciar que el catalizador fresco se sinteriza parcialmente con una disminución del 80% del área superficial (BET) en comparación con el catalizador regenerado.

PALABRAS CLAVES: Catalizadores; Craqueo Catalítico Fluidizado; Evaluación; Propiedades fisicoquímicas; Sinterización; Metales; Refinería Estatal Esmeraldas.

ABSTRACT

A study of the catalyst used in the fluidized catalytic cracking process unit in the State Esmeraldas Refinery through physicochemical analysis employing specialized procedures, in order to subsequently assess the degree of contamination during a six week period. For this purpose, samples were obtained of the following: gasoil that enters the unit, fresh catalyst from the hopper (F-V1) sampling port, catalyst in equilibrium state from the hopper (F-V2) sampling port, and regenerated catalyst from the hopper (F-V3) sampling port. Also determined were the content of alkaline and heavy metals in the gasoil and in the catalyst samples, their physicochemical properties, and the quantity of coke present. The surface area (BET) of the catalyst was also quantified.

From the results it can be seen that the fresh catalyst is partially sintered with an 80% decrease in surface area (BET), compared to the regenerated catalyst.

KEYWORDS: Catalysts; Fluidized Catalytic Cracking; Evaluation, Physical-Chemical Properties; Sintering; Metals; BET; State Esmeraldas Refinery.

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda de combustibles producidos en las refinerías que cumplen con especificaciones requeridas en cuanto a su comercialización y medioambiente, ha hecho que en la refinación de petróleo se incorpore el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), que utiliza catalizadores y la desactivación del mismo motivó hacer una investigación que permita conocer con exactitud el estado y las características del catalizador utilizado en dicha unidad. En 1987 M. Carrillo y E. Benalcazar[1] ya realizaron un estudio sobre la desactivación de catalizadores, pero dado que los sólidos catalíticos no actúan en una carga de alimentación de composición química constante, es necesario realizar estudios detenidos para contar con información tecnológica que facilite la operación de dicha unidad y por consiguiente de la refinería.

Como el catalizador utilizado en el proceso de FCC se desactiva debido a la deposición de coque que se genera durante la reacción de craqueo y los metales presentes en el proceso, hace pensar que debe existir niveles de concentraciones que origina la desactivación del catalizador y reduzcan el área de superficie BET. El estudio en referencia se lo realizó con ayuda de equipos y ensayos previamente establecidos que permitió cuantificar la cantidad de coque y los metales adsorbidos en la superficie; así como también las diversas propiedades fisicoquímicas presentes en el mismo.

Al comparar los resultados de las variables en referencia, de todas las muestras de catalizador, se puede apreciar que el proceso de craqueo catalítico fluidizado presenta problemas parciales de sinterización de catalizador, debido a la presencia de metales tanto alcalinos como pesados y al ensuciamiento con coque presente en las reacciones del proceso.

2. CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDIZADO

Un proceso de craqueo usa altas temperaturas para convertir hidrocarburos pesados en produc-

tos líquidos más valiosos. El proceso catalítico ha superado completamente al craqueo térmico, porque el catalizador permite que las reacciones de craqueo tengan lugar a menores temperaturas y presiones, produciendo naftas de alto octanaje, gases de craqueo más estables, y menores cantidades de productos pesados indeseables. El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es un proceso que emplea un catalizador en forma de partículas esféricas muy pequeñas, constituido por zeolita, el cual se fluidiza con vapor. El catalizador fluidizado es continuamente circulado de la zona de regeneración, donde el catalizador que fue desactivado en el reactor, es reactivado.

Además para promover la acción catalítica, el catalizador es el vehículo para la transferencia de calor de la zona de regeneración a la de reacción. Estas dos zonas están localizadas en recipientes separados llamados reactor y regenerador[2].

Los catalizadores de FCC en la actualidad son zeolitas que tienen una estructura que actúa como malla molecular. Esto ha llevado a estabilizar la industria de catalizadores para FCC, debido a su alta actividad, estabilidad y propiedades de catalizadores superiores. Son muy resistentes al rompimiento y a la desactivación térmica.

Como productos se obtienen naftas de alto número de octano y en menor cantidad gas seco, y coque.

La actividad del sólido catalítico tiene lugar en los sitios ácidos, donde el catalizador craquea las moléculas de gasóleo selectivamente a naftas y materiales ligeros y una parcial formación de coque[3].

Las características de los catalizadores de FCC tipo zeolítico son: densidad volumétrica aparente (ABD), resistencia a la atrición, actividad-selectividad (MAT), distribución del tamaño de partículas, volumen de poro (VP), área superficial (BET), estructura molecular y venenos del catalizador.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Sustancias y reactivos

Muestras de catalizador tanto fresco, en equilibrio y regenerado; al igual que el gasóleo de alimentación a la unidad de FCC de la Refinería Estatal Esmeraldas.

3.2. Procedimiento

- Determinación de la densidad volumétrica aparente, ABD[4].
- Determinación del volumen de poro[5].
- Determinación de la distribución del tamaño de partícula[6], por tamizado.
- Pérdida de material volátil a 700°C: A 3,0 gramos de catalizador, se calentó en una mufla a 700°C por un lapso de una hora. Se en-

frío en un desecador, se pesó y se calculó la pérdida.

- Determinación del contenido de metales alcalinos y pesados, en el gasóleo y en el catalizador, por el método de espectrometría de absorción atómica[7].
- Determinación del área de superficie, BET[8].

4. RESULTADOS

Los datos y resultados que a continuación se indican representan los promedios de todos los valores obtenidos en las diferentes pruebas realizadas al gasóleo de carga y al catalizador de FCC de la Refinería Estatal Esmeraldas.

En las figuras que se presentan a continuación se resumen los resultados obtenidos:

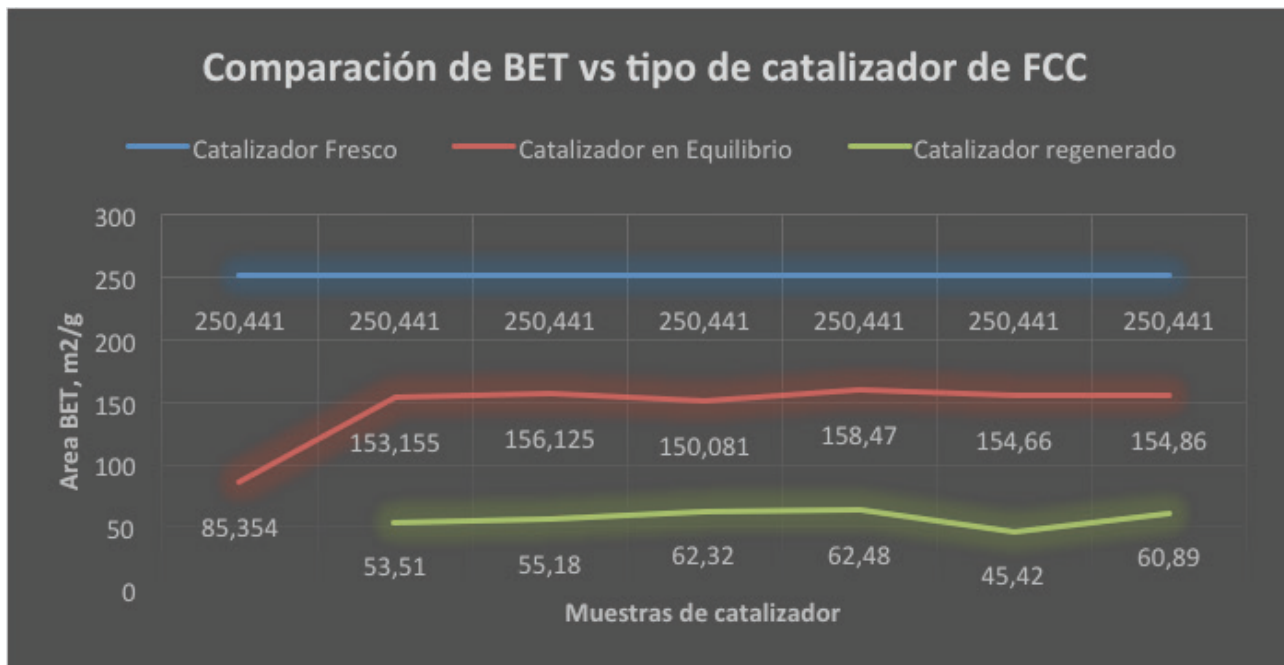


Figura 1. Variación del área de superficie, BET en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

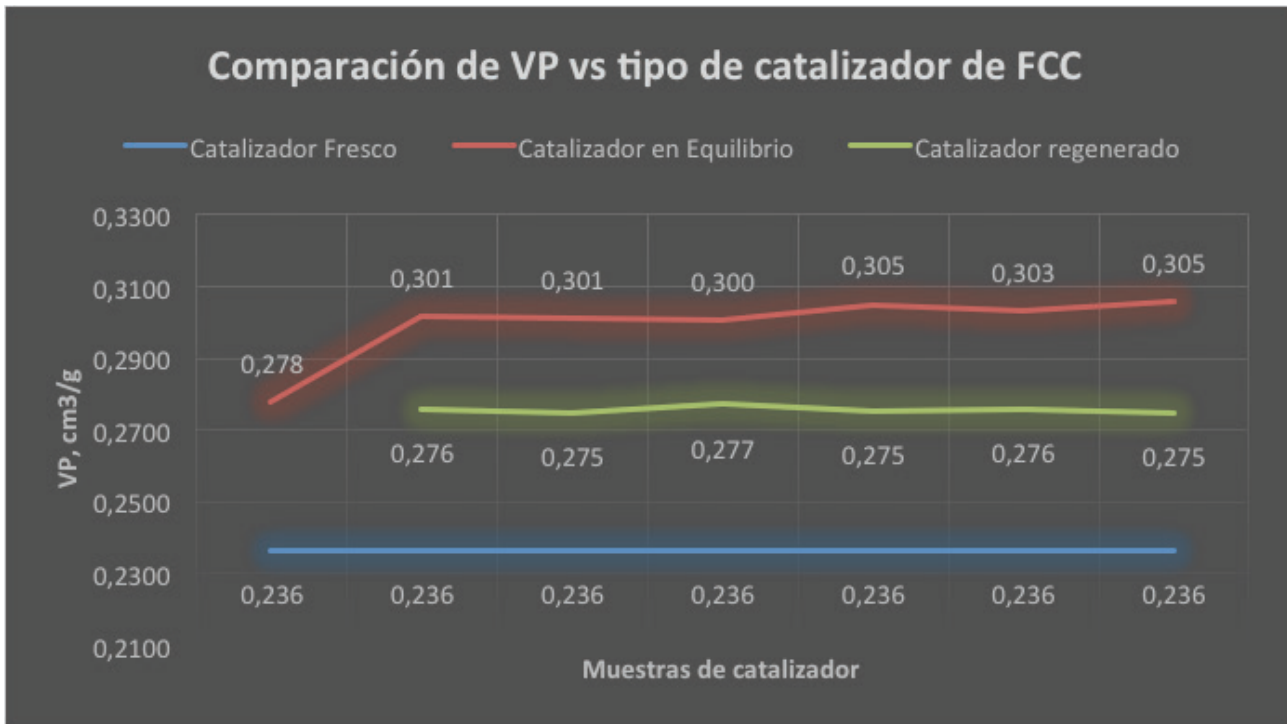


Figura 2. Variación del volumen de poro en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

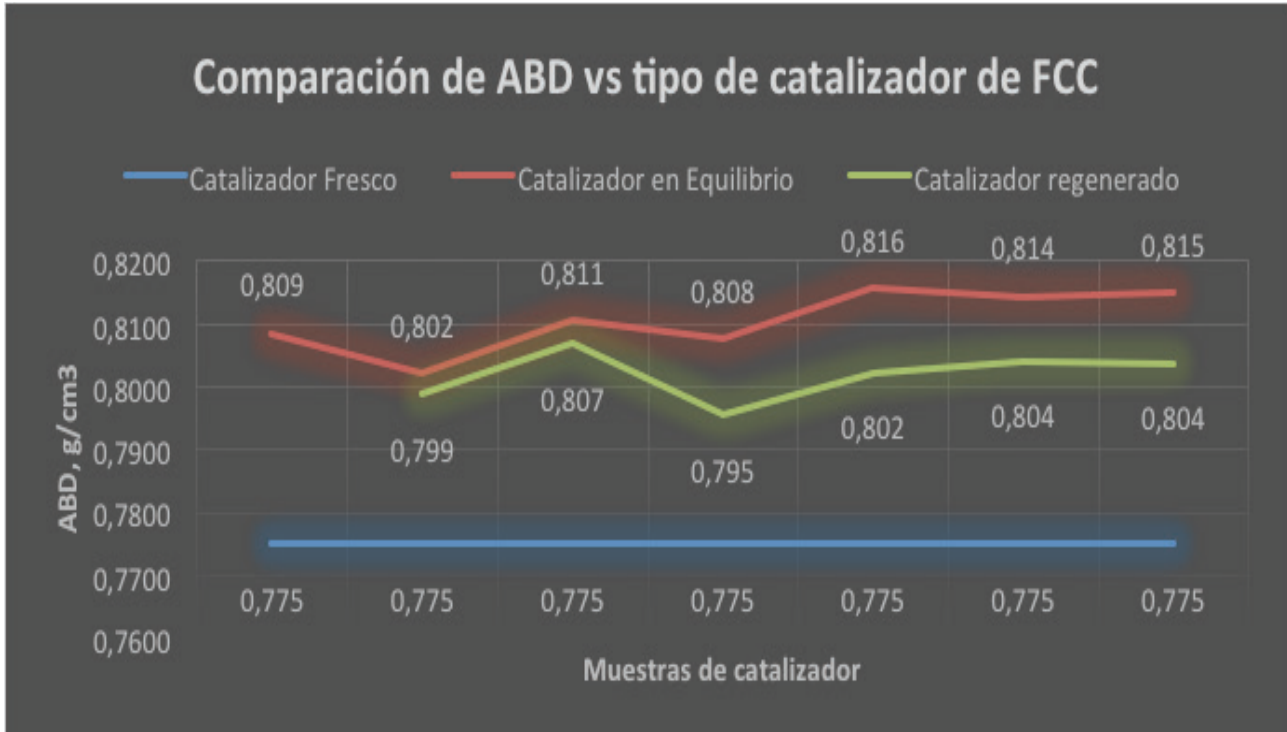


Figura 3. Variación de la densidad volumétrica aparente en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

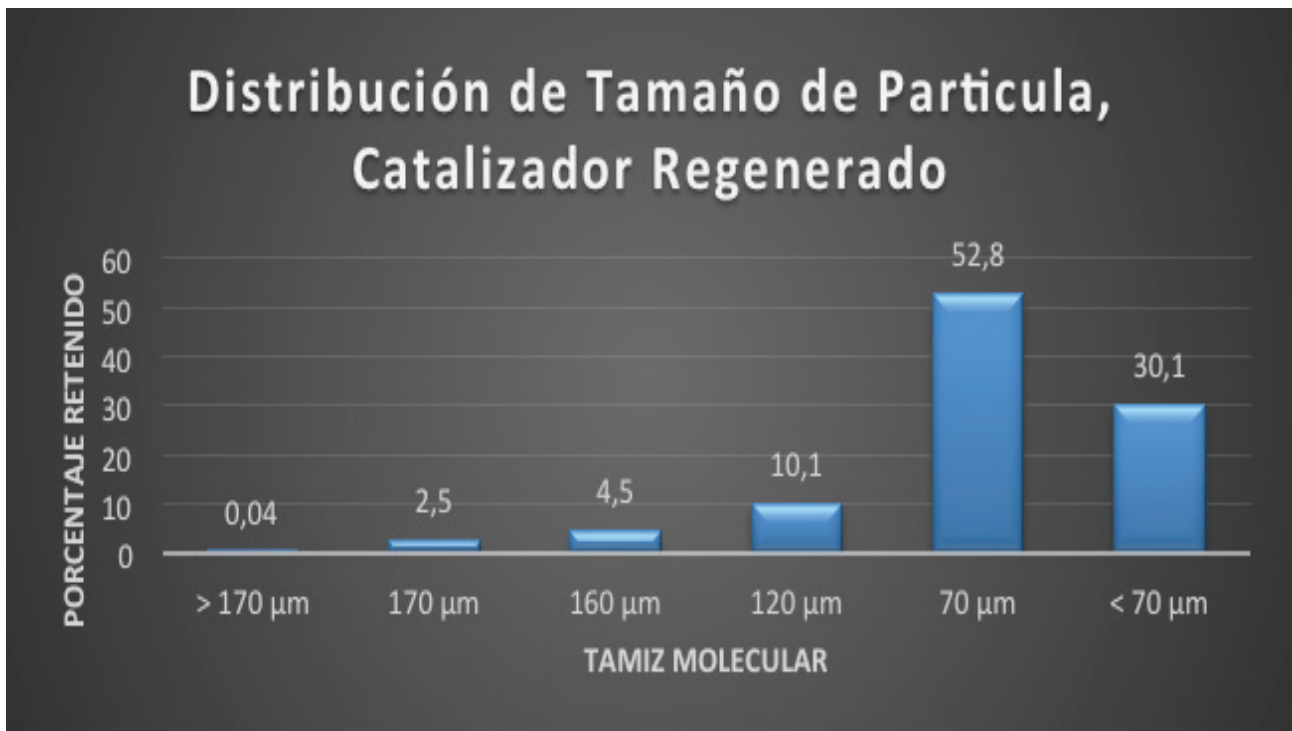


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula del catalizador regenerado de FCC.

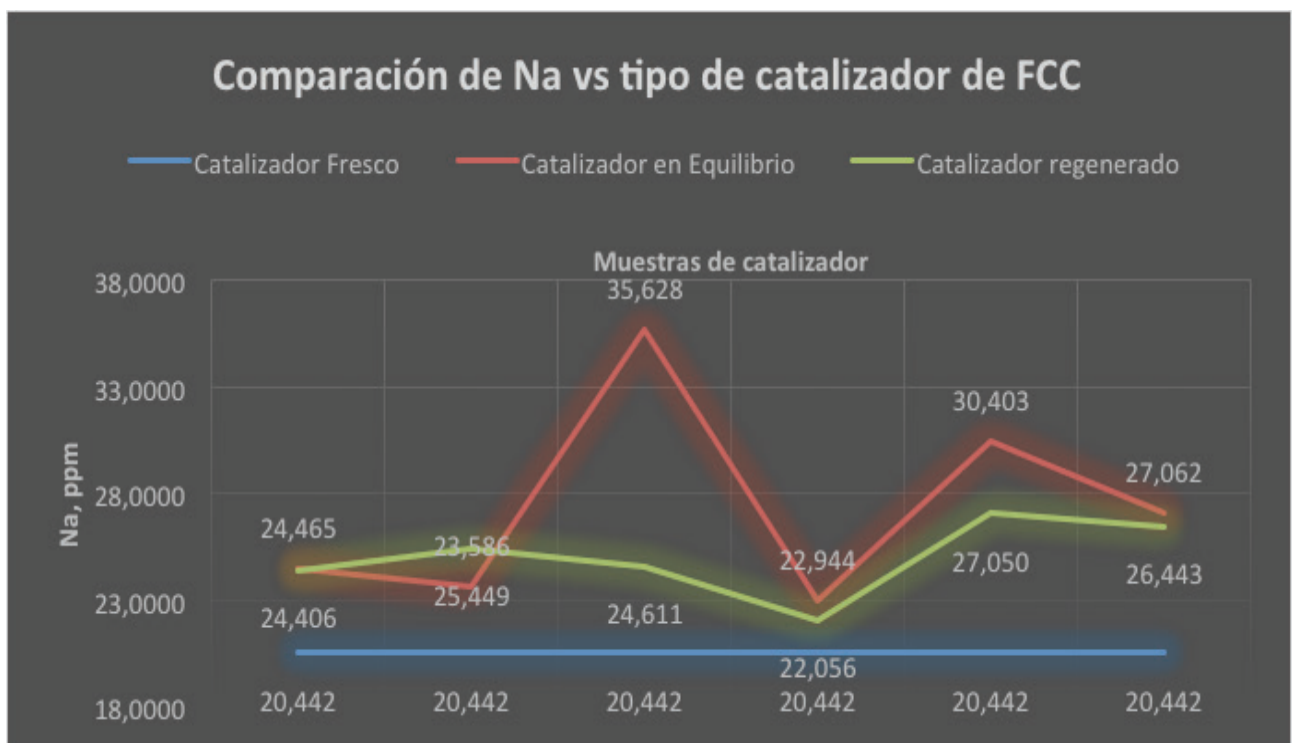


Figura 5. Variación de la concentración de sodio en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

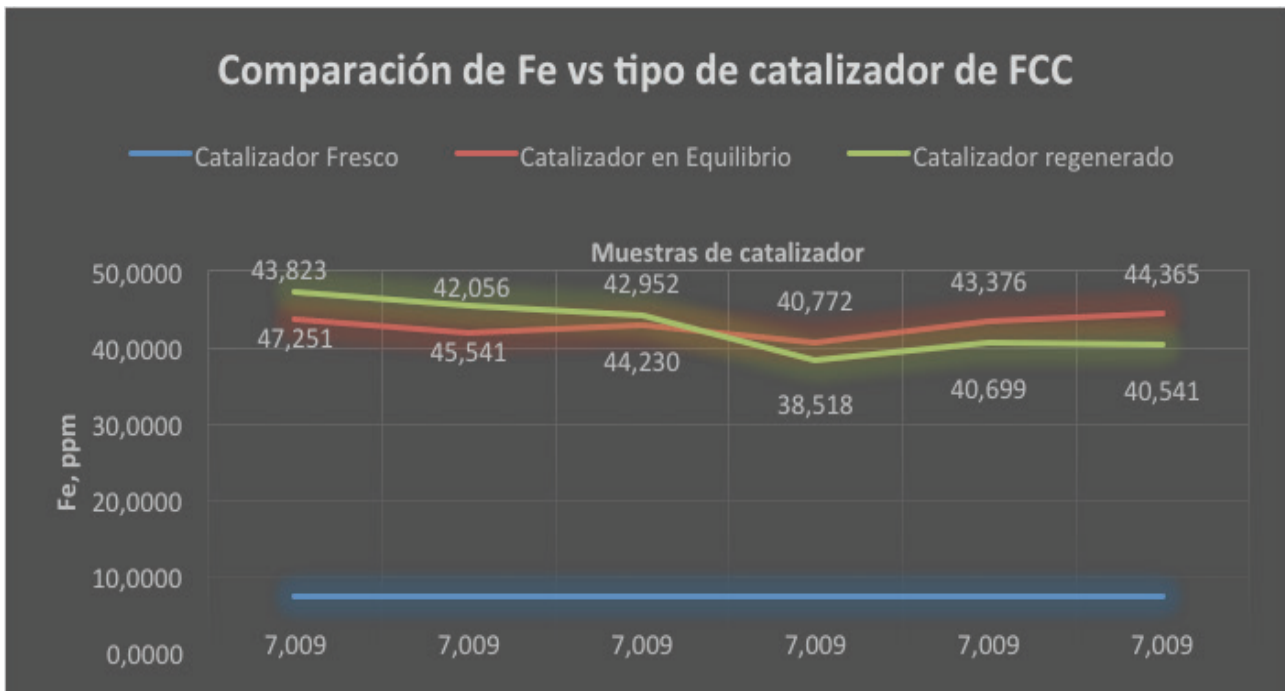


Figura 6. Variación de la concentración de hierro en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

5. DISCUSIÓN

- El gasóleo analizado presenta una cantidad mínima de metales, tanto alcalinos como pesados, entre los que se ha identificado: hierro y sodio; lo que muestra el ingreso de metales a la carga en la unidad de craqueo catalítico fluidizado y posteriormente se asume el envenenamiento del catalizador utilizado en el proceso, lo que modifica posteriormente el área de superficie, BET y los sitios activos del mismo.
- En los resultados de la determinación de volumen del poro, se puede apreciar que el catalizador fresco tiene un valor de $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que el catalizador en equilibrio de $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que indica que hay una variación en la porosidad.
- La densidad volumétrica aparente del catalizador tanto fresco, en equilibrio y regenerado tienen la tendencia a permanecer constantes con el paso del tiempo. Al comparar la densidad volumétrica aparente del catalizador fresco, ésta es menor en el de equilibrio y en el regenerado, debido a la presencia de metales que hace que cambie la masa del catalizador.
- En el ensayo de pérdida de material volátil practicado con los diferentes catalizadores, se obtuvieron resultados no concordantes; así el catalizador fresco que no contiene ninguno de los contaminantes pierde el 1,48% en peso, que correspondería a la presencia de humedad; el catalizador regenerado pierde el 0,58% en peso, que se asume es mayoritariamente coque, al igual que en el catalizador de equilibrio cuya pérdida es de 0,22%.
- El análisis de los metales alcalinos y pesados en las diferentes muestras de catalizador tanto fresco, de equilibrio y regenerado, que se realizó mediante el procedimiento de espectrometría de absorción atómica, presenta incrementos de 5 ppm de sodio y 33 ppm de hierro, durante el proceso de craqueo catalítico fluidizado, como se puede apreciar en las figuras 5 y 6. La presencia de níquel y cobalto que no contiene el gasóleo que es la alimentación de la unidad de FCC, se puede justificar su presencia en el catalizador, debido a que provienen de las paredes de la indicada unidad.

- Los resultados de las áreas de superficie, BET, evidencian una vez más la parcial sinterización del catalizador. El catalizador regenerado tiene un área de 60 m²/g, en comparación con la del catalizador fresco que tiene 250 m²/g y la del catalizador de equilibrio 150 m²/g, por lo que se asume que se alcanza el último valor debido a la adición continua de catalizador fresco.

6. CONCLUSIONES

- El envenenamiento principal del catalizador de FCC se debe a la acción principal de sodio como metal alcalino, y, cobre, níquel, hierro, vanadio y zinc como metales pesados, siendo la concentración de estos metales, variables con el paso del tiempo.
- El catalizador de equilibrio del proceso de FCC presenta un valor de área superficial, BET, de 150 m²/g. Se alcanza este valor debido a la adición diaria de catalizador fresco al catalizador regenerado del proceso.
- Existe deposición de coque en el catalizador de FCC, lo que se evidencia mediante el ensayo de pérdidas por volatilidad.
- La presencia de metales como níquel y cobalto en el catalizador tanto de equilibrio como regenerado, provienen de las paredes de la unidad de FCC, ya que el catalizador fresco y el gasóleo no contienen estos metales.
- El contenido de metales como sodio y vanadio, contribuyen a la parcial sinterización del catalizador, debido a que estos actúan originando ablandamientos en los bordes de los catalizadores.

AGRADECIMIENTO

Los autores dejan constancia de su gratitud a Carolina Montero de la Universidad del País Vasco, por su asesoramiento y cuantificación del

área BET. De igual manera a Juan Guerrero de la Refinería Estatal Esmeraldas, por su cooperación en la ejecución, y a Ullrich Stahl por su asesoramiento científico en el desarrollo de esta investigación.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARRILLO, M.; BENALCÁZAR, E. Evaluación del catalizador de craqueo catalítico fluidizado en proceso, Tesis de grado para la obtención del título de Ingeniero Químico, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador, 1987, p. 46
- [2] REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS. Catalíticas I, Manual de Operación Unidad Cracking Catalítico y Fraccionamiento, Técnicas Reunidas S.A., Esmeraldas, 2005, p. 1.
- [3] *Ibid.*, p. 34.
- [4] AKZO NOBEL K.T.M. 11804, Determination of apparent bulk density after 600°C, (A.B.D. – 600), Akzo Chemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [5] AKZO NOBEL K.T.M. 11816, Determination of pore volumen by wáter titration (after 600°C), AkzoChemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [6] AKZO NOBEL K.T.M. 11811, Determination of particle size distribution using micromesh sieves with square holes, Akzo Chemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [7] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. APHA 3111B, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 1992, pp. 3-14.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4567-

03(2008), Standard Test Method for Single-Point. Determination of Specific Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers Using Nitrogen Adsorption by Continuous

Flow Method – Committee D32 on Catalysts, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2008, p. 3