

**REFCOMM**  
RIO DE JANEIRO  
29 Sept – 3 Oct 2014

**CatCracking**  
.com



## Diseño del catalizador y potencial de la carga dos parámetros fundamentales para optimizar una unidad de FCC

Por: Uriel Navarro Uribe, Ph. D. y Dariusz Orlicky, Ph. D.

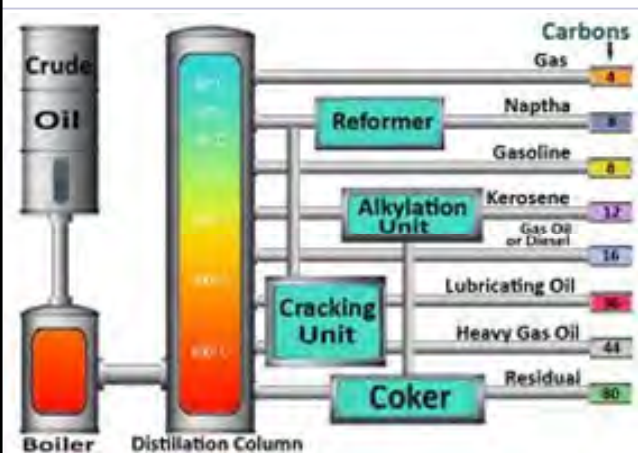
Información Confidencial de GRACE, Uriel Navarro Uribe, Ph. D

**GRACE**  
Davison

September 1, 2014

# Agenda

1. Esquemas de cargas a FCC
2. Clasificación de las cargas
3. Rendimientos de productos potenciales
4. Impacto del diseño del catalizador
5. Efecto del proceso de selección del catalizador
6. Conclusiones y Recomendaciones



GRACE

# Conceptos Básicos

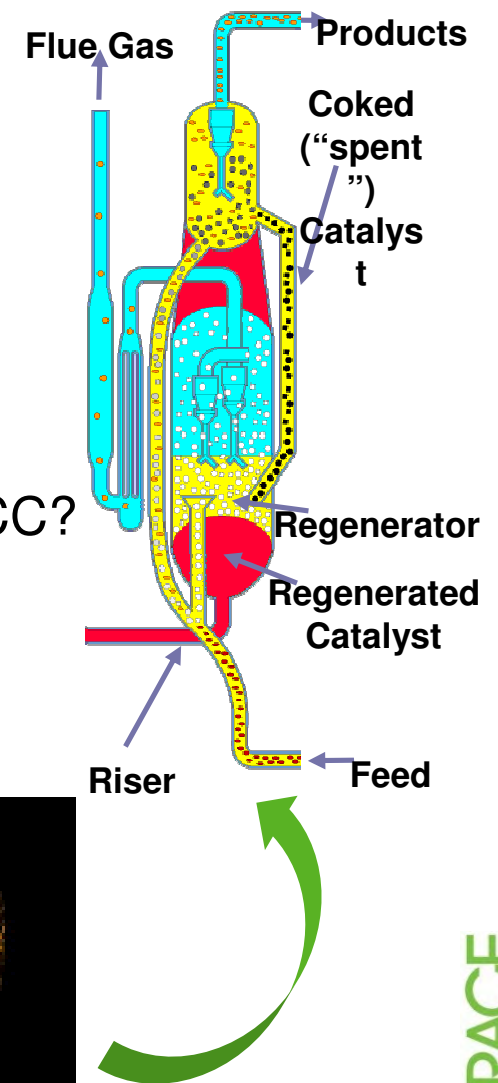
## La carga es la variable con el mayor impacto:

- Los rendimientos de productos
- Las condiciones de operación
- La calidad de los productos

¿De que depende el rendimiento de productos valiosos en FCC?

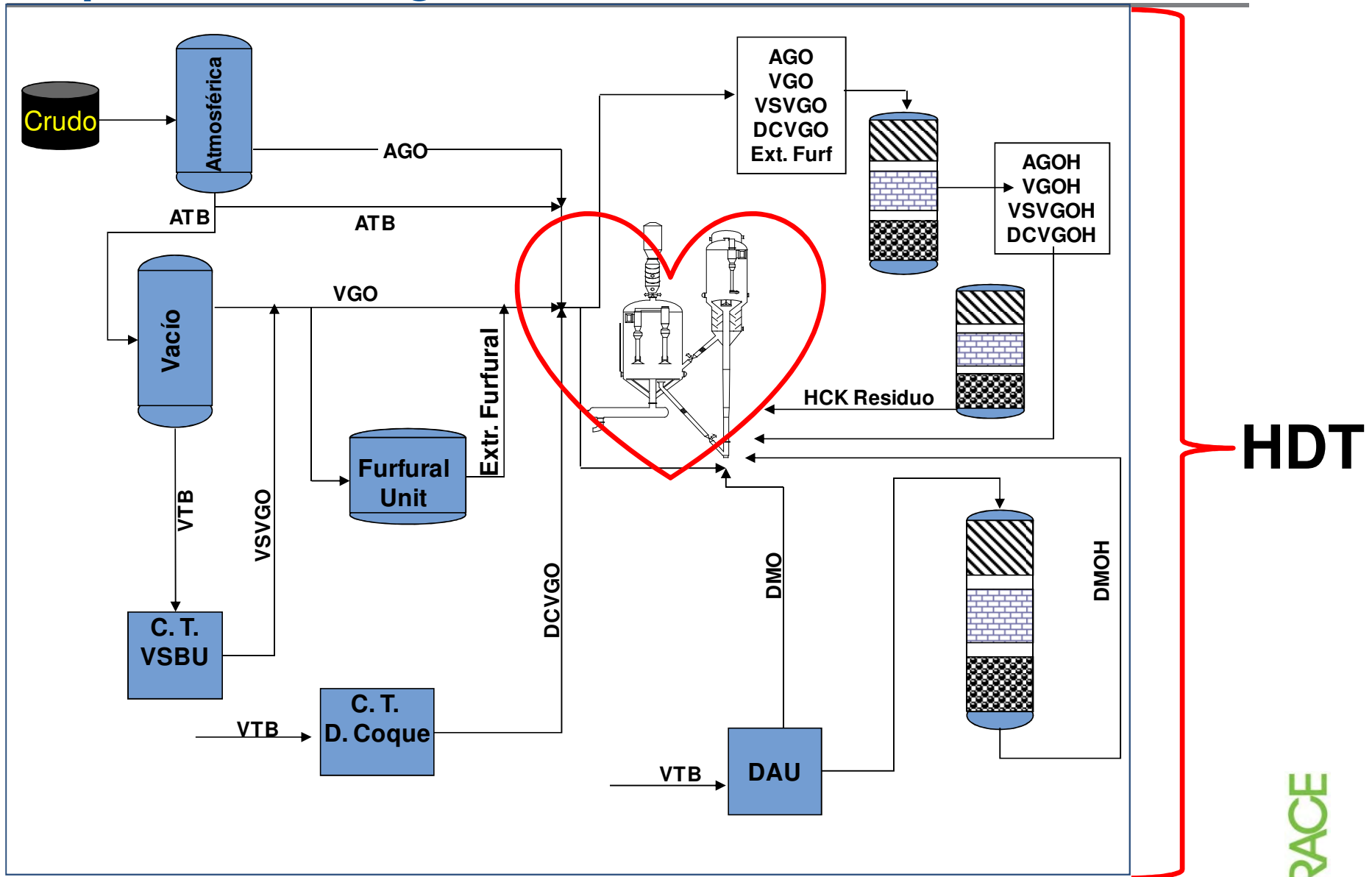
- ❖ **Del tipo de Hidrocarburo presente en la carga**
- ❖ **La actividad, selectividad y estabilidad del catalizador**
- ❖ **Condiciones mecánicas de la unidad**
- ❖ **Condiciones de operación**

**Conocimiento**



GRACE

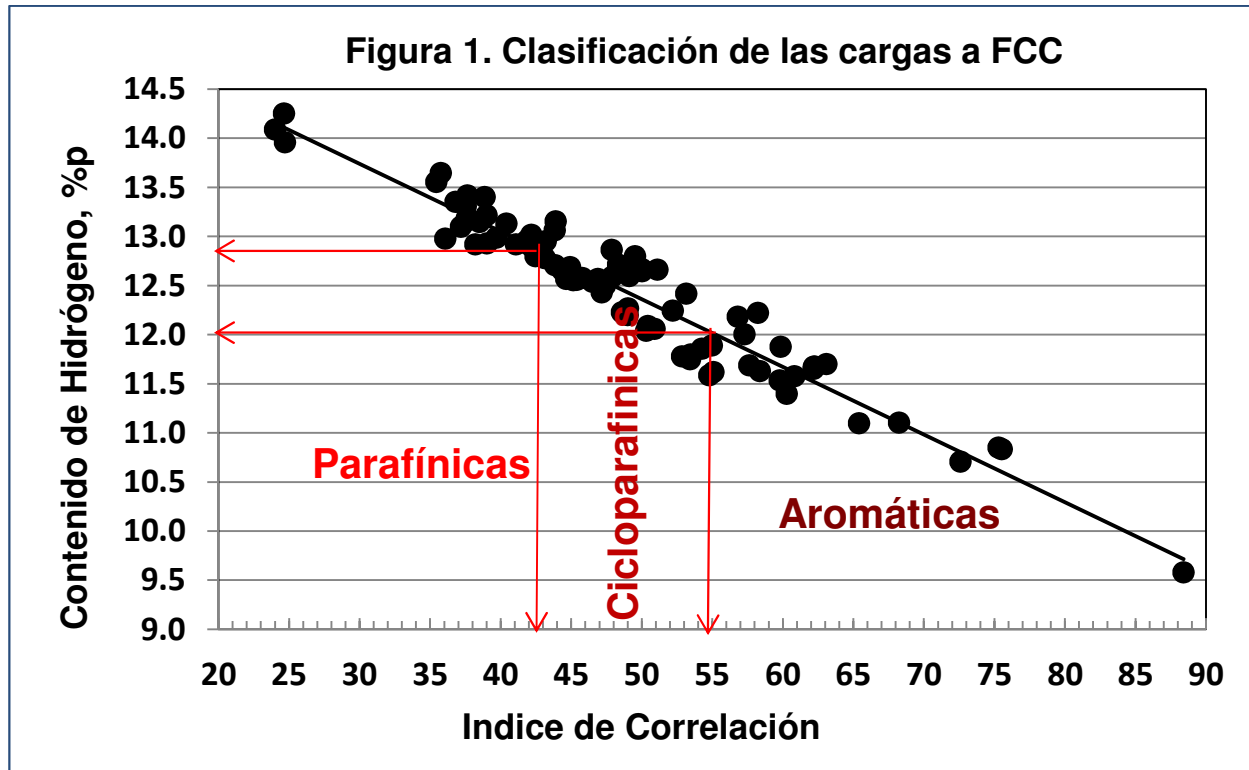
# Esquemas de Cargas



¿Cual es la principal diferencia entre los tipos de cargas a FCC?

# Clasificación de las cargas a FCC

## ¿Cómo clasificar las cargas a FCC?

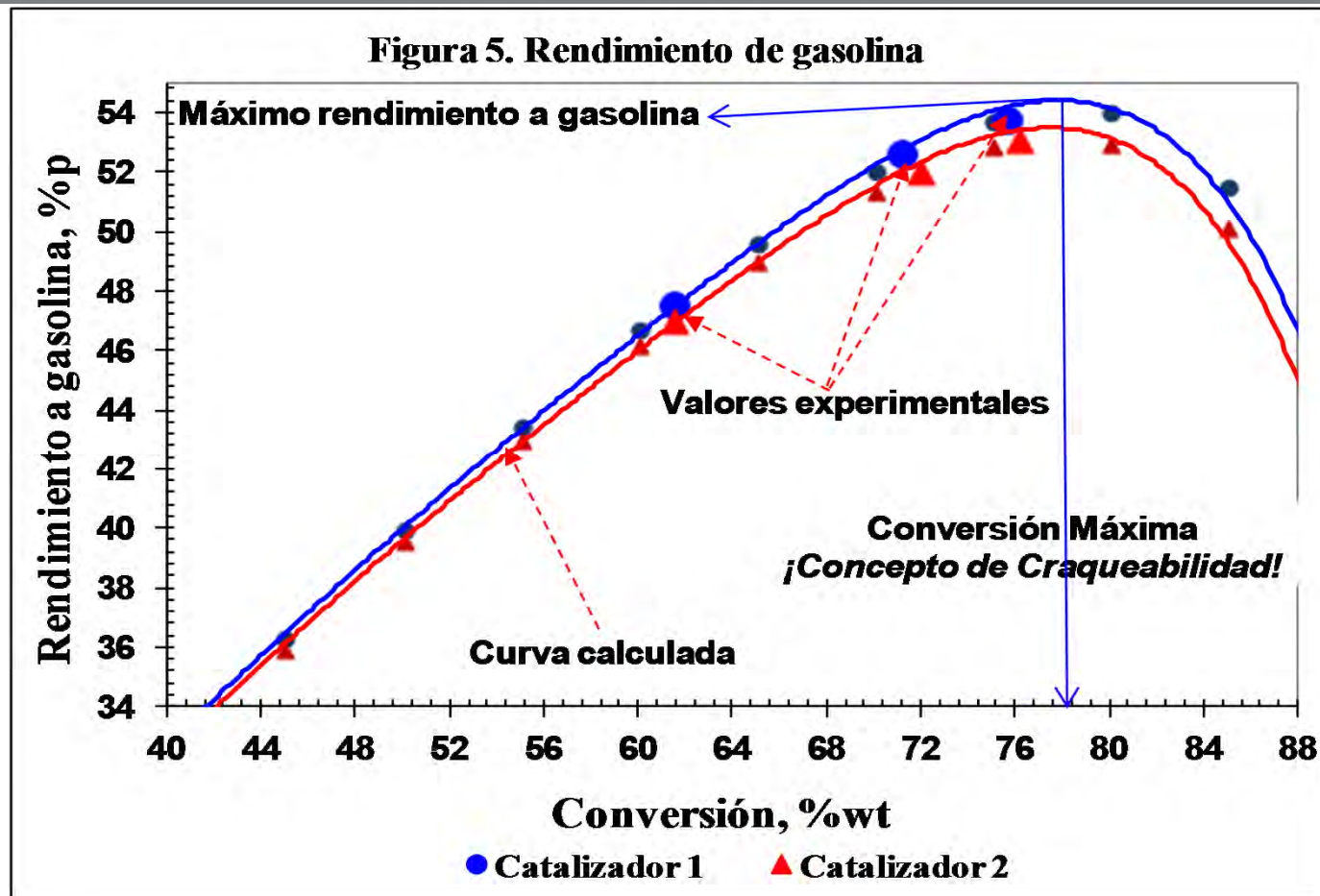


### Clasificación de la cargas a FCC:

- ❖ Cargas de carácter Parafínico:  $IC < 42$ ;  $H_2: > 12.8\%p$
- ❖ Cargas de carácter Nafténico:  $IC > 42 < 55$ ;  $H_2: 12.0 - 12.8\%p$
- ❖ Cargas de carácter aromático:  $IC > 55$ ;  $H_2: < 12.0\%p$

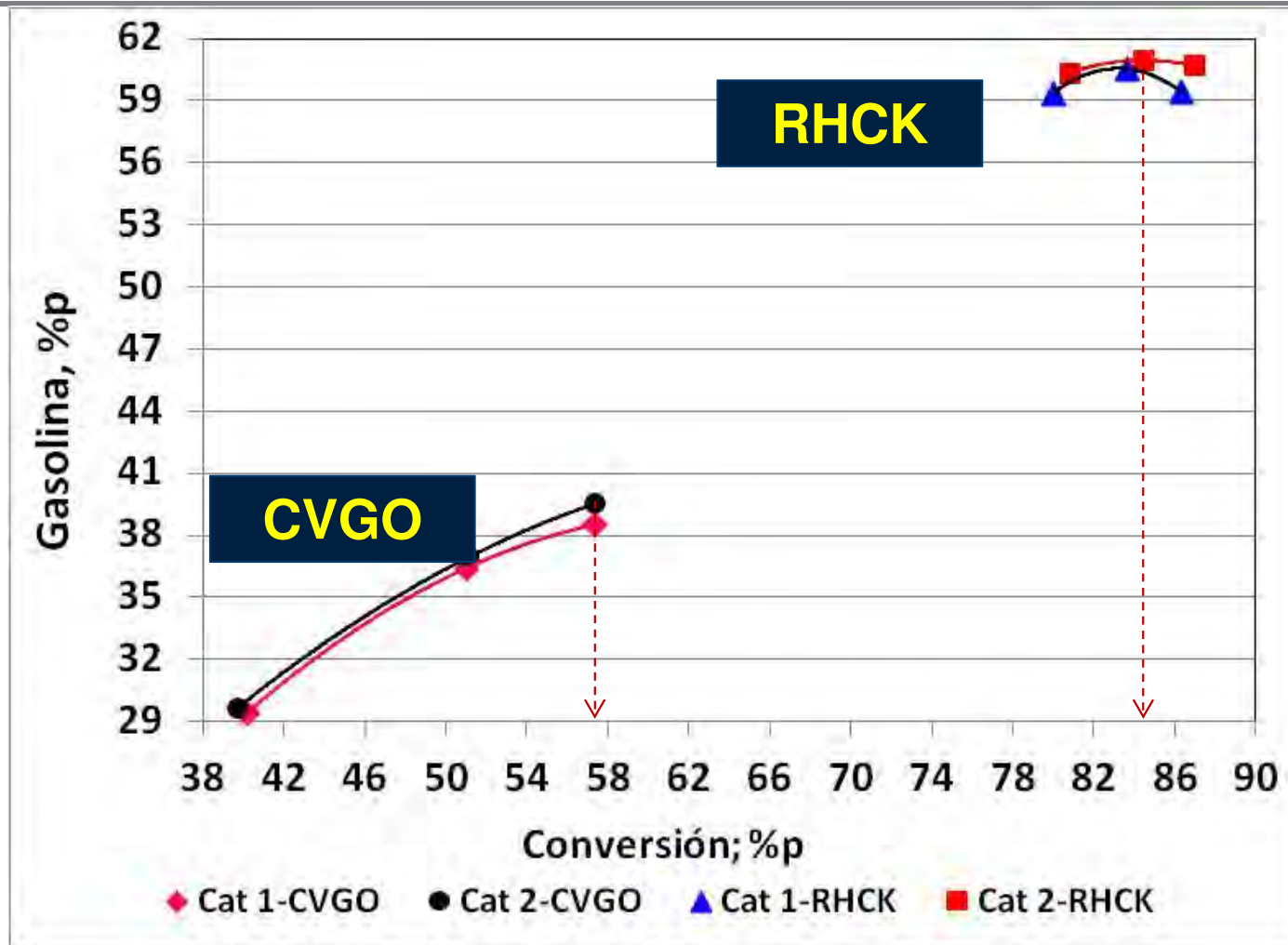


# Rendimiento de gasolina de una Carga a FCC



- ¿Tienen las cargas un rendimiento máximo potencial de productos valiosos?
- ¿ De que depende este rendimiento?
- ¿Es posible predecir ese rendimiento máximo potencial?
- ¿Cómo aplicar este conocimiento en la unidad de FCC?

# Rendimientos potenciales a Gasolina

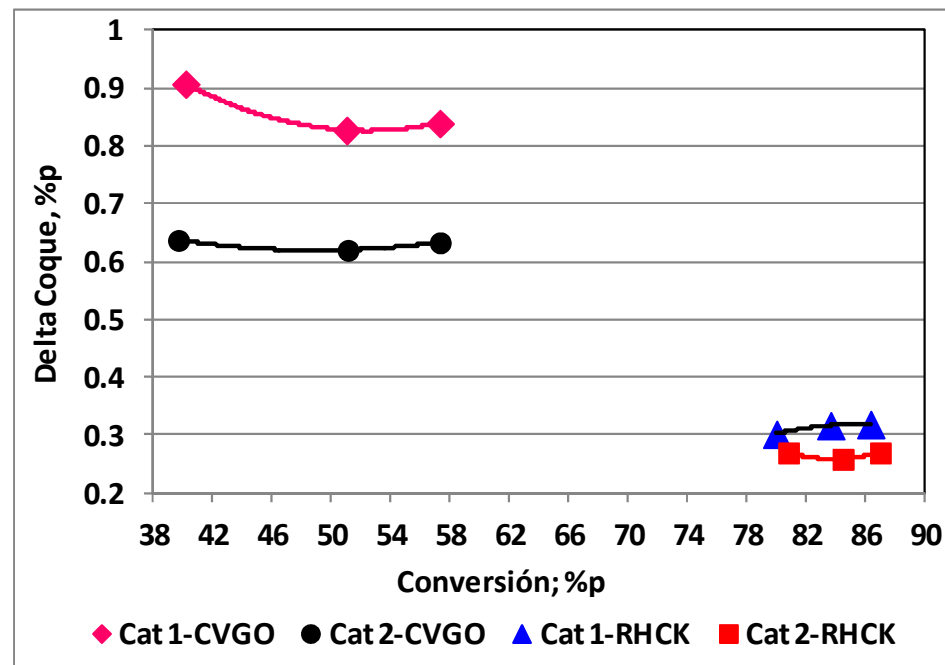


- ❖ ¿Cómo explicar tanta diferencia? ¿Cuál es el factor determinante?
- ❖ ¿Cualquier catalizador producirá esos valores máximos?
- ❖ ¿Estos máximos potenciales son alcanzables en la unidad comercial?

# Relación entre Rendimiento de Gasolina – Tipo de HC

Tabla 1. Distribución de Hidrocarburos por Espectrometría de Masas

	Residuo de HCK	CC-VGO
Contenido de Hidrógeno; %p	14.04	11.66
Gravedad API, °API	32.67	15.51
Contenido de Azufre, %p	0.02	3.55
Parafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )	30.63	2.03
Monocicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> )	32.57	12.00
Dicicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub> )	14.53	10.83
Tricicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> )	6.43	7.47
Tetracicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub> )	0.33	3.70
<b>Total Saturados; %p</b>	<b>84.50</b>	<b>36.03</b>
<b>Aromáticos</b>		
Alquilbencenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n-6</sub> )	4.53	5.73
Benzocicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> )	2.70	5.17
Benzodicicloparafinas (C <sub>n</sub> H <sub>2n-10</sub> )	0.60	4.97
<b>Total Monoaromáticos</b>	<b>7.83</b>	<b>15.87</b>
Naftalenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n-12</sub> )	0.47	3.33
Otros diaromaticos C <sub>n</sub> H <sub>2n-14</sub>	1.80	15.33
<b>Total Diaromáticos</b>	<b>2.27</b>	<b>18.67</b>
<b>Total triaromáticos</b>	<b>4.77</b>	<b>17.83</b>
<b>Total tetraaromáticos</b>	<b>0.20</b>	<b>2.60</b>
<b>Total Aromaticos; %p</b>	<b>15.07</b>	<b>54.97</b>
Tiofenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n-4</sub> )S	0.00	0.53
Benzotiofenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n-8</sub> )S	0.47	5.43
Dibenzotiofenos (C <sub>n</sub> H <sub>2n-16</sub> )S	0.00	3.10
<b>Total Aromaticos azufrados; %p</b>	<b>0.47</b>	<b>9.07</b>



**! El tipo de HC y la composición química de la carga define su conversión máxima y los rendimientos de productos;**

**¿Como se afecta el diseño del catalizador?**

GRACE



# Predicción de los rendimientos de productos

Figura 8. Cálculo de la gasolina máxima

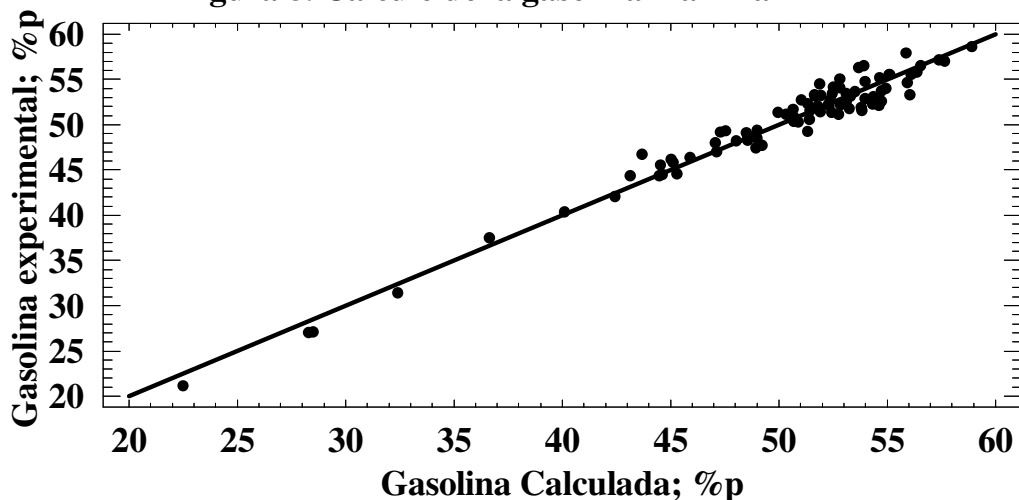
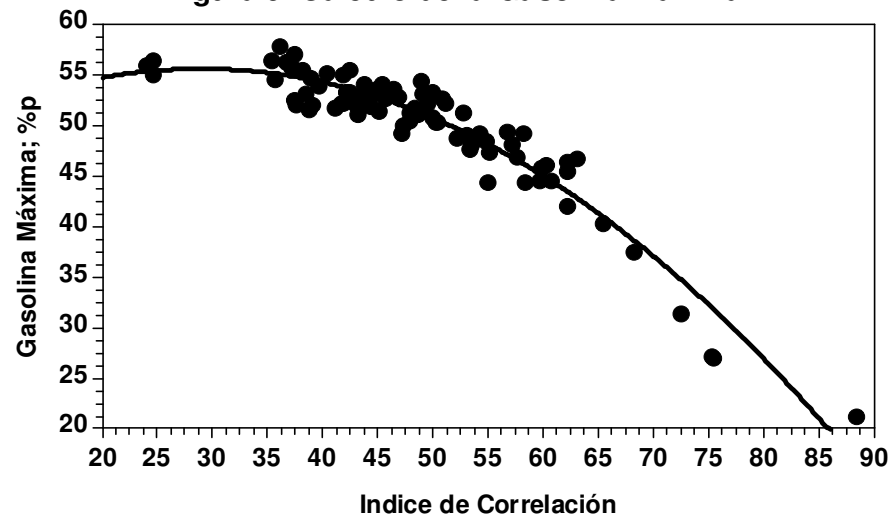


Figura 9. Cálculo de la Gasolina Máxima



$$\text{Gasolina Máx.;} \%p = 46.457 + 0.6382 \cdot \text{IC} - 0.011 \cdot \text{IC}^2$$

$$\text{Gasolina Máx.}, = 89.6285 + 0.3403 \cdot \text{Arom.} + 0.7511 \cdot \text{FC} - 0.3476 \cdot \text{IC} - 61.2848 \cdot \text{IR}$$

$$\text{LPG;} \%p = -54.456 + 0.838 \cdot \text{API} + 0.099 \cdot \text{Arom.} + 0.311 \cdot \text{FC} + 0.317 \cdot \text{IC} + 7.190 \cdot \text{N} + 0.455 \cdot \text{S} + 0.1765 \cdot \text{Sat.}$$

$$\text{C}_4 = -26.778 + 0.175 \cdot \text{API} + 0.0401 \cdot \text{Arom.} + 0.073 \cdot \text{FC} + 12.255 \cdot \text{IR} + 6.770 \cdot \text{NBás} + 0.343 \cdot \text{S} + 0.0591 \cdot \text{Sat.}$$

$$\text{iC}_4 = 14.044 + 0.317 \cdot \text{API} + 0.095 \cdot \text{FC} + 0.453 \cdot \text{H}_2 + 0.170 \cdot \text{IC} - 24.943 \cdot \text{IR}$$

$$\text{LCO;} \%p = 114.604 + 0.314 \cdot \text{API} - 0.618 \cdot \text{FC} + 0.182 \cdot \text{IC} - 42.695 \cdot \text{IR} + 6.023 \cdot \text{N}$$

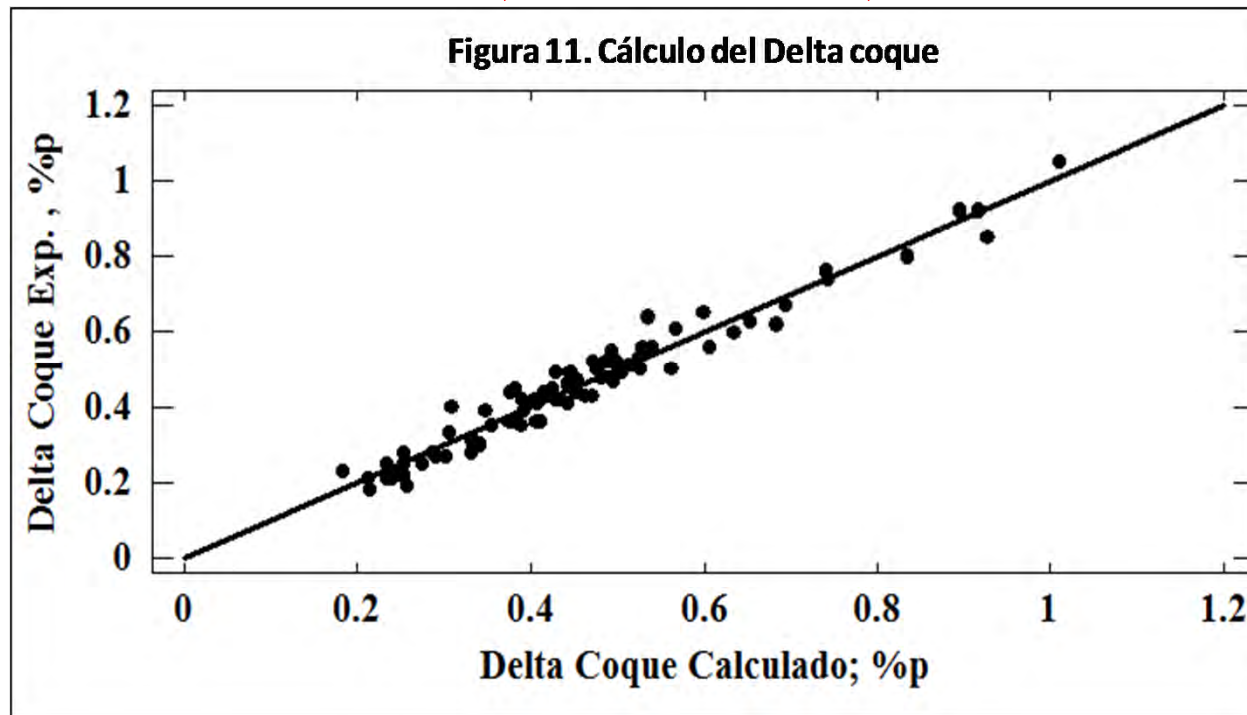
$$\text{Fondos, \%p:} = 44.647 - 0.662 \cdot \text{API} - 0.20 \cdot \text{Arom.} - 0.466 \cdot \text{FC} + 1.541 \cdot \text{H}_2 - 9.162 \cdot \text{NBás} - 0.405 \cdot \text{S}$$

GRACE

# Predicción del Delta Coque

Variable muy importante del proceso – Maneja el balance de calor

$$\text{Delta Coque} = C_{\text{catalítico}} + C_{\text{contaminante}} + C_{\text{circulación}} + C_{\text{carga}}$$



**Coque Catalítico → Selectividad a coque del catalizador**

$$\text{Delta coque, \%p} = -26.77 + 0.0294 \cdot \text{RCC} + 0.037 \cdot \text{API} + 0.0664 \cdot \text{H}_2 + 16.821 \cdot \text{IR} + 0.446 \cdot \text{N}$$

# Resumen del impacto de la calidad de las cargas

## VGO - Cargas Hidrotratadas

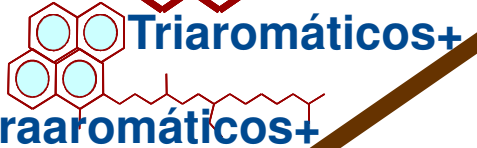
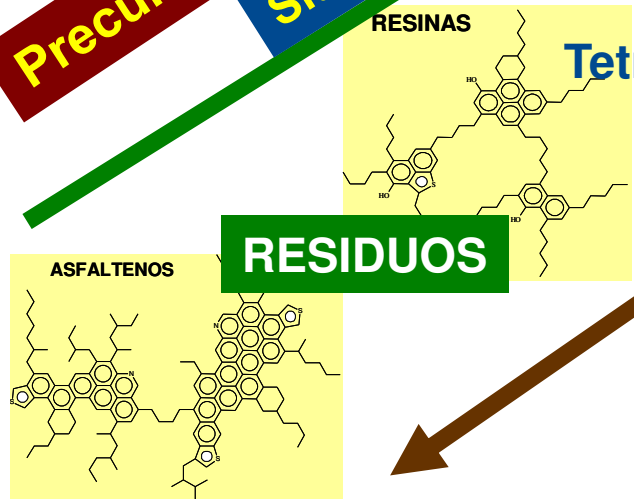
- ❖ Calidad: ↑ >API, <S, <RCM, <N, <Ni+V, <IR, <IC, >H2
- ❖ Craqueabilidad: ↑
- ❖ Rendimientos y conversión: ↑
- ❖ Octano: ↓
- ❖ Flexibilidad del balance de calor
- ❖ Actividad del catalizador: ↑

Precusores a productos  
Slurry + Coque

LCO

LPG + Gasolina

VGO  
HVGO



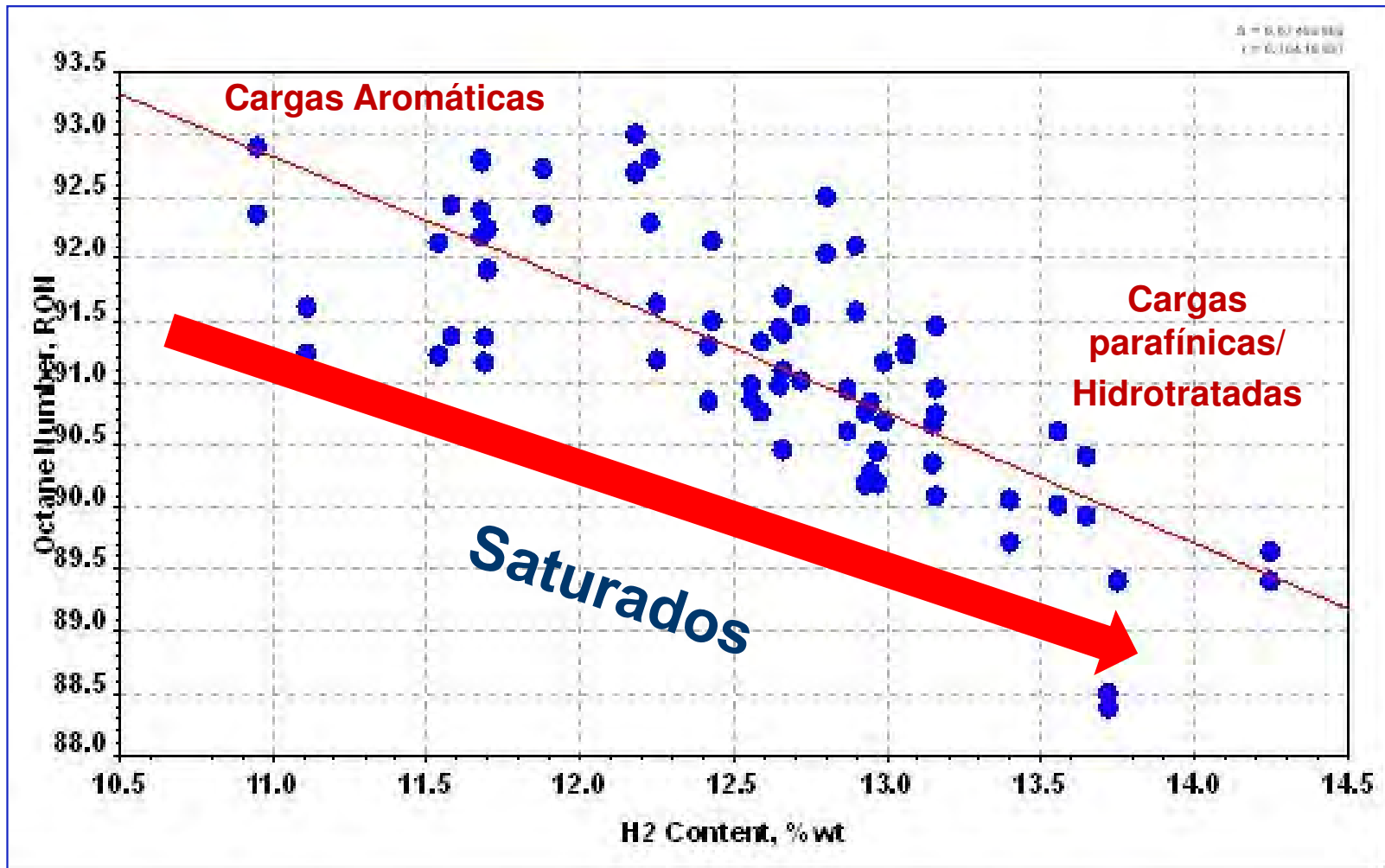
## Cargas con Residuos

- ❖ Calidad: ↓ < API, >S, >RCM, >N, >Ni+V, > IR, >IC <H2
- ❖ Craqueabilidad: ↓
- ❖ Rendimientos y conversión: ↓
- ❖ Octano: ↑
- ❖ Coque Instantáneo y contaminante: ↑
- ❖ Selectividad del catalizador: ↑
- ❖ Diseño de matrices

SATURADOS

GRACE

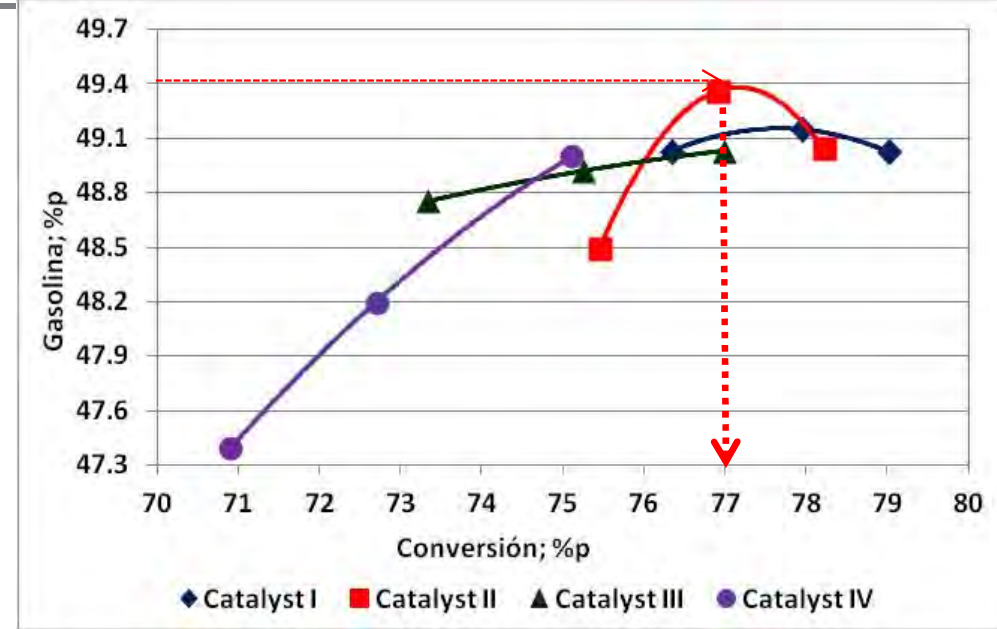
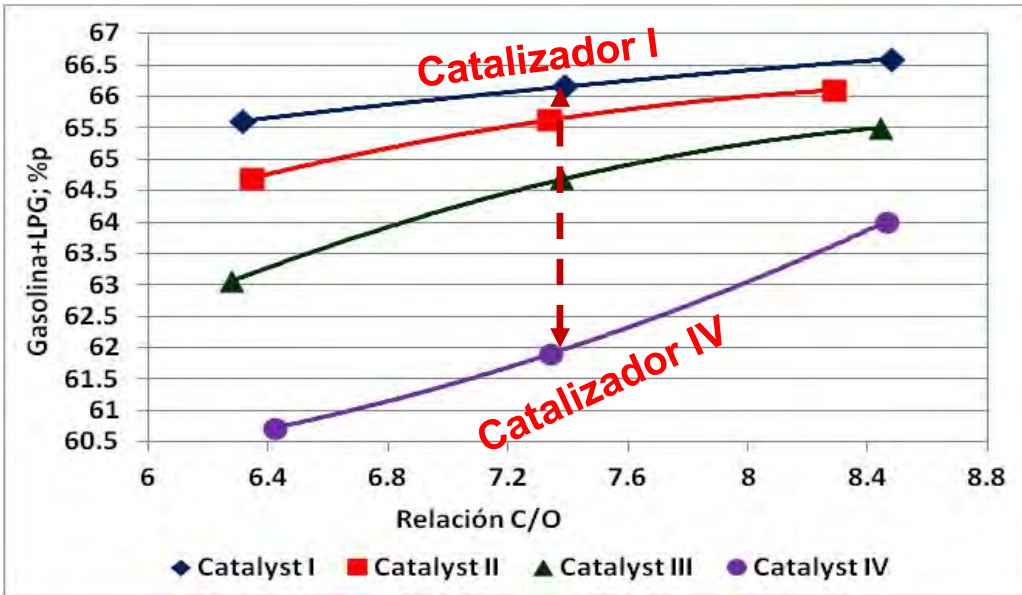
# Efecto de la calidad de la carga en el Octano RON



$$\text{RON} = 177.864 - 0.192 \cdot \text{RCC} - 0.234 \cdot \text{API} + 0.0328 \cdot \text{Arom.} - 54.942 \cdot \text{IR} + 7.90 \cdot \text{Nbas} + 0.229 \cdot \text{S}$$

Cargas con ↑ contenido de H<sub>2</sub>, RON de la gasolina ↓

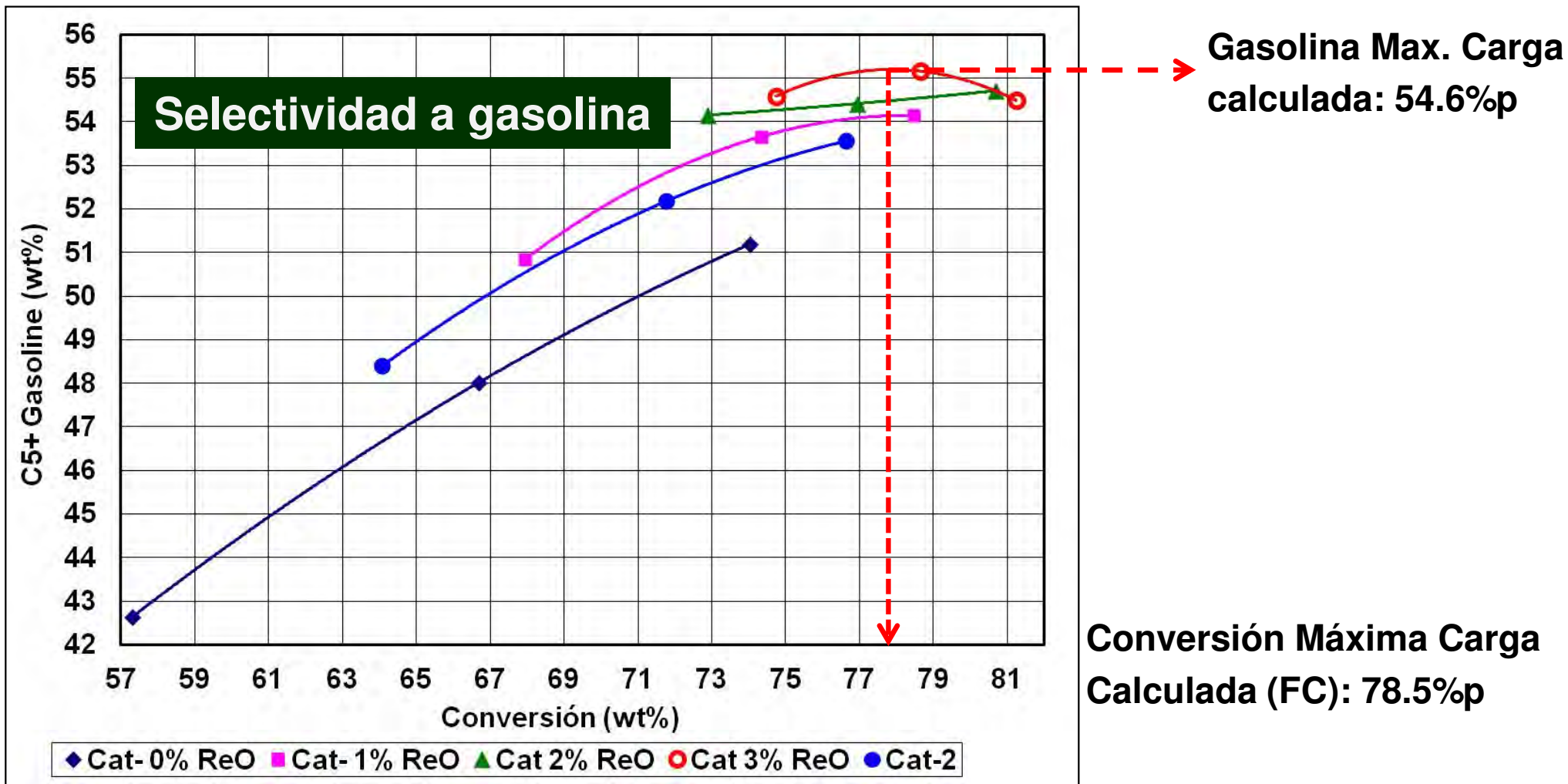
# Impacto del Contenido de Zeolita en la selectividad - DCR



- **Conversión máxima calculada de la carga: 77.3%p**
- **Gasolina máxima potencial calculada: 51.5%p**
- **Gasolina + LPG máximo potencial: 68%p**
- **El conocimiento del rendimiento potencial de la carga es una herramienta poderosa para diseñar el catalizador requerido para cada unidad**



# Impacto del Diseño del Catalizador - $\text{Re}_2\text{O}_3$

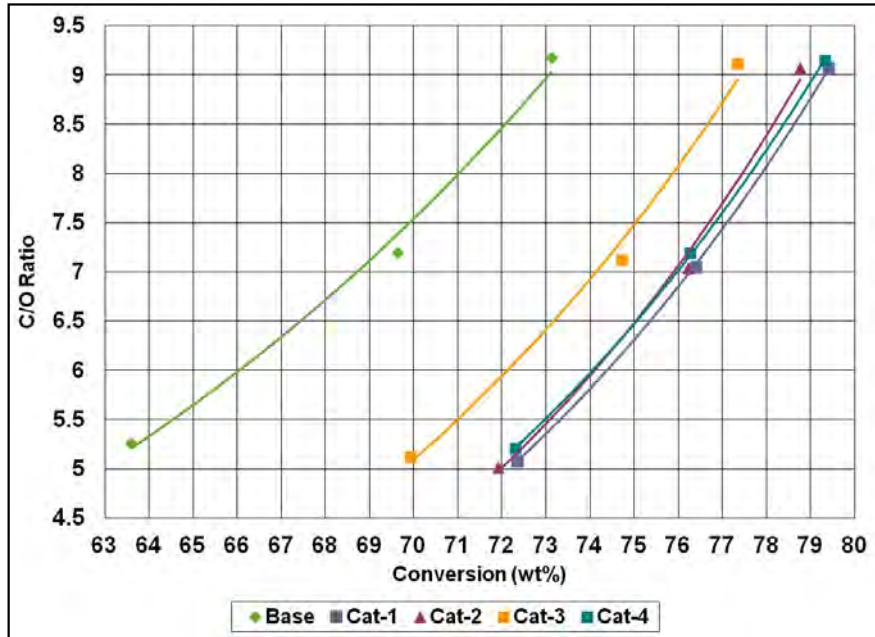


✓ El Catalizador más activo alcanza el máximo rendimiento a menor severidad

✓ ¿Como seleccionar el mejor catalizador para la unidad?

GRACE

# Evaluaciones en ACE – Para una unidad en LA



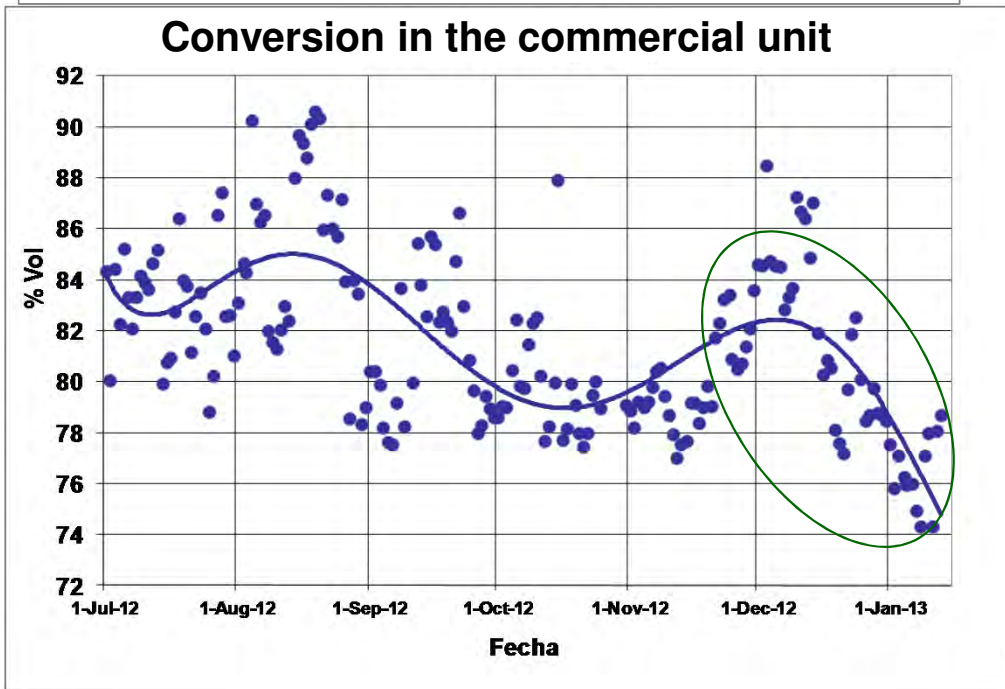
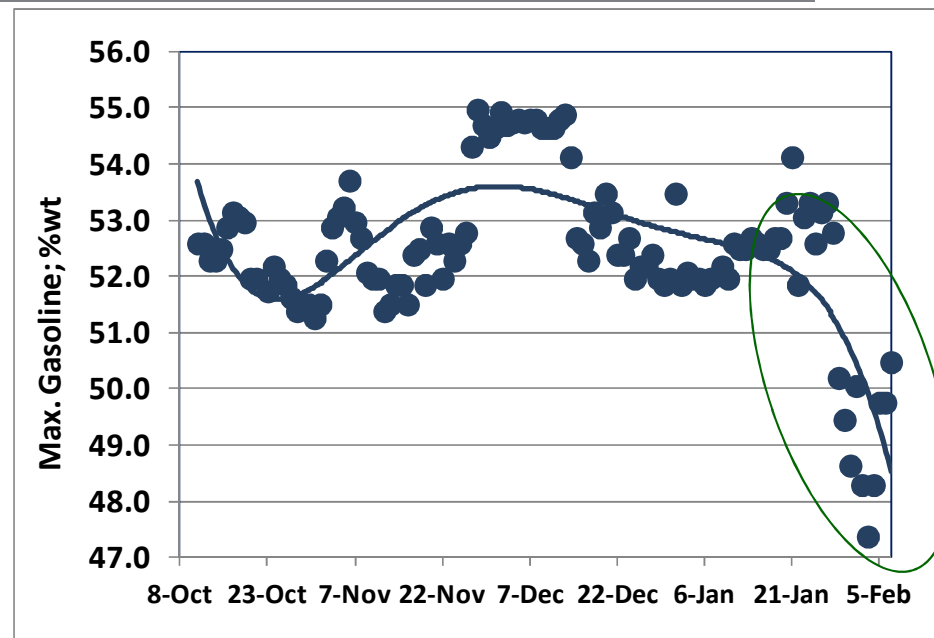
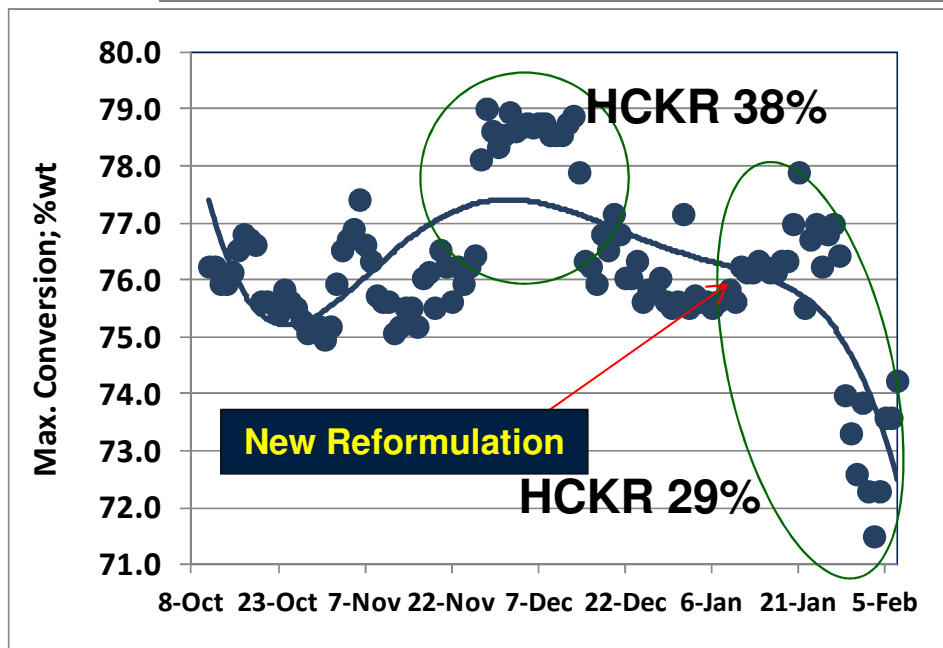
	Ref.	Cat-1	Cat-2	Cat-3	Cat-4
Conversión	74.6	74.6	74.6	74.6	74.6
Relación C/O	9.8	6.1	6.3	7.3	6.3
H2	0.91	0.48	0.49	0.57	0.55
Gas Seco	3.0	2.3	2.4	2.6	2.5
C3=	4.6	4.3	6.2	4.7	5.8
C3	1.0	1.0	1.3	1.1	1.2
Total C3's	5.6	5.3	7.5	5.8	7.0
Total C4=s	5.9	5.5	6.6	6.0	6.5
I-C4	3.9	4.2	5.2	4.4	4.8
Total C4s	10.7	10.7	12.8	11.4	12.3
LPG Wt%	16.3	16.0	20.3	17.2	19.3
Gasolina (C5-430 °F)	47.1	50.3	46.6	48.6	46.5
LCO (430-600F), wt%	13.1	13.0	12.9	13.0	13.0
HCO (600-720F), wt%	6.7	6.7	6.6	6.7	6.6
Fondos (720F+), wt%	5.8	5.6	5.8	5.7	5.6
Coque	8.0	5.7	5.8	6.4	5.9
RON	93.5	91.6	93.3	92.6	93.0
MON	81.9	81.0	82.2	81.6	81.9

- **Actividad** ↑
- **Gasolina** ↑
- **El C<sub>3</sub>= + C<sub>4</sub>= → Alquilación** ↑
- **Selectividad a Coque** ↑
- **Selectividad a gas** ↑
- **IC4** ↑
- **RON y MON** ↑
- **Mayor estabilidad → Adición de catalizador fresco**

GRACE



# Evaluación de catalizador unidad comercial - 2013



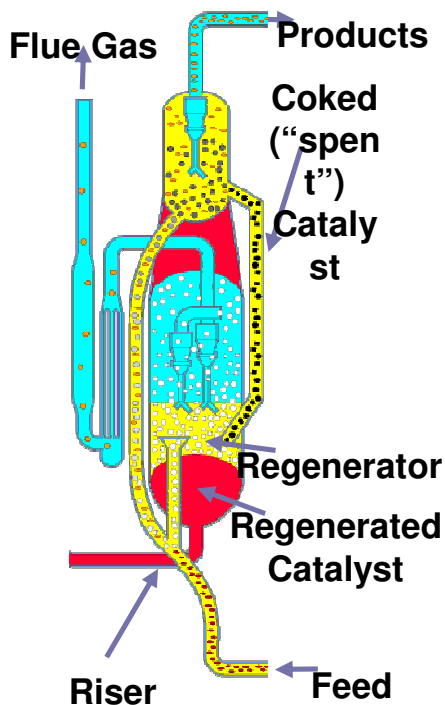
- La pérdida en la unidad comercial correlaciona muy bien con los rendimientos calculados
- Incrementar la tasa de adición de catalizador fresco recupero la conversión y el rendimientos de gasolina

GRACE

# Aplicación de este conocimiento en el mundo real

---

1. Compra de gasóleos
2. Seguimiento de servicios técnicos
3. Definición de efectos de la variabilidad de la carga
4. Efecto de nuevas corrientes de cargas en el proceso de FCC
5. Optimización de la unidad: Rendimientos potenciales vs reales
6. Diseño y reformulación de catalizadores



GRACE



# Conclusiones

---

1. El comportamiento de las cargas a FCC está orientada por el tipo de HC
2. El contenido de H<sub>2</sub> de las cargas permite definir y estudiar su comportamiento.
3. Los rendimientos potenciales máximos de la carga son herramientas para optimizar la unidad.
4. El delta coque define el impacto de la carga en el balance de calor.
5. El diseño del catalizador es un factor crítico y determinante para optimizar la unidad
6. El conocimiento de los rendimientos máximos potenciales de las cargas permite tomar mejores decisiones.

**“Tenemos que hacer lo mejor que podamos. Esa es nuestra responsabilidad sagrada como seres humanos”**

**“Hacemos que nuestro mundo tenga significado a través del coraje de nuestras preguntas y de la profundidad de nuestras respuestas” C. Sagan**



**MUCHAS GRACIAS**

GRACE