

**EVALUACIÓN DEL PROCESO FCC A ESCALA DE LABORATORIO PARA EL
MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DE RESIDUOS Y CARGAS PESADAS**

MÓNICA ALEJANDRA GUZMÁN CASTILLO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**EVALUACIÓN DEL PROCESO FCC A ESCALA DE LABORATORIO PARA EL
MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DE RESIDUOS Y CARGAS PESADAS**

MÓNICA ALEJANDRA GUZMÁN CASTILLO

Trabajo de grado para optar al título de

Ingeniera Química

Director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Codirector:

LUIS OSWALDO ALMANZA RUBIANO, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

DEDICATORIA

A Dios

A mi familia

A mis amigos

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas que directa o indirectamente contribuyeron a la realización de este trabajo y me tendieron su mano en los momentos difíciles.

A los Drs. Luis Oswaldo Almanza Rubiano y Carlos Alberto Medina Medina y a todo el equipo humano que labra en el laboratorio de catálisis y en las plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo por su colaboración durante el desarrollo de las diferentes etapas de este trabajo y sus valiosos aportes que contribuyeron a mi crecimiento a nivel personal y profesional.

A la Escuela de Ingeniería Química y mi directora de proyecto Dra. Sonia Azucena Giraldo Duarte, por brindarme la oportunidad de tener una formación académica de excelente calidad y por orientarme a lo largo del desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	ESTADO DEL ARTE	3
2.1	Cargas residuales	3
2.2	Tecnologías disponibles para procesamiento de cargas residuales	4
2.2.1	Craqueo catalítico fluidizado de residuos (RFCC).....	4
2.2.2	Hidro craqueo:	6
2.2.3	Desasfaltado con solvente.....	7
2.2.4	Viscorreducción	7
2.2.5	Coquizado	7
2.2.6	Nuevas tecnologías	8
2.2.6.1	Aquaconversion.....	8
2.2.6.2	ASCOT (Asfalt cocking technology)	8
3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
3.1	Selección del catalizador.....	12
3.2	Selección del solvente.....	14
3.3	Selección de la concentración de solvente	15
3.4	Selección de las condiciones de operación.....	15
3.5	Evaluación de los resultados del pretratamiento.....	15
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	16

4.1	Selección del catalizador.....	16
4.2	Selección del solvente.....	19
4.2.1	Experimentos con DMO.....	19
4.2.1.1	Caracterización de los efluentes líquidos y del coque sobre el catalizador	21
4.2.2	Experimentos con fondo de vacío	23
4.2.2.1	Caracterización del efluente líquido y del coque depositado sobre el catalizador	25
4.3	Selección de la concentración de solvente	27
4.4	Modificación de las condiciones de operación	28
4.4.1	Efecto de la temperatura	29
4.5	Evaluación de la efectividad del pretratamiento	30
5	CONCLUSIONES	31
6	BIBLIOGRAFÍA.....	32
7	ANEXOS.....	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Criterios de selección de los principales proceso de conversión ⁽¹⁶⁾	9
Figura 2. Metodología experimental.....	11
Figura 3. Deconvolución termograma TPO. Carga: Fondo de vacío + 25% tolueno, catalizador de equilibrio	17
Figura 4. Composición ALC efluentes del procesamiento en MAT de DMO disuelto con 15% de ciclohexano y 15% de tolueno. T: 515°C, C/O: 4.....	21
Figura 5 Composición slurry en efluentes del procesamiento en MAT de DMO disuelto con 15% de ciclohexano y 15% de tolueno. T: 515°C, C/O: 4.....	22
Figura 6. Composición del ALC y el Slurry obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío + 25% de tolueno	26
Figura 7. Unidad de microactividad (MAT) - ICP.....	37
Figura 8. Equipo TPD/TPR 2900 (Mlcromeritics)-ICP.....	40
Figura 9. Resultados porosimetría de mercurio catalizador desactivado.....	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Caracterización de las cargas empleadas	12
Tabla 2. Caracterización de los catalizadores	13
Tabla 3. Condiciones típicas de operación de la unidad MAT	13
Tabla 4. Rendimientos MAT (% p) del procesamiento de fondo de vacío + 25%p tolueno con catalizadores de equilibrio y desactivado. T: 515°C, C/O: 4	16
Tabla 5. Cuantificación de los diferentes tipos de coque. Carga: fondo de vacío + 25% tolueno	18
Tabla 6. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento de DMO a 515°C con catalizador desactivado	20
Tabla 7. Cuantificación masas de coque obtenidos a partir del procesamiento de DMO + 15% tolueno y DMO + 15% de ciclohexano	23
Tabla 8. Rendimientos (% p) conversión de los solventes puros en la unidad de microactividad a 515°C y C/O: 4	23
Tabla 9. Rendimientos (%p) obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto. Temperatura 515°C, Catalizador/Aceite = 4.	24
Tabla 10. Cuantificación (mg) del coque depositado en el catalizador después del craqueo del fondo de vacío disuelto con tolueno, ALC y 1-metilnaftaleno.....	26
Tabla 11. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento del fondo de vacío disuelto con 25% y 40% de tolueno.	27
Tabla 12. Modificación condiciones de operación.....	28
Tabla 13. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto con 25% de tolueno a 495 y 475°C	29

Tabla 14. Caracterización de los efluentes líquidos producto del procesamiento de DMO y fondo de vacío en la unidad MAT30

Tabla 15. Distribución de tamaño de poros catalizador desactivado43

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).....	34
ANEXO 2. Unidad de microactividad (MAT)	36
ANEXO 3. Desactivación hidrotérmica de catalizadores	38
ANEXO 4. Oxidación a temperatura programada (TPO)	39
ANEXO 5. Análisis de carbón total en el catalizador (LECO)	41
ANEXO 6. Extracción soxhlet de catalizadores	42
ANEXO 7. Análisis del catalizador desactivado por porosimetría de mercurio	43

RESUMEN

Título: Evaluación del proceso FCC a escala de laboratorio para el mejoramiento de la calidad de residuos y cargas pesadas*

Autor: Mónica Alejandra Guzmán Castillo**

Palabras claves: FCC, mejoramiento residuos, crudos pesados, microactividad, coque.

Descripción:

En las últimas décadas la atención de la industria del petróleo se ha dirigido hacia la explotación de crudos no convencionales y esta tendencia ha disminuido la calidad de las cargas alimentadas a diversas unidades de conversión en las refinerías, siendo particularmente perceptible en las unidades FCC, donde la incorporación de residuos a los típicos gasóleos ha venido incrementándose paulatinamente. Sin embargo, debido a las dificultades y costos que implica el procesamiento de residuos en FCC, en muchas ocasiones se prefiere la utilización de otros esquemas de conversión. Una alternativa conveniente para superar esta dificultad es utilizar parte de la capacidad instalada de unidades FCC en las refinerías como una etapa de pretratamiento o conversión primaria, que permita obtener un efluente mejorado apto para ser convertido sin mayores complicaciones en productos valiosos. Con el fin de evaluar la viabilidad técnica y la eficiencia de dicho proceso de pretratamiento a escala de laboratorio, se procesaron dos cargas residuales disueltas en la unidad MAT, a temperaturas entre 475° y 515°C, a bajas severidades y sobre un catalizador con bajo nivel de área de zeolita obteniendo como resultado una reducción de cerca del 90% en el contenido de metales y CCR de las cargas procesadas, con la desventaja de que se observaron altos rendimientos a coque, lo cual representa una seria dificultad al desarrollar el proceso a escala industrial y sugiere la necesidad de realizar modificaciones operacionales que permitan minimizar la masa de coque depositado sobre el catalizador.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Luis Oswaldo Almanza Rubiano

ABSTRACT

Title: Evaluación del proceso FCC a escala de laboratorio para el mejoramiento de la calidad de residuos y cargas pesadas*

Autor: Mónica Alejandra Guzmán Castillo **

Keywords: FCC, upgrading residue, coke, heavy oil, microactivity

Description:

In recent decades the attention of the oil industry has been directed towards the exploitation of unconventional crude and this trend has diminished the quality of feedstock to various units for conversion refineries, being particularly noticeable in the FCC units, where the incorporation of residual fractions to the typical gas oil has been rising steadily. However, due to the difficulties and costs involved in processing waste FCC, often prefer the use of other forms of conversion. A convenient alternative to overcome this difficulty is to use part of the installed capacity of FCC units at the refineries as a stage of pre-primary or conversion, allowing for an improved effluent able to be converted without major complications in valuable products. In order to evaluate the technical viability and efficiency of the process of pretreatment laboratory-scale, two residual feedstocks were processed in the MAT unit, at temperatures between 475 ° and 515 ° C, at low and severities of a catalyst low area of zeolite resulted in a reduction of about 90% in the RCC and metal content of the charges prosecuted, with the disadvantage that there were high yields coke, which represents a serious difficulty in developing the process industrial scale and suggests the need to make operational changes to minimize the mass of coke deposited on the catalyst.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Sonia Azucena Giraldo Duarte. Codirector: Luis Oswaldo Almanza Rubiano

1 INTRODUCCIÓN

Cerca del 70% de los recursos mundiales de petróleo, corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados que son difíciles de producir y refinar ⁽¹⁾. El 30% restante de las reservas, lo constituyen los yacimientos de petróleo convencionales cuya producción está declinando aceleradamente y no es suficiente para abastecer la elevada demanda de combustibles. La baja oferta aunada al alza en los precios del petróleo, ha logrado que la atención de la industria del petróleo en muchos lugares del mundo se desplace hacia la explotación de crudos no convencionales, implicando mayores esfuerzos y erogaciones para la extracción de productos utilizables.

Esta tendencia ha afectado la calidad de las cargas alimentadas a diversas unidades de conversión en las refinerías ⁽²⁾ y es particularmente perceptible en las unidades de craqueo catalítico fluidizado FCC, donde la incorporación de residuos a los típicos gasóleos ha ido incrementándose desde hace más de dos décadas.

Las unidades de *revamping* FCC y las nuevas unidades FCC construidas, han permitido ampliar la gama de cargas que pueden ser procesados directamente por esta vía, convirtiendo al proceso en una alternativa para el tratamiento de residuos ⁽³⁾. Sin embargo, en el competitivo mundo de la refinación, el proceso FCC ha tenido que competir con otros procesos catalíticos y no catalíticos desarrollados con el mismo objetivo, y si bien es competitivo frente a procesos como la hidroconversión, porque es simple, robusto y opera a bajas presiones, frente a las rutas de conversión térmica como viscorreducción y coquizado, el proceso FCC entra en una dura competencia especialmente cuando se requiere procesar cargas pesadas con alto contenido de metales, puesto que se eleva el consumo de catalizador y por ende los costos del proceso. Por ello, en muchas de las nuevas refinerías ó refinerías en expansión, se prefieren las opciones de craqueo térmico, principalmente al coquizado sobre los procesos de ruptura catalítica.

Para superar esta desventaja, se está reinventando el proceso FCC de manera que se ofrezca una nueva opción a las refinerías y sea posible utilizar parte de la capacidad instalada, como una etapa de conversión primaria o proceso de pretratamiento ⁽³⁾, que permita remover la mayor parte de metales contaminantes (níquel, vanadio, etc), heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y de la fracción no convertible de Carbón Conradson (CCR).

Este trabajo se desarrolló con el objeto de evaluar a escala de laboratorio el desempeño de las unidades de FCC para el pretratamiento de dos cargas residuales y obtener información sobre la viabilidad técnica del proceso.

El documento se estructuró en cuatro capítulos en el primero se presenta el consolidado de la información que se tomó como referencia para el desarrollo del trabajo, en el segundo se muestra la metodología experimental, en el tercero se hace un análisis de los resultados obtenidos y por último se presentan las conclusiones del trabajo.

2 ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se presentarán los fundamentos teóricos que se tomaron como base para el desarrollo del trabajo, inicia con una breve introducción sobre las características de las cargas residuales y las dificultades implicadas en su procesamiento y concluye con la revisión de algunas de las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de residuos, enfatizando el proceso RFCC y sus principales características.

2.1 Cargas residuales

En refinación se denomina residuos ó cargas residuales, a las fracciones con puntos de ebullición inicial iguales o superiores a 500°C (1000°F) y pesos moleculares superiores a 1000 g/mol (más de 40 átomos de carbono). En estas mezclas complejas de hidrocarburos, constituidas principalmente por resinas y asfaltenos, se concentra la mayor proporción de metales contaminantes (níquel, vanadio, hierro, calcio, sodio, plomo, arsénico), heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y de la fracción no convertible del Carbón Conradson (CCR) ⁽⁴⁾, implicando serias dificultades en su procesamiento y conversión, debido al menor craqueo intrínseco de la carga, al aumento en la producción de coque y gas seco y a la rápida desactivación del catalizador, que puede ser irreversible si es ocasionada por la destrucción de la zeolita ⁽⁵⁾, como en el caso del envenenamiento por vanadio, pues este metal actúa sobre los sitios ácidos de la zeolita, causando su destrucción irreversible y una consecuente disminución del número de sitios activos disponibles para las reacciones de craqueo, lo que modifica los rendimientos de los diferentes productos; el níquel por su parte, tiene muy poco efecto sobre la actividad de los catalizadores, pero modifica considerablemente su selectividad, aumentando la producción de hidrógeno y coque, debido a su gran actividad deshidrogenante. Por su parte, el sodio neutraliza los sitios ácidos del catalizador y además se le atribuyen efectos sinérgicos con el vanadio en la destrucción de la zeolita ⁽⁶⁾. Otros metales como el cobre, el hierro y el cobalto favorecen también participan en reacciones de deshidrogenación, sin embargo su contenido es menor y normalmente no representan un problema significativo.

Otro aspecto que limita el uso de cargas residuales, es la emisión de contaminantes ambientales tales como H_2S , SO_x , NO_x , que pueden ser liberados tanto en la etapa de regeneración, como en la combustión de los productos finales ^(5,6) y se forman debido a la presencia de heteroátomos en las cargas. Finalmente, cabe resaltar que altos contenidos de Carbón Conradson (CCR), generan inconvenientes, debido a que los altos rendimientos a coque ocasionan temperaturas excesivas en la etapa de regeneración del catalizador.

Como se observa, son numerosos los inconvenientes que presenta el procesamiento de cargas residuales, por ello, se han desarrollado numerosas tecnologías y adaptado algunas ya existentes, con el propósito de remover metales, heteroátomos y disminuir el contenido del CCR, al mismo tiempo que se mejoran las propiedades reológicas y se aumenta la relación hidrógeno/carbono de los hidrocarburos procesados. A continuación se presenta una descripción de las principales tecnologías de procesamiento de residuos.

2.2 Tecnologías disponibles para procesamiento de cargas residuales

Partiendo de la base de que uno de los principales objetivos es aumentar la relación hidrógeno/carbono, las tecnologías de procesamiento de residuos se pueden clasificar en tecnologías con rechazo de carbón y tecnologías con adición de hidrógeno. Otra posible clasificación se realiza en virtud al carácter catalítico o no catalítico del proceso, siendo procesos catalíticos los de FCC e hidroprocesamiento, y no catalíticos los procesos de viscorreducción, coquizado, pirolisis y un proceso conocido como desasfaltado que consiste básicamente en una extracción líquido-líquido, y permite eliminar la mayor parte de los asfaltenos contenidos en la carga.

A continuación se hace una descripción de algunas tecnologías empleadas para el procesamiento de residuos, enfatizando en la tecnología RFCC.

2.2.1 Craqueo catalítico fluidizado de residuos (RFCC)

El FCC convencional es un proceso de conversión catalítica en el que una carga, que puede ser un gasóleo (atmosférico, de vacío ó viscorreducido), ó un aceite desmetalizado

hidrogenado (DMOH), se convierte en gas seco, GLP, butano, gasolina de alto octanaje, aceite liviano de ciclo (ALC), alquitrán aromático y coque (ver Anexo 1). Todos estos elementos son extraídos como productos, con excepción del coque, el cual es consumido internamente en el proceso ⁽⁸⁾. Una variante del proceso FCC, es el Craqueo Catalítico Fluidizado de Residuos (RFCC), en este proceso los alimentos son mezclas de gasóleos y cargas residuales, de manera que tienen contenidos de metales y CCR por encima de los tolerados en una unidad FCC convencional, sin ser superiores a 15 ppm de Ni+V y 10% de CCR.

Con el fin poder alimentar cargas de menor calidad, en las últimas décadas, se han desarrollado numerosas modificaciones aplicadas tanto a las unidades FCC como a los catalizadores utilizados en el proceso. Las modificaciones en las unidades FCC están orientadas a manejar los elevados rendimientos a coque y el exceso de energía liberado a partir de su combustión, entre estas modificaciones están la instalación de enfriadores de catalizador regenerado y la implementación de regeneradores de dos etapas para evitar temperaturas excesivas en la etapa de regeneración del catalizador.

Por otro lado, las modificaciones hechas a los catalizadores se orientan a mitigar el efecto de los metales contaminantes que desvirtúan el proceso FCC. Se han introducido varias técnicas para aumentar la resistencia del catalizador al envenenamiento con metales, en las que se incluye un componente como desactivador del metal ^(10,11). Pese a los múltiples esfuerzos encaminados al desarrollo de nuevos catalizadores y modificaciones operacionales de las unidades FCC, en el procesamiento de cargas pesadas no compite efectivamente con las tecnologías como el coquizado, cuyos costos son muy inferiores ⁽¹²⁾. Por ello, surge la posibilidad de utilizar las unidades de craqueo catalítico (FCC), como una conversión primaria ó pretratamiento con el fin de aprovechar la versatilidad del proceso FCC y hacerlo más competitivo. Desde los comienzos del siglo XIX, se han realizado esfuerzos en este campo ⁽⁵⁾, sin embargo, el proceso no tuvo el impacto esperado, debido a que el tipo de cargas que se procesaron en las primeras unidades de pretratamiento, en poco tiempo pudieron ser convertidas directamente en RFCC. En los últimos años, debido a la disminución en la oferta de crudos livianos, se retomó la idea y se han conseguido

algunos avances al respecto, especialmente en el desarrollo y modificación de catalizadores. Por ejemplo, para reducir los rendimientos a coque e hidrógeno, se propuso adicionar al catalizador de equilibrio un agente sinterizador conveniente, por ejemplo borato de sodio ó silicato de sodio, seguido por calentamiento a una temperatura y tiempo suficiente para llevar a cabo la disminución en la actividad de craqueo y la reducción en el área superficial ⁽¹³⁾. Sin embargo, al tratar el catalizador de esta manera, habrá una consecuente reducción en la transferencia de masa dentro del catalizador y aumentará inevitablemente la producción de coque, si se tratan cargas con alto contenido de CCR y no habrá distinción entre este proceso y lo que sucede durante el coquizado. Muy seguramente, los nuevos desarrollos estarán encaminados a la producción de sólidos con baja actividad catalítica y estables térmicamente que permitan disminuir simultáneamente los rendimientos a coque e hidrógeno, reteniendo parte importante del contenido de metales contaminantes y carbón conradson, para producir un efluente mejorado que pueda ser alimentado sin complicaciones a una unidad FCC convencional.

2.2.2 Hidrocraqueo:

Es un proceso destructivo caracterizado por el rompimiento de enlaces carbono-carbono y la saturación con hidrógeno, ofreciendo productos con menor punto de ebullición. Se realizan reacciones de hidrosulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización y reacciones de craqueo catalítico con un catalizador dual que realiza las funciones de hidrotratamiento y la función ácida que rompe los enlaces C-C. Requiere condiciones severas de operación y alta presión de hidrógeno para prevenir reacciones de polimerización y condensación.

Una de las principales limitaciones del hidrocraqueo es que solo se manejan cargas con contenidos limitados de metales <200ppm para operación en lecho fijo y 500 ppm para operación en lecho fluidizado ⁽¹⁴⁾.

2.2.3 Desasfaltado con solvente

El desasfaltado es un proceso de extracción líquido-líquido, en el que se separan los hidrocarburos livianos, de los hidrocarburos más pesadas del fondo de vacío (resinas y asfaltenos), con un solvente (mezcla C₃-C₄), que disuelve la fracción liviana del fondo, conocida como DMO (Demetalized Oil), y concentra los asfaltenos en el refinado, conocido como fondo Demex. Este proceso es ampliamente utilizado en las refinerías tradicionales para el acondicionamiento de cargas a FCC ⁽¹⁵⁾.

2.2.4 Viscorreducción

La viscorreducción es básicamente un proceso de craqueo térmico, mediante el cual se obtienen como productos gas, destilados y un residuo viscorreducido que requiere menor cantidad de diluyente para ser comercializado directamente como combustible. Existen dos tipos de tecnologías de viscorreducción conocidas como *coil* y *soaker*. En la primera, la carga es alimentada al *visbreaker*, donde es calentada a alta temperatura, lo que vaporiza parte de la carga, que luego es alimentada a un fraccionador. En la tecnología *soaker*, la conversión tiene lugar tanto en el calentador como en el *soaker*, lo que permite manipular la severidad de la reacción.

La principal desventaja de los procesos de conversión térmica es la escasa selectividad de los mismos y las dificultades operacionales relacionadas con la producción de coque ⁽¹⁶⁾.

2.2.5 Coquizado

El coquizado es un proceso de craqueo térmico más severo que la viscorreducción, cuyo principal objetivo maximizar el rendimiento de productos craqueados mientras se produce coque como subproducto. En la actualidad, esta es la tecnología más ampliamente usada para el procesamiento de residuos y se han desarrollado nuevas versiones del proceso tales como *fluid cocking*, *flexi cocking* y *delay cocking*. Uno de los principales inconvenientes de estas tecnologías es la disposición del coque generado, cuyo precio ha venido decayendo aceleradamente, sin embargo, las últimas modificaciones incluyen la gasificación del coque en un regenerador separado ⁽¹⁶⁾.

2.2.6 Nuevas tecnologías

En los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías de procesamiento de residuos, que generalmente son modificaciones o integraciones de las ya existentes

2.2.6.1 Aquaconversion

Es una nueva tecnología desarrollada por Intevep, que integra craqueo térmico e hidrogenación y es básicamente una extensión de la viscorreducción. La hidrogenación se hace utilizando un catalizador que activa la transferencia de hidrógeno a partir de una pequeña cantidad de agua adicionada al alimento ⁽¹⁷⁾.

2.2.6.2 ASCOT (Asfalt cocking technology)

Esta tecnología integra desasfaltado con solvente y delay cocking en un único proceso patentado, la extracción del aceite desasfaltado antes del coquizado aumenta el rendimiento de líquidos, y mediante aplicaciones sinérgicas de las tecnologías base se optimiza el consumo de energía ⁽¹⁷⁾.

Como se ha descrito, el desarrollo del proceso FCC ha estado ligado a la competencia con las demás tecnologías de procesamiento y la selección de la tecnología más apropiada se establece principalmente en virtud a las características de la carga. En la Figura 1, se muestran los rangos de Ni + V y %CCR tolerados por las diferentes tecnologías de procesamiento, el proceso FCC tradicional está limitado para cargas con concentraciones de Ni + V inferiores a 15 ppm y contenidos de CCR por debajo de 10%, el hidroprocesamiento permite alimentar cargas hasta con 200 ppm de Ni + V, pero para el tratamiento de cargas con más de 200 ppm de Ni + V la selección más acertada es el uso de tecnologías con rechazo de carbón ⁽¹⁶⁾.

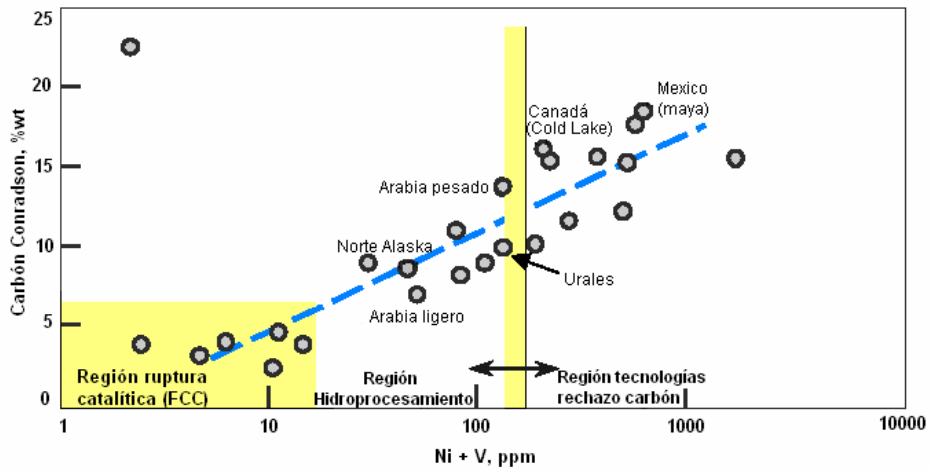


Figura 1. Criterios de selección de los principales proceso de conversión ⁽¹⁶⁾

Como se ha descrito, son numerosas las alternativas disponibles para la conversión de cargas residuales y con la disminución en la oferta de crudos livianos es claro que no cesarán las investigaciones y desarrollos en este campo, haciendo más dura la competencia para el proceso FCC, pues a pesar de ser más selectivo que otros procesos, desde el punto de vista económico resulta prohibitivo utilizarlo para la conversión de cargas residuales, por ello, la opción de utilizar parte de la capacidad existente de unidades FCC como una etapa de pretratamiento que permita mejorar la calidad de la carga, reduciendo el contenido de CCR y metales contaminantes y procesar el producto mejorado mediante la tecnología FCC tradicional, representa una opción acertada y vale la pena encaminar esfuerzos hacia el desarrollo de avances y mejoras en este campo.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como se mencionó en el capítulo anterior, una alternativa conveniente para el procesamiento de cargas residuales, es usar parte de la capacidad instalada de unidades FCC en las refinerías, como etapa de pretratamiento o conversión primaria, que suministre un efluente mejorado apto para ser convertido en unidades FCC convencionales; sin embargo, son múltiples las limitaciones operacionales asociadas al tratamiento y manipulación de este tipo de cargas y por ello, se requiere la selección de ciertas condiciones que minimicen los inconvenientes que se puedan presentar durante el proceso. En este capítulo, se hace una descripción de la metodología, técnicas y equipos empleados, para la selección de los parámetros experimentales que permiten validar los resultados del ensayo de microactividad, teniendo en cuenta que para el procesamiento de cargas tradicionales (gasóleos atmosféricos y de vacío) se debe recuperar entre el 97 y el 103% de la masa de carga alimentada, para residuos como el DMO entre el 95 y 103%. y en el caso de fondos de vacío debido su elevada tendencia a la coquización, son aceptables balances entre 93-103%.

La Figura 2 muestra el esquema general de la metodología empleada, se observa, que la primera etapa, permitió evaluar el efecto de la actividad del catalizador, en la segunda etapa, debido a la inminente necesidad de disolver las cargas para su procesamiento, se procedió a evaluar el efecto del tipo de solvente empleado y en la etapa siguiente se evaluó el efecto de la proporción de dicho solvente. En la cuarta etapa, con base en los resultados obtenidos en las etapas anteriores se procedió a modificar algunas condiciones de operación y una vez se seleccionaron dichas condiciones, se evaluó la eficiencia que tuvo el proceso de pretratamiento, en la reducción del contenido de metales y CCR en las cargas procesadas.

Como se mencionó, la selección de todos los parámetros estuvo orientada en primer lugar a maximizar el porcentaje de recuperación de la masa de carga alimentada, puesto que esta una de las principales limitaciones impuestas por las características de las cargas residuales, debido a la deposición de coque en la estructura del reactor, ocasionando pérdidas de materia e influyendo en la confiabilidad de los resultados obtenidos. En segundo lugar, se buscó minimizar los rendimientos a coque depositado sobre el catalizador, debido a que esta es una de las principales limitaciones para el procesamiento de cargas residuales en unidades FCC a escala industrial.

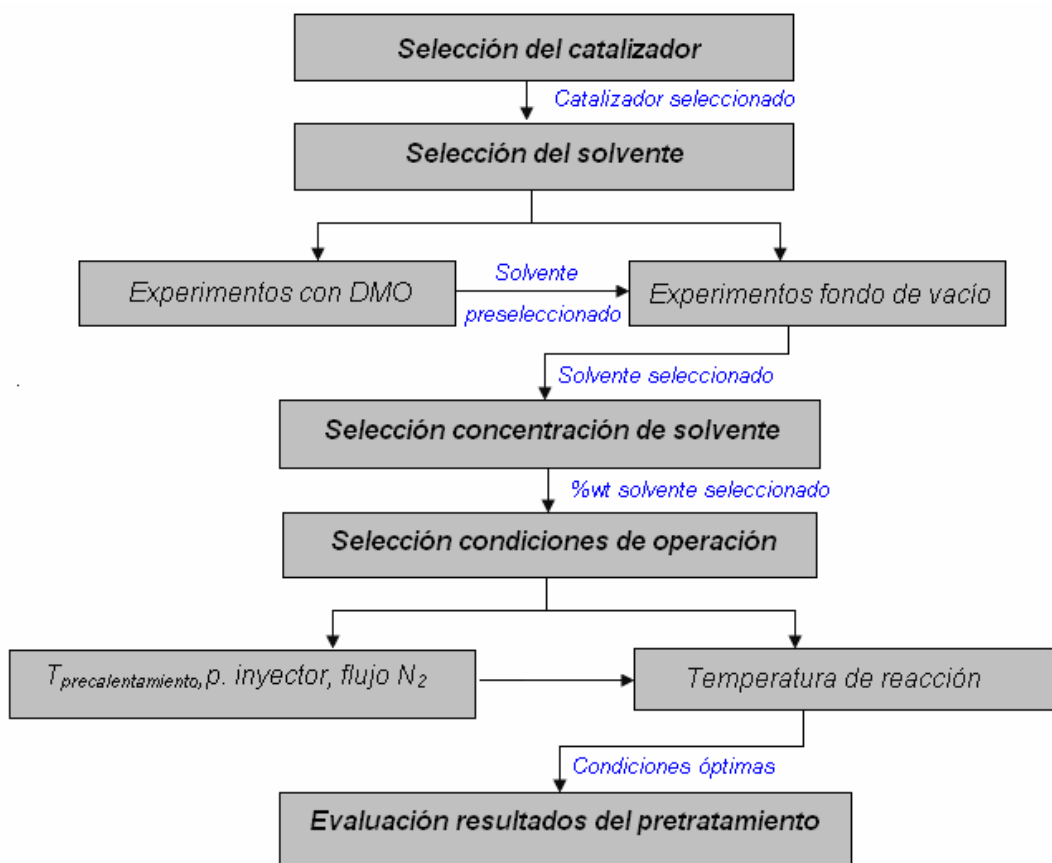


Figura 2. Metodología experimental

Para el desarrollo de la metodología planteada, se utilizaron dos tipos de cargas: un aceite demetalizado (DMO) y un fondo de vacío, cuyas principales características se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de las cargas empleadas

Propiedad	DMO	Fondo de vacío
Densidad a 15°C, g/ml	0,9636	1,0225
Gravedad API, ASTM D 70	15,3	6,8
CCR, %m	6,33	20,86
Azufre, ppm	13510	1,83
Nitrógeno Básico, ppm	1190	2290
Viscosidad a 80°C, cSt	276,9	58100
Viscosidad a 100° C, cSt	104,4	7700
Ni, ppm	18,95	109,5
V, ppm	21,11	179,6
Ni+V, ppm	40,06	289,1
Na, ppm	13,1	68,31
Fe, ppm	2,484	13,93

3.1 Selección del catalizador

En la literatura se encuentra que para los procesos de pretratamiento, resulta óptimo el uso de un catalizador de baja actividad⁽⁶⁾; con el fin de corroborar esa información, se procesó el fondo de vacío seleccionado disuelto con 25% en peso de tolueno, en la unidad MAT (ver Anexo 2), utilizando un catalizador extensamente desactivado en el laboratorio y un catalizador de equilibrio, cuyas propiedades, se muestran en la Tabla 2. Para la selección del catalizador desactivado, se plantearon tres alternativas: un catalizador envenenado con Na y posteriormente desactivado, una arena de Ottawa y un catalizador comercial típico de FCC desactivado en planta piloto y sometido a una posterior desactivación hidrotérmica en el laboratorio (ASTM D4463-43 (ver Anexo 3), a 815°C, con 100% de vapor de agua durante 20 horas, sin embargo, se descartaron la arena de Ottawa debido a su inestabilidad térmica y el catalizador envenenado con Na debido a que no era suficientemente inactivo.

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores

Catalizador	Área total (m ² /g)	Área zeolita (m ² /g)	Área matriz (m ² /g)	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)
Desactivado	38	20	18.	No	3000
Equilibrio	186	143	43	4394	5286

Las condiciones típicas de operación de la unidad de microactividad (MAT) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones típicas de operación de la unidad MAT

Flujo de N ₂ para el arrastre, sccm	40
Temp. Reacción, °C:	515
Temp. Pre calentamiento, °C:	35
Tiempo de inyección, s	38
Relación C/O	4
Presión	Atmosférica

Al final del procesamiento se caracterizaron los efluentes líquidos (destilación simulada (ASTM D7213), gaseosos (composición de gas de refinería UOP 539) y el residuo sólido depositado sobre el catalizador (Oxidación a temperatura programada, ver Anexo 4) y determinación carbón total LECO (Norma UOP 703 – 09, Anexo 5). Antes de la oxidación del coque, los catalizadores, se sometieron a extracción soxhlet (ver Anexo 6), con el fin de eliminar los hidrocarburos no vaporizados durante el despojo. Los espectros obtenidos se sometieron a deconvolución utilizando la herramienta informática GRAMS 32 AI y de acuerdo a lo establecido por otros autores^(5,18), se identificaron los 5 tipos de coque: el correspondiente a los hidrocarburos no vaporizados, el cual se cuantifica mediante la extracción soxhlet, el proveniente con la carga que está directamente relacionado con la fracción no convertida del CCR, el contaminante, el cual es producido por la acción deshidrogenante de los metales⁽¹⁸⁾, el catalítico que es inherente a la actividad del

catalizador y el ocluido que se genera por los hidrocarburos atrapados en los poros del catalizador, después de varios ciclos de reacción-regeneración.

Para los cálculos de distribución de productos, se utilizó como definición de conversión, la señalada en la ecuación 1.

$$\text{Conversión (\%)} = 100 - \text{Rendimiento ALC (\%)} - \text{Rendimiento Slurry (\%)} \quad 1$$

El rendimiento se determinó mediante la ecuación 2:

$$\text{Rendimiento A (\%)} = (\text{masa A (g)} / \text{masa de alimento (g)}) * 100 \quad 2$$

Cabe resaltar que en esta y todas las etapas del proceso, los rendimientos y la conversión fueron calculados descontando el solvente a la fracción que correspondía según su punto de ebullición, asumiendo, la no conversión de los solventes que fue corroborada en la siguiente etapa.

3.2 Selección del solvente

Debido a las propiedades reológicas de las cargas empleadas, desde el inicio del proceso surgió la necesidad de disolverlas antes de su procesamiento en la unidad de microactividad, por ello, en esta etapa se propusieron cinco solventes, que fueron escogidos en virtud a sus propiedades de peptización y a su semejanza con algunas corrientes de la refinería; posteriormente, mediante pruebas de dilución se establecieron las concentraciones mínimas requeridas para cada pareja carga-solvente. Una vez hecho esto, se procedió con el procesamiento del DMO disuelto con dos de los solventes escogidos y a partir de estos resultados se seleccionaron los solventes para el procesamiento del fondo de vacío de cuyos resultados se seleccionó el mejor solvente. Después de cada experimento en la unidad de microactividad, que se operó bajo las condiciones señaladas en la Tabla 3, se caracterizaron los efluentes líquidos, gaseosos y el coque depositado sobre el catalizador, de la misma manera señalada en la sección 3.2.

3.3 Selección de la concentración de solvente

Una vez seleccionado el mejor solvente para la disolución de las cargas, se procedió a evaluar el efecto que tiene la concentración de solvente, para ello se procesó el fondo de vacío, disuelto con el solvente seleccionado a tres concentraciones diferentes, en la unidad de microactividad, bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 3, haciendo la respectiva caracterización de los efluentes líquidos y gaseosos, producto del proceso de acuerdo a lo señalado en las secciones anteriores.

3.4 Selección de las condiciones de operación

En esta etapa se modificaron inicialmente, algunas condiciones de operación tales como la temperatura de precalentamiento de la carga, el flujo de arrastre de nitrógeno, la posición del inyector respecto al lecho de catalizador y la relación catalizador/aceite. Una vez seleccionadas dichas condiciones se procedió a modificar la temperatura de reacción, para observar su efecto en el procesamiento de las cargas y seleccionar las condiciones óptimas que permitan minimizar las complicaciones operacionales y obtener resultados confiables.

3.5 Evaluación de los resultados del pretratamiento

Para concluir, se evaluó la eficiencia del proceso de pretratamiento respecto a la reducción en el contenido de Ni y V (espectroscopia de absorción atómica y CCR (ASTM D-4530-00) en los efluentes mejorados.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

La disolución de las cargas residuales con solventes apropiados permitió procesarlas con menor dificultad y ayudó a discernir sobre sus rendimientos después del procesamiento de las mezclas en la unidad MAT. A continuación se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas de la metodología planteada.

4.1 Selección del catalizador

En la Tabla 4 se presentan los rendimientos MAT de los diferentes productos obtenidos a partir de la conversión del fondo de vacío disuelto con 25% de tolueno sobre dos catalizadores con diferente nivel de actividad y bajo las condiciones MAT mostradas en la Tabla 3.

Tabla 4. Rendimientos MAT (% p) del procesamiento de fondo de vacío + 25%p tolueno con catalizadores de equilibrio y desactivado. T: 515°C, C/O: 4

Catalizador	Equilibrio	Desactivado
Área zeolita m ² /g	143	20
Área de matriz	43	18
Gas Seco	4.98	4.34
GLP	10.03	4.38
Gasolina	30.05	27.05
ALC	15.06	20.02
Slurry	14.87	23.79
Coque	26.01	20.43
Conversión (%)	69.07	56.19
Balance (%)	90.52	93.07

Como se observa, en la Tabla 4, los resultados del porcentaje de masa recuperado de las mezclas FV-Tolueno están por debajo del 95%, esto se debe a la pérdida de masa por coquización de la carga en la boquilla del inyector y por devolución de la carga a través de

la línea de inyección. Por otro lado, al comparar los rendimientos obtenidos se observa que los valores de conversión, rendimientos a gasolina, gas seco, GLP y coque son superiores al procesar la carga con el catalizador de equilibrio; siendo los elevados rendimientos a coque obtenidos con el catalizador de equilibrio, el factor más crítico que favorece la selección de un catalizador desactivado, por otro lado, cabe resaltar que la variación en los valores de conversión obtenidos para los dos catalizadores, no es tan significativa, lo que puede atribuirse a la baja accesibilidad que tienen las grandes estructuras moleculares presentes en las cargas residuales a los sitios activos del catalizador⁽¹²⁾. Los rendimientos presentados en la Tabla 4, corresponden a la diferencia entre los rendimientos de la mezcla (fondo de vacío + 25% de tolueno) y los rendimientos del tolueno, asumiendo que este solvente es inerte como se verá en un aparte posterior. A continuación se presentan los resultados de caracterización y cuantificación del coque depositado sobre el catalizador. La Figura 3, muestra la deconvolución de uno de los termogramas obtenidos a partir de la oxidación del coque depositado sobre el catalizador.

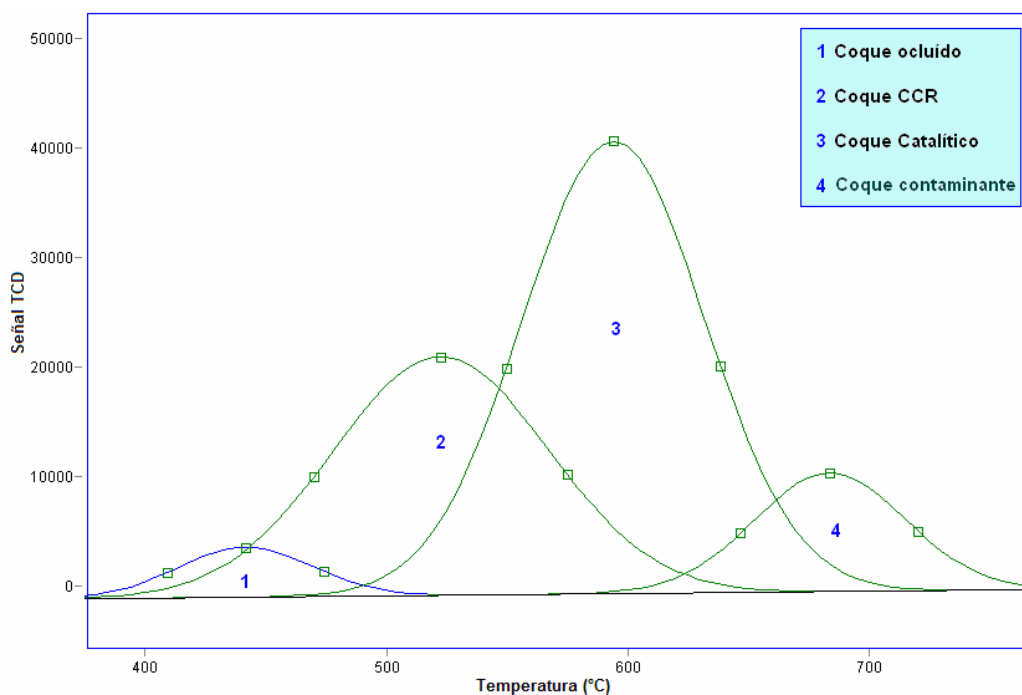


Figura 3. Deconvolución termograma TPO. Carga: Fondo de vacío + 25% tolueno, catalizador de equilibrio

A partir de la deconvolución se pueden identificar los cuatro tipos de coque presentes en el catalizador una vez hecha la extracción soxhlet para remover los hidrocarburos no vaporizados. Se observan cuatro de los picos descritos en la metodología: el primero que corresponde al coque ocluido con un máximo alrededor de 450°C, el segundo que corresponde al coque proveniente con la carga con un máximo cerca de 520°C, el tercero con un máximo alrededor de 600°C que corresponde al coque catalítico y finalmente el pico correspondiente al coque contaminante con un máximo ubicado cerca de 690°C. Respecto a los resultados reportados en la literatura ⁽¹⁸⁾ para el procesamiento de cargas convencionales, se observa un desplazamiento de los picos hacia la izquierda, puesto que se consume a menor temperatura, indicando que el coque generado a partir del procesamiento de cargas residuales, tiene un carácter menos refractario que el generado a partir del procesamiento de cargas convencionales. El coque correspondiente a los hidrocarburos no vaporizados se cuantificó mediante la extracción soxhlet y no aparece en el termograma.

En la Tabla 5 se muestran los resultados correspondientes a la cuantificación de cada tipo de coque depositado sobre los dos catalizadores después del procesamiento del fondo de vacío .

Tabla 5. Cuantificación de los diferentes tipos de coque. Carga: fondo de vacío + 25% tolueno

Catalizador	Cattalizador desactivado		Catalizador de equilibrio	
	Masa (mg)	% p/p	Masa (mg)	% p/p
Coque ocluido	7.42	5.9	7.98	4.4
Coque CCR	58.27	46.6	61.75	33.8
Coque catalítico	49.56	39.6	98.84	54
Coque contaminante	4.71	3.8	9.42	5.1
Hidrocarburos no vap.	5.1	4.1	5.0	2.7
Total de coque	125.1	100	182.9	100

En la Tabla 5 se observa que de acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de microactividad, la utilización de un catalizador con altos niveles de área de zeolita, incrementa los rendimientos a coque en cerca de un 50% y dicho incremento esta dominado por la variación en la masa de coque catalítico, que de acuerdo a lo reportado en la literatura para el procesamiento de cargas convencionales^(7, 18) es el tipo de coque más abundante y alcanza valores alrededor del 65% del coque total, en el caso del procesamiento de residuos se observó que al utilizar el catalizador de equilibrio el coque catalítico corresponde del 54% del coque total, pero al reducir la actividad del catalizador dicho porcentaje, se redujo en un 39,6%.

Por otro lado se observa que el segundo en abundancia es el coque proveniente con la carga (CCR), cuyo rendimiento se encuentra alrededor del 40%, y es superior al reportado para cargas convencionales⁽¹⁸⁾, debido que al aumentar el contenido de resinas y asfaltenos en el alimento a una unidad FCC, aumenta la fracción que no se vaporiza a la temperatura de reactor y se deposita directamente sobre el catalizador en forma de coque.

Los resultados obtenidos permitieron corroborar los beneficios del uso de un catalizador con baja actividad, especialmente respecto a la disminución en los rendimientos a coque, por lo tanto se seleccionó el catalizador desactivado para la ejecución de todos los experimentos a partir de este momento.

4.2 Selección del solvente

4.2.1 Experimentos con DMO

A continuación se presentan los rendimientos obtenidos a partir de la conversión de DMO disuelto con 15% de tolueno y 15% de ciclohexano, estos experimentos se realizaron con el fin de corroborar la información presentada por algunos autores acerca de posibles reacciones de transferencia de hidrógeno asociadas al uso de solventes nafténicos⁽¹⁸⁾.

Tabla 6. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento de DMO a 515°C con catalizador desactivado

Carga	DMO + 15% tolueno			DMO + 15% ciclohexano		
C/O	3,1	4,1	6,2	3,2	4,1	6,0
Gas Seco	2,40	2,82	2,85	2,52	2,87	3,55
GLP	3,10	3,77	4,46	3,16	3,94	5,41
Gasolina	28,23	29,92	32,81	24,01	25,26	30,61
ALC	19,31	20,32	23,42	21,72	21,81	23,42
Slurry	38,93	33,17	24,30	38,98	34,96	24,73
Coque	8,03	10,01	12,16	9,61	11,16	12,78
Conversión	45,76	46,52	52,28	39,30	43,23	51,85
Balance	95,46	97,80	95,43	96,28	98,14	96,00

En la Tabla 6 se observa que al utilizar DMO como carga, mejoran considerablemente los porcentajes de masa recuperada, puesto que el principal inconveniente observado durante el procesamiento de fondos de vacío es la coquización de la carga antes de alcanzar el lecho de catalizador y se atribuye al alto contenido de asfaltenos en este alimento, por su parte al DMO e se le han retirado los asfaltenos mediante un proceso de extracción con solvente. De los resultados presentados en la Tabla 6, se observan rendimientos de *slurry* (carga no convertida) similares para las dos cargas, sin embargo, se observan rendimientos de gasolina inferiores y rendimientos a gas seco y GLP superiores para la carga disuelta con ciclohexano, lo cual se puede atribuir a que los cicloalcanos son más reactivos que los aromáticos y a las condiciones del reactor FCC pueden convertirse a compuestos inferiores a C₆, especialmente olefinas. Además, se observa que de acuerdo a lo reportado en la literatura al usar una catalizador desactivado, los rendimientos a gas seco y GLP varían proporcionalmente, siendo el primero un poco menor ⁽⁴⁾. Por otro lado, los rendimientos a coque y ALC son superiores para la carga disuelta con ciclohexano. El aumento en el rendimiento coque puede atribuirse a la mayor reactividad del ciclohexano y quizás a que a las condiciones del reactor disminuye la vaporización de la carga, incrementando la fracción de carga depositada como coque, por último, se observa un aumento inesperado en los rendimientos de ALC a las condiciones de severidad más bajas.

Finalmente, se concluye, que la utilización de ciclohexano como solvente, no es favorable, debido a su alta reactividad a las condiciones del reactor FCC.

4.2.1.1 Caracterización de los efluentes líquidos y del coque sobre el catalizador

En las Figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis de los espectros de masas realizados a los efluentes líquidos con el fin de obtener información acerca de la calidad del ALC y *slurry* obtenidos a partir del procesamiento del DMO en la unidad MAT bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.

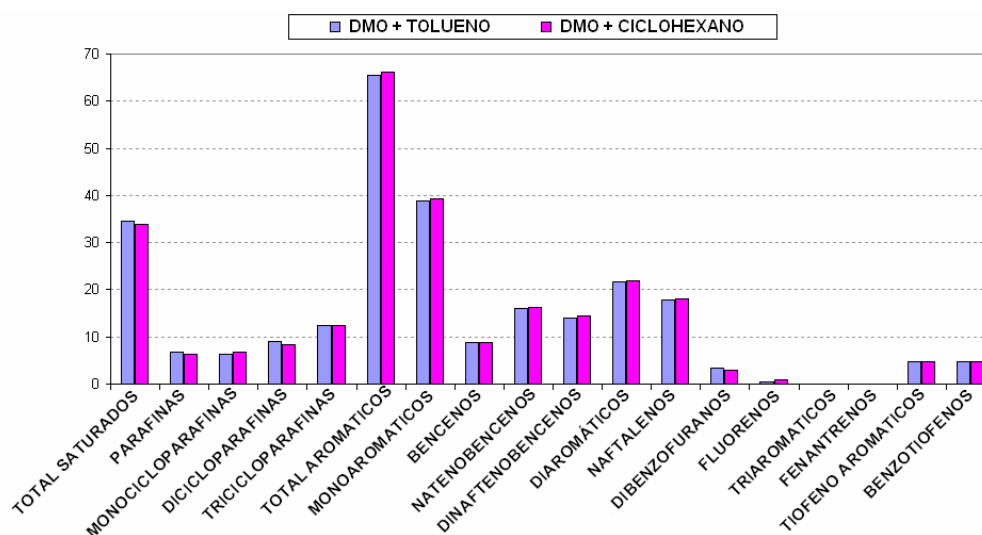


Figura 4. Composición ALC efluentes del procesamiento en MAT de DMO disuelto con 15% de ciclohexano y 15% de tolueno. T: 515°C, C/O: 4

Los índices de cetano calculados a partir de la información anterior son 35.83353 y 35.54257, para los efluentes de DMO disuelto con tolueno y ciclohexano respectivamente.

En la Figura 4, se observa que la composición en el rango de ALC es similar para los dos efluentes, sin dependencia del solvente utilizado. Respecto a los valores de los índices de cetano, cabe resaltar que son superiores a los registrados en la literatura para el procesamiento de gasóleos y cargas convencionales en FCC, que normalmente están alrededor de 24 y esto se debe a los elevados contenidos de parafinas y monoaromaticos. Lo anterior es consecuente con la información presentada por algunos autores ⁽²²⁾, que al

reciclar aceite pesado a la unidad FCC y que al procesar cargas pesadas se obtiene ALC de mejor calidad y con menor contenido de aromáticos, probablemente, porque parte de la parte de la carga con mayor contenido de aromáticos no alcanza a vaporizarse y se deposita en forma de coque.

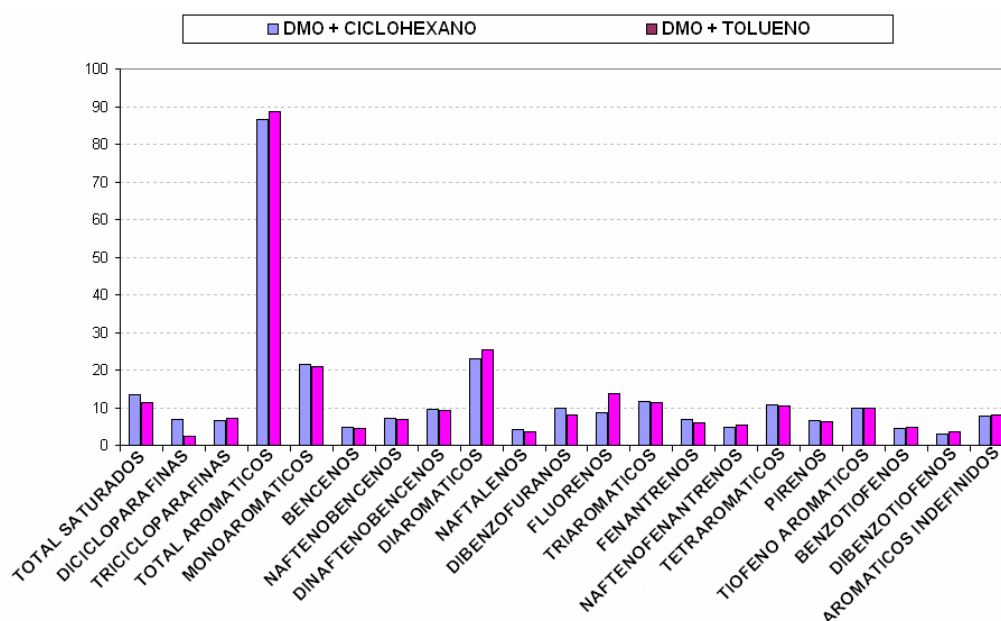


Figura 5 Composición slurry en efluentes del procesamiento en MAT de DMO disuelto con 15% de ciclohexano y 15% de tolueno. T: 515°C, C/O: 4

En la Figura 5 observamos como era de esperarse contenidos de aromáticos cercanos al 90% para los dos efluentes y se observa igual que en la fracción del ALC una composición muy similar para los dos efluentes, lo que descarta la teoría propuesta de donación de hidrogeno por parte de solventes cicloparafínicos a las cargas procesadas y sugiere que el solvente solo actúa como un reductor de viscosidad, que facilita la manipulación de la carga.

En la Tabla 7 se presentan los resultados de cuantificación e identificación de los diferentes tipos de coque depositados sobre el catalizador.

Tabla 7. Cuantificación masas de coque obtenidos a partir del procesamiento de DMO + 15% tolueno y DMO + 15% de ciclohexano

Carga	DMO + 15% ciclohexano		DMO + 15% tolueno	
	Masa (mg)	%	Masa (mg)	%
Coque ocluído	6,38	7,8	7,13	9,5
Coque CCR	37,11	45,2	30,02	39,9
Coque catalítico	34,23	41,7	31,35	41,7
Coque	4,0	4,9	5,0	6,6
Hidrocarburos	2,0	2,4	1,5	2,3
Total	82,0	100	75,1	100

Los resultados de la Tabla 7 muestran una mayor selectividad a coque producto del procesamiento del DMO disuelto con ciclohexano y se debe principalmente a un mayor porcentaje de coque proveniente con la carga. Por otro lado se observa que el porcentaje de coque catalítico está alrededor del 42% y el porcentaje de coque proveniente con la carga alrededor del 40-45%, siendo este último un valor superior al reportado en la literatura (7,18).

4.2.2 Experimentos con fondo de vacío

Antes de realizar los experimentos con el fondo de vacío se realizaron experimentos de conversión de los solventes puros, los rendimientos observados, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Rendimientos (% p) conversión de los solventes puros en la unidad de microactividad a 515°C y C/O: 4

Carga	ALC	Tolueno	1-Metilnaftaleno
Gas Seco	0,46	0,02	0,18
GLP	0,37	0,16	0,06
Gasolina	6,3	98,55	2,30
ALC	81,32	0,1	93,44
Slurry	9,39	0,79	0,97
Coque	2,16	0,38	3,05
Balance	98,7	99,2	98,4

De estos resultados cabe resaltar que el tolueno, como era de esperarse, es el solvente más inerte y se recupera más de un 98% como tolueno puro, por su parte, el ALC y el metilnaftaleno muestran mayores conversiones, debido a que pueden craquear por la cadena alquílica ó por el anillo nafténico, en fracciones en el rango de las gasolinas. Sin embargo, la conversión de los solventes es muy baja haciendo válida la suposición de restar el solvente a la fracción que corresponda según su punto de ebullición, especialmente cuando se use un catalizador desactivado.

A continuación, se presenta se presenta la distribución de rendimientos obtenida a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto en 25% de tolueno, 30% de ALC y 40% de 1-metilnaftaleno, dichos resultados fueron calculados asumiendo la no conversión de los solventes como se observó en la prueba anterior.

Tabla 9. Rendimientos (%p) obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto. Temperatura 515°C, Catalizador/Aceite = 4.

Carga	FV + 25% tolueno	FV + 30% ALC	FV + 40% 1-metilnaftaleno
Gas Seco	3,23	3,39	3,77
GLP	3,30	3,20	3,61
Gasolina	29,08	34,81	44,86
ALC	17,86	22,88	9,0
Slurry	25,63	14,77	17,23
Coque	20,90	20,95	22,05
Conversión	56,77	62,35	73,77
Balance	95,01	94,05	90,02

En la Tabla 9 se observa al aumentar el contenido de solvente, disminuye el porcentaje de masa recuperado, debido a presurización del reactor por vaporización del solvente, lo que genera la devolución y pérdida de carga a través de la línea de inyección. Por otro lado, cabe resaltar la independencia respecto al solvente de los rendimientos a gas seco y GLP, comportamiento que también se observó en el procesamiento de DMO y coincide con la información reportada en por otros autores⁽²⁾. Por último, debe tenerse en cuenta que la

menor conversión y por ende los menores rendimientos a gasolina, gas seco y coque, se obtuvieron para la carga disuelta con tolueno, lo que podría atribuirse al menor poder de peptización de este solvente.

Por último, al comparar los resultados presentados en las Tablas 7 y 9, para el procesamiento de DMO y fondo de vacío a las mismas condiciones de operación se observa que los valores de conversión para el fondo de vacío son superiores y esto se debe a que los compuestos con mayores pesos moleculares se craquean con mayor facilidad ⁽²⁰⁾, como se mencionó anteriormente. Pero, a pesar de las mayores conversiones, los rendimientos a gasolina varían de forma inversamente proporcional al peso molecular de la carga, pues al aumentar el %CCR de la carga, disminuye su contenido de hidrógeno y los precursores a gasolina, son en su mayoría hidrocarburos saturados⁽⁴⁾. Por otro lado, cabe resaltar que el aumento en la conversión implica mayores rendimientos a coque y gas seco, que se ven influenciados por el contenido de metales y CCR de las cargas, puesto que los metales aumentan la velocidad de las reacciones de deshidrogenación y condensación y cerca del 60% del CCR contenido en la carga se deposita en forma de coque sobre el catalizador ⁽¹⁹⁾.

4.2.2.1 Caracterización del efluente líquido y del coque depositado sobre el catalizador

En la Figura 9 se presenta la composición obtenida de las fracciones de ALC y *slurry* obtenidas a partir del procesamiento del fondo de vacío disuelto con tolueno. El índice de cetano calculado la fracción de ALC es de 39.17439 y es superior a los índices observados para las fracciones obtenidas a partir del procesamiento de DMO, debido al mayor contenido de saturados, lo que sugiere la presencia de largas cadenas alquílicas inicialmente asociadas a los asfaltenos, que no pudieron ser recuperadas en el rango de la gasolina y confirma que al aumentar el peso molecular de la carga, mejora la calidad del En la Tabla 10, se presentan los resultados de caracterización y cuantificación del coque depositado sobre el catalizador.

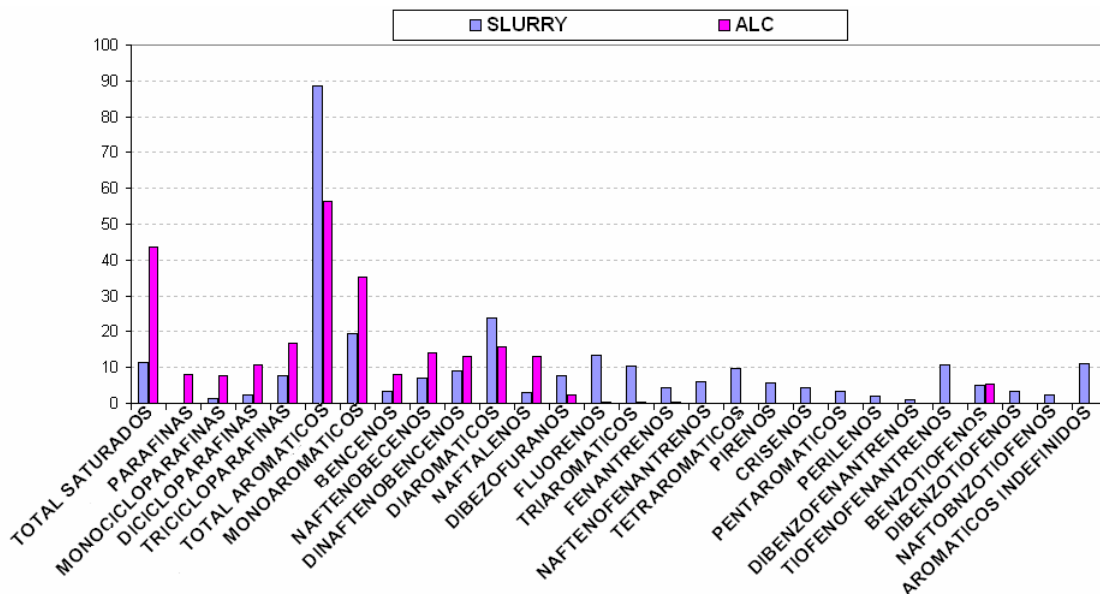


Figura 6. Composición del ALC y el Slurry obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío + 25% de tolueno

Ahora se presentan en la Tabla 10, los resultados de cuantificación de cada tipo de coque depositado sobre el catalizador.

Tabla 10. Cuantificación (mg) del coque depositado en el catalizador después del craqueo del fondo de vacío disuelto con tolueno, ALC y 1-metilnaftaleno

Carga	FV + 25% tolueno		FV + 30% ALC		FV + 40% 1-metilnaftaleno	
	Masa (mg)	%	Masa (mg)	%	Masa (mg)	%
Coque ocluido	7,08	5,64	10,02	4,03	10,01	4,08
Coque CCR	58,07	46,65	97,18	39,08	78,98	32,21
Coque catalítico	49,56	39,82	125,3	50,39	135,11	55,10
Coque contaminante	4,71	3,78	11,01	4,43	16,21	6,58
Hidrocarburos no vap.	5,1	4,11	5,02	2,06	4,99	2,03
Total de coque	124,7	100	249,6	100	245,22	100

En la Tabla 10 se observa que las cargas disueltas con ALC y 1-metilnaftaleno muestran mayores selectividades a coque respecto a la carga disuelta con tolueno y esto se debe a los mayores rendimientos de coque catalítico de estos solventes debido a las mayores conversiones observadas.

4.3 Selección de la concentración de solvente

A partir de este momento y con base en los resultados obtenidos en las etapas anteriores, se seleccionó el tolueno como el solvente más adecuado para dilución de las cargas. En la Tabla 11 se presentan los resultados MAT, obtenidos a partir de la conversión del fondo de vacío disuelto con 25% y 40% de tolueno a 515°C, en la unidad MAT.

Tabla 11. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento del fondo de vacío disuelto con 25% y 40% de tolueno.

Carga	Fondo de vacío + 25% tolueno			Fondo de vacío + 40% tolueno		
C/O	3,0	4,0	5,6	3,1	4,0	6,1
Gas Seco	4,27	4,34	4,52	5,37	6,99	6,76
GLP	3,68	4,38	5,13	4,18	5,90	6,39
Gasolina	23,96	27,05	28,40	30,88	31,18	33,15
ALC	16,83	18,02	16,60	17,28	19,51	16,64
Slurry	30,38	23,79	14,07	22,68	18,02	12,58
Coque	20,87	22,43	26,23	19,61	18,33	24,48
Conversión	52,79	58,19	67,08	60,04	62,40	70,78
Balance	94,96	93,07	94,96	88,02	89,06	94,87

En la Tabla 11 se observa como el cierre del balance de masa disminuye con el incremento del contenido de solvente en la carga. Al parecer la vaporización del solvente y la consecuente presurización del reactor al procesar la carga disuelta con 40% tolueno aumenta las pérdidas de masa por fugas del solvente. Este efecto disminuye al aumentar la relación catalizador/aceite, debido a que es menor, la masa de carga alimentada. Por otro lado se observa al comparar los resultados con buen balance y a relaciones catalizador/aceite de 6, mayor conversión y por ende mayores rendimientos a gas seco, GLP, gasolina y coque, para la carga disuelta con 40% de solvente. Este hecho puede atribuirse a que al aumentar el contenido de solvente, aumenta la desagregación de los

asfaltenos y por ende la reactividad de la carga. Por último, cabe comentar que al procesar cargas con menos de 25% de solvente, se incrementan las pérdidas de masa, por lo cual se descartó esa posibilidad, finalmente se concluye que la concentración de solvente óptima está cercana al 25%, puesto que posibilita la inyección de la carga reduciendo las pérdidas de masa, sin aumentar considerablemente la presión dentro del reactor.

4.4 Modificación de las condiciones de operación

Inicialmente se modificaron parámetros tales como la temperatura de precalentamiento de la carga, la posición del inyector respecto al lecho de catalizador, el flujo de arrastre de nitrógeno, dichas modificaciones estuvieron orientadas a minimizar las pérdidas de masa durante el procesamiento. Los resultados a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto con 25% tolueno, se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Modificación condiciones de operación

Parámetro	Tprecalentamiento (°C)			Flujo de N ₂ (ml/min)			Posición inyector (cm)		
	90	80	35	30	40	50	1	2	3
Balance	92,17	92,49	94,96	92,20	95,01	92,38	93,25	94,89	92,98

A partir de los resultados presentados en la Tabla 12 se observa que al aumentar la temperatura de precalentamiento de la carga, se incrementa la pérdida de masa, debido al aumento en la vaporización del solvente en el sistema de inyección de, que conlleva a un aumento en la presión del reactor. Por otro lado, se observa que el inyector debe ubicarse aproximadamente a 2 cm del lecho de catalizador, debido a que para posiciones por encima de este, aumenta la pérdida de masa debido a la coquización en las paredes del reactor y para valores por debajo de este aumenta la pérdida de masa debido a la coquización en la boquilla del inyector. Finalmente, respecto al flujo de nitrógeno se observa que debe mantenerse en 40 sccm, puesto que para valores inferiores aumenta la coquización debida que la carga no se vaporiza correctamente y para valores superiores se observa un aumento en la presión dentro del reactor, que ocasiona la devolución de carga a través de la línea de inyección.

4.4.1 Efecto de la temperatura

En la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto con 25% de tolueno, variando la temperatura de reacción.

Tabla 13. Rendimientos MAT (%p) obtenidos a partir del procesamiento de fondo de vacío disuelto con 25% de tolueno a 495 y 475°C

Temperatura	495°C			475°C		
C/O	3,1	3,8	5,6	3,1	4	6
Gas Seco	3,74	4,23	4,72	1,74	2,6	2,9
GLP	3,78	4,3	5,81	1,86	2,3	2,73
Gasolina	27,14	27,08	30,21	13,3	18,93	19,85
ALC	18,51	17,86	17,92	16,9	17,2	17,8
Slurry	28,9	25,63	18,02	45,04	38,06	32,15
Coque	17,94	20,9	23,32	21,02	22,5	23,4
Conversión	52,59	56,51	64,06	39,1	45,04	50,05
Balance	95,38	94,97	95,02	95,98	95,47	95,63

En los resultados de la Tabla 13, se observa que al disminuir la temperatura de reacción, mejora el cierre del balance de masa disminuyéndose las pérdidas de masa, por otro lado se muestra que la temperatura es uno de los factores más influyentes en el grado de conversión de la carga⁽²⁰⁾, puesto que al disminuir su valor se observa una reducción considerable en la conversión y por ende en los rendimientos a gasolina, gas seco y GLP, sin embargo los rendimientos a coque no disminuyen como se esperaría, lo que puede ser atribuido a la mala vaporización de la carga a bajas temperaturas ó a que la energía de activación del coquizado, es menor que la energía de activación del cracking ⁽²⁰⁾ y al disminuir la temperatura se favorecen las reacciones de coquizado. Por lo tanto, resulta óptimo operar a temperaturas entre 495°C y 470°C a bajas relaciones catalizador/aceite, para obtener bajas conversiones y bajos rendimientos a coque.

4.5 Evaluación de la efectividad del pretratamiento

A continuación se presentan los resultados de caracterización del efluente líquido obtenido después del pre tratamiento de las cargas bajo las condiciones de operación seleccionadas.

Tabla 14. Caracterización de los efluentes líquidos producto del procesamiento de DMO y fondo de vacío en la unidad MAT

Carga	DMO+ 15% tolueno	Producto	FV + 25% tolueno	Producto
CCR	5,72	0,32	15,65	1,52
Níquel (ppm)	14,1	0,013	81,375	13,2
Vanadio	16,74	0,028	134,7	11,4

En los resultados de la Tabla 14, se observa una sustancial disminución en %CCR y metales de las cargas, cumpliéndose así con el objetivo del pretratamiento, al obtener efluentes con contenidos de metales y %CCR tolerables en unidades FCC convencionales.

5 CONCLUSIONES

- Mediante un proceso de pretratamiento que consista en mantener en contacto durante corto tiempo una carga residual con partículas de un sólido de baja actividad, a bajas severidades de reacción en una unidad FCC a escala de laboratorio, es posible reducir su contenido de metales y %CCR hasta en un 90%, obteniendo un efluente mejorado, que puede alimentarse a una unidad FCC para su posterior conversión.
- Uno de los principales inconvenientes que presenta el procesamiento de cargas residuales es el manejo de los elevados rendimientos a coque, sin embargo, con la manipulación de variables tales como la actividad del catalizador y la severidad de la reacción es posible reducir el contenido de coque catalítico que representa cerca del 50% del coque total.
- La temperatura es una variable muy influyente en la selectividad y la conversión de las reacciones de cracking, se encontró que para el pretratamiento de cargas residuales es conveniente operar en el rango de temperaturas entre 475°C y 495°C.
- Al aumentar el peso molecular de las cargas alimentadas a FCC, se obtiene menor cantidad de ALC, pero se aumenta su calidad, en el caso del procesamiento de DMO y de fondo de vacío se observaron índices de cetano superiores a 35.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. ALBOUDWAREJ, H. FELIX, J. TAYLOR, S. La importancia del petróleo pesado. Oilfield review, otoño de 2006 (38 – 41).
2. DE LA PUENTE, G. DEVARD, A. SEDRAN, U. Conversion of residual feedstock in FCC. Evaluation of feedstock reactivity and product distribution in the laboratory. Energy & fuels, N° 21. 2001. (3090 – 3094).
3. O'CONNOR, P. Catalytic cracking: The future of an evolving process. Memorias 6° Encuentro sudamericano de craqueo catalítico. Fábrica carioca de catalizadores. (250 – 270).
4. NAVARRO, U. Evaluación de la calidad de las cargas en el proceso de ruptura catalítica. Memorias Curso química del petróleo y refinación. Barrancabermeja. 2005. (1 – 28).
5. BARTHOLIC, D.B. US Pat. No. 4,243,514.
6. WEAR, C.C. Guide to fluid catalytic cracking cracking, Tomo 1. W.R Grace & Co.-Conn. 1993. (45 – 54).
7. LE MINH, C. JONES, R. A. CRAVEN, I. E. Temperature-programmed oxidation on cracking catalysts: Combustion mechanism dependence. Energy & Fuels, N°11. 1997. (463 – 469).
8. ROJAS, R. CASTAÑO. Manual de unidades de ruptura catalítica. Gerencia Refinería de Barrancabermeja, ECOPETROL S.A. (3 – 18).

9. WEAR, C.C. Guide to fluid catalytic cracking cracking, Tomo 2. W.R Grace & Co.-Conn. 1993. (117 – 120).
10. OWEN, H. VENUTO, P. B. US Pat. N°. 4,002,557 (1977).
11. SHIBUYA, T. NAYTO, J. YAMADA, H. SEKINE, N. US. Pat. N°. 6,916,762. (2005).
12. FORESTER, D. R. US Pat. N° 4,913,801 (1990).
13. REAGAN, W. BYRNE, J. W. HIMPSL, F. L. US Pat. N° 4,384,949.
14. SCERZER, J. GRUIA, A. J. Hydrocracking science and technology. Editorial CRS Press. New York, 1996. (5 – 25).
15. TANABE, Katsumori. GRAY, M. R. Role of fine solids in the coking. Energy & fuels N°11. 1997. (1040 – 1043).
16. DURR, C. CASWELL, C. KOTZOT, H. Hydrocarbon processing: refining processes 2006. Foster Wheeler. (50 – 55).
17. PHILLIPS, G. McGRATH, M. Residue upgrading options for eastern Europe. FW technical papers Foster Wheeler 2005. (2 – 11).
18. GAONA, W. R. Estudio por oxidación a temperatura programada del coque depositado en catalizadores comerciales FCC.
19. CERQUEIRA, E. S. SIEVERS, C. JOLY, G. MAGNOUX P, LERCHER, J. A. Multitecnique characterization of coque produced during comercial resid FCC operation. Industrial Chemical Engineering Research, N°44. 2005. (1069 – 1077).
20. AVIDAN, A y SHINNAR, R. Development of cataytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design. Industrial Chemical Engineering Research, N° 29 1999 (931-942).

7 ANEXOS

ANEXO 1 Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

El FCC es un proceso de conversión catalítica en el cual se convierte una carga de gasóleos de corte nominal de 600/1050 °F, en gas seco, LPG, butano, gasolina de alto octanaje, flux oil, HCO (heavy cycle oil : aceite pesado de ciclo), alquitrán aromático y coque. Todos estos elementos son extraídos como productos, con excepción del coque, el cual es consumido internamente en el proceso para producir el calor requerido por la reacción de Cracking.

Los modernos catalizadores zeolíticos, típicamente son una matriz de soporte sintético de sílica, alúmina o arcilla, a la cual se le ha adicionado una zeolita. Son fabricados en forma de un polvo fino con un tamaño promedio de partícula de 60 micrones, y aunque son sólidos, son mantenidos en suspensión o “fluidizados” en los recipientes y en la línea de transferencia por medio de una corriente gaseosa tal como los productos de la reacción, vapor o aire. En este estado, el catalizador se comporta como un fluido y fluye entre el reactor y el regenerador. El reactor opera entre 950 y 980°F y a aproximadamente 25 psig. La carga atomizada con vapor es inyectada en el fondo del elevador de carga a través de boquillas especialmente diseñadas. Cuando el aceite se pone en contacto con el catalizador caliente en el elevador, se vaporiza y craquea hacia componentes más livianos. El incremento de volumen asociado con el Cracking provee la fuerza o impulso necesario para

llevar los productos y el catalizador hacia arriba dentro del recipiente del Reactor. La mayoría de la conversión ocurre en el elevador de carga (80%), el craqueo adicional ocurre tanto en el lecho del reactor como en el recipiente mismo durante el proceso de separación del catalizador de los vapores de hidrocarburo. Los vapores de aceite pasan a través de la cima del Reactor hacia la sección de fraccionamiento, donde los productos son separados. El catalizador con el coque depositado sobre él en la reacción de cracking, cae hacia abajo a la sección de despojamiento. En esta zona el catalizador es despojado con vapor para removerle el aceite que aún permanece sobre la superficie del catalizador y los vapores de aceite arrastrados entre las partículas de catalizador. El catalizador entonces fluye a través de la U gastada hacia el regenerador.

En el regenerador el coque es quemado del catalizador con aire a temperatura entre 1250 – 1340 °F, en presencia de un promotor de combustión de CO, y presión aproximada de 25 psig. El catalizador regenerado caliente fluye sobre el pozo de rebose hacia la U de catalizador regenerado, regresa de nuevo al elevador de carga del Reactor. El catalizador y los gases de chimenea pasan a través de los ciclones en los cuales se remueve la mayoría del catalizador arrastrado. El catalizador es regresado al lecho y los gases venteados a la atmósfera.

ANEXO 2. Unidad de microactividad (MAT)

Esta unidad se utiliza principalmente para evaluación de catalizadores comerciales utilizados en reacciones de ruptura catalítica. Tiene el mismo fundamento que el microrreactor FFB_FCC, pero esta unidad es de lecho fijo y su operación es completamente manual.

Proceso en la unidad

Una bomba de jeringa permite inyectar la carga una vez, precalentada a través de una boquilla de aspersion con nitrógeno, para que posteriormente entre en contacto con el lecho fijo de catalizador que se encuentra en el reactor.

Los productos de reacción son separados en un condensador que se encuentra sumergido en un baño termostataado que alcanza temperaturas de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$. La parte líquida es recogida en un dial y llevada a cromatografía y la parte gaseosa sigue su recorrido hasta llegar al sistema de desplazamiento de agua en donde se mide el volumen de gases producidos en la reacción. Finalmente estos gases son recogidos en una bombona de vidrio para analizarlos por cromatografía de gases. Finalmente, el catalizador es sometido a un proceso de despojo de los hidrocarburos no vaporizados y es enviado para la determinación del porcentaje en peso de carbón retenido en su estructura. La prueba de microactividad se realiza de acuerdo a las normas ASTM D5454-03 y ASTM D3907-03 con algunas modificaciones hechas por el ICP.



Figura 7. Unidad de microactividad (MAT) - ICP

ANEXO 3. Desactivación hidrotérmica de catalizadores

La unidad de desactivación permite reducir la actividad de catalizadores frescos ó previamente impregnados con Ni y V, para obtener las fracciones correspondientes al catalizador de equilibrio E-CAT. Este procedimiento se lleva a cabo en lecho fluidizado y se basa en la norma ASTM D4463-46.

La desactivación puede realizar en un ambiente 100% de aire seco (térmica) y/o con un contenido de vapor de 0-100% de (hidrotérmica) a temperaturas que oscilan entre 873-1088 K

La unidad consta de un horno eléctrico de 4 zonas con capacidad para ser calentado hasta 1088 K. Para realizar una prueba, se carga el reactor una muestra de catalizador, previamente tamizada para retirar las partículas finas de 0-40 μ , se calienta lentamente hasta 423 K y se mantiene a ésta temperatura por 30 min, con la misma velocidad de calentamiento se lleva hasta 623 K y se mantiene en ésta temperatura durante 30 min, Finalmente, se leva hasta la temperatura del ensayo. Para la realización de una desactivación hidrotérmica se siguen los mismos pasos y cuando el reactor alcanza la temperatura de ensayo, se inicia la adición de agua a un flujo de entre 1 y 5ml/min, medido con una bomba dosificadota.

ANEXO 4. Oxidación a temperatura programada (TPO)

El TPD/TPR es un equipo multipropósito que permite evaluar catalizadores mediante técnicas de quimisorción a temperatura programada (desorción (TPD), reducción (TPR), oxidación (TPO)), además de determinación de área superficial (BET), entre otras.

El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica que opera detectando los cambios en la conductividad de los gases que pasan a través de sus resistencias, un modulo de reacción constituido por un horno de calentamiento y un tubo porta muestra de cuarzo en donde se llevan a cabo las operaciones de quimisorción, un sistema de electroválvulas que permite seleccionar los gases en función del tipo de prueba que se desee realizar y un sistema de control de temperatura que permite modificar las velocidades de calentamiento. Además, está dotado con un panel de distribución de gases, con un sistema de trampas que se utiliza para las pruebas de TPO (trampa de platino sílica-trampa de celulosa-trampa de dióxido de manganeso-trampa fría) para evitar el paso de humedad o gases corrosivos que puedan afectar el detector y un módulo de almacenamiento de datos que permite la conversión de la señal suministrada por el detector y muestra el comportamiento de la señal del detector vs señal de temperatura (termograma).

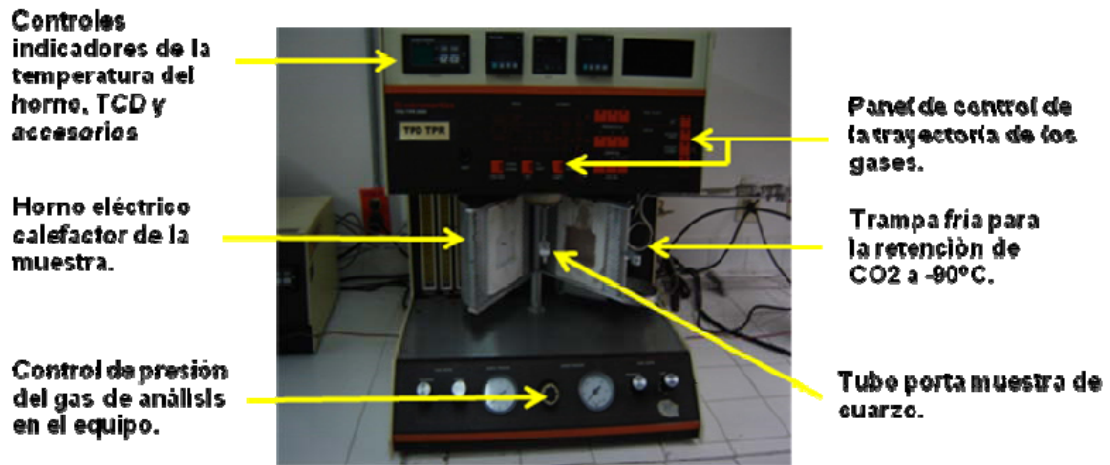


Figura 8. Equipo TPD/TPR 2900 (Micromeritics)-ICP

Descripción de la prueba de oxidación a temperatura programada (TPO)

El catalizador se deposita en el tubo porta muestra de cuarzo y es pretratado a 110°C durante una (1) hora en atmósfera inerte de helio gaseoso, con el objetivo de retirar la humedad retenida en sus poros. Una vez hecho esto se da inicio a la prueba TPO, en la que se utiliza como gas de arrastre una mezcla O₂-He de 5,1 % de oxígeno, calentando hasta una temperatura de 900°C, a una rampa de calentamiento de 10°C/minuto.

Deconvolución de los termogramas

La respuesta del TPD/TPR debe ser sometida a un proceso de deconvolución que permita identificar claramente los picos superpuestos para obtener las temperaturas de máximo consumo de gas. Para esta tarea se utilizó la herramienta informática GRAMS 32 AI.

ANEXO 5. Análisis de carbón total en el catalizador (LECO)

Para determinar el carbón que se deposita en el catalizador durante el proceso de ruptura catalítica se utilizó la técnica de carbón total LECO (Norma UOP 703-98). En este método se usan altas temperaturas en un horno analizador. Es aplicado en muestras con un rango de 0.01 a 20% en peso de carbono. En el catalizador el carbono puede presentarse como coque o hidrocarburos. Si se desea el carbono presente como coque, los hidrocarburos deben ser removidos previamente por extracción, según la norma UOP Método 602.

Una muestra de catalizador se coloca en un crisol de cerámica, se mezcla con aceleradores de combustión y se quema en un horno de inducción de alta frecuencia utilizando oxígeno como gas de arrastre.

Los productos de combustión pasan a través de un tren purificador y posteriormente el CO₂ liberado por calentamiento de la trampa se mide por conductividad térmica. Los resultados se ajustan automáticamente por peso y calibración y luego se reporta como porcentaje de carbón. El equipo utilizado para el análisis es el Determinador de Carbono WR 112 Marca LECO CORPORATION.

ANEXO 6. Extracción soxhlet de catalizadores

Esta prueba se realiza con el fin de extraer del catalizador gastado, los hidrocarburos no vaporizados, que no se liberaron en la etapa de despojo.

La extracción se realiza empleando de 1.5 a 2g de muestra coquizada, la cual es introducida en un dedal a través del cual fluye el solvente (tolueno ó diclorometano), arrastrando los asfáltenos hacia el balón aforado que contiene 80mL de tolueno, el cual es calentado a ebullición por medio de la plancha de calentamiento. Al comenzar la extracción el tolueno presenta una coloración amarillenta característica y diferente a la del fluido puro debido a la presencia de hidrocarburos extraídos, y esta se termina al volver el tolueno en la columna de extracción, a su tonalidad habitual transparente, indicando que ya se han extraído todos los hidrocarburos presentes en la muestra. Luego del enfriamiento de la muestra esta se somete a roto evaporación a 77 mmHg en un baño termostatado de agua a 60°C hasta que se haya evaporado todo el tolueno. Luego de esto se introduce el balón en un horno para evaporar los remanentes de tolueno a 80°C por 4 horas, el residuo se pesa comparándolo con el peso del balón vacío antes de la prueba para cuantificar los hidrocarburos presentes en la muestra.

ANEXO 7. Análisis del catalizador desactivado por porosimetría de mercurio

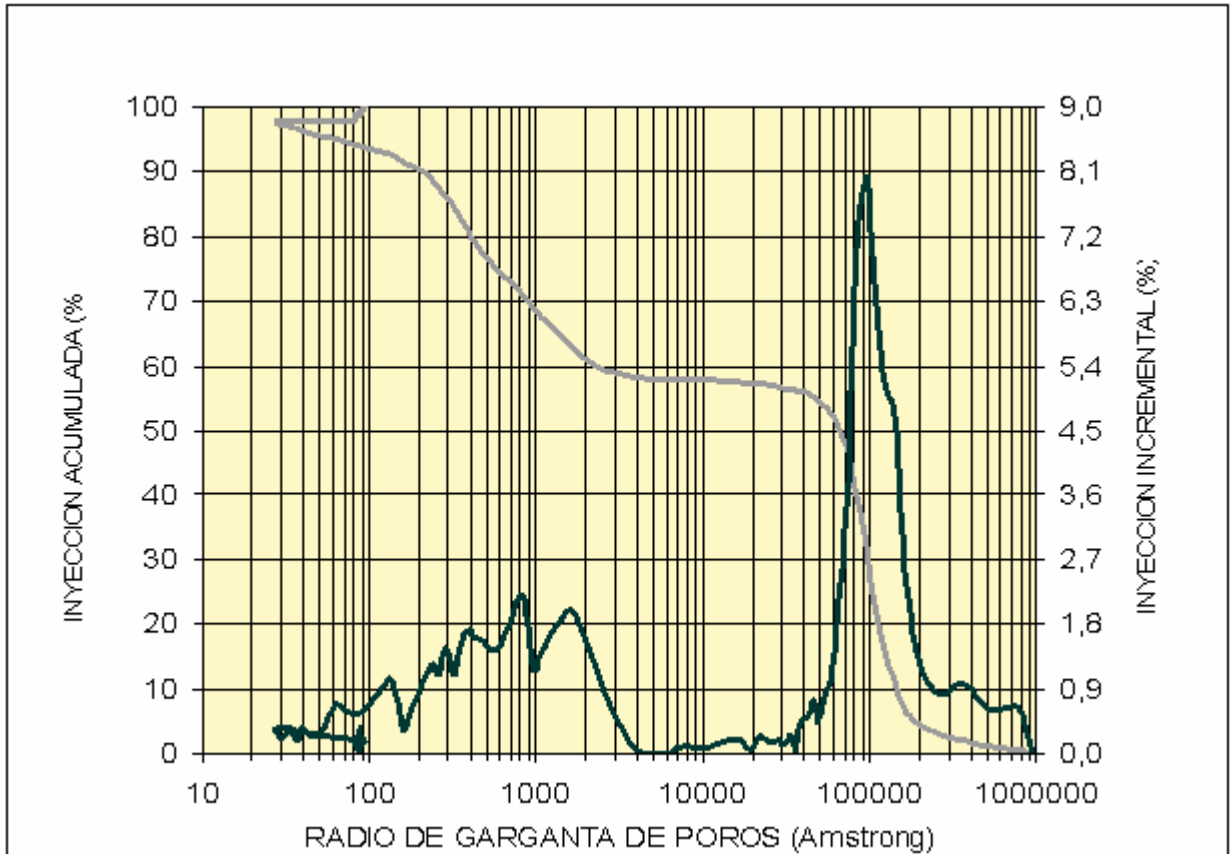


Figura 9. Resultados porosimetría de mercurio catalizador desactivado

Tabla 15. Distribución de tamaño de poros catalizador desactivado

mas de 100000 Å	1,1%
10000 – 100000 Å	18,3%
1000 – 10000 Å	21,5%
100 – 1000 Å	15,1%
menos de 100 Å	43,0%