

## ***UNIDAD DE CRACKING CATALITICO DE LECHO FLUIDIZADO***

***Parte 1***

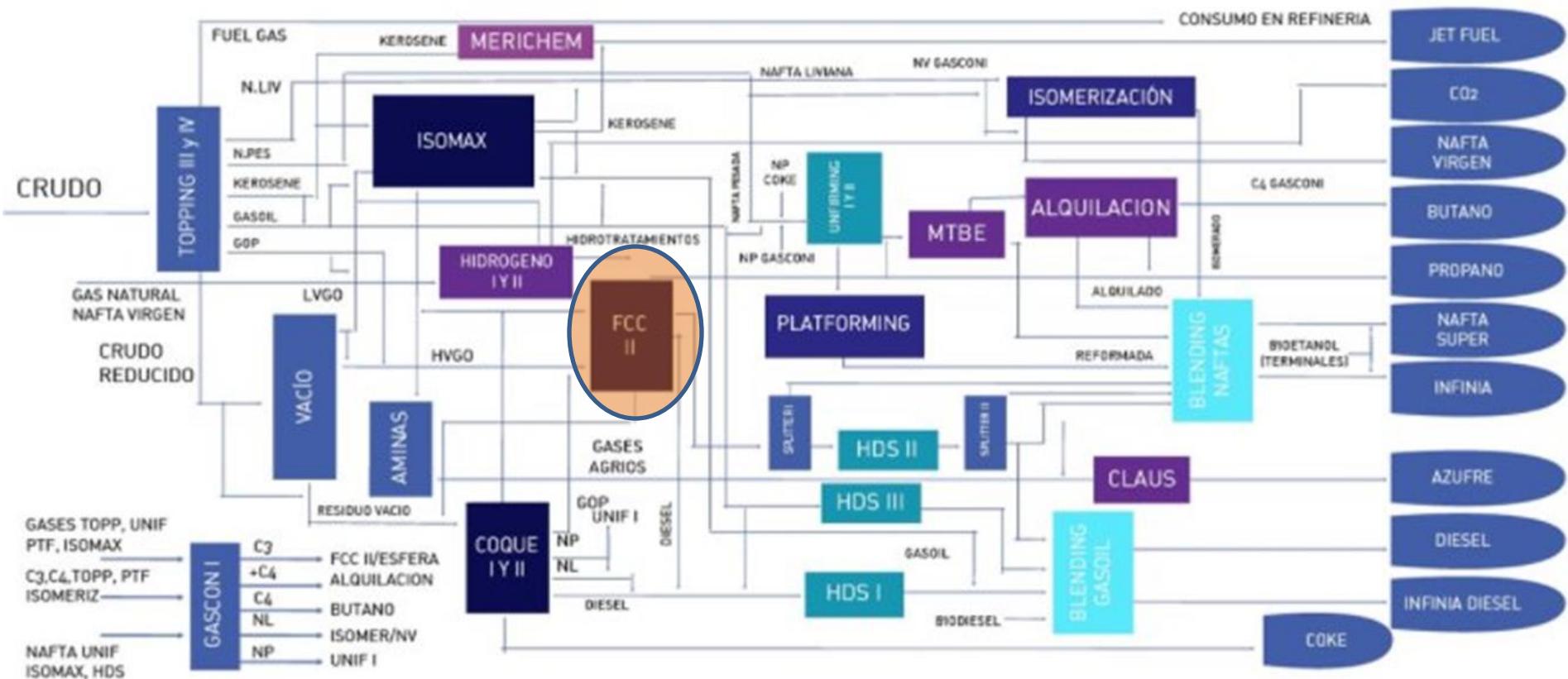
***ELIANA PERALTA***

## ➤ Temario. FCC PARTE 1

1. Proceso de Conversión – Unidad de Cracking Catalítico Fluido.
2. Principales mecanismos de reacción en el procesos de Cracking Catalítico Fluido .
  - I. Cracking térmico
  - II. Cracking Catalítico
3. Balance de masa y energía
4. Dependencia de la performance del proceso de Cracking Catalítico Fluido.
  - I. Tipo y calidad de carga procesada
  - II. Variables de proceso. Mención
  - III. Productos obtenidos
5. Catalizador de la unidad de Cracking Catalítico Fluido
  - I. Componentes básicos
  - II. Propiedades físicas
  - III. Propiedades químicas
6. Aditivos en Cracking Catalítico Fluido.
7. Evaluación técnica de catalizadores.

# 1. UNIDAD DE CRACKING CATALITICO DE LECHO FLUIDIZADO

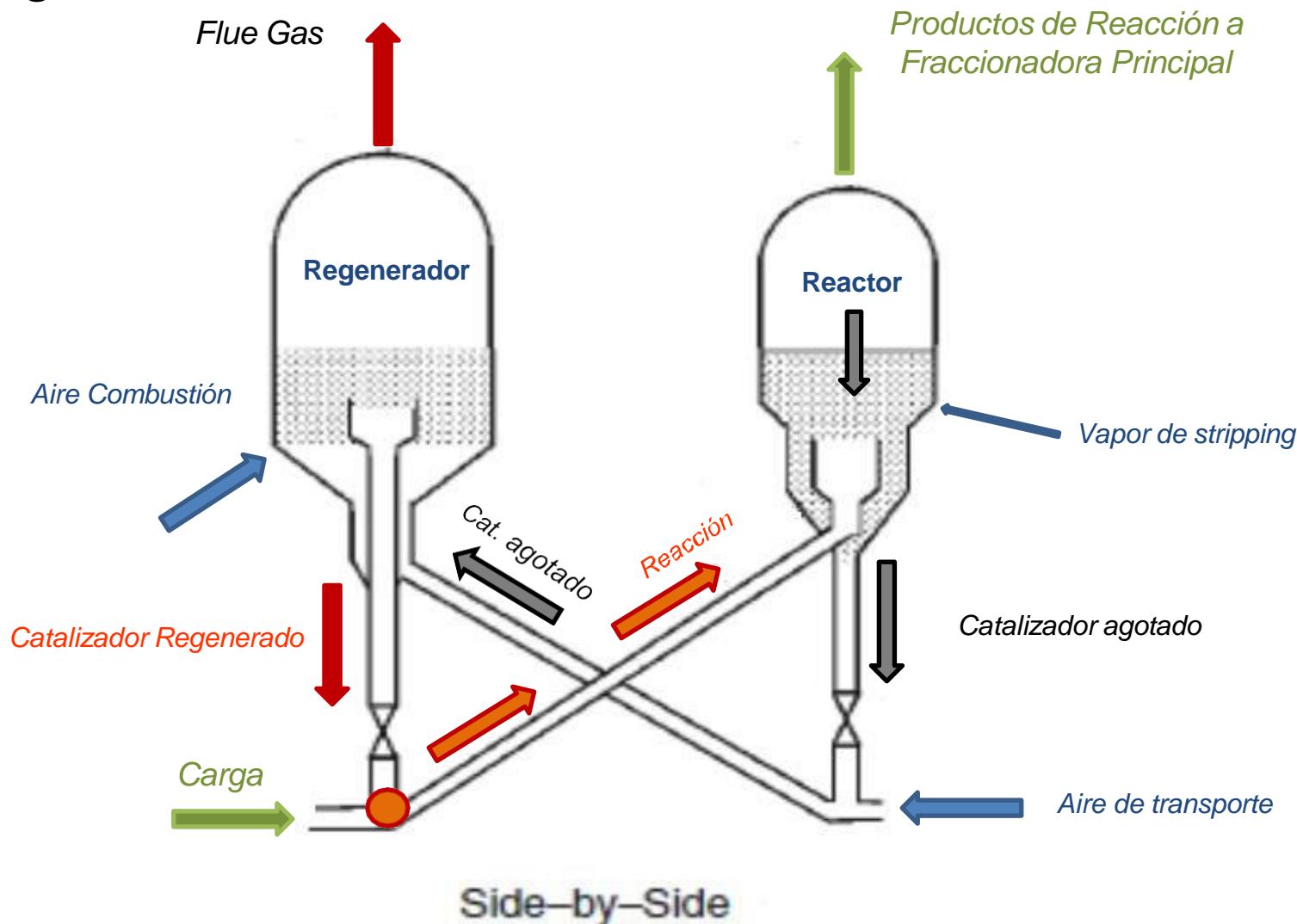
# COMPLEJO INDUSTRIAL LUJÁN DE CUYO



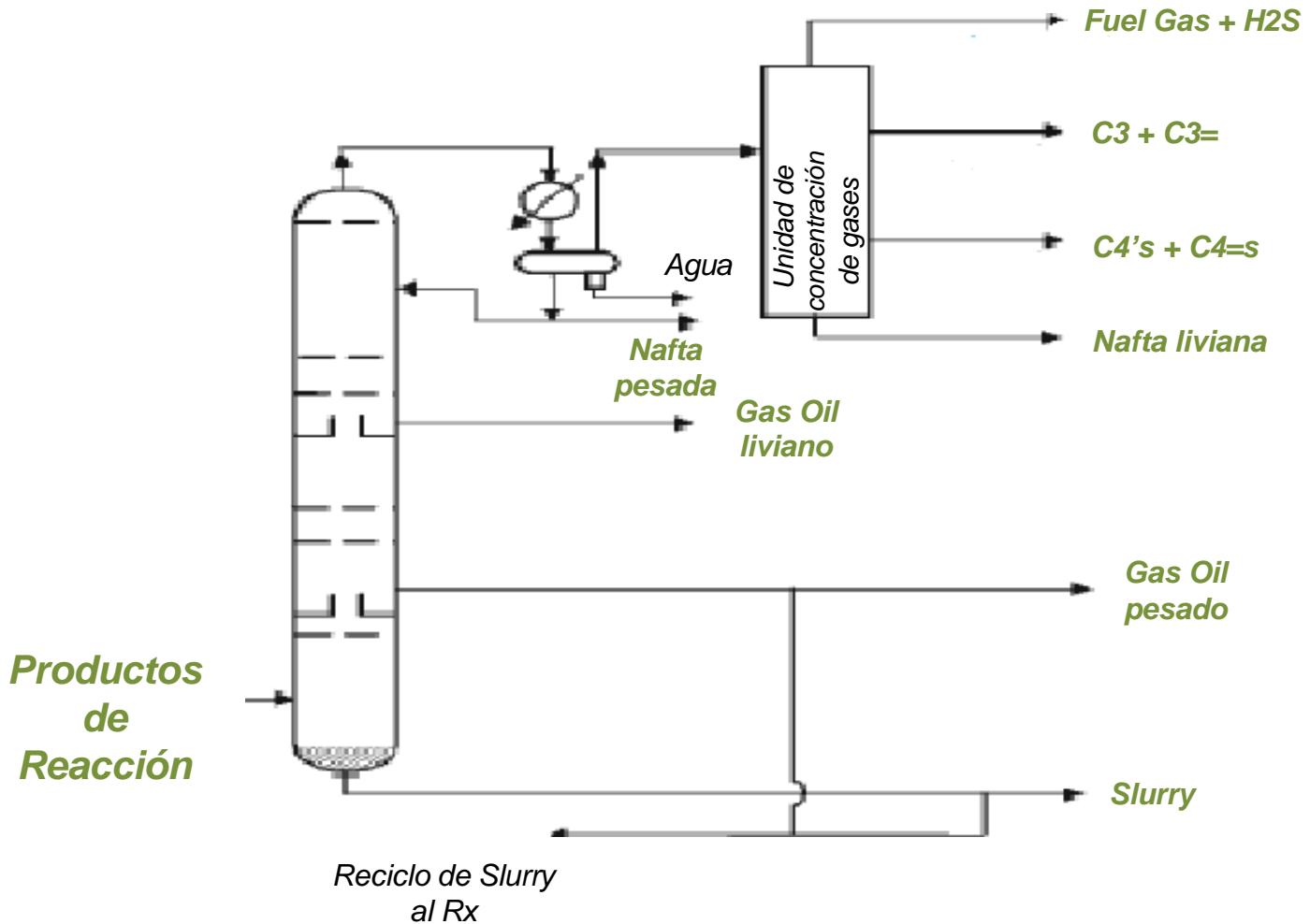
## 1. Unidad de Cracking Catalítico Fluido

***La unidad de cracking catalítico fluido es un proceso de Conversión***

- La unidad transforma cortes de gasoil, atmosférico o de vacío, residuo y otras cargas pesadas, en gasolina de alto octano, gas, LPG y diesel.
- El proceso ocurre en presencia de un catalizador sólido en forma de pequeñas partículas, que en lecho fluido, se comporta como un líquido.
- El catalizador circula en forma continua entre el reactor-riser donde ocurre la reacción y el regenerador donde el catalizador es reactivado al quemarse el coque depositado en la superficie.
- El catalizador es el vehículo que transporta el calor desde el regenerador al reactor.

**Rx-Rg**

## FRACTIONADORA PRINCIPAL



## 2. PRINCIPALES MECANISMOS DE REACCIÓN EN FCC

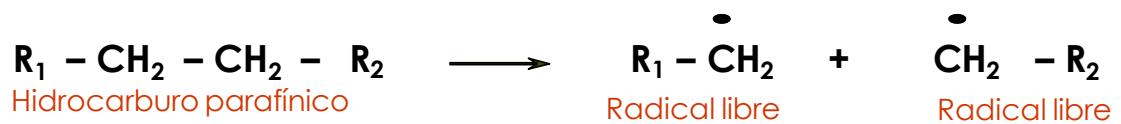
## 2. Principales mecanismos de reacción en el procesos de Cracking Catalítico Fluido

### I. Cracking térmico: Reacciones favorecidas por elevadas temperaturas

Etapa inicial, formación de radicales libres por rotura de enlace C-C o C-H de los hidrocarburos que conforman la carga. Un radical libre es una molécula con 1 electrón no apareado

El radical libre participa de reacciones tales como Scission (ruptura) en posición Alfa, Beta y transferencia de Hidruro. Es muy reactivo y sufre rápida transformación.

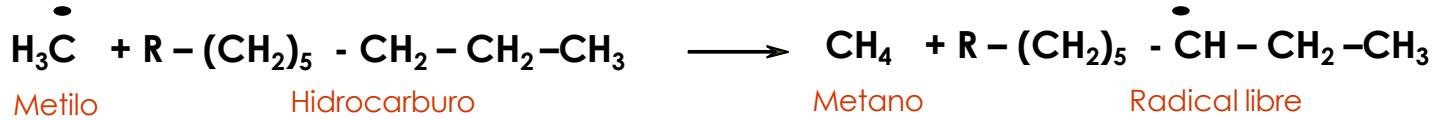
El cracking térmico de una parafina resulta en la formación de 2 radicales libres



El radical libre por ruptura del enlace C-C en posición  $\beta$  produce un radical libre y una olefina



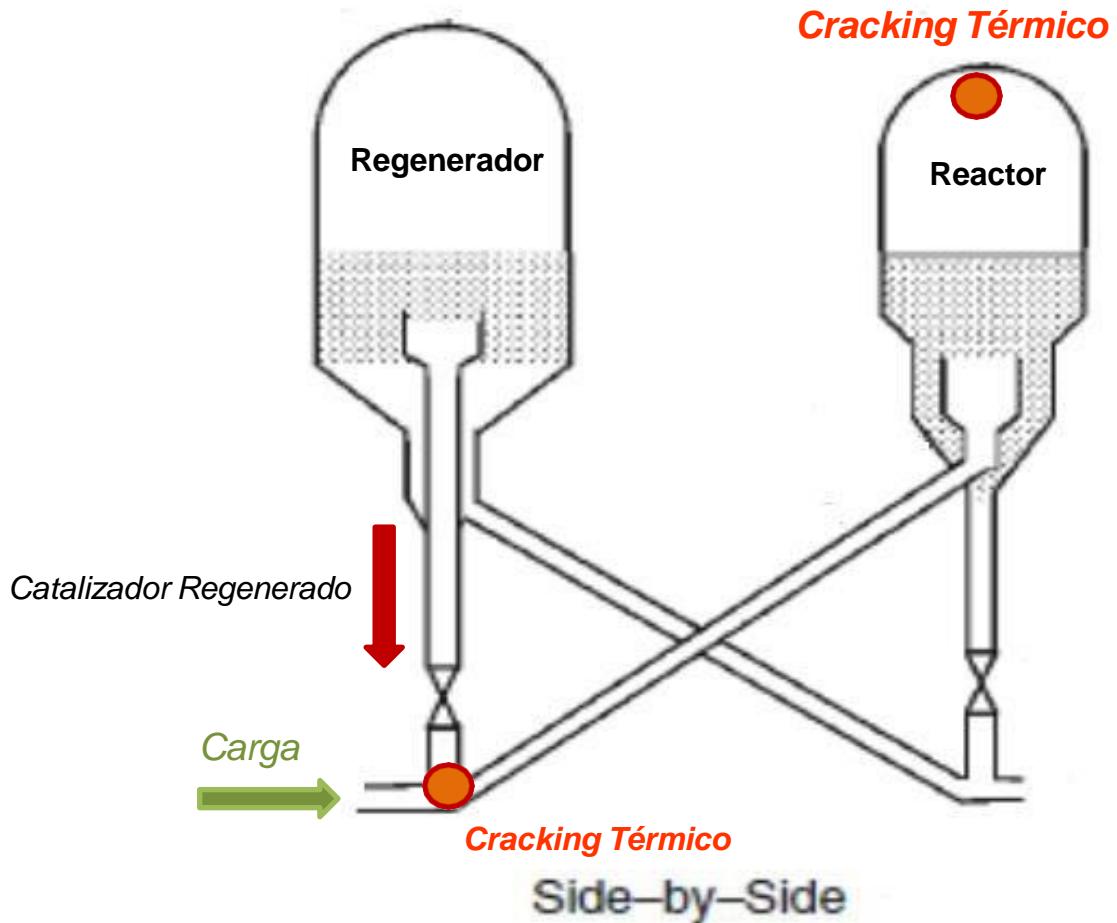
A modo de ejemplo, la ruptura en posición  $\alpha$  produce un radical metilo, el cual abstrae un  $H^{(\cdot)}$  de un hidrocarburo, formándose  $CH_4$  y 1 radical libre secundario o terciario.



Los productos finales del mecanismo de cracking térmico tenderán preferentemente a la formación de metano, etano, etileno,  $\alpha$  olefinas, di-olefinas y por polimerización y condensación coque.

Las reacciones de cracking térmico resultan en producto no deseables en el proceso de cracking catalítico, por lo cual se implementan modificaciones tecnológicas y de procesos para mitigarlas.

Puntos en la unidad donde se puede producir cracking térmico



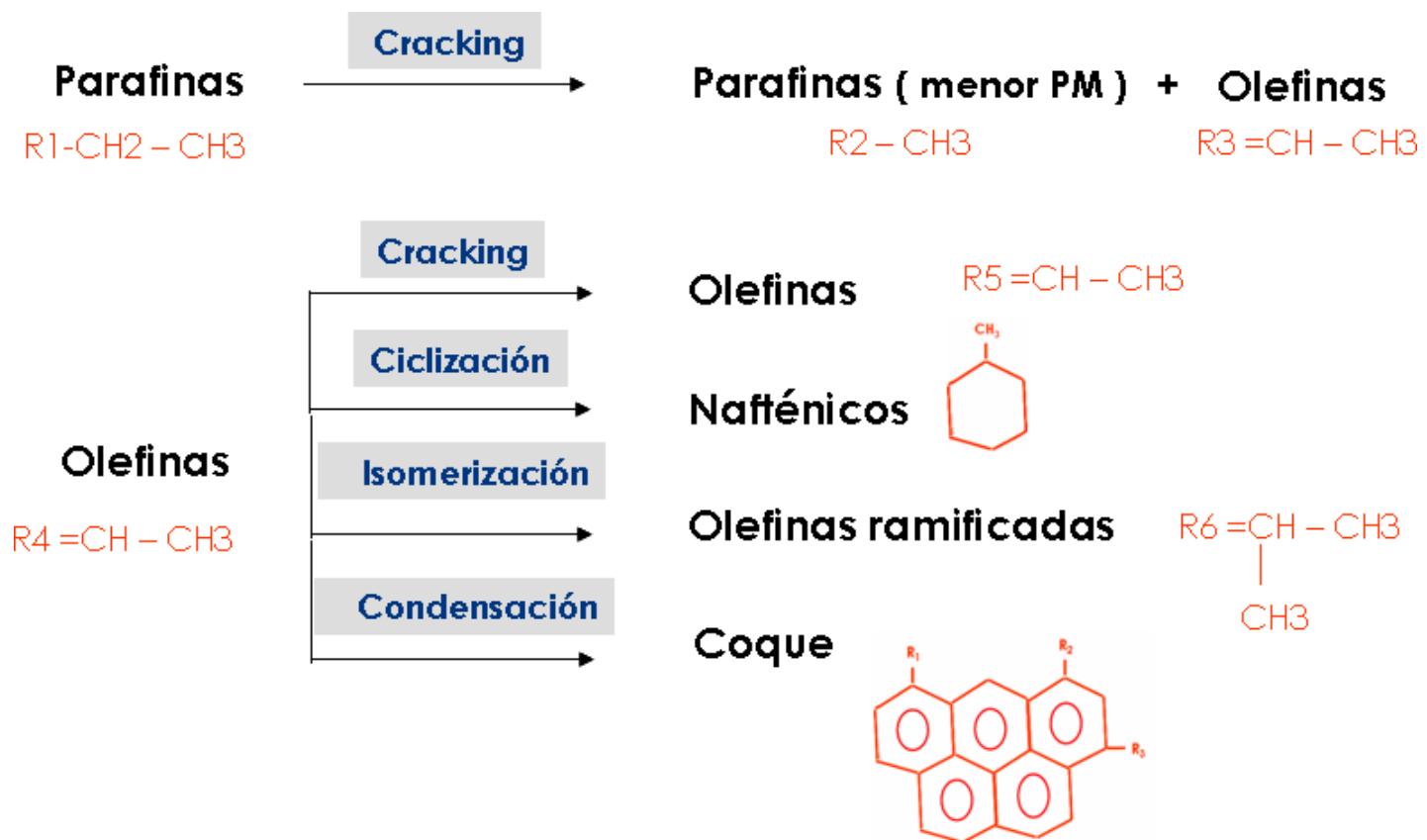
## II. Cracking catalítico : Reacciones favorecidas por calidad del catalizador, naturaleza de la carga y variables de proceso

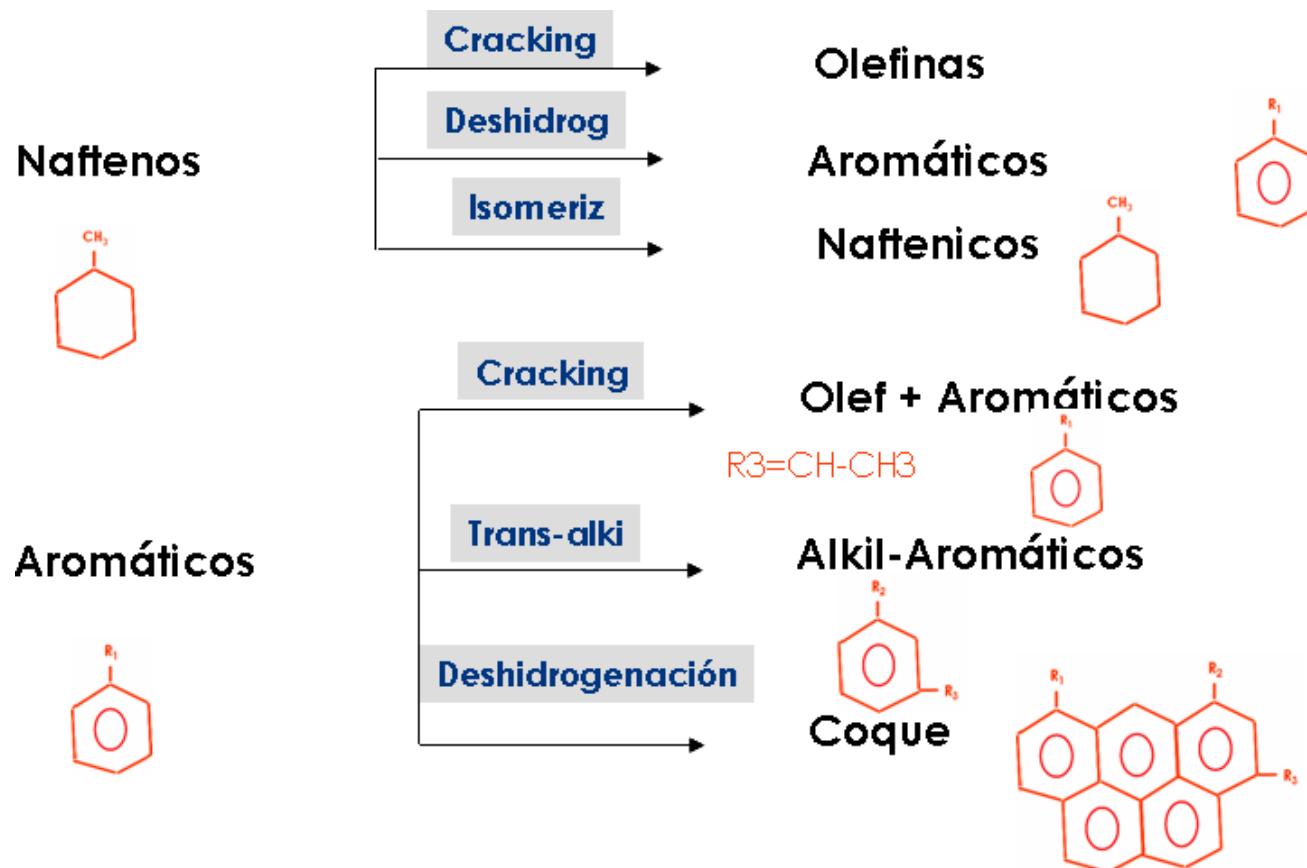
Las reacciones de cracking catalítico se desarrollan a partir del contacto de la superficie activa del catalizador con los hidrocarburos y reacciones entre especies.

La superficie activa del catalizador está conformada por una cierta densidad de sitios ácidos de diferente naturaleza: **sitios Bronsted (dadores de H<sup>+</sup>) y sitios Lewis (sustraen H<sup>-</sup>)**.

La reacción de cracking catalítico es una reacción en cadena y “finaliza teóricamente” con la formación de propileno, último compuesto típico de este mecanismo.  $\text{H}_2\text{C} = \text{HC} - \text{H}_3\text{C}$



Reactivos – Mecanismos - Productos

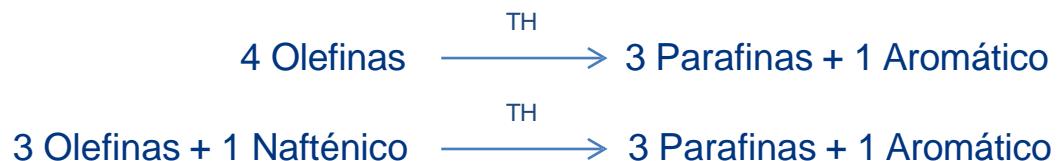


### Transferencia de Hidrógeno – Reacción Secundaria

La reacción de transferencia de H tiene un fuerte impacto sobre los rendimientos y calidad de productos producidos en una unidad comercial.

Es una reacción favorecida por la configuración del catalizador (densidad de sitios ácidos) y el tiempo de residencia de los hidrocarburos en contacto con éste.

Son reacciones bi-moleculares en la cual al menos uno de los reactivos es 1 Olefina. Requieren de hidrocarburos adsorbidos sobre sitios ácidos “cercaos”



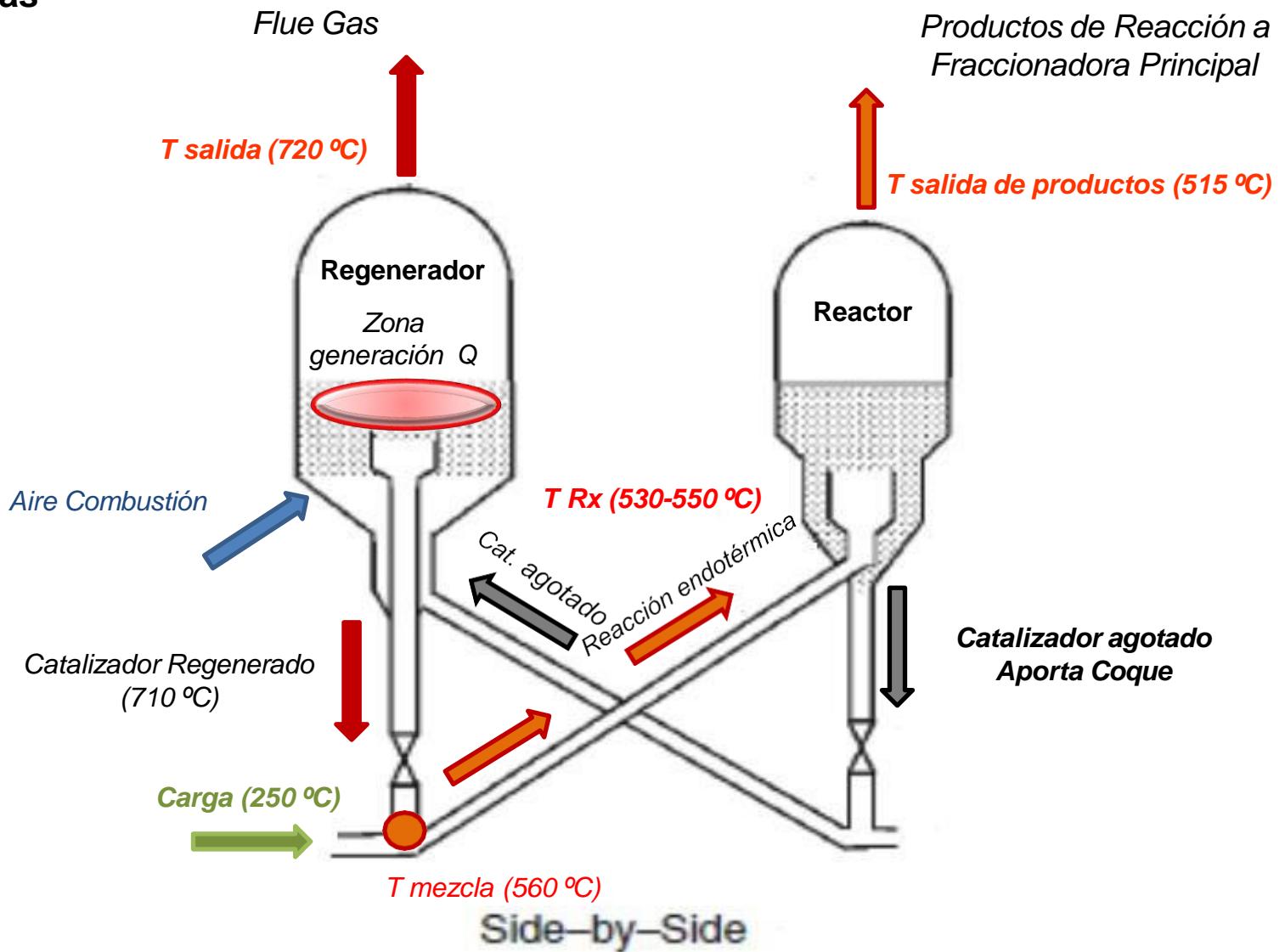
### 3. BALANCE DE MASA Y ENERGIA

### 3. Balance de masa y energía

- Los Balances de materia y Energía en un FCC, se encuentran acoplados a través de la producción de Coque.
- La cantidad de coque quemado debe ser tal que su combustión proporciona el requerimiento de energía del proceso.
- Las diferentes variables operativas influyen en la producción de coque.
- El Proceso por si solo, tratará de ajustarse para mantenerse en balance de calor

$Energía_{\text{entra}} + Energía_{\text{producida}} = Energía_{\text{sale}} + Energía_{\text{consumida}}$

## Temperaturas típicas



Las unidades de FCC tiene de dos formas de combustionar el coque:



- Combustión Total: Todo el coque producido se quema a  $CO_2$  en el Rx. El catalizador vuelve al Rx casi sin coque depositado.
- Combustión Parcial: Una parte del coque producido se quema a  $CO_2$  y otra queda como CO. El catalizador vuelve al Rx con algo de coque depositado. La tecnología de doble regeneración permite dejar el catalizador sin coque y trabajar con alto CO en el flue gas.

## Conclusiones del Balance de energía (combustión total):

- En estado estacionario, el Coque producido en el reactor es justo el necesario para satisfacer las necesidades de calor del proceso.
- El Rendimiento en coque es esencialmente independiente de la calidad de la carga. Depende de las temperaturas de reacción, de precalentamiento, y del calor removido.
- La conversión y la relación C/O son las variables que cambian ante un cambio en la calidad de la carga.
- La producción de coque es básicamente constante ante TRx, T carga ctes. Solo se intercambian los mecanismos de producción de coque.



### 4 mecanismos para la formación de coke:

- *Coke catalítico: función de la selectividad a coque del catalizador.*
- *Coke circulación: función del strippeo de catalizador en reactor.*
- *Coke por contaminantes: función de los metales presentes en la carga, como Ni, V y Fe.*
- *Coke de residuos: función del carbon conradson de la carga (resinas y asfaltenos).*

## Uso del calor producido por la combustión del coque:

- |                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| • Calentar y vaporizar la carga   | 40-50% |
| • Calentar y vaporizar el reciclo | 0-10%  |
| • Calor de Reacción               | 15-30% |
| • Calentar el vapor de agua       | 2-8%   |
| • Pérdidas por radiación          | 2-5%   |
| • Calentar el aire al Regenerador | 15-25% |
| • Calentar el coque producido     | 1-2%   |

Al incorporar una remoción de calor se puede producir coque extra (catalyst cooler)

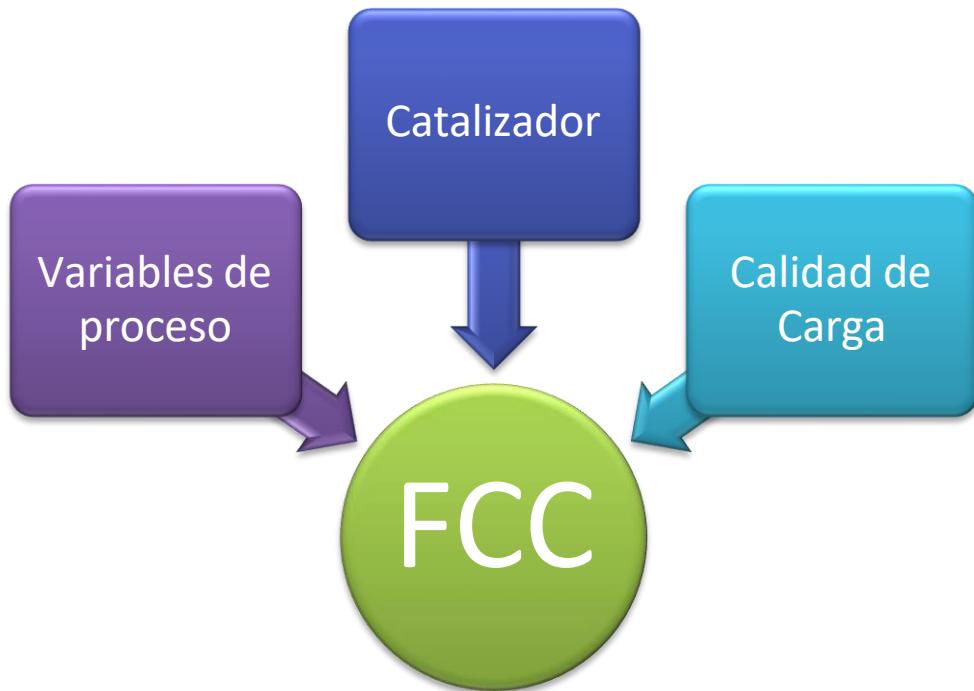
***Producción de calor del Regenerador = Consumo de calor del Sistema de Reacción***

$$Q_{\text{combustión}} - Q_{\text{aire}} - Q_{\text{flue Gas}} - Q_{\text{Perdida}} = Q_{\text{Reacción}} + Q_{\text{Carga}} + Q_{\text{Vaporización}} - Q_{\text{Productos}} - Q_{\text{Pérdidas}}$$

$$\text{Calor transferido entre Sistema de Rx y Reg} = \text{Caudal de catalizador circulante} * Cp_{\text{Cat}} * (TRg - TRx)$$

## 4. DEPENDENCIA DE LA PERFORMANCE DEL PROCESO DE FCC

#### **4. Dependencia de la performance del proceso de Cracking Catalítico Fluido**



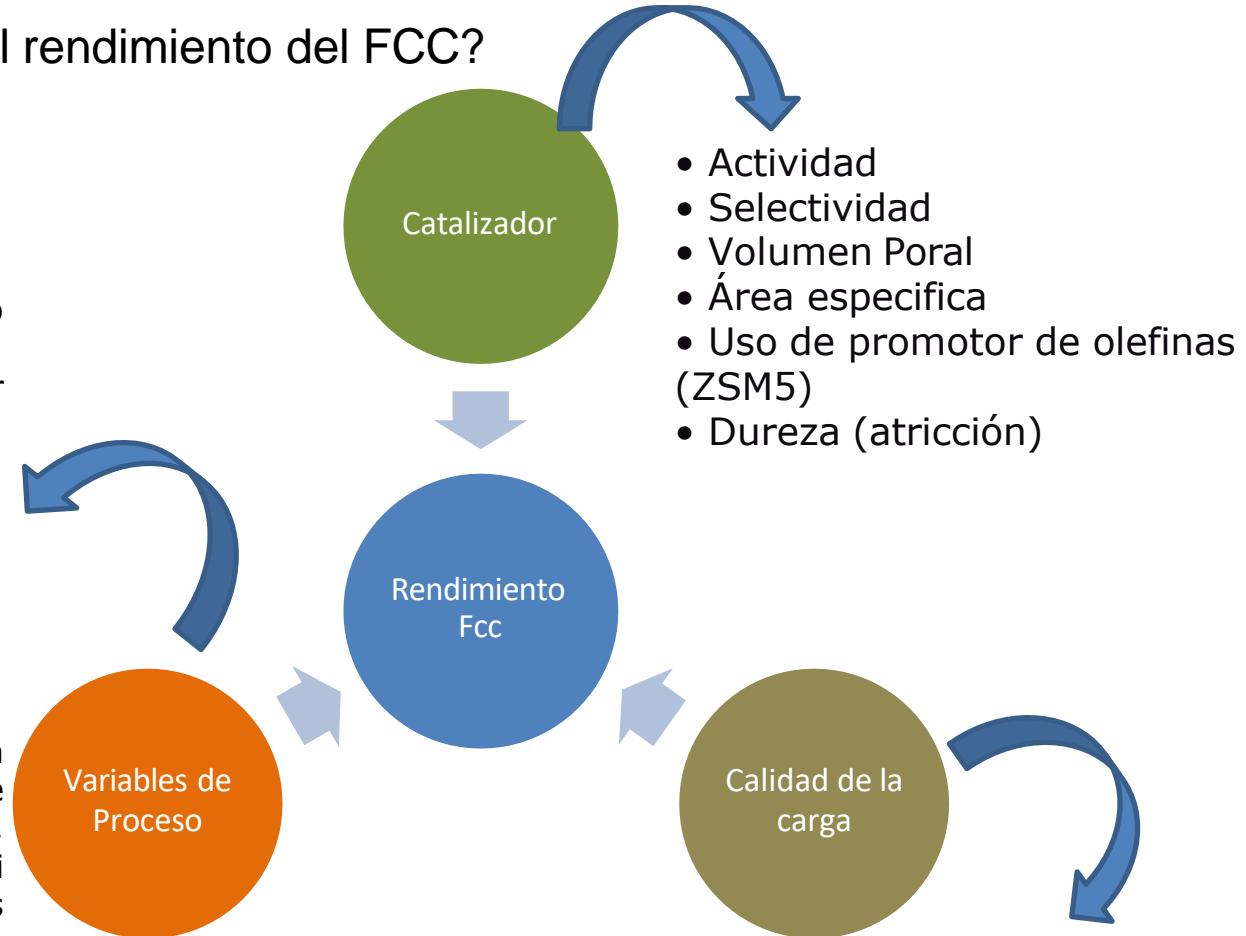
## ¿De que depende el rendimiento del FCC?

El proceso de craqueo catalítico es un sistema de equilibrios. Para que la unidad pueda ser operada en forma continua, deben mantenerse tres balances :

- Balance de carbón
- Balance de calor
- Balance de presión

La gran complejidad de la operación de estas unidades se debe fundamentalmente a la estrecha interdependencia que posen las variables del proceso, esta interdependencia hace casi imposible en términos prácticos modificar una variable sin tener una inmediata respuesta en el resto del sistema, estos efectos deben ser manejados en forma continua.

Las modificaciones de variables deben realizarse teniendo en cuenta que se mantengan en equilibrio los tres balances.



- Las cargas provienen de distintas unidades y tienen distintas composiciones químicas, parafinas, olefinas, aromáticos, nafténicos y contaminantes como V, Fe, Na, S, N, Cu, que generan distintos tipos de efectos sobre el catalizador y las reacciones de craqueo.

## I. *Tipo y calidad de carga procesada*

CARGA COMBINADA: es el nombre que se le da a la carga que ingresa a la unidad, por ser la “combinación” de corrientes, de naturaleza y calidad diferente.

Esta carga puede estar conformada por corrientes de:

- unidades de Topping (destilación atmosférica) , tales como GOP y crudo reducido
- unidades de Vacío (destilación a vacío), GOL y GOP
- corrientes intermedias, como GOP COKE
- salida de otras unidades de proceso, etc. Por ej. Complejo Lubricantes.

La calidad de la carga es la variable con el mayor impacto sobre:

- Los rendimientos de productos
- Las condiciones de operación (efectos sobre el Balance de Calor)
- La calidad de los productos

➤ *Ensayos típicos que se realizan sobre la carga combinada o corrientes particulares*

- Densidad de la carga y cálculo de °API

Peso relativo de un volumen de muestra al peso de igual volumen de agua a 15,5 ° C. Se mide en equipos llamados densímetros.

$$^{\circ}API = \frac{141.5 - SG}{131.5}$$

Este valor se aplica para observar más fácilmente pequeños cambios en la densidad de la carga

- Destilación

ASTM-D1160: se realiza la destilación en un equipo de laboratorio al vacío (10 mm Hg), es aplicable a cargas que tienen un punto final menor de < 538° C. Volumen de muestra requerida ½ litro, tiempo de ensayo 2 hs.

ASTM-D2887(extendida): cromatografía gaseosa, tiene la misma aplicación que la ASTM-D1160. El volumen requerido es menor y el tiempo aproximadamente 40 minutos.

HT-750: cromatografía gaseosa, tiene la capacidad de medir desde -30 °C a valores tan altos como 750 °C. Utilizado para todo tipo de corrientes, especialmente cargas.

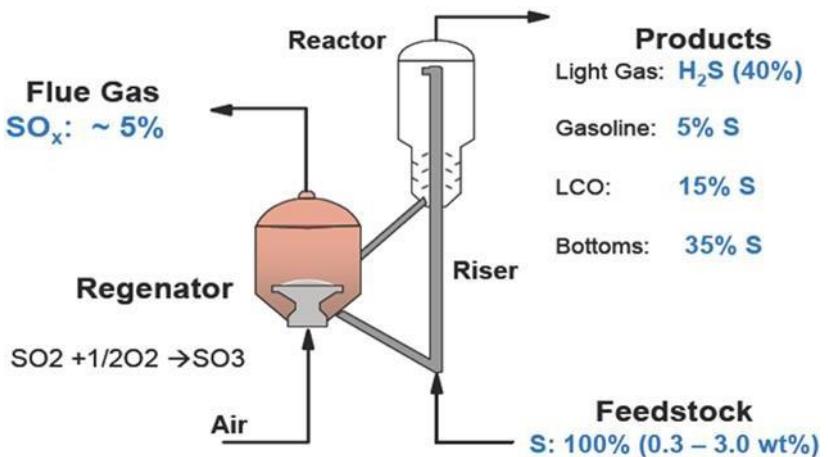
- Contaminantes

Pueden afectar las propiedades del catalizador, la conversión de la Unidad, los rendimientos y las emisiones.

#### Azufre:

En la carga se encuentran compuestos de azufre orgánico (mercaptanos, sulfuros y tiofenos).

El azufre total se determina por oxidación a alta temperatura y detección de los óxidos de S por luz ultra violeta.



#### Nitrógeno:

El total de N en la carga es la suma del básico más el no básicos.

**El N básico neutraliza los sitios ácidos del catalizador.** Esto resulta en una caída en la actividad del catalizador, por disminución de sitios activos. Cuando el catalizador agotado pasa al Regenerador, el N se transforma en óxido de N que sale junto al flue gas recuperándose la actividad del catalizador. En el Riser se convierte en Amoníaco y Cianuro (corrosión GASCON).

En la nafta pesada y en el diesel, algunos compuestos de N son fácilmente oxidable afectando la estabilidad al color.

### Metales contaminantes.

Los metales que vienen con la carga se van depositando y acumulando sobre el catalizador, a medida que ambos toman contacto.

- Niquel (Ni): produce efecto de deshidrogenación, conduciendo a la formación adicional de coque e hidrógeno
- Vanadio (V): también produce el efecto de deshidrogenación pero además produce la pérdida de la actividad catalítica ya que destruye la estructura zeolítica cristalina.
- Hierro (Fe): tienen un efecto similar al Ni y V. Cuando las unidades se contaminan con este metal una forma de detectarlo es porque el catalizador toma un color anaranjado.
- Cobre (Cu): tienen un efecto similar al Ni y V.
- Sodio (Na): Este metal alcalino, afecta los sitios ácidos del catalizador y causa colapso de la estructura zeolítica. En su presencia se potencia el efecto del Vanadio.

El efecto de estos metales es fuertemente dependiente de la Temperatura de regeneración y la mayor concentración de estos se encuentran en la fracción más pesada de la carga procesada.

Existe una fuerte dependencia entre los objetivos de la unidad, el agregado de catalizador fresco y el nivel de contaminantes de la carga.

- Carbón Conradson (Ramsbottom):

Es un indicativo de la tendencia de la carga a la formación de coque. El valor del Carbón Conradson de la carga afecta directamente el balance térmico de la unidad.

Es el % peso del residuo carbonoso que se obtiene luego de calentar una muestra de carga.

- Factor Kuop \_Tipo de HC

Define la naturaleza química de la alimentación y es indicativo de la capacidad de cracking de la carga

Se determina a partir de una correlación que relaciona la densidad de la carga y la curva de destilación.

Valor KUOP	Tipo de HC que prevalece	Craqueabilidad	Calidad Octánica
< 11.4	Aromático	↓	↑
11.4 - 11.9	Nafténico	↑	↑
> 11.9	Parafínico	↑↓	↓

- Otras propiedades que aportan para comprender la naturaleza de la carga son:

Viscosidad, Peso Molecular, Composición Parafinas, Nafténicos, Aromáticos, Contenido de H<sub>2</sub> , etc.

- Craqueabilidad y selectividad de la carga combinada

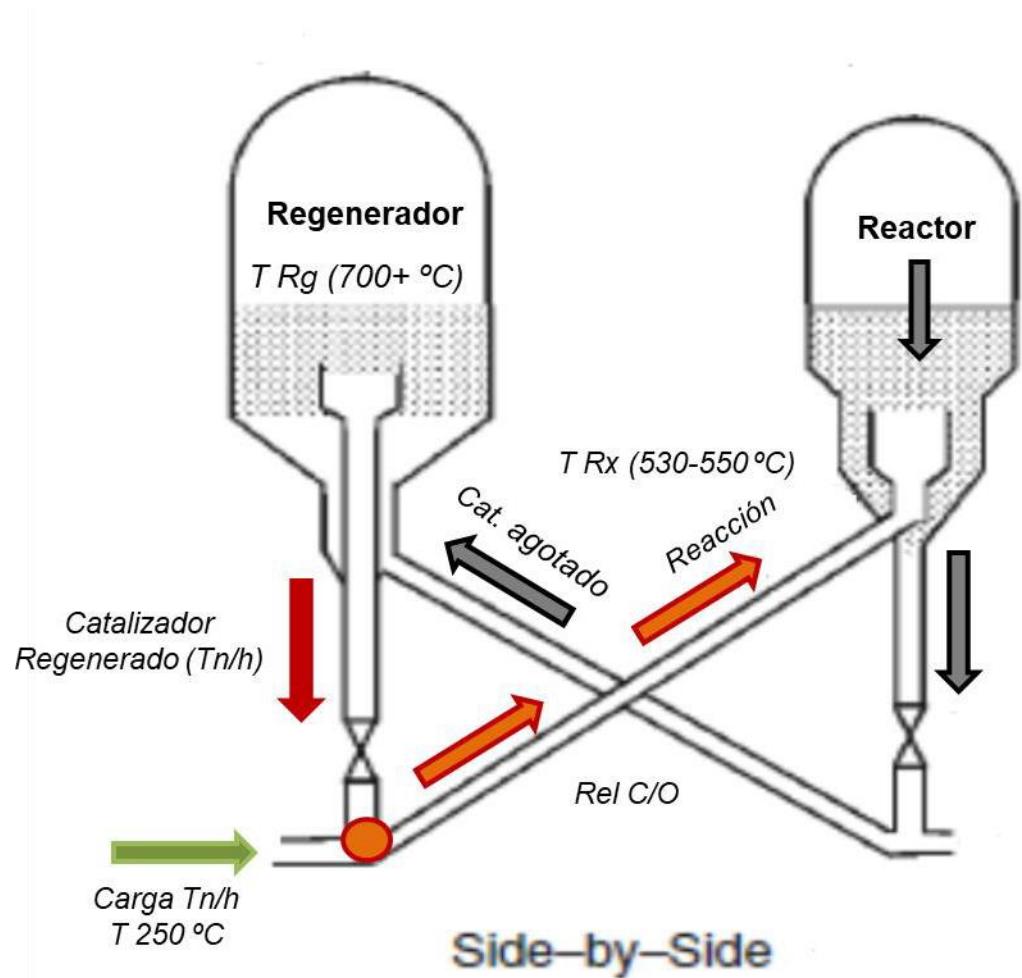
Determinar la craqueabilidad de la carga, permite establecer la capacidad de reaccionar y los productos a los que reacciona, independientemente de las condiciones de proceso y del catalizador. Dicho de otro modo “**AISLAMOS LA CARGA PARA ESTABLECER EL EFECTO PURO DE LA MISMA**”.

Estos resultados son de ayuda a la hora de explicar cambios en el comportamiento de las unidades, sin haber realizado modificaciones relevantes en el agregado de catalizador o variables de proceso.

El método consiste en evaluar en la unidad piloto ACE R+ las cargas combinadas de cada FCC, con una frecuencia semanal. Se utiliza un catalizador de equilibrio de referencia (uno para cada unidad) y condiciones de proceso constantes. Esto permite analizar comparativamente la performance de la carga combinada a lo largo del tiempo.

## II. Repaso variables de proceso más importantes y de impacto sobre la respuesta de la unidad

- Temperatura de reacción
- Caudal de carga procesada
- Temperatura de entrada de la carga
- Relación catalizador circulando/carga procesada (C/O)
- Temperatura de regeneración
- etc...



## Fuentes generadoras de coque

- Coque catalítico

Producto de las reacciones que toman lugar en el proceso.

- Coque por contaminantes

Producto de la actividad catalítica de los metales depositados sobre el catalizador

- Coque en la carga

Fracción pesada de la carga que se deposita directamente sobre el catalizador (valor Carbón Conradson)

- Coque por circulación

Función de:

La eficiencia de la etapa de estripeado (barrido con vapor de hidrocarburos retenidos en el catalizador)

Distribución del tamaño de poro del catalizador

### III. Productos obtenidos en el proceso de Cracking Catalítico Fluido y el impacto de las variables de proceso sobre los rendimientos y calidades

□ **Gas Seco - H<sub>2</sub> , C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> , C<sub>2=</sub> y trazas de H<sub>2</sub>S** (producto de cracking térmico, metales en la carga y cracking no selectivo)

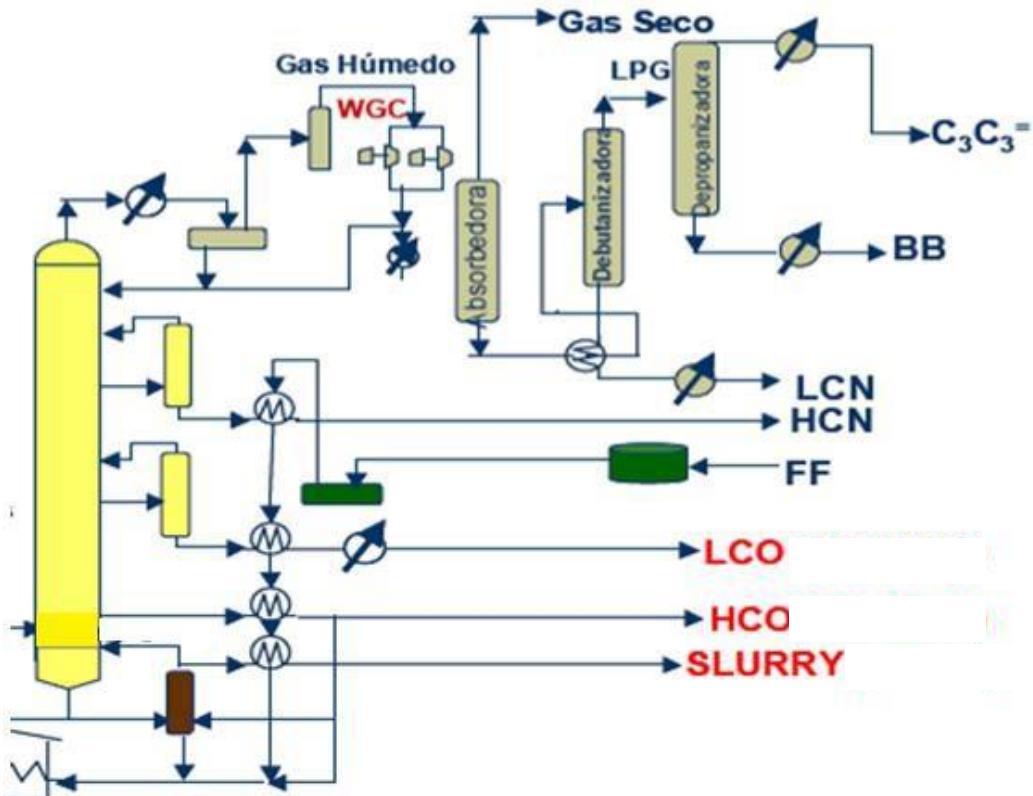
□ **LPG ( C<sub>3</sub>, C<sub>3=</sub>, C<sub>4's</sub>, C<sub>4='s</sub> ).**

□ **Producción y calidad de nafta**

- RON
- MON
- PIONA

□ **Rendimiento y calidad del GOL**

□ **Rendimiento en coque**



## 5. CATALIZADOR DE LA UNIDAD DE CRACKING CATALITICO FLUIDO

## I. Componentes básicos del catalizador

***El catalizador utilizado en las unidades de Cracking Catalítico Fluido es el responsable del cracking selectivo de la unidad.***

### ➤ ZEOLITA

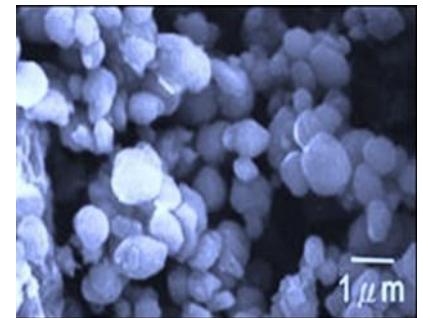
Ingrediente clave de la actividad y selectividad catalítica

### ➤ MATRIZ

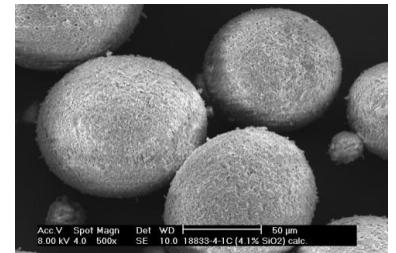
Responsable del cracking de Hidrocarburos de alto peso molecular

### ➤ BINDER

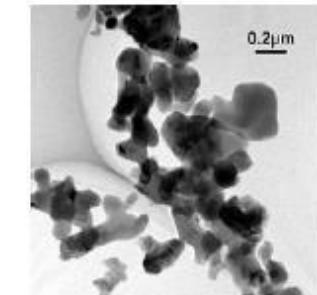
Integra zeolita/matriz y es responsable de la resistencia mecánica



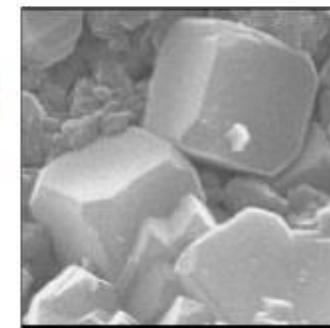
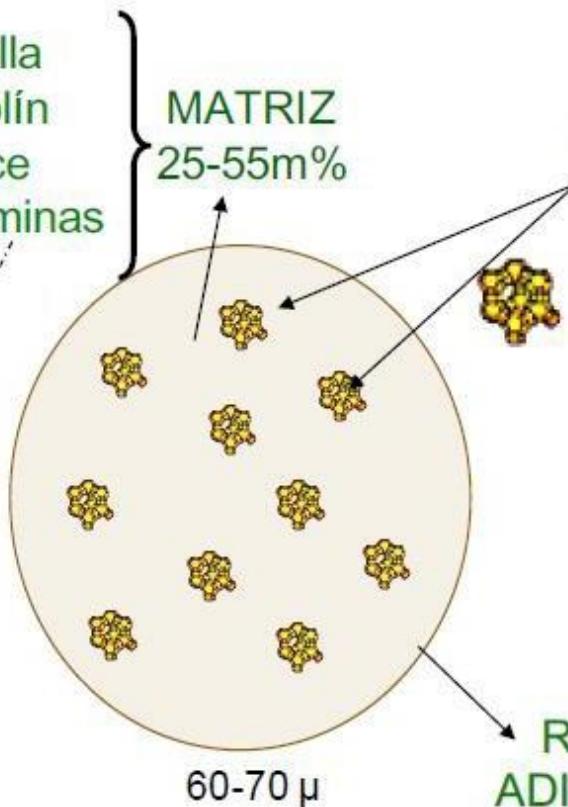
DRX partículas de catalizador



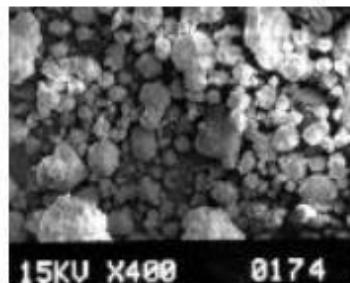
**El catalizador de FCC** es un sólido ácido complejo que consiste esencialmente de una zeolita (alumino silicato cristalino), que es el agente activo principal, una matriz de diversos constituyentes y otros compuestos como el ligante, el diluyente y aditivos. Se presenta en forma de polvo constituido por micro esferas de 60-70  $\mu\text{m}$ .



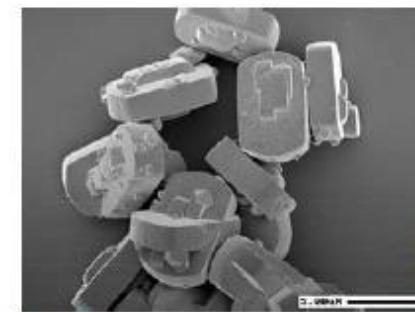
Arcilla  
Caolín  
Sílice  
Alúminas



ZEOLITA Y  
20-50%  
1 $\mu$



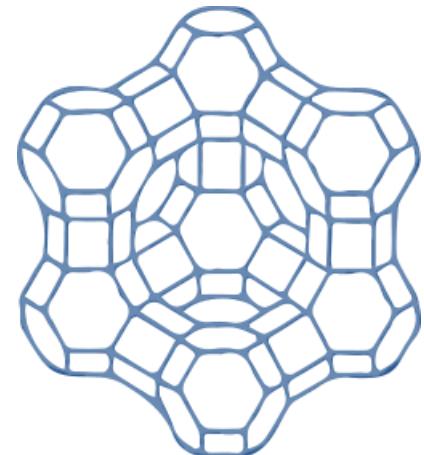
Aglutinante



GRACE

## ➤ Zeolita

- Es el componente catalítico primario responsable del CRACKING SELECTIVO.
- Modificaciones zeolíticas pueden producir rangos de actividad selectividad y calidad de productos, como por ejemplo configuración estructural de la zeolita, área superficial, componentes de intercambio, fuerzas ácidas de los sitios activos, etc.
- Los hidrocarburos de alto peso molecular tienen importantes problemas difusionales en la zeolita, por lo cual es necesario que sufran un primer proceso de cracking en la matriz, para luego acceder a la misma
- Con el ajuste de la relación  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  se logra cambios en:
  - ✓ Actividad
  - ✓ Selectividad a nafta y coque
  - ✓ Producción de olefinas livianas
  - ✓ Calidad de nafta ( RON y MON )



Tres parámetros fundamentales gobiernan el comportamiento de la zeolita

❖ **UCS (Tamaño de celda unidad)**

Esta relacionado al N° de átomos de Al por Unidad de celda.

Es indicador de la acidez de la zeolita.

El decrecimiento de su tamaño define un aumento de fuerza ácida por disminución de densidad de sitios de Al.

Al aislados favorecen la producción de olefinas livianas y nafta de alta calidad octánica.

❖ **Contenido de Tierras Raras ( $\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3$ )**

Actúan como puente para estabilizar los átomos de Al en la estructura zeolítica.

Previenen la dealuminación a altas temperaturas en presencia de vapor.

Incrementan la actividad y la selectividad a nafta de bajo Octano.

Favorecen las reacciones de transferencia de H.

❖ **Contenido de Sodio**

Es importante que la zeolita fresca tenga bajo nivel de Na.

El Na disminuye la estabilidad hidrotérmica de la zeolita.

Reduce la actividad por neutralización de sitios ácidos fuertes.

## ➤ Matriz activa

- La alúmina es la fuente de la matriz activa
- Contribuye significativamente en la performance total del catalizador
- Permite la difusión de hidrocarburos dentro y fuera del catalizador
- Provee los sitios de cracking primario
- Pre craquea moléculas de carga pesada
- Protege la zeolita de contaminantes metálicos y N básico

## ➤ Filler y Binder

- El filler es caolín incorporado al catalizador para diluir su actividad.
- La función del binder es unir la Ze, la matriz y el filler.
- Ambos tienen la función de :
  - a. Conferir las propiedades físicas y resistencia mecánica al catalizador
  - b. Ser un medio de transferencia de calor

## ➤ Catalizador Virgen o fresco y catalizador de equilibrio

### ➤ CATALIZADOR FRESCO O VIRGEN

Incorporado a la unidad comercial de manera continua, para compensar pérdidas y mantener estable la actividad catalítica del inventario global del catalizador en la unidad.

La cantidad de catalizador fresco incorporada (make up) es fuertemente dependiente de la resistencia a la desactivación y el nivel óptimo de actividad ,definido a partir de objetivos de producción

### ➤ CATALIZADOR DE EQUILIBRIO

Una vez ingresado el catalizador fresco a la unidad (se incorpora desde el regenerador), sufre un proceso de desactivación permanente, producto de condiciones severas de regeneración y presencia de contaminantes que vienen con la carga procesada.



## II. Propiedades físicas y químicas del catalizador de equilibrio

### PROPIEDADES FÍSICAS

#### ➤ Áreas de Zeolita y Matriz

Si bien cada tecnología de desarrollo y fabricación de catalizadores, establece el nivel de estas propiedades, la tendencia en el tiempo de las mismas está directamente relacionada con la estabilidad estructural del catalizador, selectividad a productos deseables y actividad global.

$$\text{Actividad catalítica} = f(\text{área zeolita , matriz})$$

#### ➤ Volumen poral [cm<sup>3</sup>/gr]

El volumen poral es un indicador de la cantidad de espacio vacío que tiene la partícula del catalizador.

Está directamente relacionado con la capacidad de “limpiar” al catalizador de hidrocarburos pesados en la zona de estripeado de la Unidad

En determinadas circunstancias es un parámetro clave para detectar fenómenos de desactivación que toman lugar en el proceso.

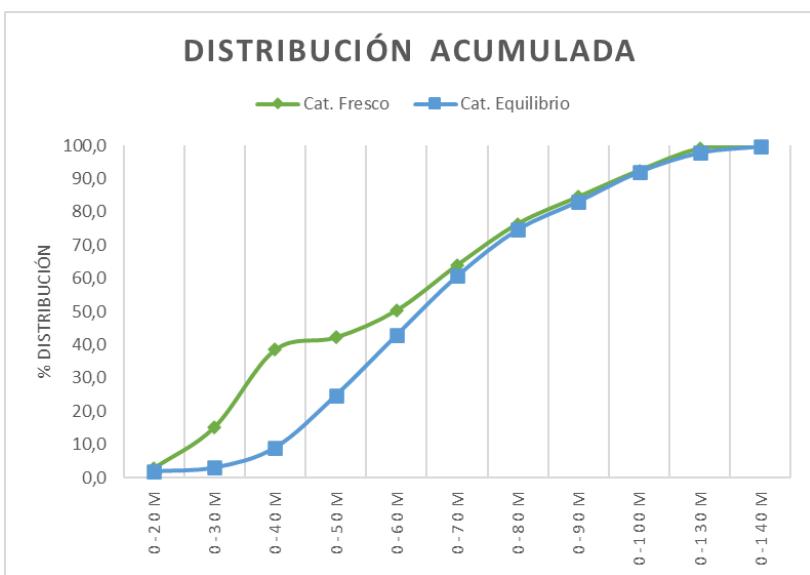
➤ Distribución de tamaño de partículas (DTP)

El catalizador circula en la Unidad entre el sistema de regeneración y reacción, este fenómeno está fuertemente relacionado con el tamaño de partícula del catalizador.

Un tamaño medio típico oscila entre los  $65$  y  $70 \mu$ , valor que corresponde a una fracción  $0\text{--}40 \mu$  del orden del  $10\%$ .

Cambios en la DTP pueden ser atribuidos a pérdida de catalizador por el lado regenerador y/o reactor y/o efectos de atrición

Distribución de tamaño de partícula [%p]		
micrones	Cat. Fresco	Cat. Equilibrio
0-20 m	2,8	1,8
0-30 m	15,2	3,0
0-40 m	38,5	9,0
0-50 m	42,2	24,7
0-60 m	50,3	42,9
0-70 m	63,9	60,7
0-80 m	76,4	74,7
0-90 m	84,5	83,2
0-100 m	92,4	92,1
0-130 m	99,0	97,8
0-140 m	99,7	99,7
APS [ m ]	68,1	67,3



## PROPIEDADES QUÍMICAS

### ➤ Contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El nivel de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en la configuración está relacionada con la metodología de fabricación y nivel de actividad catalítica.

Es utilizado como trazador para calcular la renovación del inventario de catalizador frente al reemplazo por una nueva tecnología.

### ➤ Contenido de Fósforo (P%)

El fósforo es un elemento que se encuentra prioritariamente en el catalizador de equilibrio formando parte del aditivo promotor de olefinas (base zeolita ZSM-5)

El cálculo de la concentración de este aditivo en el inventario global de la unidad se determina con el % en peso de P en el catalizador de equilibrio y se lo referencia al nivel de P del aditivo puro

$$\text{% Aditivo olefinas} = \text{% P catalizador de equilibrio} / \text{% P aditivo puro}$$

➤ Contaminantes

Níquel, Vanadio, Hierro, Cobre

- Estos metales depositados sobre el catalizador presentan efectos de deshidrogenación especialmente el Ni, conduciendo a la formación adicional de coque e  $H_2$ .
- El V además de contribuir al mecanismo de deshidrogenación como el Ni, es el responsable también de pérdida de actividad por destrucción de la estructura zeolítica cristalina.
- El Fe y Cu tienen un efecto similar al Ni y V.
- El efecto de estos metales es fuertemente dependiente de la Temperatura de regeneración y la mayor concentración de estos se encuentran en la fracción más pesada de la carga procesada.
- *Los metales de la carga se depositan casi en su totalidad sobre el catalizador durante el período de contacto.*

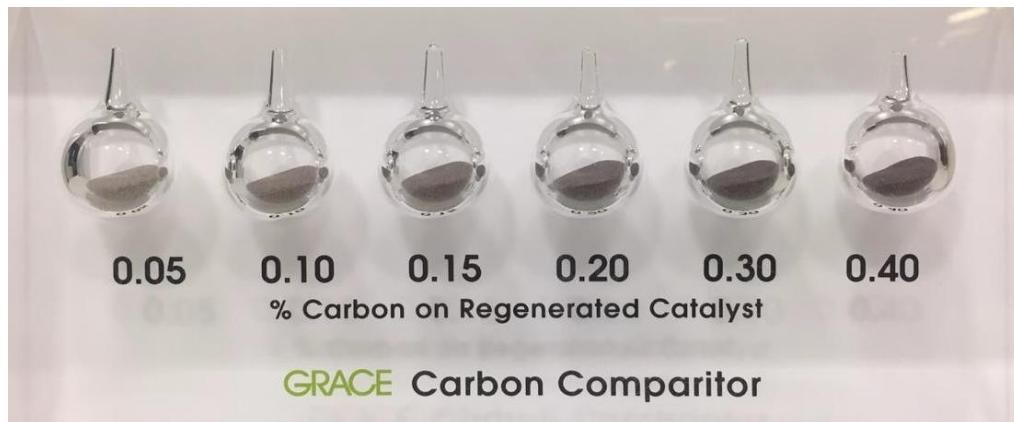
➤ Carbón sobre catalizador regenerado

Durante el proceso de cracking por reacción y por deposición directa se incorpora carbón al catalizador. (CSC)

En la etapa de regeneración el carbón reacciona con el O<sub>2</sub> del aire de combustión, transformándose en CO<sub>2</sub> y CO (en combustión parcial)

El carbón remanente sobre el catalizador regenerado (CRC), obstruye la fase activa del catalizador disminuyendo la capacidad de cracking de la carga.

El CRC es un parámetro monitoreado, dado que es un indicador de la eficiencia de la fase de regeneración.



## Propiedades catalíticas del catalizador de equilibrio

### ➤ Actividad de cracking – Conversión % peso

Representa el nivel de actividad catalítica que posee el catalizador una vez sometido a condiciones severas de desactivación en la Unidad.

Se determina a través de un test en unidad ACE R+ (unidad de cracking catalítico fluido escala laboratorio), en condiciones fijas de operación y una carga standard.

No representa la conversión global de la unidad, ya que esta es función además de variables de proceso y de restricciones operativas.

$$\text{Conversión \% peso} = \left[ \frac{\text{GO entra} - \text{GO sale}}{\text{GO entra}} \right] * 100$$

A partir de dicha información es posible establecer correcciones tales como:

- Modificaciones en el agregado diario de catalizador fresco.
- Requerimiento de reformulación de partidas de catalizador fresco.
- Alerta de presencia de fuente adicional de desactivación, producto de problemas operativos y/o mecánicos de la Unidad.

➤ Selectividad

Representa la capacidad de la configuración tecnológica del catalizador de conducir las reacciones a productos específicos

- Olefinas livianas de alto impacto en el polo petroquímico
- Máxima producción de nafta
- Bajo rendimiento en coque
- Máximos destilados medios
- Máximo craqueo de fondos.
- Reducción de contenido de S en nafta
- etc...

$$\text{Selectividad a producto } i = \frac{\text{Rendimiento producto } i \% \text{ peso}}{\text{Conversión \% peso}} * 100$$

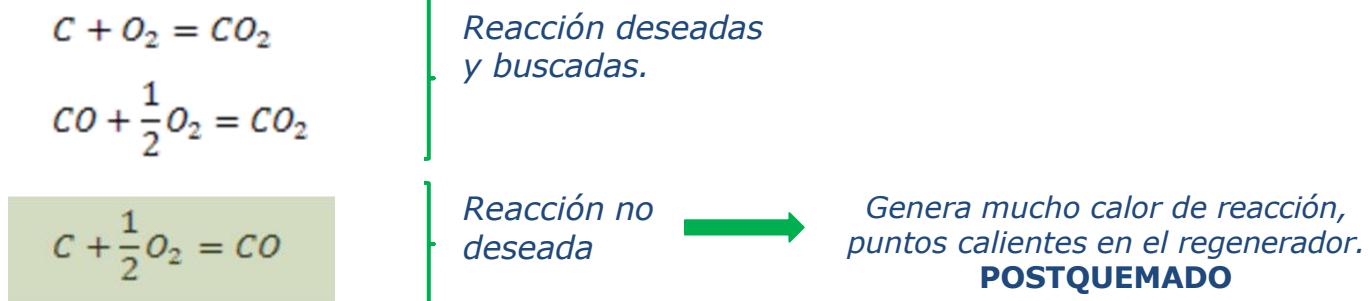
## 6. ADITIVOS EN FCC

## 7. Aditivos complementarios a la función del catalizador para mejorar la performance de la unidad

### ➤ Aditivo promotor de Combustión

En el regenerador el coque es convertido en CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> mediante reacciones de combustión con aire.

Reacciones fundamentales:



Este aditivo favorece las dos primeras reacciones en unidades de combustión completa y evita la formación de CO para no generar postquemado.

Estos aditivos pueden tener diferentes funciones dependiendo del metal activo que utilicen:

- Platino: aditivos con este metal solo favorecen la reacción de CO a CO<sub>2</sub>.
- Paladio: aditivos que además de favorecer la reacción de CO a CO<sub>2</sub> además poseen la función de reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>.

Además estos aditivos necesitan de una temperatura de regeneración elevada para poder activar su función.

### ➤ Aditivo promotor de olefinas

Este aditivo contiene una zeolita “de forma” **ZSM-5**, la cual presenta los sitios activos accesibles a moléculas parafínicas y olefinicas normales o ligeramente ramificadas. No tienen acceso para reaccionar los hidrocarburos nafténicos y aromáticos, ni de alto peso molecular.

Cual es su función principal?

- Aumento de Propileno
- Aumento de Butenos

Como aumenta la producción?

- Reduciendo la producción de Nafta.

**Por lo tanto, este aditivo actúa sobre compuestos presentes en la Nafta para producir LPG**

Si bien se pierde rendimiento en Nafta, esta al concentrarse en compuestos aromáticos (porque se reducen las olefinas y las parafinas) aumenta su calidad octánica: aumentan el RON y MON.

Como monitoreamos el contenido de este aditivo?

El contenido de Fósforo (P % p/p) es el parámetro clave para la detección de la concentración de promotor de olefinas en el inventario total de la unidad.

Análisis este elemento en el catalizador de equilibrio.

Es importante saber que este aditivo no afecta los rendimientos en Gas residual, GOL, GOD, Coque.

### ➤ Aditivo reductor de SOx

En la combustión del coque en el regenerador, se producen óxidos de azufre (SOx). En la mezcla de SOx, aproximadamente el 80 % está en la forma de SO<sub>2</sub> y un 20 % como SO<sub>3</sub>. La cantidad de SOx formada en el regenerador depende de la cantidad y tipo de azufre en la carga y el rendimiento de coque.

Estos aditivos reductores de SOx favorecen la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, adsorbiendo luego el SO<sub>3</sub> en la forma de sulfato.



- Aditivos complementarios a la función del catalizador para mejorar la performance de la unidad
  - Aditivos para reducción de fondos
  - Aditivos mejoradores de la fluidización
  - Aditivos para reducción de azufre en la nafta

## 7. EVALUACION TECNICA DE CATALIZADORES

## Evaluación técnica de catalizadores



## 8. VARIABLES OPERATIVAS

## Tipos de variables

- **VARIABLES INDEPENDIENTES:**

Aquellas que pueden ser directamente controladas mediante sistemas de regulación automáticos o manuales (flujo, presión, temperatura, mezclado, etc).

- **VARIABLES DEPENDIENTES:**

Aquellas cuyos cambios, son consecuencia de la modificación de una o varias variables independientes.

## Actividad del Catalizador

- La actividad del catalizador no es una variable que se manipula constantemente. Por lo general se mantiene en un valor mas o menos fijo.
- El catalizador a medida que circula en la unidad de FCC se va desactivando, debido a las condiciones térmicas e hidrotérmicas de la unidad, así como con contaminantes metálicos en la carga (V, Ni, Fe, etc.).
- Para compensar la pérdida de actividad, se debe agregar catalizador fresco a la unidad continuamente.
- Según sea la cantidad de catalizador fresco que se agregue, se puede mantener, aumentar o disminuir la actividad del catalizador.

## Principales variables de proceso

**Temperatura de reacción:** temperatura de la mezcla catalizador y carga en el punto donde se considera han finalizado las reacciones

**Temperatura de precalentamiento de carga:** es la temperatura a que se levanta la carga previamente al ingreso al RX.

**Relación de reciclo:** es la cantidad de producto ya craqueado (reciclo) que se incorpora a la carga fresca.

**Actividad de catalizador:** es la capacidad que tiene el catalizador para convertir una carga determinada en productos de menor peso molecular.

**Modo de combustión:** mide el grado de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono, y por ende modifica la cantidad calor que se libera en el regenerador.

**Calidad de la carga:** de acuerdo a la naturaleza de la carga, serán los productos a obtener.

**Tiempo de residencia:** Es el tiempo de contacto entre el catalizador y la carga

**Temperatura de °RG:** es la temperatura existente en el lecho denso del regenerador.

**Circulación:** se define como el caudal de catalizador que circula (Tn/h)

**Conversión:** es el porcentaje de volumen de carga fresca que se convierte en nafta (de punto seco predeterminado) y productos mas livianos.

**Requerimiento de aire:** es la cantidad de aire requerida para realizar la combustión del carbón depositado sobre el catalizador .

**Relación catalizador /carga:** es la relación entre el régimen de circulación del catalizador (ton/h ) y el de la carga combinada ( fresca + reciclo ) expresada también en ton/ h.

## Principales variables de proceso

### Variables Independientes

- Temperatura de Reacción
- Actividad del Catalizador (y tipo de catalizador)
- Uso de promotor de olefinas (ZSM5)
- Reciclos de GOP/GOD
- Puntos de cortes entre Productos
- Calidad de la carga
- Temperatura de precalentamiento

### Variables Dependientes

- Temperatura del Rg
- Carbón en catalizador regenerado
- Relación C/O (relación Catalizador/Carga)
- Relación CO<sub>2</sub>/CO
- Conversión

## Variables Dependientes de un FCC

### Variable Dependientes:

- Temperatura del Regenerador
- Carbón en Cat. Regenerado
- Relación Catalizador/Aceite
- Relación CO<sub>2</sub>/CO

### Se afectan al cambiar:

- Circ. Cat. y Temperatura Reactor
- Flujo de aire/Cond. Ambientales
- Calidad de la alimentación
- Vapor de despojamiento
- Enriquecimiento de O<sub>2</sub>
- (Enfriador de catalizador)
- Temperatura del regenerador
- Exceso de O<sub>2</sub>
- Tasa de circulación de catalizador (delta coque, tiempo de residencia para el quemado)
- Flujo de Carga, Circ. Cat.
- Flujo de aire/Exceso de O<sub>2</sub>
- Temperatura del regenerador

## ¿Qué pasa si AUMENTO Temp de Reacción?:



- **TEMPERATURA DEL REGENERADOR**
- **CIRCULACION DE CATALIZADOR, y por lo tanto Cat Oil (C/O)**
- **CONVERSION**
- **RENDIMIENTO EN COQUE Y FUEL GAS**
- **RENDIMIENTO EN DECANTADO Y DIESEL**
- **RENDIMIENTO EN LPG Y OLEFINAS**
- **RENDIMIENTO EN NAFTA, Y RON**
- **CONSUMO DE AIRE**

## ¿Qué pasa si AUMENTO Temp de Precaleamiento?:

- **TEMPERATURA DEL REGENERADOR**
- **CIRCULACION DE CATALIZADOR, y por lo tanto Cat Oil (C/O)**
- **CONVERSION**
- **RENDIMIENTO EN DECANTADO Y DIESEL**
- **RENDIMIENTO EN LPG Y OLEFINAS**
- **SELECTIVIDAD**
- **CONSUMO DE AIRE**



## ¿Qué pasa si AUMENTO ADICION CATALIZADOR FRESCO?:

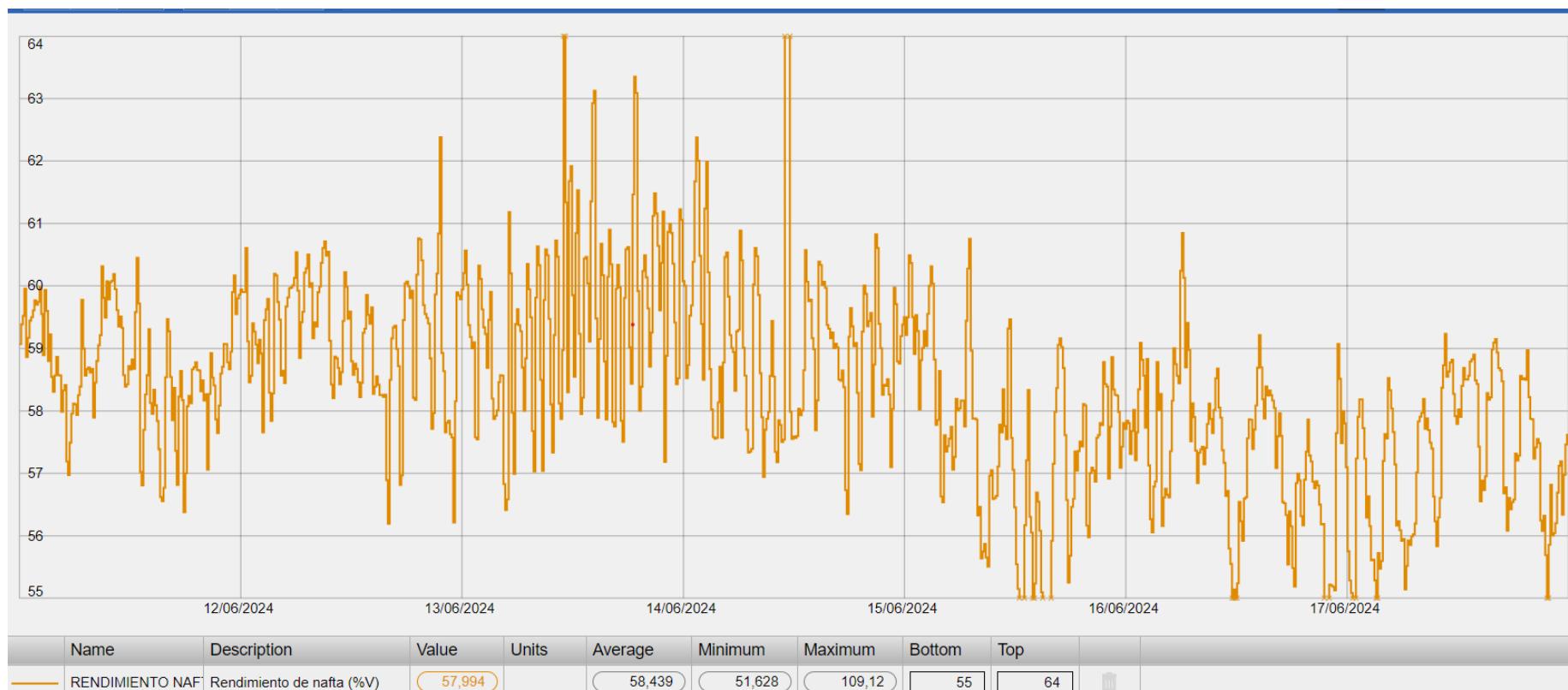
- **TEMPERATURA DEL REGENERADOR**
- **CIRCULACION DE CATALIZADOR, y por lo tanto Cat Oil (C/O)**
- **CONVERSION**
- **RENDIMIENTO EN DECANTADO Y DIESEL**
- **RENDIMIENTO EN isobutileno**
- **RENDIMIENTO EN NAFTA Y MON**
- **CONSUMO DE AIRE**



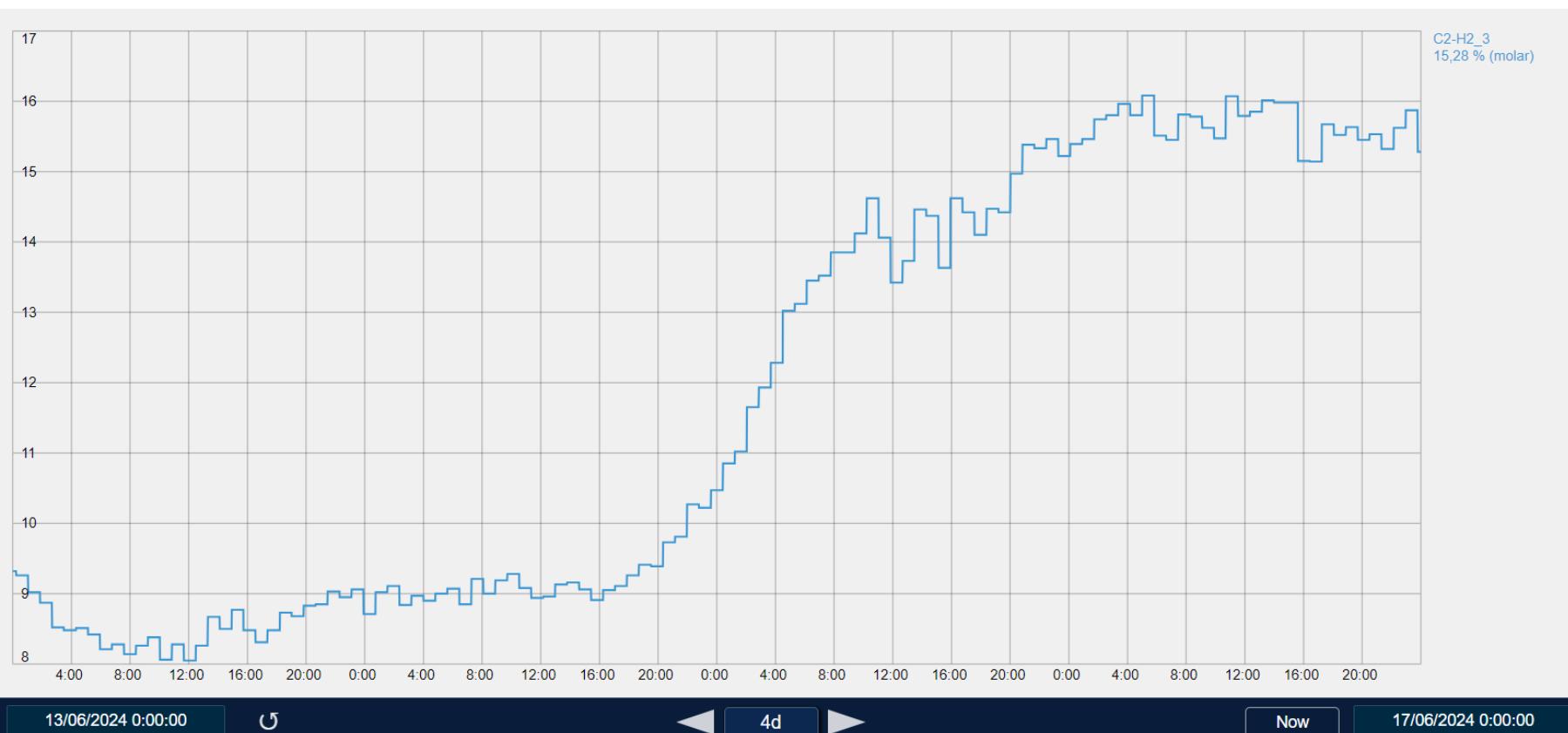
## 9. EJERCICIOS PRACTICOS

## TROUBLESHOOTING

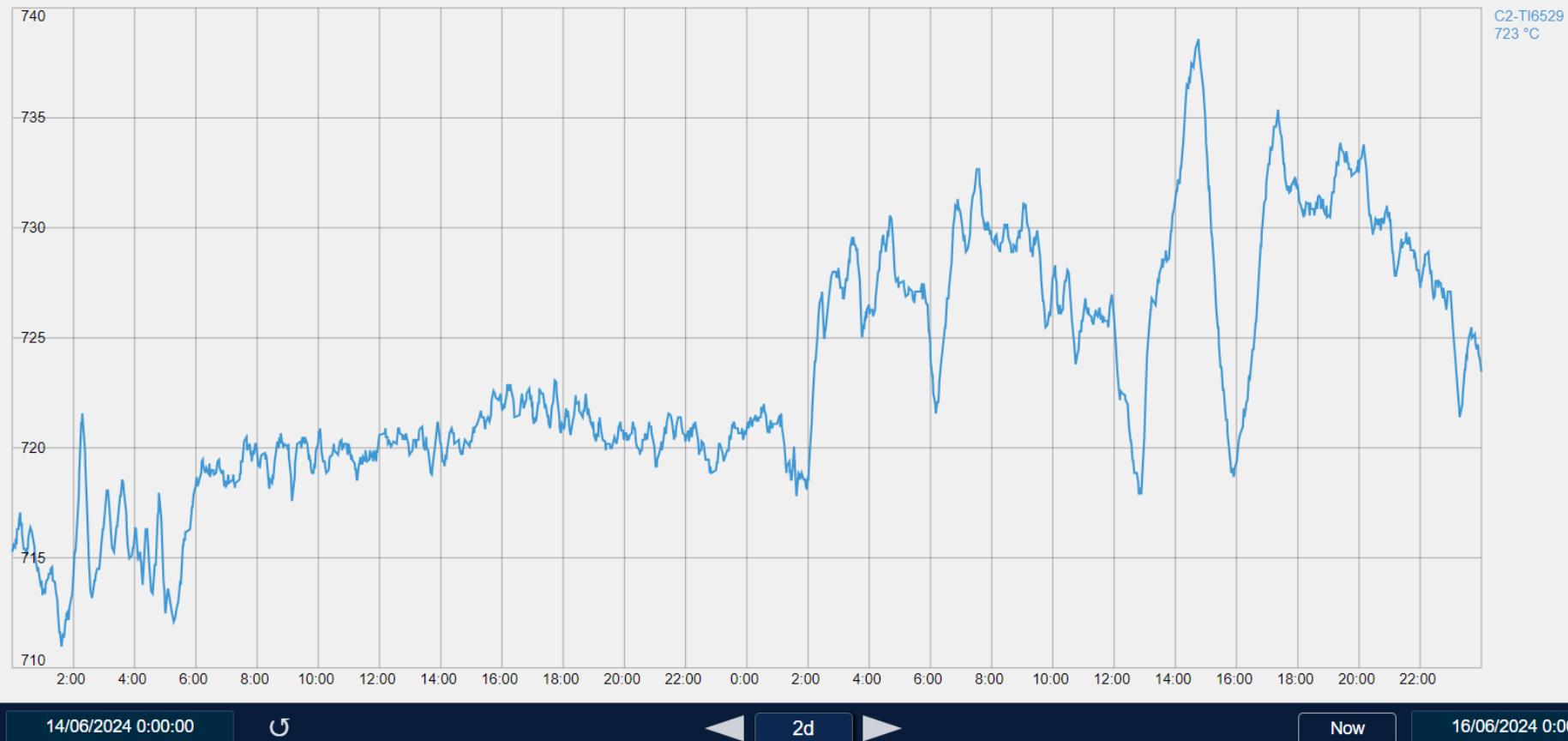
Son las 2 de la mañana. Te llama el supervisor del FCCII y te comenta que en las últimas 8 horas se le ha bajado el rendimiento de la Nafta más de un 5%. Se le está complicando la operación y necesita tu ayuda. ¿Qué preguntas le harías?



## H<sub>2</sub> en el Fuel Gas



## Temperatura del regenerador



14/06/2024 0:00:00



2d



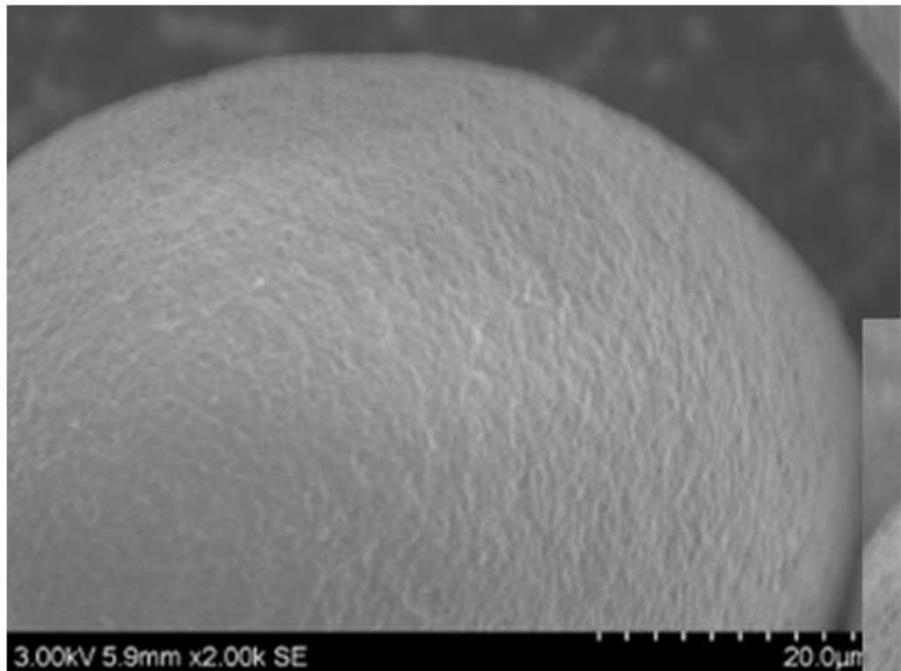
Now

16/06/2024 0:00:00

## Muestra de catalizador regenerado

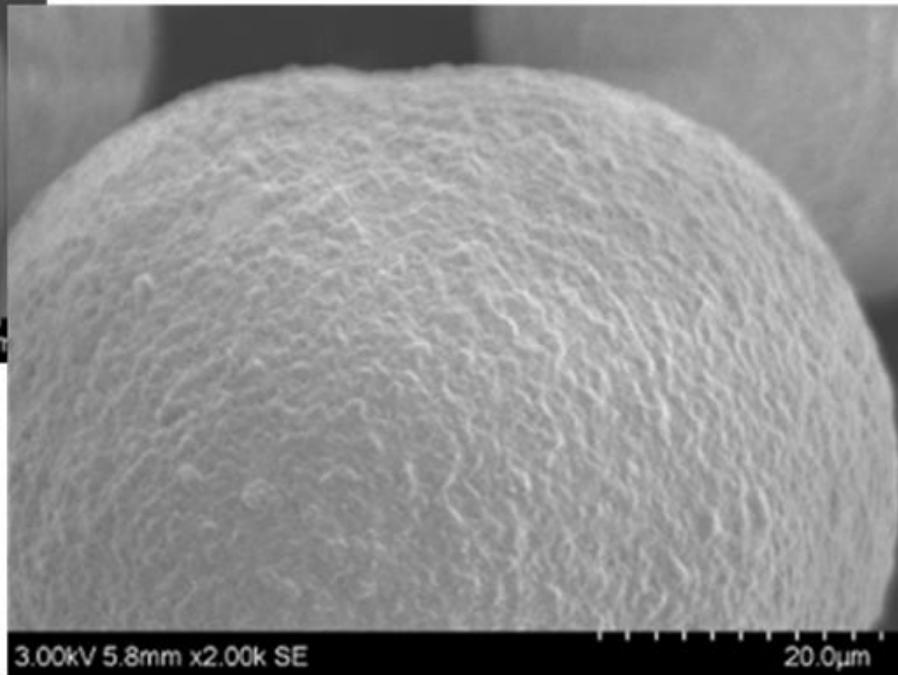


## ¿CUÁL ERA EL PROBLEMA?



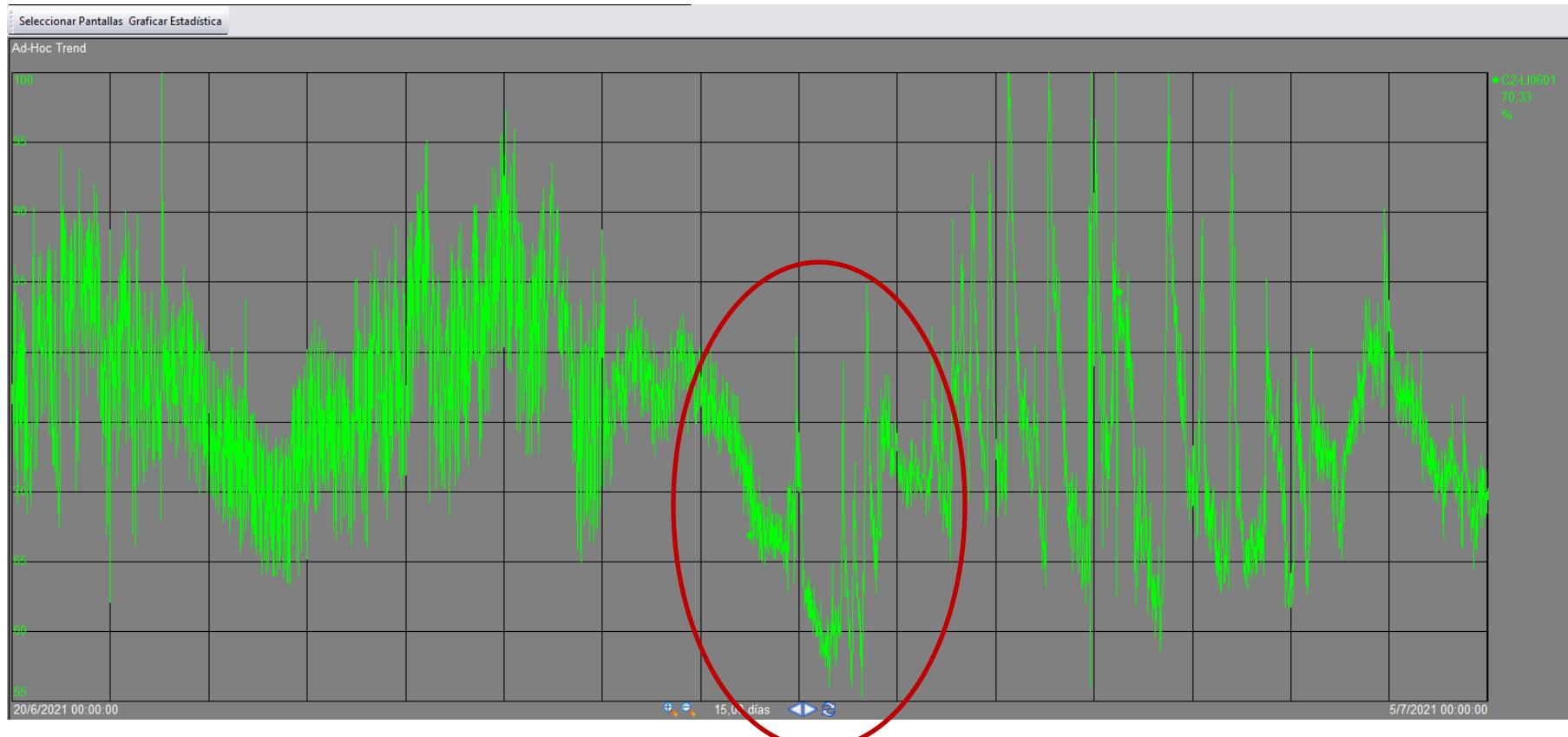
May. 19  
Fe = 0.66 wt%  
CaO = 0.22 wt%  
No hay evidencia de nódulos

Jun. 16  
Fe = 0.81 wt%  
CaO = 0.32 wt%  
Ligera evidencia Nódulos

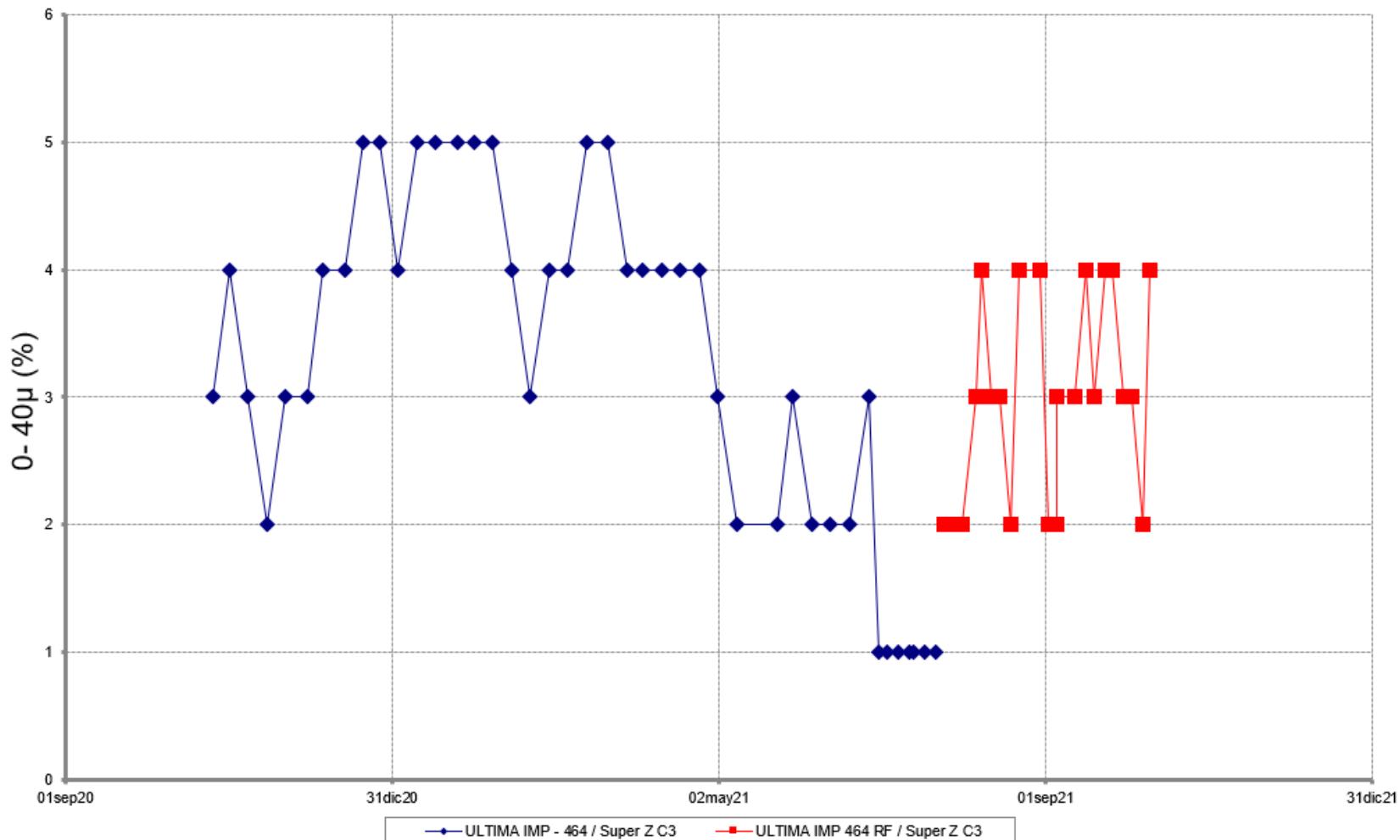


## TROUBLESHOOTING

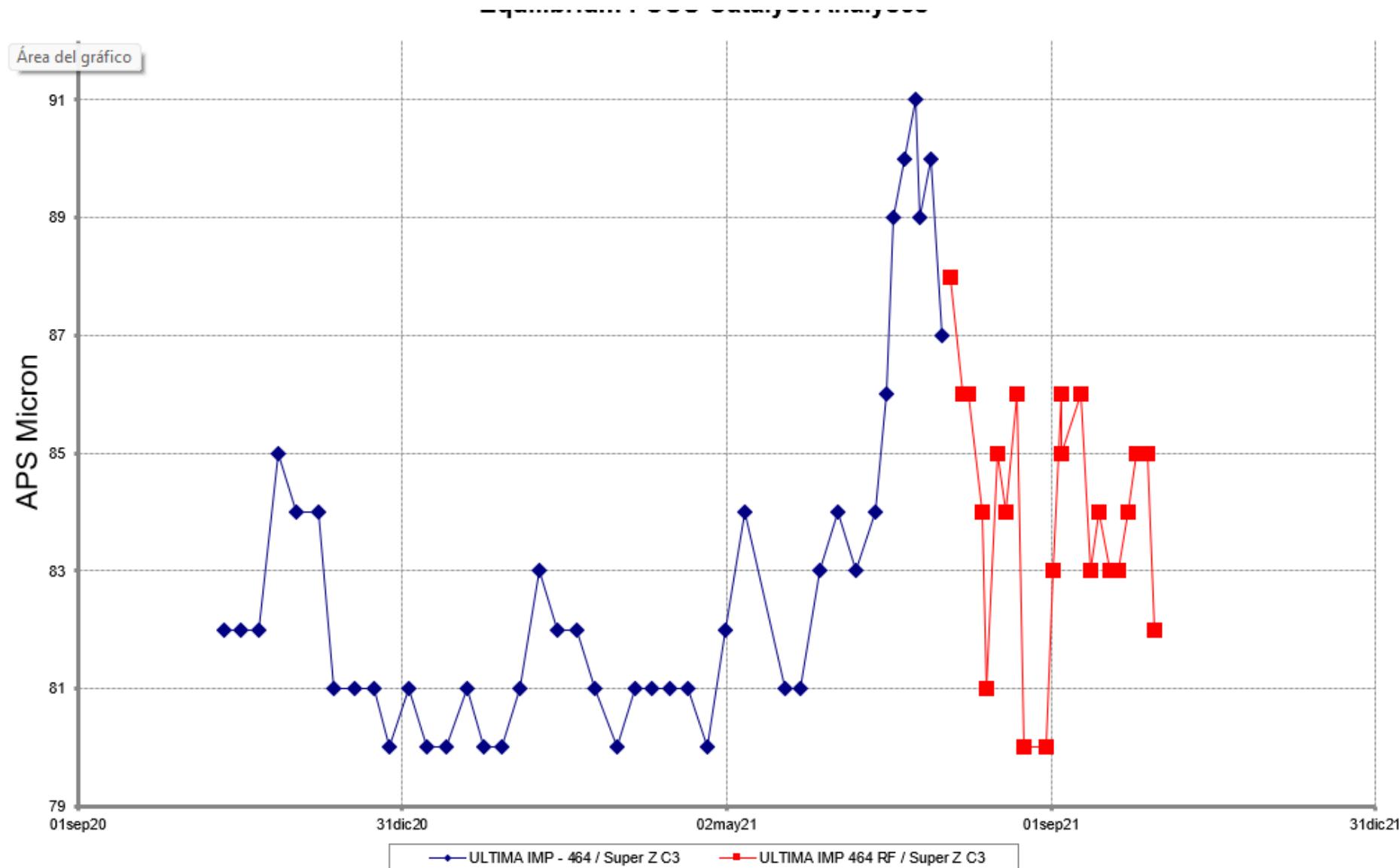
Estás en la oficina un día tranquilo (ponele) y el supervisor del cracking catalítico te avisa que está bajando carga a la unidad porque no está pudiendo mantener los niveles en el reactor. Ya lo viene observando desde hace un par de semanas, pero ahora se ha vuelto insostenible. ¿Qué le preguntarías?



## Análisis de Finos catalizador de equilibrio



## APS (Average Particle Size)



**FIN**

**MUCHAS GRACIAS**