

Estudio de la reducción de azufre en gasolina bajo condiciones de craqueo catalítico de lecho fluidizado de VGO con aditivos a base de estructuras tipo Ofretita

Study of sulfur reduction in gasoline fraction from VGO under fluid catalytic cracking conditions with additives based in offretite type structure

Imalay Villamizar, Yajaira Guillén*

Pericia de Catálisis / Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación / INTEVEP S.A, Los Teques, Edo. Miranda, Venezuela. E-mail: guillenys@pdvsa.com

Recibido 02/10/2017

Aceptado para publicación 28/01/2020

Resumen

Se estudió el efecto de la composición de aditivos reductores de azufre en gasolina durante el proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC). Se prepararon tres aditivos, con fase activa zeolita de topología Ofretita (OFF), con matriz (caolín), para dos de los aditivos esta matriz se modificó con Zinc (OFF-Zn) y Magnesio (OFF-Mg). Los mismos se desactivaron con vapor de agua a 788 °C, denominándolos OFF D, OFF-Zn D y OFF-Mg D. Los sólidos se evaluaron en una planta de microactividad de FCC a escala banco. La tasa de adición fue 90:10 catalizador-aditivo, a una temperatura de reacción de 525 °C, variando la relación catalizador/alimentación (Cat/Oil) entre 4 y 6 para el análisis de severidad. La actividad catalítica demostró que al aumentar la severidad los catalizadores con aditivos OFF, OFF-Mg superan la conversión arrojada por el catalizador base, demostrando una contribución favorable en el desempeño del catalizador al adicionarle 10% de aditivo. La adición de los aditivos contribuye a la remoción de compuestos azufrados en el corte de gasolina. A Cat/Oil= 4 todos los aditivos superan el porcentaje de reducción de azufre en el corte de la gasolina respecto al catalizador base.

Palabras claves: FCC, Aditivos, azufre.

Abstract

The effect of the composition of sulfur reducing additives on gasoline was studied during on fluidized catalytic cracking process. Three additives were prepared with zeolite active phase of Ofretita topology (OFF), matrix (kaolin) modified with Zinc (OFF-Zn) and Magnesium (OFF-Mg). They were deactivated with steam at 788 °C, denoting them OFF D, OFF-Zn D and OFF-Mg D. The solids were evaluated in a bank scale FCC microactivity plant. The addition rate was 90:10 catalyst-additive, at a reaction temperature of 525 °C, varying the catalyst / feed ratio (Cat / Oil) between 4 and 6 for the severity analysis. The catalytic activity showed that by increasing the severity, the catalysts with OFF, Mg-OFF additives exceed the conversion of the base catalyst, showing a favorable contribution in the performance the adding 10% of the additive. The addition of the additives contributes to the removal of sulfur compounds in gasoline cuts. A Cat / Oil = 4 all additives exceed the percentage of sulfur reduction gasoline with respect to the base catalyst. Key words: Additives, FCC, sulfur.

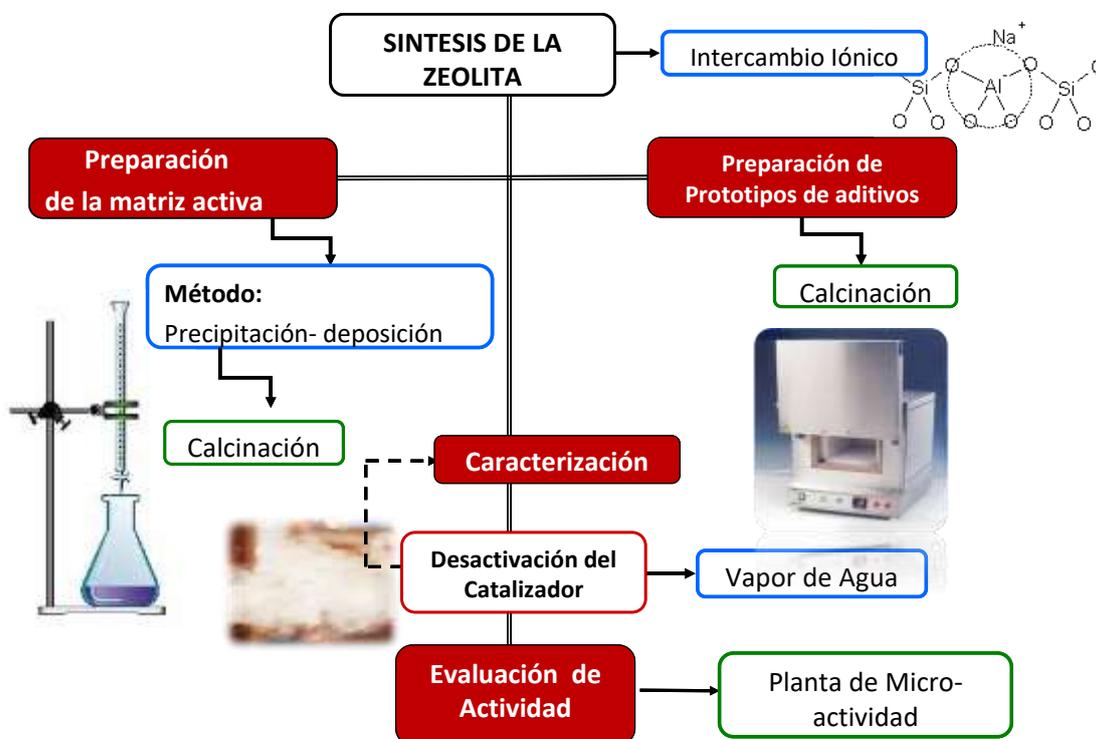
Keywords: FCC, Additives, sulfur.

Highlights

1. Se demuestra que el uso de los aditivos en la conversión de VGO modifica el desempeño del catalizador base, y la mezcla del lecho catalítico es más sensible a los cambios de severidad del proceso
2. El empleo del catalizador base mas aditivo a base de zinc a Cat/Oil 4 reduce el contenido de azufre en gasolina en un 7% respecto al catalizador base, mientras el catalizador base mas aditivo a base de magnesio es más selectivo a la desulfuración en gasolina, disminuyendo alrededor de un 13% en la fracción a gasolina.
3. A baja severidad el aditivo base sin metal y el promovido con zinc presentan menor conversión a gas seco respecto al que contiene magnesio.
4. El aumento en la relación catalizador/ carga conduce a un aumento en el porcentaje de coque.

© Sociedad Venezolana de Catálisis.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

Las fracciones resultantes de los procesos de refinación contienen heteroátomos como azufre, nitrógeno y elementos metálicos, que son contaminantes de alto impacto ambiental. Entre estos heteroátomos, el azufre es el que más afecta el proceso de refinación, ya que altas concentraciones en las corrientes pueden desactivar los catalizadores, provocar corrosión en equipos y esta asociado a problemas ambientales ya que durante la combustión de la gasolina terminada en los vehículos automotores genera óxidos de azufre (SO_x). En este sentido, las legislaciones ambientales disponen especificaciones en la calidad de los productos refinados y regulaciones en cuanto a las emisiones de contaminantes a la atmósfera [1]. Las regulaciones en cuanto a la disminución del contenido de azufre en la gasolina, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones actuales y futuras para la gasolina.

Región/País/Estado	Contenido máximo de azufre (ppm)	
	Actual	Planificado
EE. UU	30	< 10
California	15	
Europa	50	
Japón	10	

Datos tomados de: SEA-0094,2008 [1]

Uno de los procesos de mayor atención para el cumplimiento de las regulaciones internacionales es el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) ya que, en las refinerías, las unidades de FCC producen entre 30 y 40% del volumen total de gasolina, por lo que se convierte en el mayor contribuyente (cerca del 90%) del contenido de azufre en el *pool* [2]. Es por ello que han sido desarrolladas nuevas tecnologías para reducir el contenido de azufre en la nafta durante el proceso mismo de FCC [3]. Una alternativa provechosa es desarrollar un catalizador-aditivo que presente buena actividad y selectividad en la desulfuración *in situ* en la unidad. Para lograr esta reducción podrían emplearse 1) Sólidos basados en la capacidad de adsorción de SO_x y 2) Sólidos con propiedades de craqueo “selectivo” de estas moléculas [1]. Con el uso de adsorbentes, se busca remover el azufre efluente de la unidad de FCC como SO_x . Generalmente el tipo de adsorbente usado en esta aplicación es una alúmina de alta área superficial, aunque también se ha evaluado con sólidos tipo espinelas de aluminatos de magnesio ($MgAl_2O_4$ y $Mg_2Al_2O_5$). Los sólidos con mayor contenido de Mg han mostrado ser más efectivos para este proceso [1]. Los sólidos con propiedades de craqueo “selectivo” buscan minimizar el contenido de azufre en los productos del craqueo (gasolina, diesel, etc), para este fin, los aditivos reportados en la literatura son óxidos metálicos soportados que posean propiedades de acidez Lewis, donde particularmente el Zn ha mostrado un alto desempeño [4-5]. El efecto promotor del Zn se ha asignado a la formación de la espinela $ZnAl_2O_4$ que favorece la formación de sitios ácidos fuertes [3]. Debido a las características de estos sólidos se considera interesante su evaluación para verificar su funcionamiento en la reducción de azufre en la gasolina durante el proceso de FCC, para ello se prepararon tres aditivos, con fase activa Ofretita(OFF), modificando la matriz (caolín) para dos de los aditivos con Mg (OFF-Mg) y Zn (OFF-Zn). El catalizador base, corresponde a un catalizador comercial que se mantuvo en una proporción 90% catalizador + 10% aditivo durante los experimentos.

2. Experimental

2.1. Preparación de aditivos

Se prepararon tres aditivos con una proporción de 25% de fase activa, 70% de matriz y 5% de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Para todas las experiencias se mantuvo la fase activa con topología OFF desarrollada por PDVSA-INTEVEP [6], la matriz fue caolín que se modificó para dos de los aditivos impregnando con zinc (Zn) y magnesio (Mg) con el objeto de obtener 5% del metal sobre el soporte, los sólidos fueron tamizados para obtener un tamaño de partícula en un rango entre 45-250 μm . Los aditivos se sometieron a desactivación con vapor de agua, para simular las condiciones de actividad en equilibrio del FCC. Los aditivos desactivados se denominaron: OFF D; OFF-Zn D y OFF-Mg D. Para efectos de forma y simplicidad de las gráficas presentadas en este trabajo, se referirá para todas las pruebas catalíticas y caracterización de los sólidos presentados omitiendo la letra “D”.

2.2. Caracterización

Los aditivos se caracterizaron empleando las siguientes técnicas: Análisis textural por adsorción de N_2 en un equipo Micromeritics Tristar 3000, para determinar la composición química de los sólidos se realizó fluorescencia de rayos X (FRX) empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca PANalytical Modelo Axios-Petro, y el análisis elemental se realizó por espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) usando el equipo VARIAN,

modelo Vista Pro CCD.

2.3. Pruebas catalíticas

La evaluación se realizó en una planta de pruebas de microactividad, dirigida a catalizadores de craqueo catalítico fluidizado (FCC) ACE-R+MM a escala banco, junto a un catalizador comercial de FCC, la tasa de adición en el inventario fue 90:10 catalizador-aditivo, a una temperatura de reacción de 525°C y una masa total de lecho catalítico de 9 gramos variando la relación catalizador- carga (Cat/Oil) entre 4 y 6.

2.4. Evaluación de los productos

Los productos de las pruebas de microactividad se cuantificaron a partir de los datos proporcionados por las técnicas: cromatografía de gases (CG) para los productos gaseosos, según la adaptación de las normas ASTM D1945-03 [7] ASTM D1946-90 [8] y *UOP Method 539* [9], donde pueden observarse hasta rastros de C₆, tubo colorimétrico para H₂S; cromatógrafo de destilación simulada con canal de azufre y carbono, según norma ASTM D-2887 [10], azufre discriminado por cromatografía de gases y quimioluminiscencia como una adaptación de la norma ASTM-D5623 [11], determinación de carbono y azufre empleando un analizador de combustión para los productos sólidos.

3. Resultados Y Discusión

3.1. Análisis químico y textural

La Tabla 2 muestra las propiedades de los sólidos estudiados. Para el análisis textural los aditivos arrojan un área superficial significativamente inferior respecto al catalizador base, hecho relacionado con la baja cristalinidad de los aditivos preparados debido a su composición, donde el 70% corresponde a la matriz de baja área superficial y cuya estructura es parcialmente amorfa. Al comparar el diámetro promedio de poros del catalizador base con los aditivos, se evidencia un aumento del mismo, como era de esperarse, ya que los aditivos están compuestos en su mayoría por una matriz de poros grandes, superiores a los poros existentes en el catalizador base, de esta manera estos aditivos facilitan la accesibilidad de grandes moléculas de hidrocarburos, contenidas en la alimentación [12]. Respecto a la composición química de los sólidos, se detallan los porcentajes de alúmina Al₂O₃, óxidos de SiO₂; y la relación molar Si/Al. La cantidad incorporada de Zn y Mg no se corresponde con el valor nominal de 5 %p/p, hecho atribuido al método empleado para la precipitación de estos metales en el cual pudiera haber ocurrido una precipitación incompleta del metal principalmente por fluctuaciones del pH durante el procedimiento empleado.

Tabla 2. Análisis químico y textural.

Sólido	ANALISIS TEXTURAL		FLUORESCENCIA			ANALISIS ELEMENTAL (±0,025%)	
	Área Total (± 6 m ² /g)	Diámetro promedio de Poro (Å)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Si/Al	% Mg	% Zn
Cat. Base	234	42,88	48,1	47,4	0,94	0,018	<0,01
OFF	35	139,81	38,5	52,8	1,16	----	----
OFF-Zn	16	244,39	38,7	55,1	1,21	----	3,64
OFF-Mg	29	137,85	35,2	56,9	1,38	3,36	----

3.2. Efecto de la severidad en la conversión

La Figura N°1 muestra el porcentaje de conversión del VGO como resultado de su exposición a diferentes severidades, donde la conversión aumenta con la relación Cat/Oil. Se observa que excepto para catalizador con aditivo OFF-Zn, al aumentar la severidad los catalizadores con aditivos superan la conversión arrojada por el catalizador base, demostrando que existe una contribución positiva en el desempeño del catalizador al mezclarse con 10% de aditivo, la menor conversión para OFF-Zn se atribuye a la baja área superficial obtenida (ver Tabla II), donde a menor área superficial menor contacto entre el catalizador-aditivo y la alimentación, lo que conduce a la disminución de la actividad catalítica.

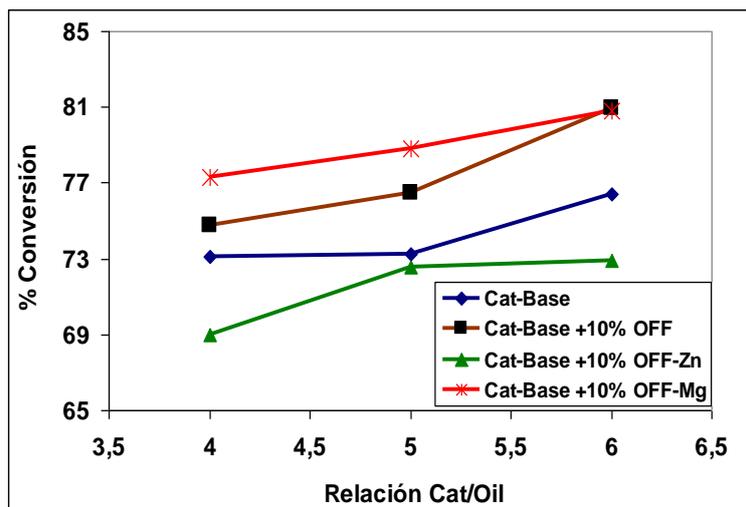


Figura 1. Porcentaje de conversión en función a la relación Cat/Oil.

3.3. Selectividad a gasolina, coque y H₂S

La Tabla 3 resume las selectividades obtenidas de los productos de la reacción al variar la severidad en la relación cat/oil. La conversión a gasolina para el catalizador con aditivo OFF-Zn fue similar al catalizador base, lo que indica que este aditivo no perjudica la selectividad al producto deseado. Se obtuvo un aumento del porcentaje de coque al aumentar la relación Cat/Oil para todos los sólidos con aditivos, ya que se aumenta el tiempo de residencia de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador durante la reacción, lo que conduce a un mayor contacto con las moléculas de hidrocarburos de la carga promoviendo la deposición de coque producido por las propias reacciones de craqueo [12], esto obstruye los sitios activos del catalizador generando la disminución en la conversión a producto deseado por la neutralización de los sitios ácidos [13].

Para el catalizador base y el catalizador con aditivo OFF-Mg se obtuvo una disminución en el rendimiento de H₂S con el aumento de la relación Cat/Oil, lo que permiten inferir que el aditivo OFF-Mg se comporta como un sólido adsorbente o de captura de SO_x los cuales son adsorbidos en sitios de óxidos metálicos básicos formados por espinelas de aluminatos de magnesio (MgAl₂O₄ y Mg₂Al₂O₅). Mientras que el catalizador con aditivo OFF-Zn presenta un aumento en el rendimiento a H₂S bajo las mismas condiciones, resultado que podría atribuirse al contenido de zinc ya que se ha demostrado que el zinc impregnado sobre la matriz se comporta como un sólido ácido de Lewis (ZnO/Al₂O₃) y que los mismos disminuyen el contenido de azufre en la nafta, ocasionando el aumento en la producción a H₂S sin afectar significativamente otros rendimientos.

Tabla 3. Resultados de conversión a gasolina, coque y H₂S para los sólidos estudiados.

Sólido	Conversión a gasolina, %		
	Cat/Oil 4	Cat/Oil 5	Cat/Oil 6
Cat.Base	43,39	40,92	41,39
Cat.Base + OFF	41,16	39,77	38,99
Cat.Base + OFF-Zn	43,35	42,34	41,77
Cat.Base + OFF-Mg	38,61	39,19	38,41
Sólido	Rendimiento a Coque, %		
Cat.Base	4,43	3,38	4,20
Cat.Base + OFF	2,87	5,49	6,89
Cat.Base + OFF-Zn	2,90	3,09	3,47
Cat.Base + OFF-Mg	5,60	6,23	6,64
Sólido	Rendimiento a H ₂ S, %		
Cat.Base	2,07	2,06	1,21
Cat.Base + OFF	0,87	1,27	1,64
Cat.Base + OFF-Zn	0,24	1,55	1,84
Cat.Base + OFF-Mg	1,47	1,17	1,15

3.4. Relación entre la composición de los aditivos y la distribución de especies de azufre en los productos.

En la Tabla 4 se muestra la variación de la concentración de azufre en los productos sólido, gas y líquido con la relación cat/oil.

Al comparar el catalizador base con el catalizador+OFF se considera despreciable la variación de la concentración de las especies de azufre en el líquido a las diferentes relaciones Cat/Oil indicando que la adición de este aditivo al catalizador base no promueve el craqueo de las especies de azufre en el corte deseado.

Por otra parte el empleo del catalizador base+OFF-Zn a Cat/Oil 4 reduce el contenido de azufre en gasolina en un 7% respecto al catalizador base, los resultados muestran que el aumento en la severidad para este sólido va en detrimento con la reducción de azufre en el corte de gasolina, por lo que se podría inferir que las moléculas de H₂S producidas durante la reacción, podrían recombinarse con olefinas o diolefinas presentes generando compuestos más pesados encontrándose en el rango de la gasolina [1]. A su vez las especies de azufre en el gas aumentan con la severidad y la concentración en el sólido disminuye, se infiere que contenido de zinc en este aditivo le permite comportarse como un sólido ácido de Lewis (ZnO/Al₂O₃) ocasionando el aumento en la producción a H₂S, actuando como sólido para craqueo “selectivo” de las moléculas azufradas.

Respecto a el catalizador base+OFF-Mg a Cat/Oil 4 es también más selectivo a la desulfuración en gasolina en comparación con el catalizador base, disminuye el azufre en la fracción líquida para Cat/Oil 4 y 5 de alrededor de 13% en gasolina, ocasionando un aumento en la proporción de azufre en el sólido, resultados que se atribuyen a la presencia de óxidos metálicos básicos formados por el Mg, lo que promueve la interacción de las moléculas azufradas con dichos sitios resultando mayor selectividad de azufre en esta fracción. Al aumentar la severidad, para la relación Cat/Oil de 6 se obtuvo un aumento considerable en el contenido de azufre en el corte de gasolina, hecho que podría estar relacionado con la recombinación de H₂S con olefinas o diolefinas resultantes del craqueo formando intermediarios que pueden reorganizarse generando compuestos cíclicos tetrahidrotiofénicos los cuales a su vez transformarse rápidamente a compuestos tiofénicos quedando en el corte de la gasolina. Justificando así la disminución de azufre en la fracción gas a esta relación Cat/Oil=6.

Tabla 4. Concentración de azufre en los cortes sólido, líquido y gaseoso a diferentes relaciones Cat/Oil.

Sólido	Cat/Oil 4			Cat/Oil 5			Cat/Oil 6		
	S en la fracción (ppm)			S en la fracción (ppm)			S en la fracción (ppm)		
	Gas	Sólido	Gasolina	Gas	Sólido	Gasolina	Gas	Sólido	Gasolina
Cat.Base	5333	889	1898	2000	891	1868	5500	2351	1267
Cat.Base +OFF	2000	889	1868	2500	1666	1723	2100	1655	1981
Cat.Base + OFF-Zn	2000	953	1771	4333	929	2059	1500	834	2002
Cat.Base + OFF-Mg	5500	1992	1464	5900	1549	1495	2500	1691	2150

Nota: Al considerar el rendimiento de azufre en los cortes de LCO Y HCO para los sólidos en estudio se obtuvo un cierre de balance de azufre entre el 90-100 % para todos los sólidos.

5. Conclusiones

Existe una contribución positiva en el desempeño del catalizador al adicionarle el 10% de aditivo para la reducción de azufre. El aumento en la relación catalizador/ carga conduce a un aumento en el rendimiento a formación de coque, que debe evaluarse según necesidades de cada FCCU.

La adición de los prototipos de aditivos contribuye al craqueo de los compuestos azufrados en el corte de gasolina a cat/Oil=4 ocasionando una disminución en la concentración de especies azufradas en esa fracción respecto al catalizador base, siendo el catBase+OFFMg el de mejor desempeño.

Referencias bibliográficas

1. Y. Guillen, C. Valero, V. Escobar, Aditivos reductores de azufre en unidades de FCC. Intevp, S.A. Caracas 1070-A Venezuela (2008) SEA-0094,2008.
2. G. Davison, Guía para craqueo catalítico fluidizado parte I, II y III. Baltimore, Maryland, (1993).
3. F. Can, A. Travert, V. Ruaux, JP. Gilson, F. Maugé, R. Hu, RF. Wormbecher, FCC gasoline sulfur reduction aditives: Mechanism and actives sites. Journal of Catalysis 249 (2007) 79–92.
4. W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, X. Zhao, N. RajagopalaK, M.S. Ziebarth, C.J. Pereira, Catalysis reviews science and engineering 1&2 (1998) 39-79.
5. M. Andersson, S.G. Pirjamali, M. Jaras, K. Boutonnet. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. (1999) 565-573.
6. A. Quesada y G. Vitale, Offretite aluminosilicate composition and preparation and use of same. PDVSA-Intevp. Solicitud de patente US 2006246002 (A1).
7. ASTM D1945-03. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography
8. ASTM D1946-90. Standard practice for analysis of reformed gas by gas cromatography (Reapproved 2006)
9. UOP Method 539. Refinery gas analysis by gas chromatography.
10. ASTM D2887-97a Standard Test Method for Boiling rang Distribution of petroleum fractions by Gas Chomatography, ASTM, 100Barr.PA 19428 USA.
11. ASTM D5623-94. Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection.
12. <http://books.google.co.ve/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&dq=cat%C3%A1lisis+heterog%C3%A9nea,+caracterizaci%C3%B3n+de+catalizadores&hl=es419&sa=X&ei=vTzaU4CLLvgsAS3g4CwDg&ved=0CBgQ6AEwAQ#v=onepage&q=cat%C3%A1lisis%20heterog%C3%A9nea%2C%20caracterizaci%C3%B3n%20de%20catalizadores&f=false> [Libro en línea] consultado el 05/05/17
13. Y. Aponte, Sulfur reduction using FCC additives in aromatic gasoline environment. Engineering science department of chemical and biochemical engineering the University of Western, (2011).