

Momento Técnico

ARTÍCULO



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

DENALI: nueva plataforma de catalizadores para máxima conversión de fondos

Renato Necco Castro

Consultor Técnico
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Lilian Rodrigues Canabarro

Ingeniera de Procesos
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Marlon Brando Bezerra de Almeida

Consultor Técnico Senior
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Allan Silvestre Knapik

Ingeniero de Procesos
CENPES/PDIDMS/PRGN/GPF

Los catalizadores **DENALI**, producidos por la nueva tecnología **GRANITETM**, representan la más nueva familia de productos desarrollados por la sociedad tecnológica entre **ALBEMARLE, FCC SA y PETROBRAS**. La familia de catalizadores **DENALI** fue el resultado de muchos años de actividades en diferentes proyectos de **P&D** para alcanzar el objetivo de la misma conversión de fondos de los productos **TOPAZ** con ventaja en selectividad a coque.

Los catalizadores **DENALI** poseen dos características que los difieren de los catalizadores **TOPAZ**:

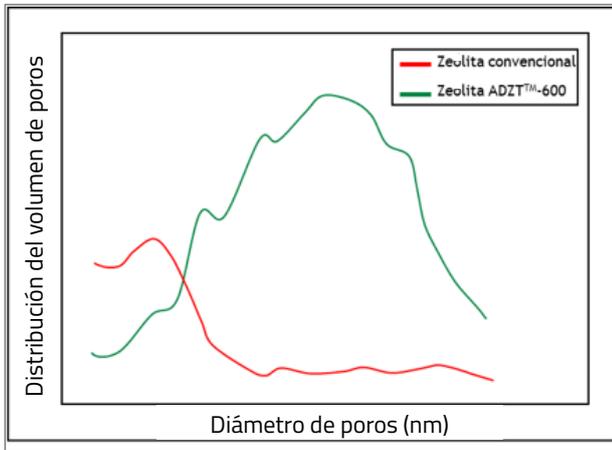
- a. Nueva matriz aglutinante;
- b. Nueva tecnología de zeolita Y ultra estabilizada.

La nueva matriz aglutinante **ADMTM-85** fue introducida para optimizar la distribución de poros en el catalizador y mejorar la estabilidad de los sitios ácidos de la zeolita Y cuando el producto es sometido a las condiciones típicas del regenerador de la unidad de **FCC**. Además de las características citadas arriba, la nueva matriz también provee capacidad aglutinante adicional, garantizando mayor resistencia mecánica de la partícula de catalizador, lo que puede ser utilizado para aumentar el tenor de ingredientes activos y mejorar aún más el desempeño.

JULIO
2023

La nueva tecnología para ultra estabilización de zeolita Y fue desarrollada para que este ingrediente modificase el perfil de productos del craqueo con reducción significativa del rendimiento de coque. La nueva zeolita **ADZTTM-600** desarrollada por medio de esta tecnología es producida en condiciones operacionales específicas para garantizar aumento de la estabilidad y retención de microporos, que proporcionan un equilibrio entre actividad y transferencia de hidrógeno. De esta forma, los sitios ácidos de este tipo de zeolita son optimizados, lo que favorece el menor rendimiento de coque. Además, la nueva zeolita presenta diferencias relevantes de distribución de poros en relación a la zeolita convencional (**figura 1**), lo que proporciona mayor facilidad de acceso a los sitios ácidos.

Figura 1 – Distribución de tamaño de poros de zeolita convencional y ADZTTM-600.



Con el intuito de completar el ciclo de desarrollo de la nueva tecnología de catalizadores **DENALI**, una muestra comercial del producto fue sometida a test de desempeño en **CENPES** con carga nacional en escalas de laboratorio y piloto en comparación directa con los principales catalizadores **TOPAZ** consumidos en las refinerías de **PETROBRAS**. Los catalizadores **TOPAZ** han sido utilizados con éxito para maximizar la conversión por medio de la reducción del rendimiento del producto de fondo. Entretanto, se observó una oportunidad de mejora de sistemas catalíticos de alta accesibilidad con mejor selectividad a coque, permitiendo alcanzar el potencial máximo de rentabilidad.

En la **tabla I** son mostradas las propiedades texturales de los catalizadores vírgenes y después de las etapas de impregnación con metales y desactivación en unidad de lecho fluidizado. El catalizador **DENALI** presentó ventaja en la retención de volumen de microporos (MiPV) en relación con los catalizadores **TOPAZ**, representados en esta comparación por los catalizadores **UPGRADER**, **ZIRCON** y **OPAL SC LRT**. Esta propiedad está directamente relacionada con el área de zeolita del catalizador, lo que indicó que la nueva matriz **ADMTM-85**, asociada a la zeolita

ADZTTM-600, confiere mayor protección a los sitios activos de la zeolita, principal componente del catalizador.

Tabla I – Propiedades texturales antes y después de la desactivación en la presencia de metales contaminantes

SAMPLE		DENALI	UPGRADER	ZIRCON	OPAL SC LRT
VIRGIN	BET A.E. (m ² /g)	246	277	299	285
	MiPV (cm ³ /g)	0.046	0.060	0.070	0.066
	MSA (m ² /g)	146	150	150	145
IMPREGNATION	Ni (ppm)	909	899	871	1009
	V (ppm)	1135	1071	1033	1092
DEACTIVATION	BET A.E. (m ² /g)	140	145	149	146
	MiPV (cm ³ /g)	0.019	0.014	0.019	1.016
	MSA (m ² /g)	99	115	108	111
RETENTION	BET A. E. (Ret%)	57	52	50	51
	MiPV (Ret%)	40	23	27	25
	MSA (Ret%)	68	77	72	76

Donde:

BET A.E = Área específica determinada por el método BET
 MiPV = Volumen microporos
 MSA = Área externa o área de mesoporos

Las **figuras 2 y 3** ilustran los resultados de rendimiento de coque y aceite clarificado (**OCLA**), siendo este el producto de fondo de unidad de craqueo comercial (**UFCC**), en los test realizados en unidad de craqueo de laboratorio (ACE), mientras las **figuras 4 y 5** muestran los rendimientos de los productos obtenidos en los test en unidad de craqueo en escala piloto (DCR). Los resultados de evaluación de desempeño, tanto en escala de laboratorio como en piloto, fueron ampliamente favorables al catalizador **DENALI**, mostrando la mejora esperada en selectividad a coque en relación con todos los productos con tecnología **TOPAZ** testados, con conversión de fondos (representada por el rendimiento de **OCLA**) por lo menos similar, lo que resultó en mayor conversión de fondos al rendimiento de coque constante (**figura 6**). Otra ventaja del catalizador **DENALI** observada en el test en escala piloto fue el mayor octanaje de la Nafta craqueada (**figura 7**).

Figura 2 – Rendimiento de coque a conversión constante en unidad ACE.

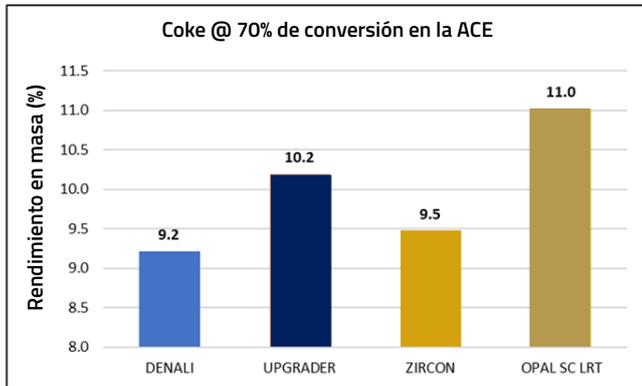


Figura 5 – Rendimiento de aceite clarificado a conversión constante en unidad piloto.

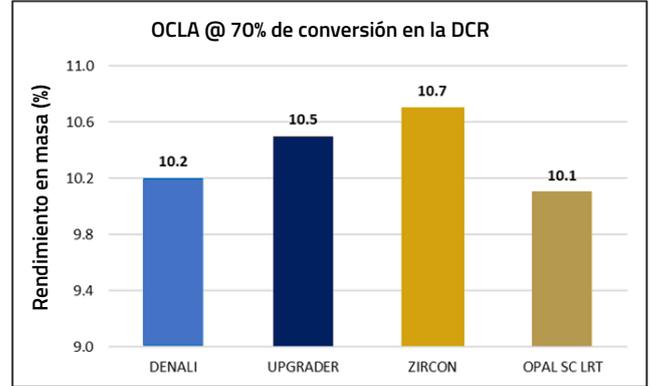


Figura 3 – Rendimiento de aceite clarificado a conversión constante en unidad ACE.

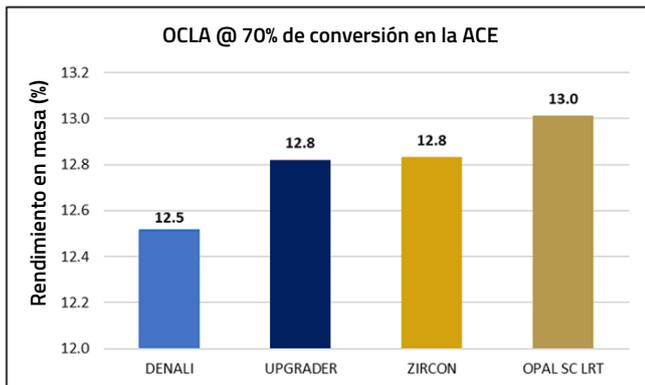


Figura 6 – Rendimiento de aceite clarificado a coque constante en unidad piloto.

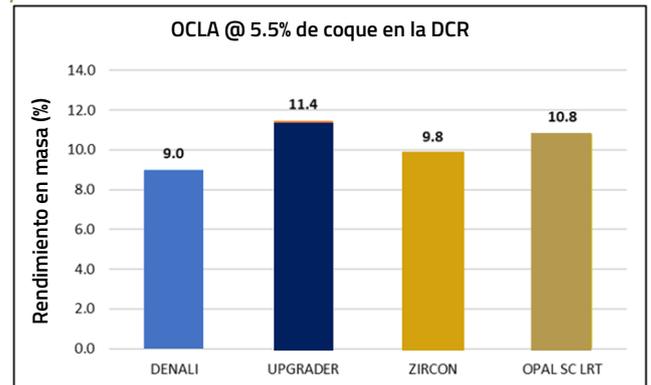


Figura 4 – Rendimiento de coque a conversión constante en unidad piloto.

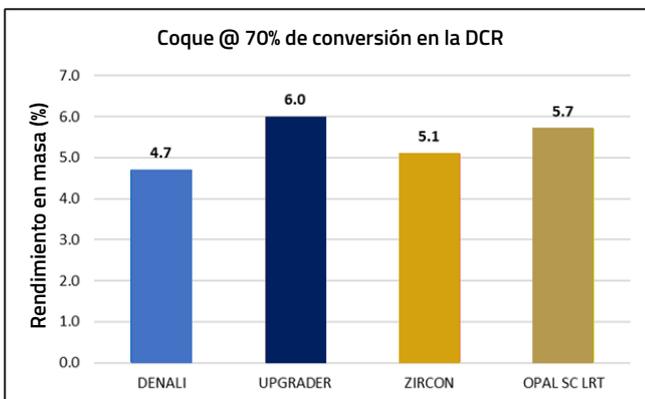
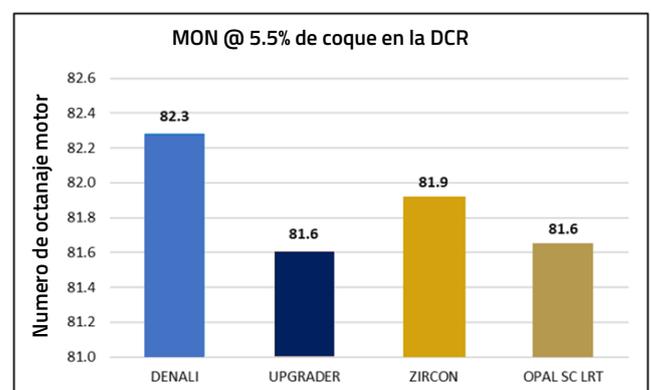


Figura 7 – Número de octanaje motor de la Nafta craqueada.

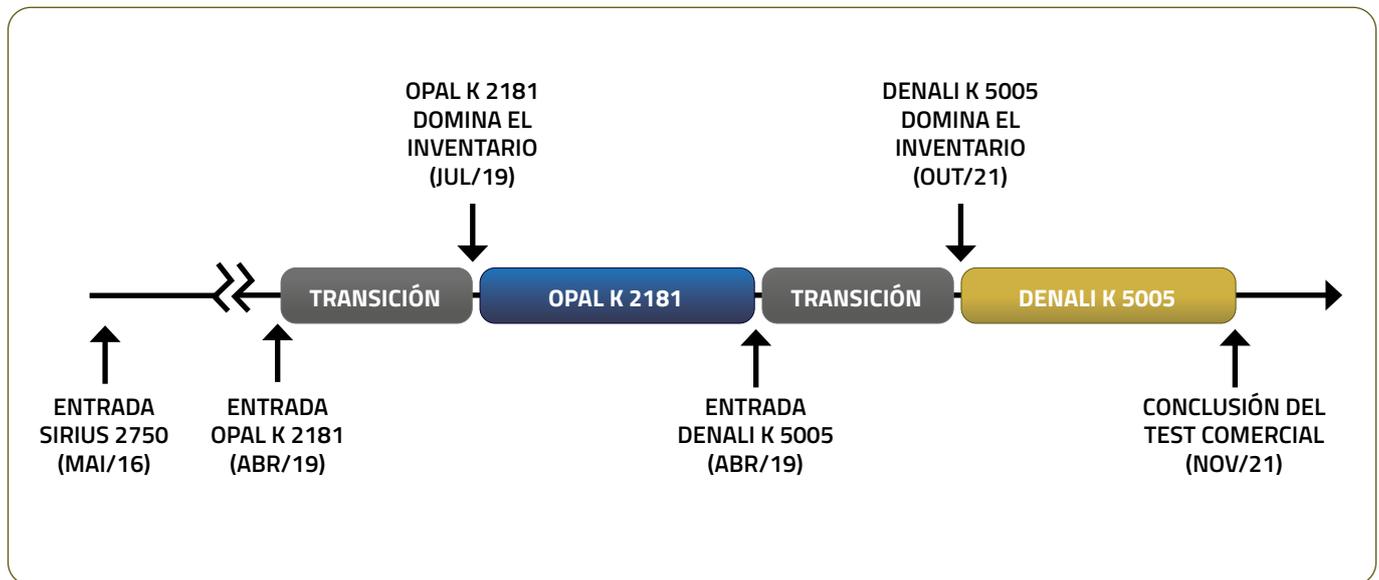


Basado en estos resultados fue aprobado un test comercial con el catalizador de tecnología **DENALI** (con la misma formulación testada en **CENPES**) en unidad de craqueo de gasóleo de **PETROBRAS**, una vez que fue identificada una importante oportunidad de mejora de desempeño para esta unidad a partir del uso de un sistema catalítico de mejor selectividad a coque.

Después del planeamiento hecho por **CENPES** y **FCC SA**, la producción industrial del catalizador **DENALI** para suministro a la refinería fue realizada en marzo de 2021. El producto **DENALI** alcanzó todas las especificaciones determinadas y la evaluación de desempeño en escala de laboratorio mostró que el catalizador producido en **FCC S.A.** presentó desempeño similar a los obtenidos en la fase de test.

El nuevo sistema catalítico con catalizador **DENALI (DENALI K 5005)** sustituyó el sistema **OPAL K 2181**, conforme demostrado abajo:

Figura 8 – Reformulaciones recientes en UFCC de PETROBRAS.



El catalizador **DENALI** sustituyó el catalizador **UPGRADER**, que representaba aproximadamente 50% del inventario en el sistema **OPAL K 2181**. Fueron mantenidas las proporciones de los demás componentes con relación al sistema catalítico anterior. El nuevo sistema **DENALI K 5005** fue enviado para la refinería el 19 de mayo de 2021, entró efectivamente en la unidad de **FCC** en junio y pasó a dominar el inventario de la unidad el 04 de octubre de 2021 (75% de cambio).

Diferentes técnicas estadísticas como análisis de Clusters y modelamiento por Redes Neuronales fueron utilizadas para realizar la evaluación de desempeño del nuevo sistema catalítico. Además, fue realizado un test con condiciones operacionales preestablecidas para permitir comparación directa con período de dominio del sistema catalítico anterior.

En la evaluación estadística por medio de formación de agrupamientos, fueron utilizados los datos de la unidad para formación de dos Clusters. Ambos Clusters presentaron alguna variable independiente con diferencia superior a lo establecido en el estándar de evaluación comercial de catalizadores de **PETROBRAS**. Las principales diferencias fueron flujo de carga total, flujo de gasóleo pesado de

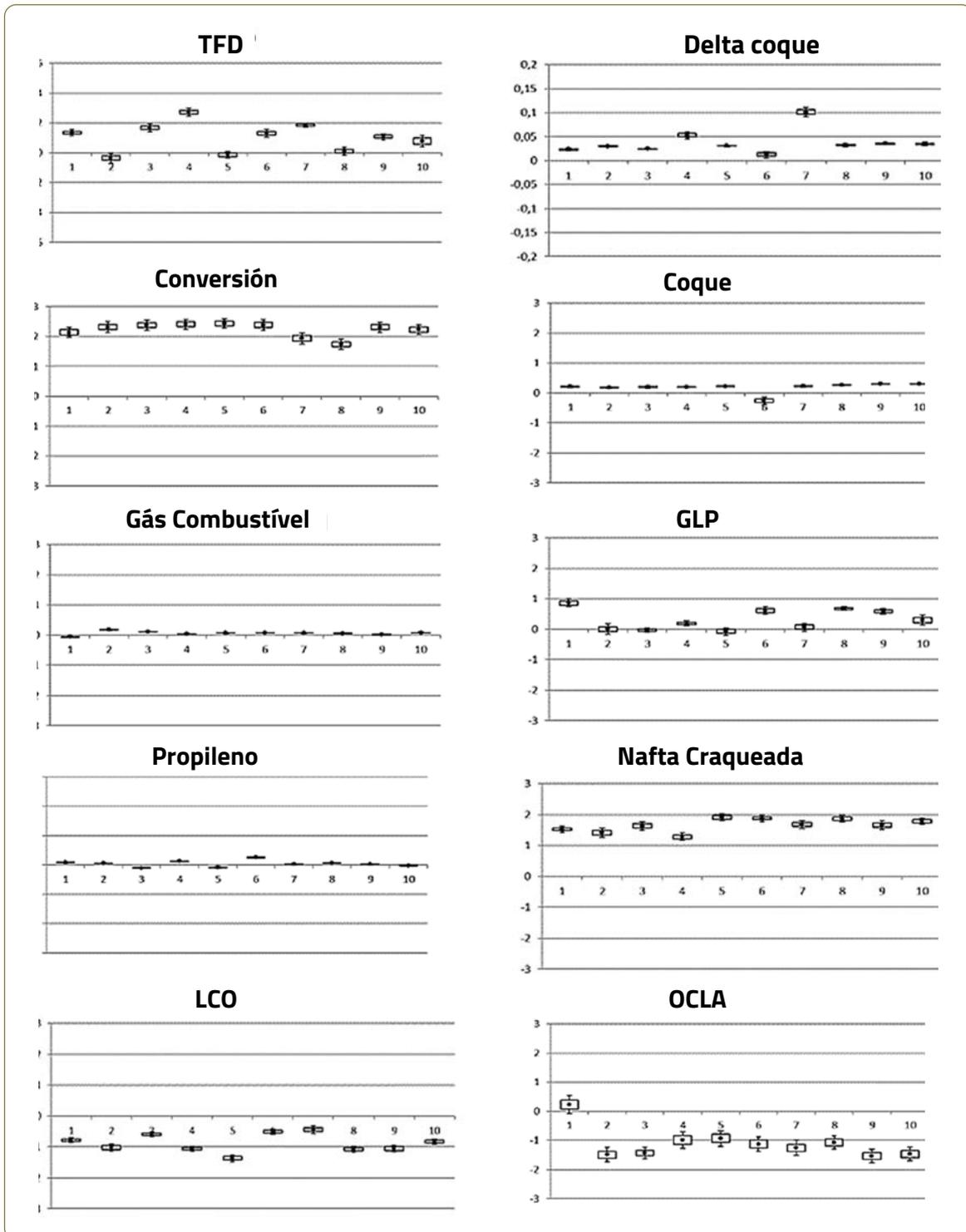
coque (GOPK) y tenor de Vanadio en los catalizadores de equilibrio (ecats). De manera general, ambos Clusters mostraron resultados similares en la comparación del sistema catalítico conteniendo catalizador **DENALI** con el sistema catalítico anterior: reducción de la temperatura de fase densa del regenerador (**TFD**); aumento de conversión de fondos dirigida para el aumento de rendimiento de **GLP** (principalmente) y Nafta craqueada.

La evaluación estadística por Redes Neuronales mostró resultados consistentes para las variables dependientes estudiadas. Este análisis estadístico consiste en utilizar todos los datos validados de la unidad para creación de modelos matemáticos (Redes Neuronales) para cada una de las variables de interés (**TFD, conversión, rendimiento de Nafta craqueada**, etc.), discriminando los efectos del catalizador utilizado de las demás variables independientes del proceso. Las Redes Neuronales fueron construidas para calcular la diferencia (Sistema catalítico con **DENALI** – Sistema catalítico Base) en las variables dependientes escogidas. En la **figura 9** son presentados algunos resultados de cálculo de diferencias de las variables estudiadas por medio de la técnica de Redes Neuronales.

De acuerdo con el resultado de las Redes, el cambio del sistema catalítico llevó a la manutención o pequeño aumento en la **TFD** y en el delta coque, defiriendo de la evaluación por Clusters, mostrando que el equipo de operación de la unidad exploró la holgura térmica proporcionada por el nuevo sistema catalítico para aumento de severidad y mayor conversión de fondos. Se resalta el hecho de que la unidad pasó a operar con mayor temperatura de reacción y mayor tenor de GOPK en la carga, conteniendo mayor residuo

de carbono que la carga principal (gasóleo de destilación directa), sin alteración significativa en la **TFD**, confirmando la previsión de mejor selectividad a coque del catalizador **DENALI** con relación al **TOPAZ** indicado en las evaluaciones realizadas en escala de bancada y piloto. Como resumen de los resultados, se puede afirmar que la evaluación por Redes Neuronales indicó: aumento de conversión de fondos dirigida para aumento de rendimiento de **GLP** y, principalmente, Nafta craqueada y reducción del rendimiento de **LCO**.

Figura 9 – Resultados de deltas de rendimiento DENALI – catalizador Base por Redes Neuronales.





En el test en condiciones operacionales determinadas para una comparación directa entre el nuevo sistema catalítico y el período del catalizador base, todas las condiciones establecidas para el test fueron atendidas por el equipo de la refinería, excepto la calidad de carga (RCR y densidad) que, en este caso, pueden haber ofrecido alguna ventaja al sistema con catalizador **DENALI**. A pesar de la diferencia de calidad de la carga, los resultados de comparación obtenidos durante el test fueron coherentes con otras comparaciones conducidas con los datos comerciales, en términos de perfiles de rendimientos y de mayor holgura en el balance de energía de la unidad. Adicionalmente, fue realizada simulación con el software **FCC SimTM** para la calibración y optimización económica con base en los datos del test. La simulación encontró el punto de mayor rentabilidad por medio del aumento de la reposición de catalizador virgen, explorando la holgura térmica y avanzando en la conversión de fondos para aumento del rendimiento de nafta craqueada y de **GLP**, exacerbando a reducción del rendimiento de **LCO**.

Además de las metodologías descritas arriba para obtención de comparación de desempeño de los sistemas catalíticos estudiados, fueron colectadas muestras de catalizador de equilibrio del caso base y del nuevo sistema catalítico con catalizador **DENALI** para realización de test de desempeño en **CENPES** en escala de laboratorio. Las propiedades de los ecats evaluados pueden ser vistas, en forma de delta con relación al sistema catalítico base, en la **tabla 2**. Las principales ventajas del ecat con catalizador **DENALI** son la mayor actividad MAT, mayor accesibilidad (AAI) y menor tenor de sodio. Sobre la contaminación por metales níquel y vanadio, el ecat con **DENALI** presentó valores levemente menores, lo que no fue considerado relevante para la evaluación de desempeño.

En la comparación de desempeño realizada en unidad de laboratorio ACE el ecat del período con catalizador **DENALI** también presentó ventajas con relación al ecat del caso base, a saber: aumento de conversión de fondos dirigida para aumento de rendimiento de **GLP** y, principalmente, nafta craqueada, con rendimiento similar de **LCO**. De forma general, fueron resultados similares a aquellos obtenidos con las técnicas de evaluación por Clusters, Redes Neuronales y test de desempeño en condiciones similares al sistema catalítico anterior.

Tabla 2 – Propiedades de los ecats colectados en la refinería.

PROPIEDADES	OPAL K 2181 06 DE ABRIL DE 2021	DENALI K 5005 05 DE OUTUBRO DE 2021
MAT (% massa)	Base	+ 2,0
BET S.A. (m ² /g)	Base	+ 3,0
MiPV (mL/g)	Base	+ 0,003
MSA (m ² /g)	Base	+ 1,0
AAI	Base	+ 1,8
RE ₂ O ₃ (wt%)	Base	0,0
Na (wt%)	Base	- 0,09
NI (ppm)	Base	-155 (ou - 4,4%)
V (ppm)	Base	-159 (ou -11,1%)

La **tabla 3** muestra la comparación de los deltas de rendimientos de productos previstos antes del test en la refinería y de los deltas obtenidos con algunas de las técnicas de evaluación de desempeño utilizadas. Basado en los resultados obtenidos, se puede afirmar que el catalizador producido con la nueva tecnología **DENALI** presentó la alteración esperada en el perfil de rendimientos de productos en la mayoría de las evaluaciones realizadas, teniendo como principal ventaja el aumento de conversión de fondos de la unidad para aumento del rendimiento de **GLP** y Nafta craqueada y pequeña reducción en el rendimiento de **LCO**. Conforme previsto, la introducción del catalizador **DENALI**, cuando comparado en condiciones similares al sistema catalítico anterior (test en condiciones similares), ayudó en la reducción de la temperatura de la fase densa del regenerador, generando una holgura térmica que fue aprovechada para aumento de la conversión de la unidad, como puede ser verificada en los resultados de las Redes Neuronales.

Teniendo en cuenta todas las técnicas utilizadas, la evaluación por redes neuronales fue considerada la más fidedigna de la comparación de desempeño debido a la utilización de gran número de datos de la unidad.

Tabla 3 - Deltas de rendimientos en base másica de varias técnicas utilizadas en la evaluación del catalizador DENALI en UFCC de PETROBRAS

DELTA'S	PREVISIÓN (DCR)	TEST EN CONDICIONES SIMILARES	REDES NEURONALES	E-CATS ACE
Delta K, %rel.	-6,92%	-12,1%	4,7%	-19,1%
DPT, °C	-10,2	-11,8	1,0	-
Rendimientos (%m/m)				
GC	-0,05	0,09	0,06	-0,14
Hidrógeno	0,00	0,01	0,00	-0,06
GLP	1,12	0,60	0,27	0,60
Propileno	0,44	0,55	0,03	0,23
Nafta craqueada	0,79	1,64	1,63	1,70
LCO	-0,74	-0,60	-0,92	0,00
OCLA	-1,12	-1,41	-1,19	-2,10
K	0,00	-0,33	0,15	0,00
Conversión	1,86	2,01	2,11	2,10



El resultado global del test comercial del nuevo sistema catalítico con catalizador **DENALI** en **UFCC** de **PETROBRAS** fue bastante positivo, ya que presentó ganancia de rentabilidad, principalmente debido a la reducción de producto de fondo (**OCLA**) y aumento en el rendimiento de nafta craqueada, además de mejora en el octanaje de la nafta. Esta mejora de la calidad de la nafta craqueada es particularmente importante, una vez que permite mayor incorporación de nafta de destilación directa, de menor valor agregado, al pool de gasolina y contribuyó para que la refinería anticipase el cumplimiento a la nueva especificación de octanaje RON, que entró en vigor en enero de 2022.

Además de los aspectos operacionales y de rentabilidad, fue seguido el aspecto ambiental de la utilización del nuevo catalizador **DENALI** en unidad comercial, en lo que se refiere a la emisión de material particulado. Durante el test fueron monitoreados el acúmulo de material particulado en la tercera etapa de ciclones, la cantidad de material particulado (cenizas) presente en el **OCLA**, el nivel de catalizador en el regenerador y la distribución granulométrica del catalizador

en la unidad. Después de la verificación durante el test, se constató que la utilización del catalizador **DENALI** no causó ningún cambio observable en estas variables y la nueva tecnología también fue aprobada bajo el aspecto ambiental.

Con relación a la aplicabilidad de la tecnología **DENALI**, la confirmación de los buenos resultados obtenidos en el test comercial mostró que el nuevo catalizador tiene potencial para utilización en otras unidades de craqueo de **PETROBRAS**, principalmente en 6 de estas que pueden beneficiarse, en diferentes grados de importancia, de la mejor selectividad a coque del catalizador **DENALI**.

La nueva familia de catalizadores **DENALI** con una nueva matriz y zeolita ultra estabilizada mostró excelentes resultados en escala comercial en términos de selectividad a coque y conversión de fondos, pasando a ser el nuevo benchmark para esta aplicación en **PETROBRAS**. Siendo así, esta nueva solución catalítica tiene buen potencial para apalancar la rentabilidad de **UFCCs**.



SU OPINIÓN ES MUY IMPORTANTE

HAGA CLICK

Evalúe y comente esta publicación
accedendo nuestra página web

Sobre la Empresa

Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. es una empresa de tecnología de punta, con su oficina central en Río de Janeiro, formada por la unión de las empresas Petrobras S.A. y Ketjen. Única fabricante de catalizadores de craqueo catalítico y aditivos para el refinado de petróleo en el mercado sudamericano tiene como clientes consumidores las refinerías del Sistema Petrobras, así como refinerías de petróleo de países de la América del Sur.



FÁBRICA CARIOCA
DE CATALISADORES

Para más informaciones, entre en contacto con
el equipo de Servicios Técnicos de FCC S.A.

Rua Nelson da Silva, 663 - Distrito Industrial de Santa Cruz
CEP: 23565-160 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil
www.fccsa.com.br