

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES

Trabajo de fin de carrera:

“Remoción de vanadio del catalizador gastado, proveniente del craqueo catalítico de hidrocarburos en la Refinería Estatal Esmeraldas (REE) utilizando el método Demet IV”

Realizado por:

JENNY ALEXANDRA ARROYO TORRES

Director del proyecto:

Dr. CARLOS ORDOÑEZ M.Sc.

Como requisito para la obtención del título de:

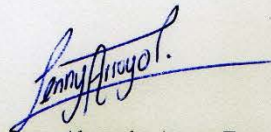
INGENIERA QUÍMICO INDUSTRIAL

2014

DECLARACIÓN JURAMENTADA

Yo, JENNY ALEXANDRA ARROYO TORRES, con cédula de identidad N° 172325254-8, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado a calificación profesional; y que ha consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.



Jenny Alexandra Arroyo Torres

CI: 172325254-8



ECUADOR UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

**“REMOCIÓN DE VANADIO DEL CATALIZADOR GASTADO, PROVENIENTE
DEL CRAQUEO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS EN LA REFINERÍA
ESTATAL ESMERALDAS (REE) UTILIZANDO EL MÉTODO DEMET IV”**

Realizado por:

JENNY ALEXANDRA ARROYO TORRES

como Requisito para la Obtención del Título de:

INGENIERA QUÍMICA INDUSTRIAL

ha sido dirigido por el Profesor

Dr. CARLOS ORDOÑEZ M.Sc.

quien considera que constituye un trabajo original de su autor



Dr. CARLOS ORDOÑEZ

DIRECTOR



DECLARATORIA PROFESORES TRIBUNALES

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los Profesores Informantes:

Dr. CARLOS ORDOÑEZ M.Sc.

Ing. DIEGO TAPIA M.Sc.

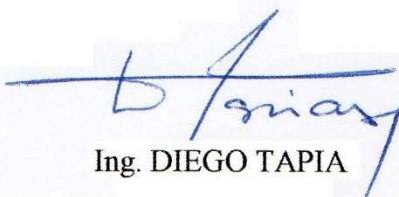
Ing. KATTY CORAL M.Sc.

Después de revisar el trabajo presentado, por el alumno JENNY ALEXANDRA ARROYO
TORRES

lo han calificado como apto para su defensa oral ante
el tribunal examinador



Dr. CARLOS ORDOÑEZ



Ing. DIEGO TAPIA



Ing. KATTY CORAL

Quito, 12 de Septiembre del 2014

DEDICATORIA

A mis Padres a quienes atribuyo por completo mis éxitos y logros, por todo el inmenso cariño y apoyo que me han dado a lo largo de toda mi vida, y más aún en mi carrera universitaria.

A Fabiola, mi madre por ser para mí, un verdadero ejemplo de perseverancia, constancia y fortaleza.

A Patricio, mi padre por brindarme e inculcar en mí valores, que han moldeado mi personalidad haciendo que su práctica, sea diaria manifestación de mis actos.

A todos los jóvenes cuyo sueño, al igual que el mío es trascender mediante su vocación.

AGRADECIMIENTO

A Dios por llenar mi camino de luz, y siempre guiarme por el camino correcto.

A mi mentor el Señor Ingeniero: Diego Tapia, en virtud de todo el apoyo y la confianza hacia mi depositada; lo me permitió realizar exitosamente el presente trabajo, y también por su constante motivación al estudiante, al vincularle con los diferentes contextos y necesidades de nuestro país.

Al Señor Doctor: Carlos Ordoñez, por su paciencia y contribución del conocimiento, a lo largo de todo este trabajo.

A la Señora Ingeniera: Katty Coral, por inspirar en mí la imagen de probidad, tanto en lo personal como en lo profesional.

A los Señores Ingenieros: Juan Guerrero y Carlos Marchán, por su generosidad al haberme facilitado, los medios requeridos para la recolección de información.

A los Señores: Operadores y Jefes de Turno de la Unidad Catalíticas I gracias por la hospitalidad con la que siempre fui recibida; así como por su trascendental aporte en la presente investigación, al Señor Julio Caicedo.

A mi profesor de Química del Colegio Marista: Licenciado Jorge Salas que con su don de gente, supo cultivar en mí un profundo amor hacia esta fascinante asignatura.

“...Creo firmemente que el mejor y mayor momento de cualquier hombre, su logro más grande y su mayor satisfacción, es aquel momento sublime en que después de haber trabajado arduamente con todo su empuje, esfuerzo, dedicación y corazón a favor de una causa noble, se encuentra exhausto en el campo de batalla, ¡Victorioso!”

-Vince Lombardi

RESUMEN

La Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado de Refinería Estatal Esmeraldas, es el principal productor de gasolinas de alto RON para el abastecimiento a nivel nacional. Para el logro de este objetivo y cumplimiento de la demanda, se utilizan grandes cantidades de un catalizador tipo zeolita, que al entrar en contacto con la alimentación se contamina con metales pesados y pierde su actividad catalítica y por lo tanto debe ser desechado.

Cuando grandes cantidades de este desecho, con alto contenido de metales pesados principalmente, el níquel y vanadio; entran en contacto con el medio ambiente producen lixiviados; que contaminan el suelo y el agua, generando un impacto ambiental negativo sea sobre la calidad del medioambiente y que complementariamente, se contraponen a los objetivos: cuatro y once del Plan Nacional del Buen Vivir.

En virtud de que resulta crítico, conservar la cantidad y calidad de las gasolinas así como aplacar la masiva generación de residuos, para prevenir, controlar y mitigar la contaminación ambiental, y crear políticas de producción de recursos no renovables conforme a los principios de sostenibilidad ambiental; el presente trabajo está enfocado en el estudio sobre la posibilidad de la remoción del vanadio del catalizador gastado, utilizando el método Demet IV, para poder reutilizarlo en la unidad.

El método Demet IV, consiste en la calcinación del catalizador gastado a 750°C y tiempos de calcinación, desde dos hasta ocho horas. Posteriormente se realiza el lavado con metanol, o agua y subsiguiente lixiviación oxidante, con Dióxido de Azufre acuoso, y lixiviación reductiva con Peróxido de Hidrógeno.

Para el catalizador sometido a calcinación durante dos horas, y agua como agente primario en el lavado, se obtuvo una remoción poco significativa menor al 5%, para los siguientes tiempos de calcinación, de cuatro a ocho horas, no se obtuvo remoción al igual que utilizando metanol como agente primario.

La razón de no obtener una remoción significativa en este proceso, es atribuible a que el catalizador gastado en el escenario actual, no tiene una concentración elevada de vanadio que justifique su remoción; sin embargo en un escenario futuro, cuando la unidad opere con una alimentación de 80% gasóleo de vacío, y 20% de crudo reducido, la cantidad de vanadio en el catalizador será basta, con lo cual este proceso se convierte en una opción atractiva para reutilizar este catalizador.

Palabras clave: Craqueo Catalítico, gasolinas, Demet IV, metales pesados, catalizador, actividad catalítica.

ABSTRACT

The Fluid Catalytic Cracking Unit located in Esmeraldas Refinery, it's the principal producer of high RON gasoline. In order to preserve the national supply of gasoline it requires a vast amount of a zeolite type catalyst, that gets contaminated with heavy metals from the feed as it contacts it. Therefore it loses its catalytic activity and has to be discarded on the environment.

When a vast amount of this solid waste, with high contain content of heavy metals, mainly vanadium and nickel; contact the environment, produces leaches that pollute soil and water, making a negative environmental impact on the environment quality, in addition it contrast the objectives: four and eleven of the Plan Nacional del Buen Vivir.

As it becomes critic to conserve the quantity and quality of the gasoline, as having to avoid the massive generation of these waste in order to preserve, control and mitigate the environment pollution and crate production of nonrenewable policies based on environmental sustainability, the present work is based on the possibility to remove vanadium of the wasted catalyst, using the Demet Iv method, in order to reuse the treated catalyst on the unit.

The Demet Iv method, consist on the calcination of the catalyst at 750°C varying the calcination times from two to eight hours. Lately it requires a principal wash using water or methanol, subsequently an oxidative wash using sulfur dioxide and a reductive wash using hydrogen peroxide.

For the catalyst treated with water and two hours of calcination time, there was a poor removal of 5%, for the calcination times from four to eight, there was no removal as equal as using methanol as a primary agent.

The main reason for not achieving a significant removal in this process, is that the used catalyst at the current scenario does not have a high content of vanadium, that requires a removal; on the other hand at the future scenario, when the unit processes with 80% of vacuum gasoil and 20% reduced crude oil as feed, the quantity of vanadium will be vast, making this process an attractive option with the purpose of reuse this catalyst.

Keywords: Catalytic Cracking, gasoline, Demet IV, heavy metals, catalyst, catalytic activity.

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCION 1

 I.1. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN 1

 I.1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... 1

 I.1.1.1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA..... 2

 I.1.1.2. PRONÓSTICO..... 3

 I.1.1.3. CONTROL DE PRONÓSTICO 3

 I.1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA 3

 I.1.3. SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA..... 3

 I.1.4. OBJETIVO GENERAL 4

 I.1.5. OBJETIVOS ESPECIFICOS 4

 I.1.6. JUSTIFICACIÓN 5

 I.2. MARCO TEORICO 6

 I.2.1. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO SOBRE EL TEMA..... 6

 I.2.2. ADOPCION DE UNA PERSPECTIVA TEORICA 8

 I.2.2.1. MÉTODOS DEMET (DEMETALLIZATION) 8

 I.2.2.2. Demet IV..... 8

 I.2.2.3. ANTECEDENTES DE LA UNIDAD FCC EN REFINERÍA ESTATAL
 ESMERALDAS. 10

 I.2.3. MARCO CONCEPTUAL 13

 I.2.3.1. UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO DE LECHO FLUIDIZADO: 13

 I.2.3.1.1. FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR: 15

 I.2.3.1.2. FUNCIONAMIENTO DEL REGENERADOR: 17

I.2.3.2.	LA ALIMENTACIÓN DE LA UNIDAD FCC:.....	18
I.2.3.3.	EL CATALIZADOR.....	22
I.2.3.3.1.	PROPIEDADES FÍSICAS DEL CATALIZADOR.....	25
I.2.3.3.2.	ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR	30
I.2.3.3.3.	MECANISMOS DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.....	32
I.2.3.4.	CONCEPTOS GENERALES	38
I.2.4.	HIPÓTESIS	38
I.2.5.	IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES	39
II.	MÉTODO.....	39
II.1.	NIVEL DE ESTUDIO	39
II.2.	MODALIDAD DE INVESTIGACION	39
II.3.	MÉTODO.....	39
II.3.1.	RECURSOS MATERIALES Y TECNICOS	40
II.3.1.1.	EQUIPOS	40
II.3.1.2.	MATERIALES.....	40
II.3.1.3.	REACTIVOS	40
II.3.2.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	41
II.3.2.1.	PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN CUALITATIVA DE METALES PESADOS.....	41
II.3.2.2.	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EAA.	41
II.3.2.2.1.	Digestión de las muestras:.....	43
II.3.2.2.2.	Procedimiento de lectura de metales pesados.	43
II.3.2.3.	DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD	43
II.3.2.4.	ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO (DISTRUBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA)	44
II.3.2.5.	VOLUMEN DE PORO	44

II.3.3.	TRATAMIENTO DEMET IV.....	46
II.3.3.1.	TRATAMIENTO TÉRMICO CALCINACIÓN:.....	46
II.3.3.2.	ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN:.....	46
II.4.	POBLACIÓN Y MUESTRA	48
II.4.1.	RECOLECCIÓN DE MUESTRAS.....	48
II.5.	SELECCIÓN DE INSTRUMENTOS DE INVESTIGACION.....	50
II.6.	VALIDEZ Y CONFIABILIDAD DE LOS INSTRUMENTOS	50
II.7.	PROCESAMIENTO DE DATOS	51
III.	RESULTADOS	51
III.1.1.	BALANCE MÁSCO DE VANADIO PARA EL ESCENARIO ACTUAL	51
III.2.	BALANCE MÁSCO DE VANADIO PARA EL ESCENARIO	52
	FUTURO	52
III.3.	CARACTERIZACIÓN INICIAL	53
III.3.1.	CONTENIDO DE METALES	53
III.3.2.	DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD	55
III.3.3.	TAMAÑO DE PARTÍCULA	56
III.3.4.	VOLUMEN DE PORO	59
III.4.	TRATAMIENTO DEMET IV.....	61
III.4.1.	TRATAMIENTO DEMET IV CON AGUA COMO AGENTE EN LA LIXIVIACIÓN PRIMARIA.	61
III.4.2.	TRATAMIENTO DEMET IV CON AGUA COMO AGENTE EN LA LIXIVIACIÓN PRIMARIA.	64
III.5.	CARACTERIZACIÓN FINAL.....	66
III.5.1.	DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD	66
III.5.2.	TAMAÑO DE PARTÍCULA	68

III.5.3. VOLUMEN DE PORO72

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS75

IV.1. CONCLUSIONES75

IV.2. RECOMEDACIONES77

V. MATERIALES DE REFERENCIA79

V.1. BIBLIOGRAFÍA79

V.2. ANEXOS82

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Reutilización de Catalizador Gastado proveniente de unidades FCC y RFCC.....	6
FIGURA 2. Remoción de Vanadio vs. Tiempo de calcinación	9
FIGURA 3. Actividad Catalítica vs. Remoción de Vanadio	9
FIGURA 4. Áreas De La Unidad Catalíticas I Y Sus Objetivos.	12
FIGURA 5. Craqueo de Parafinas.....	13
FIGURA 6. Reacciones Promovidas en la Unidad FCC.....	14
FIGURA 7. Partes Principales de la Unidad FCC de alta conversión de UOP.....	15
FIGURA 8. Flujo dentro del Ciclón.....	16
FIGURA 9. Funcionamiento del Reactor y Regenerador	17
FIGURA 10. Sistema de Regeneración KBR.....	17
FIGURA 11. Distribución Molecular del Petróleo.....	18
FIGURA 12. Principales Contaminantes Presentes en la Alimentación de FCC Y sus efectos.....	21
FIGURA 13. Estructura de la Zeolita.....	22
FIGURA 14. Esquema de los dos tipos de Análisis MAT.....	26
FIGURA 15. Esquema de la adsorción de Nitrógeno.....	28
FIGURA 16. Acidez de la Zeolita.....	31
FIGURA 17. Decrecimiento de la Actividad Catalítica en Función de la Concentración de Vanadio.....	33
FIGURA 18. Incremento de la Taza de Adición de Catalizador Fresco en Función de la Concentración de Vanadio	34

FIGURA 19. Trampas de Vandio.....35

FIGURA 20. Representación Gráfica de la Sinterización y Envenenamiento del Catalizador.....36

FIGURA 21. Regiones en la llama..... 39

FIGURA 22. Esquema de Determinación del Volumen de Poro.....45

FIGURA 23. Esquema de trabajo de caracterización y tratamiento Demet IV.....46

FIGURA 21. Sitio de Muestreo del Catalizador.....49

FIGURA 24. Diagrama Escenario Actual y Escenario Futuro.....51

FIGURA 25. Concentración Inicial de Vanadio54

FIGURA 26. Diagrama Box Plot de Concentración Inicial De Vanadio.....54

FIGURA 27. Densidad Volumétrica Aparente inicial.....55

FIGURA 28. Diagrama Box Plot ABD inicial56

FIGURA 29. Distribución del Tamaño de partícula inicial.....58

FIGURA 30. Volumen de Poro inicial..... .59

FIGURA 31. Diagrama Box Plot Volumen de Poro inicial.....60

FIGURA 32. Remoción de Vanadio con Agua en 2h de calcinación.62

FIGURA 33. ABD final Catalizador Tratado Con Agua.....66

FIGURA 34. Comparación de ABD inicial y Final.....67

FIGURA 35. Diagrama Box Plot ABD final tratamiento con Agua67

FIGURA 36. Diagrama Box Plot ABD final tratamiento con Metanol.....68

FIGURA 37. Comparación de la Distribución del tamaño de Partícula inicial y final del tratamiento con Agua.....70

FIGURA 38. Comparación de la Distribución del tamaño de Partícula inicial y final del tratamiento con Metanol.....71

FIGURA 39. Comparación del Volumen de Poro inicial y final.....68

FIGURA 40. Diagrama Box Plot Volumen de Poro final Tratamiento con Agua.....74

FIGURA 41. Diagrama Box Plot Volumen de Poro final Tratamiento con Metanol.74

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. Sucesión de remoción de vanadio aplicando Demet IV	10
TABLA 2. Propiedades de la Alimentación de FCC En Los Escenarios Actual Y Futuro.....	19
TABLA 3. Propiedades del Catalizador fresco utilizado por REE.....	24
TABLA 4. Balance Másico De Vanadio Escenario Actual.....	52
TABLA 5. Blance Másico De Vanadio Escenario Futuro.....	52
TABLA 6. Concentración Inicial de Vanadio	53
TABLA 6. ABD inicial.....	55
TABLA 7. Distribución del Tamaño de partícula inicial.....	56
TABLA 8. Volumen de Poro inicial	59
TABLA 9. Remoción de Vanadio con Agua y 2h de calcinación	62
TABLA 10. Remoción de Vanadio con Agua y 4h - 8h de calcinación.....	63
TABLA 11. Remoción de Vanadio con Metanol y 2h - 8h de calcinación.....	65
TABLA 12. Distribución del tamaño de Partícula Tratamiento con Agua	68
TABLA 13. Distribución del tamaño de Partícula Tratamiento con Metanol	69

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1.	CURVAS DE CALIBRACIÓN	77
ANEXO 2.	INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS COORDINACIÓN GENERAL CONTROL DE CALIDAD REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS.....	79
ANEXO 3.	INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DEPEC UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR.....	81
ANEXO 4.	INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL.....	83
ANEXO 5.	GRACE. CERTIFICATE OF ANALYSIS. 09/09/2013.....	84
ANEXO 6.	RECOPIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE SODIO DURANTE SEIS MESES. ELABORADO POR GRACE.....	85
ANEXO 7.	PRESENCIA DE COQUE EN EL CATALIZADOR GASTADO TRATADO Y SIN TRATAR.....	86

I. INTRODUCCION

La Refinería Estatal Esmeraldas “REE” cuenta con una unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), cuyo objetivo es la producción de gasolinas súper y extra a partir del Gasóleo de la unidad de Destilación al Vacío (VGO) para el abastecimiento de todo el Ecuador. Para lograr cumplir con su objetivo, la unidad requiere el empleo de 2 ton/día catalizador fresco y a su vez se retiran 1 ton/día del catalizador gastado, el cual es catalogado como desecho peligroso, por el contenido de metales pesados en especial níquel y vanadio, los mismos hacen que el catalizador pierda su actividad catalítica generando decrecimiento de la conversión y subsecuentemente un impacto en el abastecimiento de dichas gasolinas.

Por esta razón es de suma importancia encontrar una alternativa económica y ambientalmente sustentable para poder remover el vanadio del catalizador gastado y de esta manera, devolverle su actividad catalítica; haciéndolo apto para ser reutilizado en la unidad FCC, disminuyendo así la importación del catalizador fresco y como consecuencia minorando la cantidad de desecho generado.

I.1. EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

I.1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La unidad FCC requiere de un catalizador tipo zeolita para poder romper las cadenas largas de hidrocarburos de la alimentación y convertirlas en gasolinas.

En la actualidad, la unidad consume 2 ton/día de catalizador con el objeto de recompensar las pérdidas de catalizador, debidas a la atrición causada por la circulación del catalizador, y de conseguir la conversión deseada. Durante la operación también se retiran aproximadamente 40 ton/mes de catalizador gastado, el cual es una mezcla de catalizador fresco proveniente de la reposición y de catalizador con contenido de metales, en especial vanadio proveniente de la carga (VGO), el cual lo convierte en desecho peligroso.

El presente trabajo se enfoca en remover el vanadio del catalizador gastado, mediante el método Demet IV, el cual modifica al catalizador afectando directamente la conversión en la unidad.

Lograda una remoción representativa del vanadio, el catalizador podría volver a la unidad FCC disminuyendo así la cantidad de catalizador fresco importado (2 ton/día) y desechado (40 ton/mes), aplacando así el problema ambiental y disminuyendo los gastos en materia prima.

El catalizador gastado en años anteriores, fue consignado en terrenos de propiedad de EP Petroecuador sin ningún tratamiento.

A partir del año 2006 se realizó un procedimiento de solidificación/estabilización, formando un bloque sólido con un material puzolánico y el catalizador gastado, con el objeto de que los metales pesados queden atrapados y al estar en contacto con aguas lluvias, no se generen lixiviados que perjudiquen el medioambiente.

En la actualidad el catalizador es empaquetado en fundas de plástico y almacenado con el objeto de ser reutilizado en el arranque de la unidad FCC cuando se ponga en marcha el proyecto de repotenciación de la unidad. En este proyecto la unidad operará con 80% de VGO y 20% Crudo reducido, el cual tiene mayores cantidades de vanadio y para lo cual se generarían 20ton/día de desechos tóxicos.

1.1.1.1. DIAGNÓSTICO DEL PROBLEMA

El catalizador durante la operación de la unidad FCC se contamina principalmente con dos metales pesados: Níquel y Vanadio provenientes del gasóleo de la alimentación.

Si este catalizador continúa en el proceso, afecta directamente la cantidad y la calidad de las gasolinas, genera también que en ellas haya un contenido alto de metales pesados, lo cual no es permisible porque incumpliría con la NTE INEN 935 aprobada en el 2010. Para evitar estos inconvenientes se retira alrededor de 1 ton/día (Tapia Ayala, 2013) de catalizador gastado, generando así una masiva cantidad de desechos peligrosos y de catalizador fresco para importación.

I.1.1.2. PRONÓSTICO

En el supuesto caso de no poder remover el vanadio y por ello no permitir la reutilización de este, el catalizador gastado se seguirá acumulando en el ambiente, lo cual representaría ingentes pérdidas económicas.

Comparablemente en el Proyecto de Repotenciación de Refinería Esmeraldas realizado por Worley Parsons, se estima que la Unidad FCC requerirá añadir 5 ton/día de catalizador fresco y se retirará ya no una sino 20 ton/día de catalizador gastado que será enviado al ambiente. Esto debido a que el 80% de la carga de la unidad FCC será VGO proveniente de la destilación al vacío y el 20% será crudo reducido, el cual contiene significativamente mayor cantidad de vanadio que interfiere con la actividad del catalizador y la calidad de las gasolinas.

I.1.1.3. CONTROL DE PRONÓSTICO

En virtud de que es crítico tanto mantener la cantidad y calidad de las gasolinas, como aplacar la masiva generación de residuos, la propuesta investigativa está enfocada a la remoción del vanadio del catalizador gastado proveniente del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos en Refinería Estatal Esmeraldas, utilizando el método Demet IV que consiste en la calcinación del catalizador gastado a altas temperaturas y posterior lavado oxidante y reductivo.

I.1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Si se logra remover el Vanadio absorbido por el catalizador gastado durante la operación, este puede volver a la Unidad FCC disminuyendo así la cantidad de residuos generada y la importación de catalizador fresco, y conjuntamente conservando la calidad de las gasolinas para el abastecimiento nacional.

I.1.3. SISTEMATIZACIÓN DEL PROBLEMA

- ¿Se puede determinar las características del catalizador antes y después del proceso de remoción?
- ¿El método Demet IV empleado para la remoción del Vanadio permite la eliminación de este contaminante?

- ¿Cuáles son las condiciones por las cuales se da el proceso de remoción con mayor rendimiento?
- ¿Se puede utilizar los resultados obtenidos para predecir la remoción de Vanadio del catalizador gastado cuando la Unidad FCC opere con cargas de 80% VGO y 20% crudo reducido?
- ¿Cuáles son las ventajas económicas y ambientales que se obtendrán al implementar el método Demet IV para remoción de Vanadio en REE?

I.1.4. OBJETIVO GENERAL

I.1.4.1. Remover Vanadio del catalizador gastado proveniente del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos en REE.

I.1.5. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- I.1.5.1. Caracterizar al catalizador antes y después del proceso de remoción.
- I.1.5.2. Evaluar experimentalmente el proceso de remoción de Vanadio en diferentes tiempos de calcinación utilizando agua y utilizando metanol.
- I.1.5.3. Predecir el porcentaje de remoción de Vanadio del catalizador gastado cuando la Unidad FCC opere con cargas de 80% VGO y 20% Residuo.
- I.1.5.4. Establecer las ventajas económicas y ambientales que se conseguirán al implementar el método Demet IV para remoción de Vanadio en REE.

I.1.6. JUSTIFICACIÓN

La Unidad FCC en el Ecuador es la única que produce gasolinas de alto RON en grandes cantidades, para ello la unidad requiere de un catalizador tipo zeolita. Durante la operación el envenenamiento de las zeolitas se origina debido a que los metales níquel y vanadio, contenidos en la carga por el procesamiento de crudos pesados, hacen que el catalizador pierda su actividad y no se logre la calidad requerida de octanaje en las gasolinas. Por esta razón se retiran 40ton/mes de catalizador gastado y se añaden 2ton/día de catalizador fresco. Esto representa una masiva cantidad de desechos tóxicos emitidos al medio ambiente y también dilapidación económica.

El escenario a futuro requiere que la unidad FCC procese cargas de 80% gasóleo y 20% crudo reducido con un mayor contenido de metales para lo cual, según los estudios realizados por Worley Parsons, se requerirán 5 ton/día de catalizador fresco (importado), 15 ton/día de catalizador en equilibrio (importado) y con lo cual se desecharían 20ton/día de catalizador gastado, cuyo manejo y disposición final representan un gasto excesivo.

La gran cantidad que se produce de este pasivo ambiental es la principal razón por la cual este proyecto se encamina en encontrar un uso al catalizador en equilibrio, siendo la opción más apropiada la reutilización en la unidad FCC, sometiendo al catalizador a un tratamiento para la remoción de vanadio; disminuyendo así la compra del catalizador fresco y los gastos que esto implica. De esta forma y con visión proactiva se da cumplimiento a los objetivos: 4 y 11 del Plan Nacional del Buen Vivir.

La aplicación del método Demet IV, utilizado para remover vanadio del catalizador gastado que además de permitirnos conocer la eficiencia de la eliminación del contaminante en el escenario actual y a futuro, es un método comprobado cuyos estudios muestran que efectivamente el catalizador recupera la

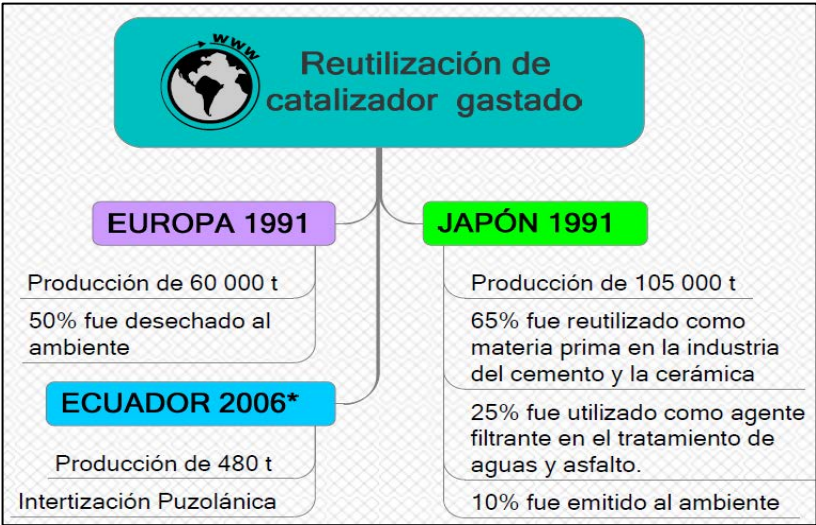
actividad catalítica después de que se retira el contaminante. Además requiere de reactivos y materiales que están disponibles en la Universidad Internacional SEK.

I.2. MARCO TEORICO

I.2.1. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO SOBRE EL TEMA

En el mundo la demanda de catalizador para las unidades FCC y RFCC ha tenido un crecimiento basto, debido a que estas unidades convierten una alimentación con un bajo valor comercial en productos de alto valor comercial como son las gasolinas. Sin embargo en Ecuador, debido al crecimiento acelerado de consumo de catalizador no se ha podido vislumbrar el manejo eficiente catalizador cuando este es desechado del proceso, a diferencia de otros países que han previsto cierta reutilización del catalizador como se muestra a continuación.

FIGURA 1. Reutilización de Catalizador Gastado proveniente de unidades FCC y RFCC



FUENTE: (Yoo, 1998),*EP Petroecuador REE. Superintendencia de Seguridad, Salud y Ambiente.
ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

Aunque estos países han reutilizado al catalizador gastado según su conveniencia, existen métodos más atractivos de reutilizar al catalizador. Uno de ellos es el Método Demet (Yoo, 1998) el cual consiste en producir el rejuvenecimiento del catalizador, esto quiere decir despojar al catalizador de los contaminantes adquiridos por el contacto con la alimentación, los cuales son principalmente

níquel y vanadio, para devolverle en cierto porcentaje la actividad catalítica y finalmente reutilizarlo en la unidad FCC.

Además existen también otros métodos de prevenir la contaminación del catalizador con metales pesados, entre los más representativos se encuentran:

- Tratamiento de la alimentación:

Consiste en someter al gasóleo o residuo de alimentación a hidrotratamiento, ya que los catalizadores utilizados en este proceso atrapan los metales y pueden soportar grandes cantidades de estos contaminantes (Kugler, Dadyburjor, Moore, Stiller, & Penn, 2001).

- Manejo del catalizador:

Es el actual utilizado en REE, consiste en incrementar la reposición (make up) de catalizador fresco para mantener el perfil térmico, la calidad de las gasolinas y bajo contenido de metales durante la operación. Sin embargo ésta técnica es la más costosa por el manejo de inventarios de catalizador fresco (Kugler, Dadyburjor, Moore, Stiller, & Penn, 2001).

- Modificación del catalizador:

Es una técnica costosa que consiste en modificar la estructura del catalizador, creando trampas que atrapan a los metales pesados, por lo general tierras raras como lantano, esto hace que se reduzca la producción de coque e hidrógeno y mayor conversión (GRACE, 2012).

- Demetalizar el catalizador:

Esta técnica está representada por el método Demet (Yoo, 1998) que básicamente consiste en dos etapas de tratamiento, la primera para remover el Vanadio y la segunda para remover Níquel. Primero en el tratamiento químico se prepara a los metales para su transformación en compuestos, para ello se hace una sulfatación con ácido sulfhídrico, seguida de una cloración y la segunda etapa consiste en un

lavado con una solución acuosa de un ácido ej.: cítrico carboxílico o un alcohol (Speight, 2007).

I.2.2. ADOPCION DE UNA PERSPECTIVA TEORICA

I.2.2.1. MÉTODOS DEMET (DEMETALLIZATION)

Este método fue desarrollado por Sinclair Oil Company con el objetivo de reducir los costos del catalizador y fue aplicado en su Respectiva Refinería en Woodriver, Illinois en 1960. Posteriormente la compañía se convirtió en Atlantic Richfield (Yoo, 1998) y a partir de 1970 se desarrollaron los métodos Demet I, Demet II, Demet III y Demet IV en el cual se basa el presente estudio.

Básicamente el proceso Demet consiste en dos etapas de tratamiento, la primera para remover efectivamente el Vanadio y la segunda para remover Níquel. Para ello primero en el tratamiento químico se prepara a los metales para su transformación en compuestos, para ello se hace una sulfatación con ácido sulfhídrico y seguida de una cloración y la segunda etapa consiste en un lavado con una solución acuosa de un ácido ej.: cítrico carboxílico o un alcohol (Speight, 2007).

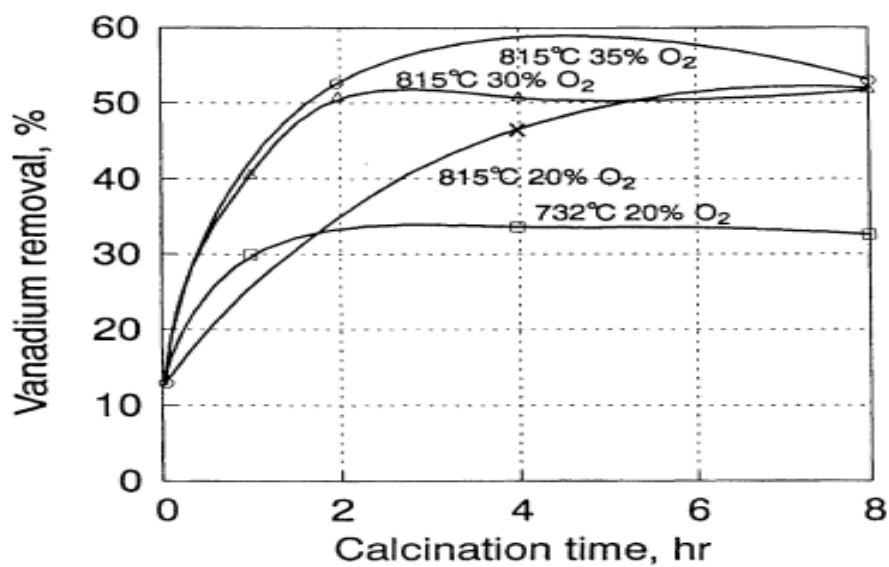
I.2.2.2. Demet IV

Este método de rejuvenecimiento es apto para catalizadores que manejan una alimentación con alto contenido de Vanadio como el crudo sudamericano de Ecuador y Venezuela. Esta técnica consiste en dos etapas, en la primera se somete al catalizador a calcinación aeróbica a elevadas temperaturas para activar al Vanadio en forma de pentaóxido de vanadio (V_2O_5) y en la segunda etapa se realiza un lavado con un alcohol que puede ser etanol o metanol y para eliminar las trazas se utilizó un lavado con una solución saturada de SO_2 y luego con una solución de agua oxigenada H_2O_2 (Yoo, 1998).

Jin S. Yoo determinó que para un catalizador envenenado con 7300 ppm de V, sin someter a calcinación, debe haber una remoción de aproximadamente el 10%. Comprobó que a una temperatura de 815°C se obtiene el mayor porcentaje de

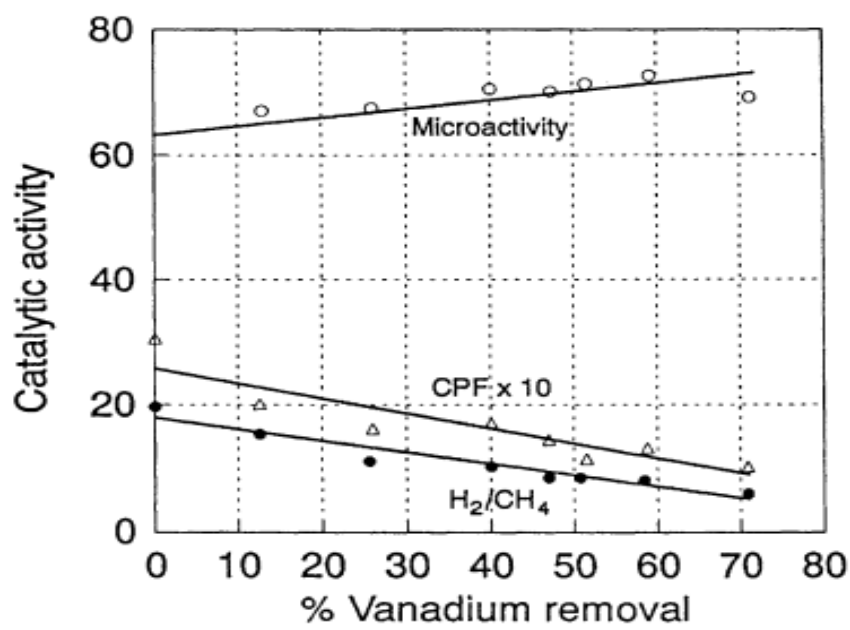
remoción de Vanadio como se muestra en la Fig. 2 .Además muestra también una correlación entre la actividad catalítica del catalizador y la cantidad de vanadio removido como se ve en la Fig. 3.

FIGURA 2. Remoción de Vanadio vs. Tiempo de calcinación



U
ENTE: Yoo, J. S. (1998). Metal recovery and rejuvenation of metal loaded spent catalyst. Elsevier Science B.V., 28-34

FIGURA 3. Actividad Catalítica vs. Remoción de Vanadio



FUENTE: Yoo, J. S. (1998). Metal recovery and rejuvenation of metal loaded spent catalyst. Elsevier Science B.V., 28-34

El autor adicionalmente realizó un proceso cíclico de calcinación a 750°C y posterior lixiviación con lo cual removió el 70% del vanadio inicial y recuperó en un 90% la actividad del catalizador, esto se detalla en la Tabla 1.

TABLA 1. Sucesión de remoción de vanadio aplicando Demet IV

Cycle no.	% V removed	Catalytic activity		
		MA	CPF	H ₂ /CH ₄
Catalyst sample	7300 ppm ^a	59.1	3.02	20.0
Virgin catalyst	0	80.0	0.75	8.0
<i>Devanadated catalyst</i>				
1	47	70.9	1.40	8.70
2	59 (23 ^b)	72.9	1.28	8.64
3	71 (29 ^b)	69.8	1.11	7.14
^a V content.				
^b % based on remaining V.				

FUENTE: Yoo, J. S. (1998). *Metal recovery and rejuvenation of metal loaded spent catalyst*. Elsevier Science B.V.; 28-34

**I.2.2.3. ANTECEDENTES DE LA UNIDAD FCC EN REFINERÍA
ESTATAL ESMERALDAS.**

La Unidad de Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado FCC, fue diseñado por UOP y Construida por la Compañía Japonesa Chiyoda para procesar gasóleo proveniente de la destilación al vacío (VGO).

Inicialmente fue diseñada para una capacidad de 12 000 BPD iniciando su operación en 1977. Para el año 1987, la demanda de gasolinas creció en todo el país, por lo cual se realizó el primer Revamp ampliando la capacidad a 16 000 BPD y además se adquirió un nuevo regenerador de combustión completa.

En el año 1995 se hizo un segundo Revamp para una ampliación a 18 000 BPD de VGO, diseñada por UOP y construida por KBC, la cual se mantiene hasta la actualidad (Guerrero, 2013).

Para el año 2014 en el proyecto de Rehabilitación de REE se contempla la ampliación de la unidad FCC para procesar 20 000 BPD y la alimentación consistirá

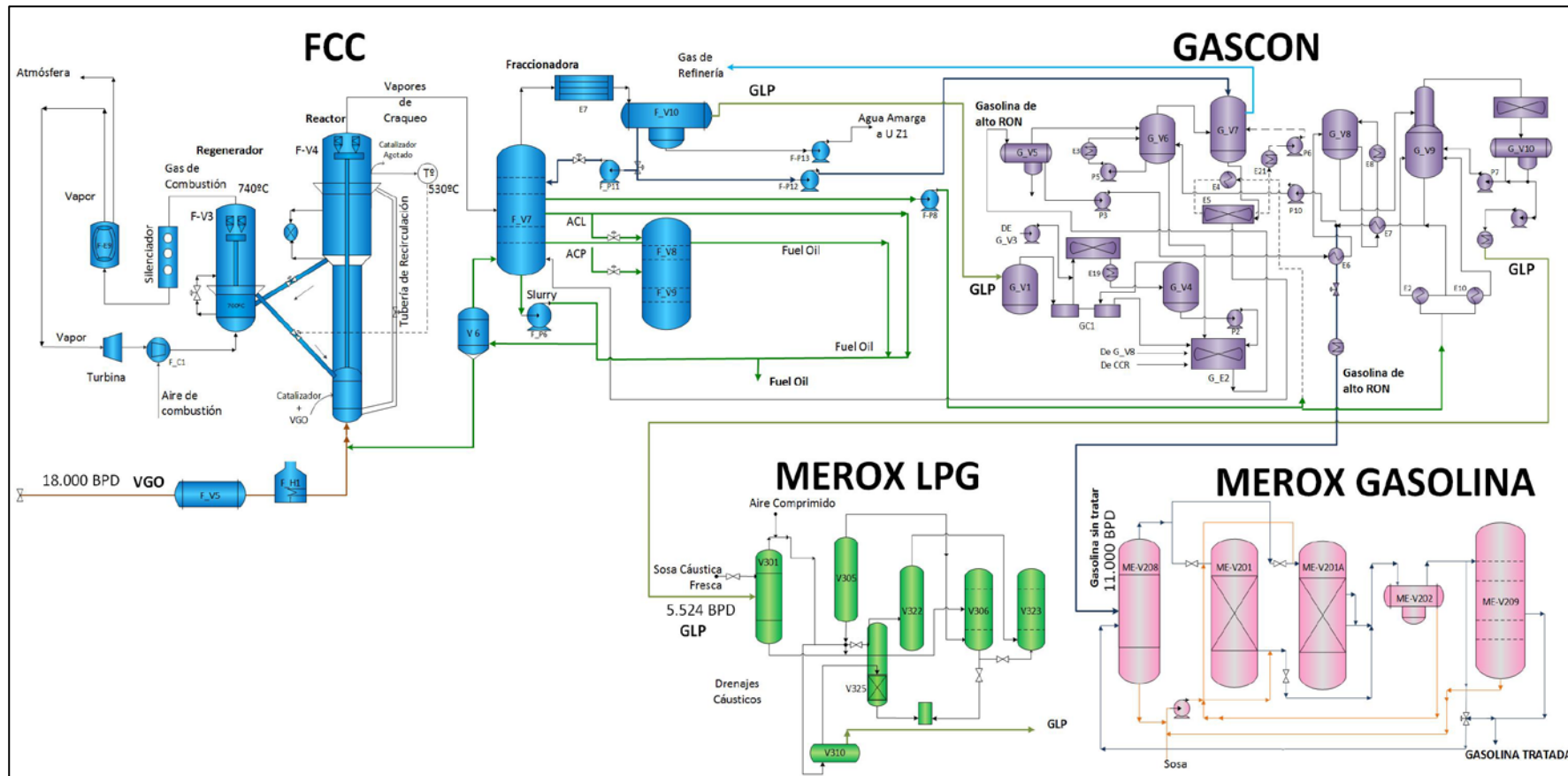
en una mezcla de 80%VGO y 20% Crudo reducido proveniente de las unidades de Destilación Atmosférica Crudo I y II (Worley Parsons, 2013) .

En la Refinería Estatal esmeraldas, la Unidad Catalíticas I se compone de cuatro áreas:

- 1) Cracking
- 2) Fraccionamiento
- 3) GASCON
- 4) Merox

Cada una de las cuales cumple con objetivos específicos, para lograr producir gasolina de alto RON y GLP, que cumplan con las normas INEN para el abastecimiento nacional. Fig.4

FIGURA 4. Áreas De La Unidad Catalíticas I Y Sus Objetivos.



FUENTE: (Guerrero, 2013), (Speight, 2007).

ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

I.2.3. MARCO CONCEPTUAL

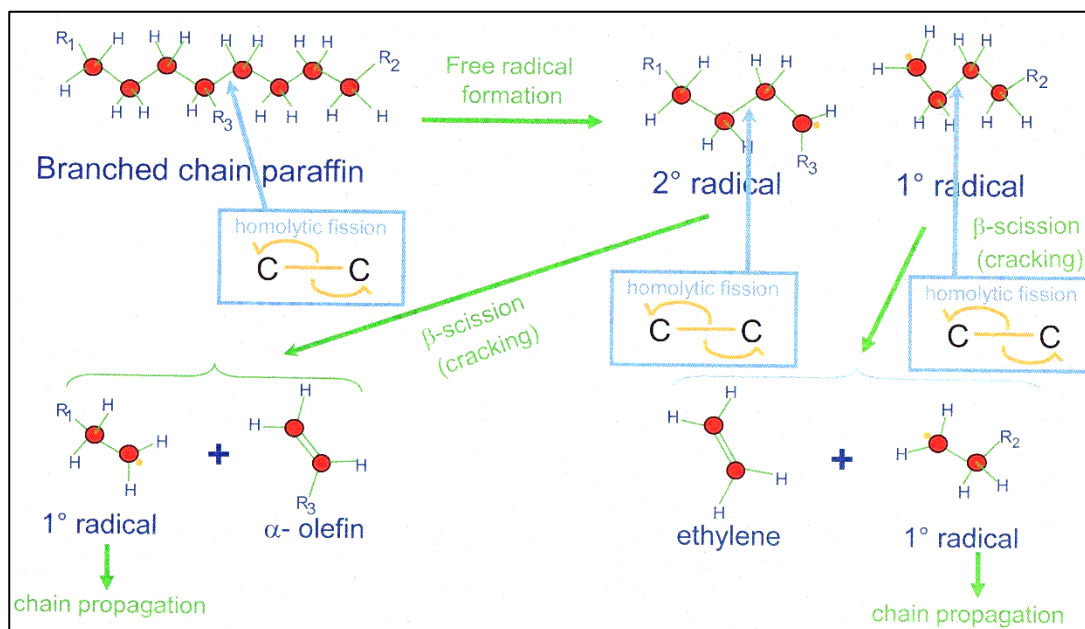
I.2.3.1. UNIDAD DE CRAQUEO CATALÍTICO DE LECHO

FLUIDIZADO:

Es uno de los procesos conversión más utilizados en todo el mundo, usado en alrededor de 400 refinerías, estas unidades son consideradas uno de los logros más importantes en el siglo XXI, debido a que puede utilizar una amplia gama de alimentaciones que varían desde gas hasta crudo pesado (Speight, 2007).

Este proceso de conversión se basa en dos principios, el primero es el “cracking” que es provocar la ruptura de cadenas largas de hidrocarburos (VGO) para obtener hidrocarburos más livianos (naftas) mediante la aplicación de calor (Dubois, 2005).

FIGURA 5. Craqueo de Parafinas



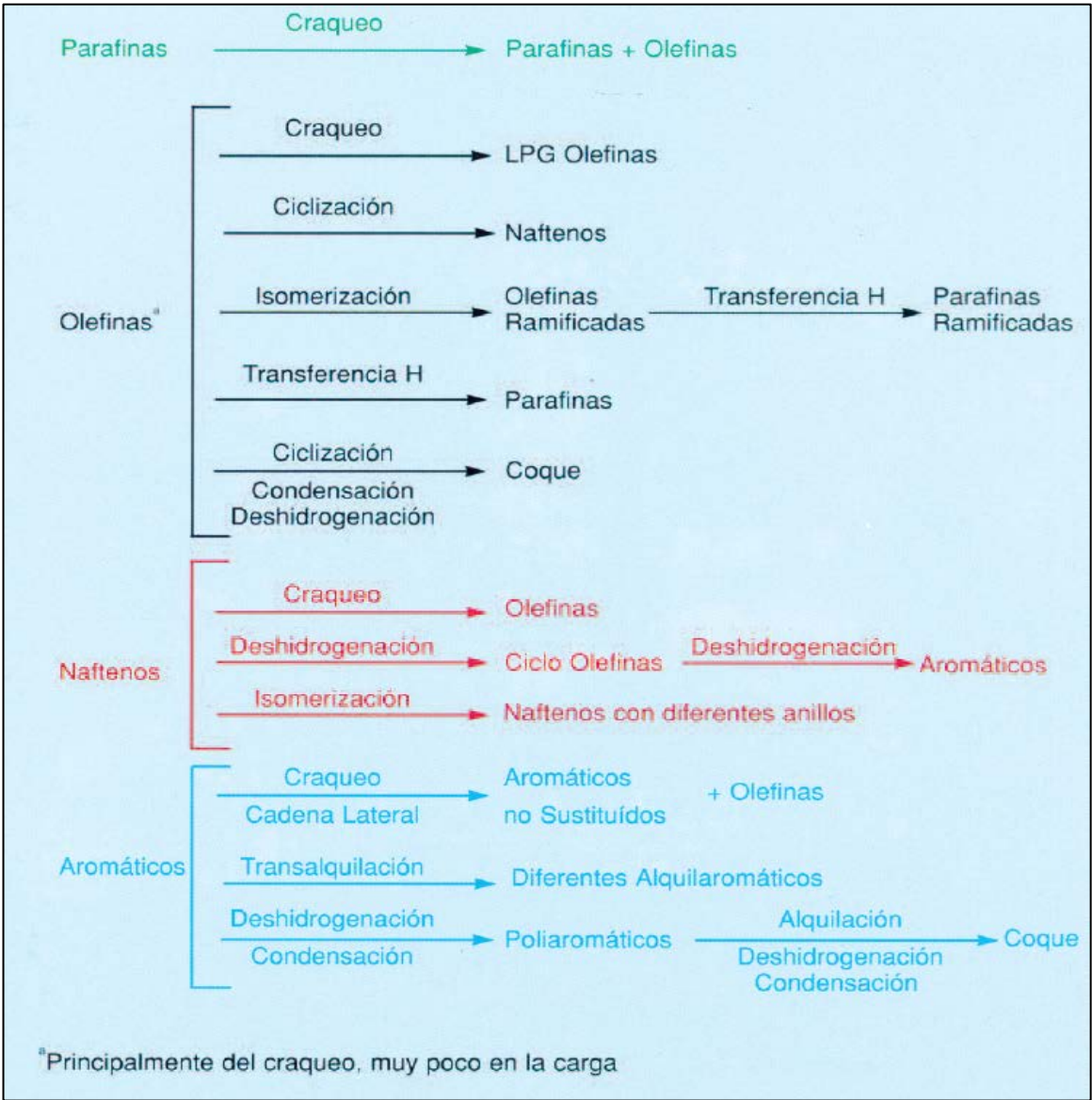
FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.

El segundo principio es la catálisis, es decir la adición de un catalizador que en el caso de REE está conformado por sílice, alúmina y tierras raras, el cual permite mejorar tanto la conversión como la calidad de las naftas, es decir no solo producir moléculas de hidrocarburos ligeros sino obtener isoparafinas las cuales mejoran el octanaje y le dan a las gasolinas un alto poder antidetonante (Dubois, 2005).

Adquiere el nombre de lecho fluido ya que el catalizador, que es un polvo de partículas muy finas, se mueve a través del reactor y las tuberías, este movimiento se da porque el catalizador entra en contacto con vapor de hidrocarburos el cual lo arrastra (Dubois, 2005).

Dentro de la Unidad FCC se promueven varias reacciones para que los componentes de la alimentación os produzcan los productos deseados (naftas, GLP, Aceite cíclico pesado ACP, Aceite cíclico liviano ACL y Slurry) (Sedran, 2010) .El catalizador de FCC se encarga de favorecer las reacciones de craqueo (GRACE DAVISON, 1993).

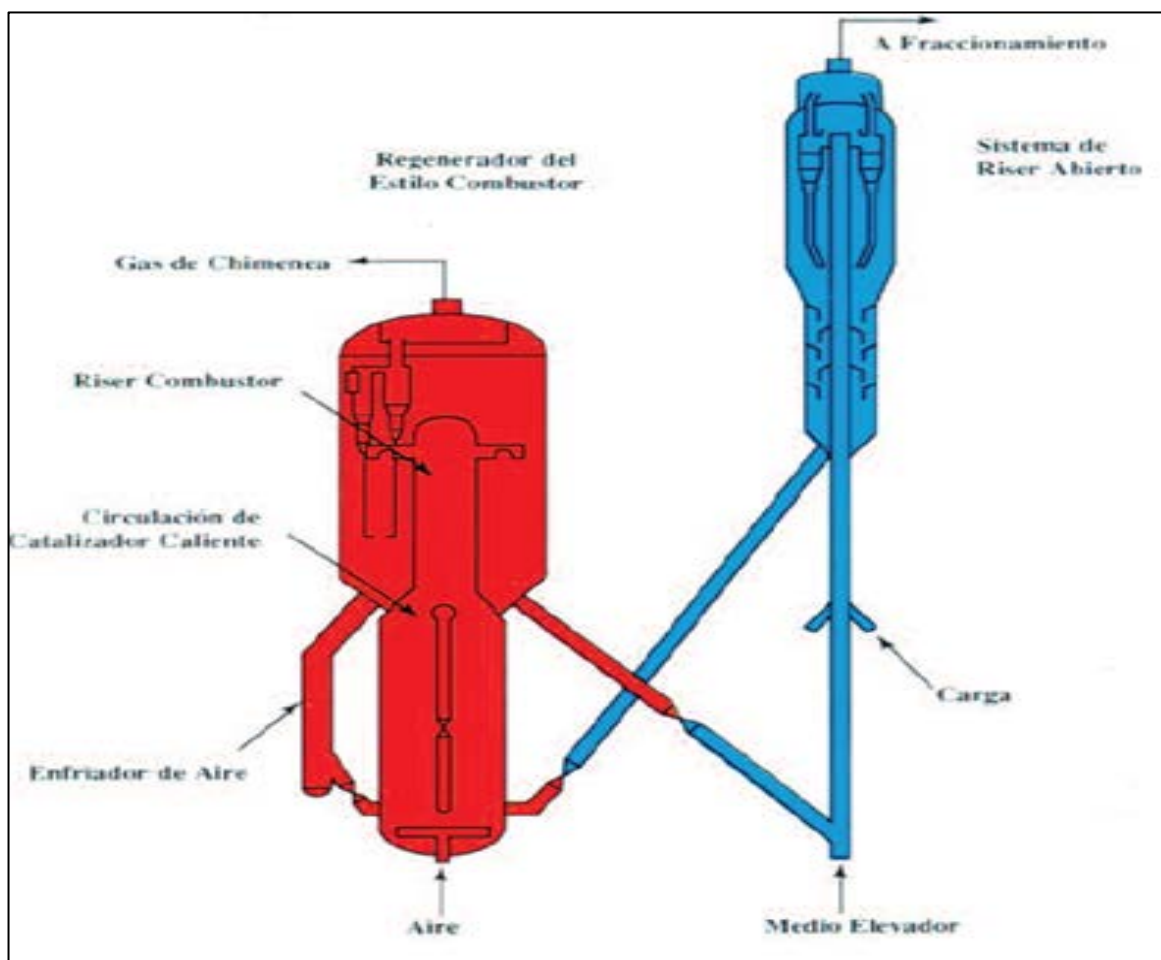
FIGURA 6. Reacciones Promovidas en la Unidad FCC



FUENTE: GRACE DAVISON. (1993). *Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado. Parte I.*
Baltimore: W. R. Grace & Co.-Conn.

La unidad FCC se divide en tres secciones principales: Reactor, Regenerador y Fraccionamiento, cada una de ellas cuenta con partes internas y conexiones como se ve a continuación.

FIGURA 7. Partes Principales de la Unidad FCC de alta conversión de UOP



FUENTE: GRACE DAVISON. (1993). *Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado. Parte I.*
Baltimore: W. R. Grace & Co.-Conn.

I.2.3.1.1. FUNCIONAMIENTO DEL REACTOR:

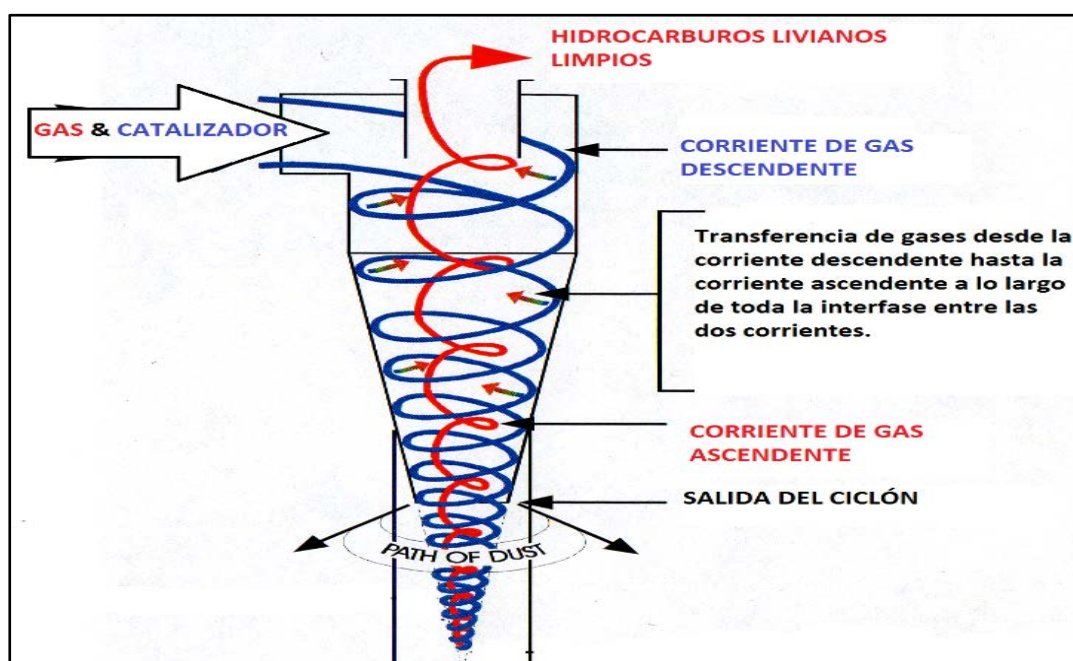
- a) Por la parte inferior del reactor se atomiza la alimentación que entra en contacto con el catalizador Fluidizado a una temperatura alrededor de 530°C

a la cual se dan las reacciones de craqueo resultando así hidrocarburos más livianos. Véase Fig. 9 A.

b) Adicionalmente las partículas de catalizador se cubren con una capa de carbón y metales pesados principalmente Vanadio. Esto sucede mientras los vapores son transportados junto con el catalizador a través del “Riser” (Dubois, 2005). Véase Fig. 9 B.

c) En la parte superior del reactor, los vapores de hidrocarburos con el catalizador pasan a través de unos ciclones de esta manera el catalizador es separado de los hidrocarburos por la fuerza centrífuga (Dubois, 2005) como se muestra en la Fig. 8. Véase Fig. 9 C.

FIGURA 8. Flujo dentro del Ciclón



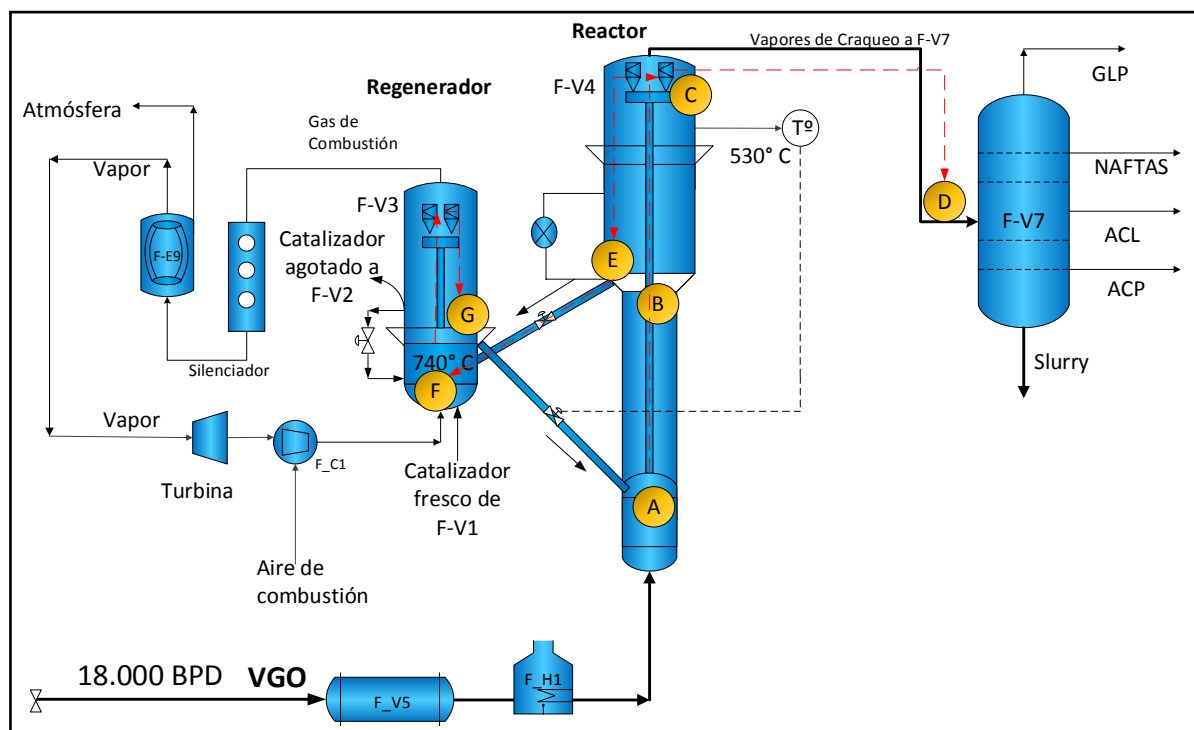
FUENTE: Marsulex Environmental Technologies.

ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

d) A continuación los vapores de hidrocarburos pasan a una columna de fraccionamiento para producir GLP, Naftas, Aceite Cíclico Liviano ACL, Aceite Cíclico Pesado ACP y Slurry. Véase Fig. 9 D.

e) El catalizador separado en los ciclones cae por diferencias de densidad y es transportado hacia el Regenerador. Véase Fig. 9 E.

FIGURA 9. Funcionamiento del Reactor y Regenerador

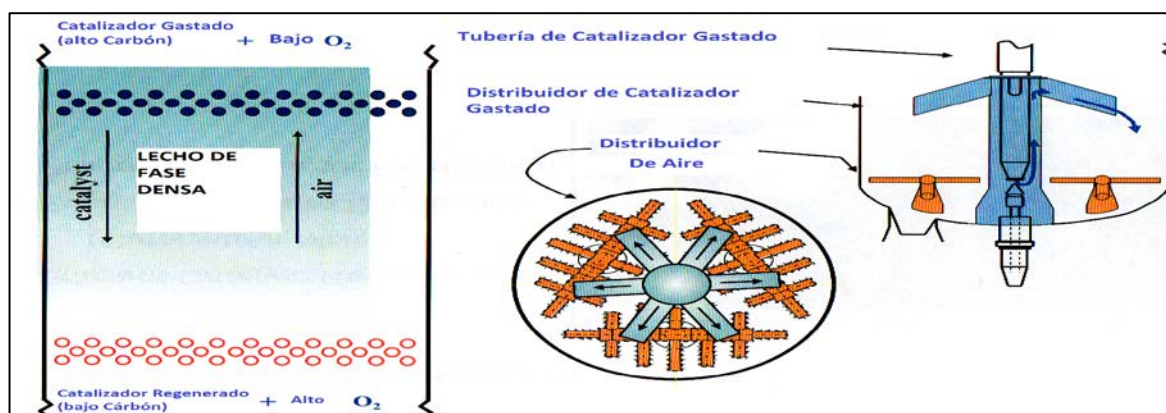


ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

I.2.3.1.2. FUNCIONAMIENTO DEL REGENERADOR:

- f) En esta sección, el catalizador cubierto de coque y metales es sometido a una combustión controlada como se observa en la Fig.10 , donde se remueve el coque y los metales permanecen remanentes, esta operación depende de la mezcla correcta entre catalizador y aire (Speight, 2007). Véase Fig. 9 F.

FIGURA 10. Sistema de Regeneración KBR



FUENTE: KBR.

ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

- g) El catalizador regenerado fluye por la línea de catalizador regenerado en el cual está listo para volver a juntarse con la carga atomizada, formando así el ciclo. Véase Fig. 9 G.

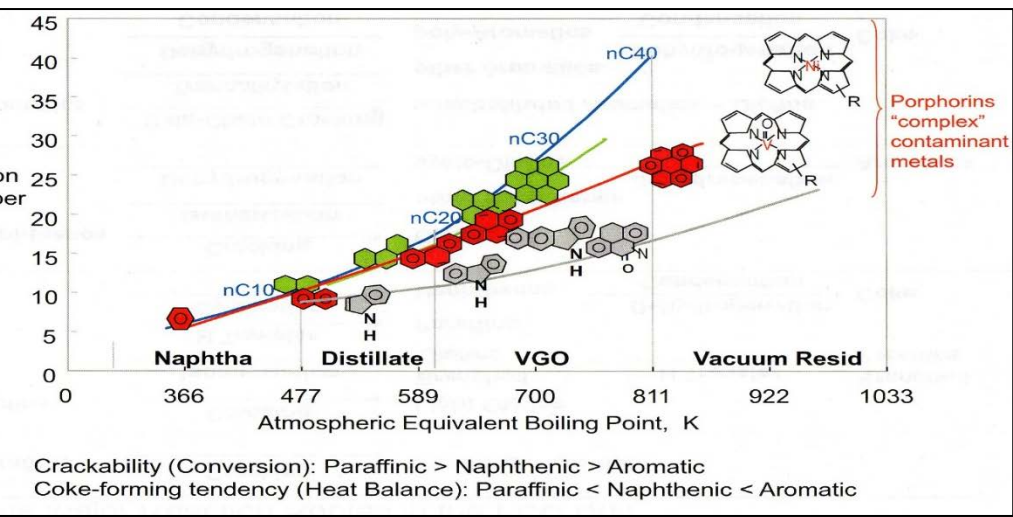
Sin embargo no todo el catalizador vuelve a recircularse ya que existen pérdidas por atrición, además el catalizador que ya ha sido envenenado con metales pesado como son Ni y V, pierde la actividad catalítica lo que se ve reflejado en un decrecimiento de la temperatura y en la conversión. Estas razones hacen que se deban inyectarse 2 ton/día de catalizador fresco (Tapia, 2013).

I.2.3.2. LA ALIMENTACIÓN DE LA UNIDAD FCC:

En la actualidad Refinería Esmeraldas utiliza 18 000 BPD de Gasóleo de Vacío (VGO) como carga para la unidad FCC. Según lo estimado en el Proyecto de Rehabilitación de REE, para el 2014 la unidad va a ampliar su capacidad a 20 000 BPD, de los cuales 18 000 BPD serán VGO y 2 000 BPD serán crudo reducido proveniente de la unidad Crudo I y II.

La alimentación actual (VGO) consiste en una mezcla de hidrocarburos con cadenas de alrededor de 20 a 40 átomos de carbono. Dicha mezcla contiene por lo general los siguientes hidrocarburos: Parafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos (Perry, Green, & Maloney, 2001).

FIGURA 11. Distribución Molecular del Petróleo



FUENTE: GRACE. (2012). FCC Technology Workshop.
Baltimore.

Las propiedades de la carga son esencialmente importantes al momento de determinar la conversi3n, los productos a obtener y la adici3n necesaria de catalizador fresco. A continuaci3n en la Tabla 2 se muestran las propiedades m1s significativas de la alimentaci3n, en el escenario actual y el escenario a futuro.

TABLA 2. Propiedades de la Alimentaci3n de FCC En Los Escenarios Actual Y Futuro

PROPIEDAD		ESCENARIO ACTUAL	ESCENARIO FUTURO
		100% VGO	80% VGO 20% Crudo Reducido
		VGO	CRUDO REDUCIDO
Densidad API	°API	24,8	25.3

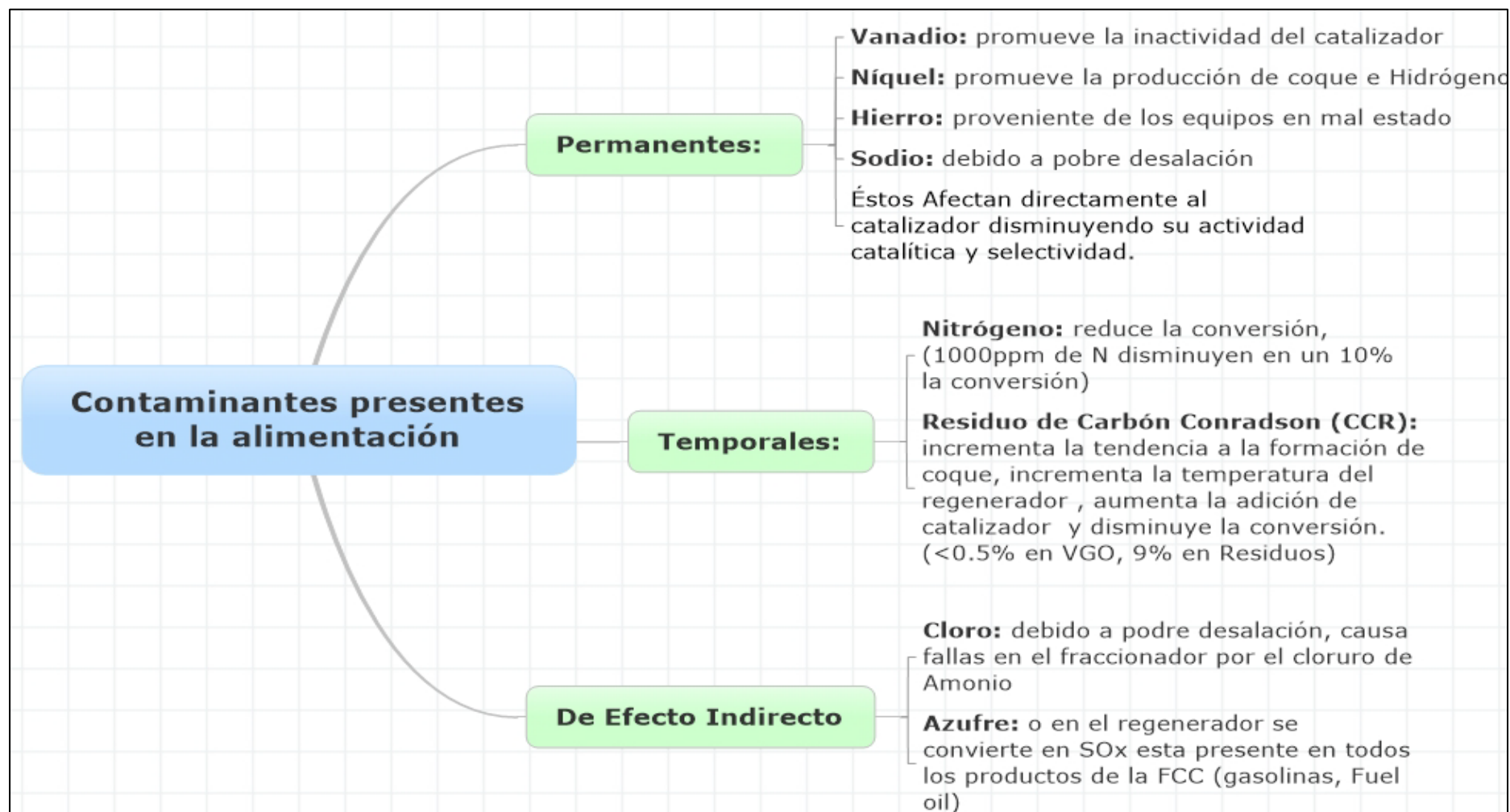
Viscosidad @100F	cSt	28,7	9000
Carbón Conradson	%p	0,07	18
Punto de Inflamación	°C	36	110
Punto de Esgurrimento	°C	+26	10
Azufre	%p	1,40	2.13
Cenizas	%p	0,003	0.06
V,ppm	ppm	0,88	289
Ni,ppm	ppm	4,8	92

FUENTE: Anexo 1. Reporte de Resultados de análisis. Control de Calidad. Refinería Estatal Esmeraldas.

ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

La alimentación contiene varios contaminantes que afectan directamente la conversión, la calidad de los productos (Brunet, Mey, Pérot, Bouchy, & Diehl, 2004) e incrementan la adición de catalizador fresco. Los principales se muestran a continuación.

FIGURA 12. Principales Contaminantes Presentes en la Alimentación de FCC Y sus Efectos



FUENTE: GRACE. (2012). FCC Technology Workshop. Baltimore.

ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

Estos contaminantes están presentes desde el proceso de extracción del crudo, hasta la refinación; es decir vienen desde los pozos petroleros y se dirige hacia REE por bombeo. En la Refinería primero pasan por un proceso de desalación y precalentamiento, seguidamente por destilación atmosférica y al vacío para finalmente dirigirse a la unidad FCC, en donde se acumulan en el catalizador.

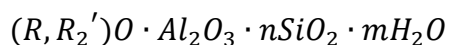
Cabe recalcar que durante todo el proceso de refinación, una gran cantidad los metales pesados quedan remanentes, en los productos pesados como el caso del crudo reducido y gasóleo de vacío.

1.2.3.3. EL CATALIZADOR

Para el proceso de craqueo se pueden utilizar una amplia gama de catalizadores, sin embargo para obtener mayor rentabilidad se utilizan unas zeolitas, en base a alúmino silicatos y, en el caso de REE con aditivos de tierras raras.

Un catalizador es un compuesto que favorece a la reacción deseada, y que teóricamente no es consumido en el proceso (Hagen, 2006), sin embargo siempre se dan pérdidas debidas a la atrición y, a la pérdida gradual de la actividad catalítica es por ello que, constantemente tiene que haber una reposición lo que comúnmente se conoce como make up de catalizador (Speight, 2007).

Desde 1965 se introducen los catalizadores heterogéneos, los cuales son zeolitas sintéticas. Estas consisten en una matriz de un sólido poroso e inerte, generalmente de sílice o alúmina en el cual se depositan sustancias catalíticamente activas, los cuales son óxidos metálicos, que pueden ser tierras raras como: Renio, Lantano y Cerio la fórmula general de una zeolita es (Vian Ortuño, 1999):



R: Cation metálico

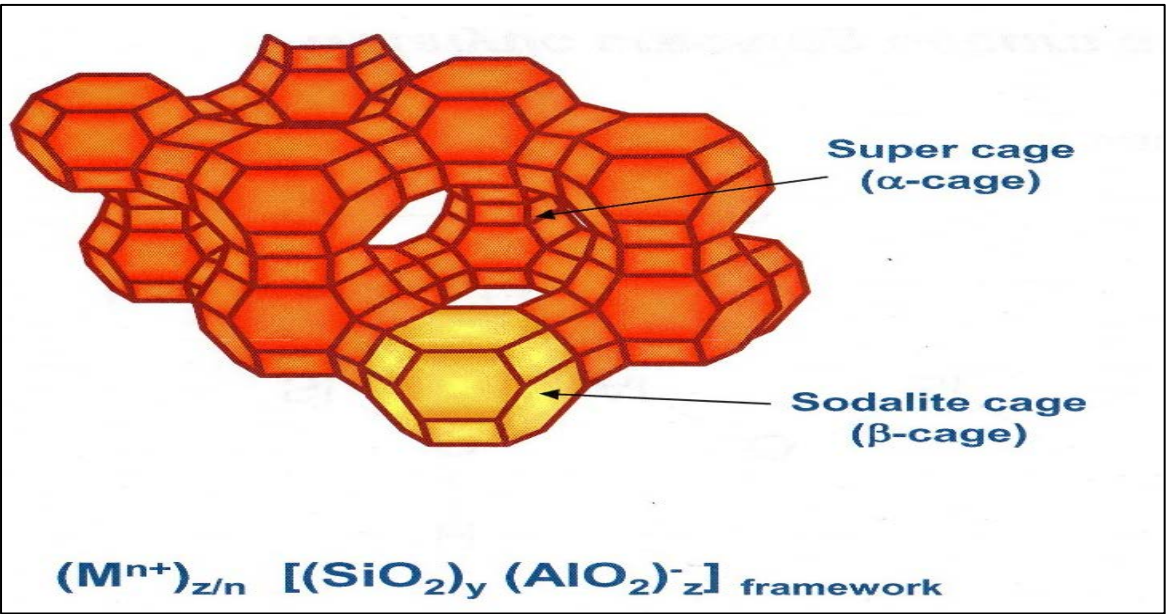
R₂' : Cation alcalino

n: varía entre 2 y 12

m: variable

Las zeolitas están compuestas principalmente de una matriz de sílice y alúmina también llamada framework. Ya que la estructura alúmino-silicato está cargada negativamente puede tener espacios vacantes o “cajas” en los cuales se pueden admitir cationes lantánidos (Gschneider, Bunzli, & Pecharsky, 2007).

FIGURA 13. Estructura de la Zeolita



Donde: $M^{n+} = H^+; La^{3+}; Ce^{3+}; Ce^{4+}$

FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.

En el caso del REE se utiliza una zeolita con un porcentaje de alúmina, alrededor de 40%w y con 2% de óxidos de tierras raras, los cuales funcionan como trampas para el vanadio y níquel. Las propiedades tanto físicas como químicas de un

catalizador pueden cambiar, según la alimentación que va a procesar a la unidad FCC es decir °API y contenido de metales (Ravichander, Chiranjeevi, Gokak, Voolapalli, & Choudary, 2008).

Cada catalizador posee características como tamaño de partícula, actividad, selectividad, volumen de poro y respuesta ante la contaminación de metales pesados. Las propiedades de un catalizador fresco se las describe en la Tabla 3, y estas son:

TABLA 3. Propiedades del Catalizador fresco utilizado por REE.

PROPIEDADES QUÍMICAS		
PROPIEDAD	VALORES TÍPICOS	UNIDADES
Volátiles	7	%wt
Alúmina	39	%wt
Óxidos de tierras raras	2	%wt
Hierro	0.47	%wt
Sodio	0.22	%wt
PROPIEDADES FÍSICAS		
PROPIEDAD	VALORES TÍPICOS	UNIDADES
Densidad Volumétrica Aparente ABD	0.76	g/cc
Índice Davison	3	DI
Microactividad	80	%wt
Volumen de poro	0.41	cc/g
Área superficial	249	m ² /g
Área superficial de la zeolita	251	m ² /g
Área superficial de la matriz	46	m ² /g
Tamaño de partícula promedio	78	μ
Micro partículas de 0-40μ	9	%wt

FUENTE: Anexo 5. GRACE. Certificate of Analysis. 09/09/2013

I.2.3.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL CATALIZADOR

1. Densidad Volumétrica Aparente ABD

Es el peso de muestra parcialmente aireado dividido, para el volumen de la muestra. Esto se determina poniendo una muestra de catalizador, en una probeta de volumen conocido previamente, tarada e inmediatamente se procede a pesar.

$$ABD = \frac{W_{cat}}{V_{cat}}$$

Esta propiedad es determinante para la fluidización durante la operación.

2. Índice Davison

Es el índice de atrición (attrition Index) de un catalizador, que mide la resistencia del catalizador de FCC a fragmentarse dentro de la unidad.

Se mide introduciendo una corriente de aire en el lecho fluido del catalizador por un determinado período de tiempo y luego se determina el contenido de finos (fracción de 0-20 μm).

El contenido de finos representan las pérdidas de catalizador.

3. MAT (Micro Activity Test)

Muestra la actividad y selectividad (performance) del catalizador utilizando un pequeño reactor de craqueo catalítico al que se le añade una alimentación estándar y opera a condiciones iguales o similares a una unidad FCC (GRACE, 2012).

Este análisis puede ser realizado de dos maneras:

- Advanced Cracking Evaluation ACE
- MAT unit

Los análisis que se hacen con los productos obtenidos de este craqueo son:

- Coque
- Análisis de la producción de gases, hidrógeno y metano por cromatografía de gases.
- Análisis de los productos líquidos por SIMDIS

Según la norma ASTM D5154-10 (Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking “FCC” by Microactivity Test), los cálculos que se realizan para determinar la recuperación y la conversión, son los siguientes (Bendiksen, Tangstad, & Myrstad, 1994):

- Recuperación (recovery) wt%:

$$R = \frac{W_g + W_L + W_c}{W_F} \times 100\%$$

Siendo: W_g ; la producción másica de gases determinada por GC

W_L ; la producción másica de los hidrocarburos líquidos incluyendo HCO y LCO

W_c ; la producción másica de coque

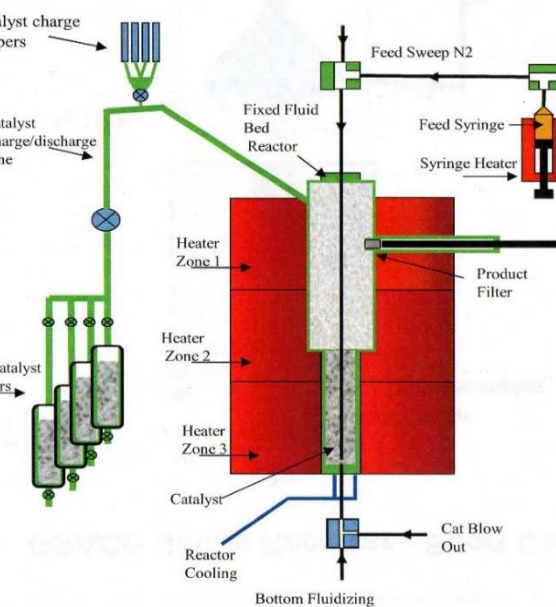
W_F ; la alimentación total en masa

- Conversión (actividad) wt%:

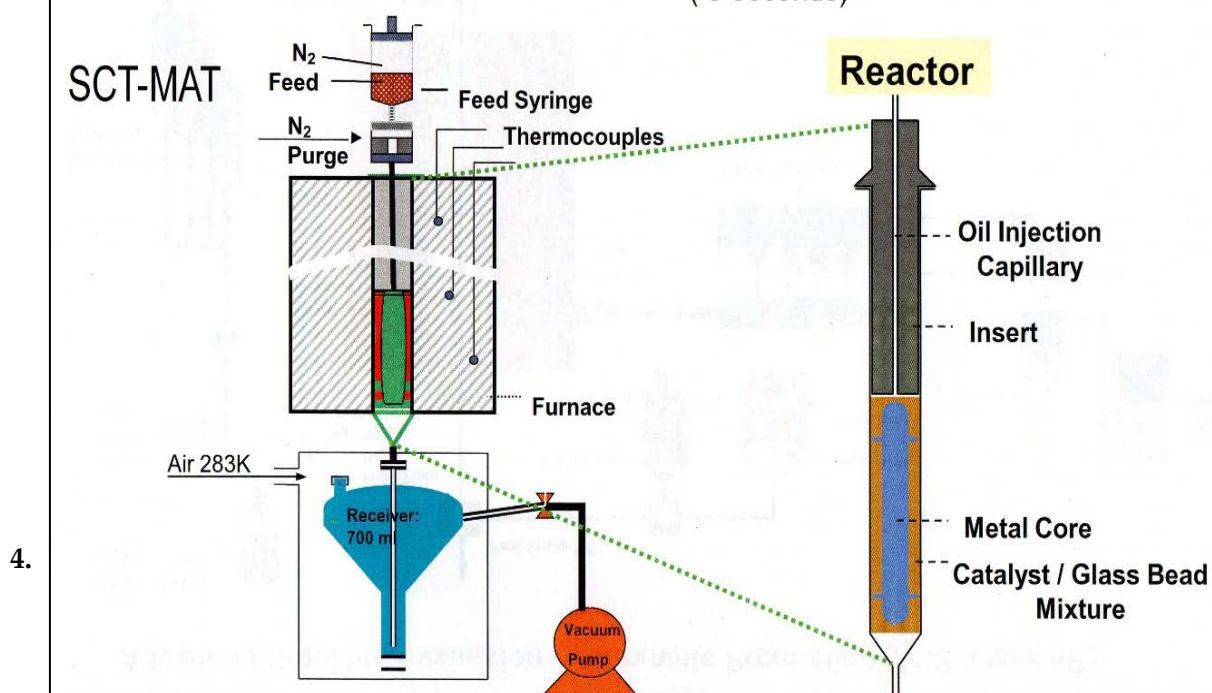
$$C = 100\% - (LCO \text{ wt}\% + Slurry \text{ wt}\%)$$

FIGURA 14. Esquema de los dos tipos de Análisis MAT

Advanced Cracking Evaluation – Automa



GRACE Single Receiver - Short Contact Time MAT Unit (9 seconds)



Es el espacio abierto en una microesfera individual de catalizador de FCC. Se determina generalmente por adsorción de mercurio o nitrógeno, o por saturación con agua, y se reporta en cc/g.

El Nitrógeno se usa para los poros pequeños, el mercurio para los grandes y el agua para los dos.

El método con agua mide el volumen total de poro mediante la cantidad de agua absorbida en los poros, el agua se añade a la muestra hasta que las partículas están muy pegadas y forman una pasta (Magee & Mitchell, 1993).

5. Área superficial (SA)

También llamada área específica, es el área de contacto total que ofrece el catalizador a la carga, incluyendo la zeolita y la matriz.

Se determina por la adsorción de Nitrógeno líquido a bajas temperaturas (77°C), en la cual cada molécula tiene un área de cobertura de 16.2 Å y el punto de ebullición es de -196°C.

Se reporta en metros cuadrados por gramo.

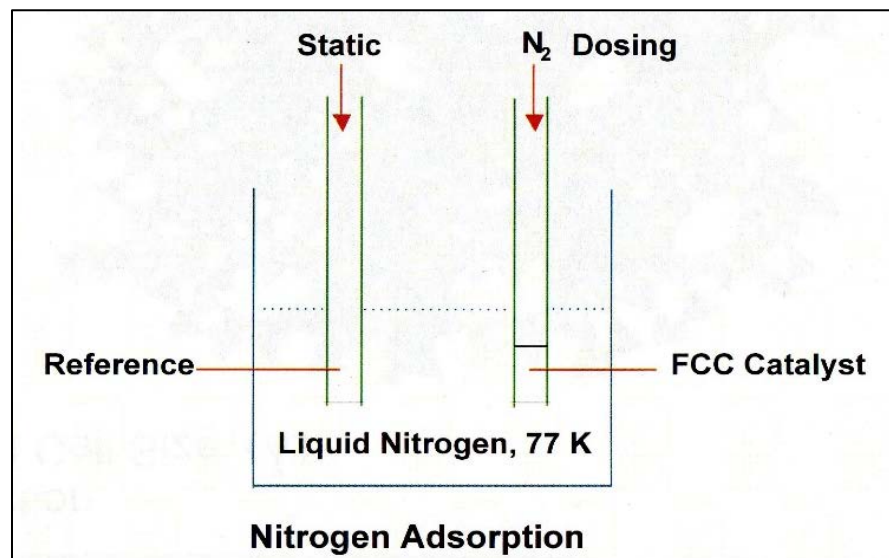
Este estudio es de suma importancia, ya que es un fenómeno que implica la adhesión de moléculas líquidas de VGO en la superficie, de un sólido poroso para producir GLP y Naftas.

Área Superficial Total $[m^2/g]$: isoterma BET

Área Superficial de la Matriz $[m^2/g]$: t – Plot

Área Superficial de la Zeolita $[m^2/g]$: Total SA – Matriz SA

FIGURA 15. Esquema de la adsorción de Nitrógeno



FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.

6. Distribución del tamaño de partículas. (PSD)

Es la distribución del diámetro de partícula, se expresa en el porcentaje en peso retenido en los tamices de micromalla provistos de aberturas cuadradas de tamaño garantizado (Ocon & Tojo, 1970).

Esta propiedad es muy importante para determinar la atrición, que sufre el catalizador durante el proceso de craqueo, regeneración y tratamiento Demet IV.

Ya que tamaños de partícula muy pequeños (<20 μ m) significarían pérdidas graduales del catalizador (GRACE, 2012).

También es un parámetro determinante en la fluidización, por ejemplo un catalizador con un APS (Average Particle Size) de 69,2 es considerado un

“buen” catalizador, mientras que uno de 98,4 es considerado “malo” en términos de fluidización (GRACE, 2012).

Además a mayor tamaño, mayor velocidad mínima de fluidización, como se puede ver a continuación en la ecuación siguiente (GRACE, 2012):

$$\frac{U_{mb}}{U_{mf}} = \frac{2300 \times \rho_g^{0.126} \times \mu^{0.523} \times e^{(0.716 \times F)}}{D_p^{0.8} \times g^{0.934} \times (\rho_p - \rho_g)^{0.934}}$$

donde:

U_{mb} ; Mínima velocidad de burbujeo m/s

U_{mf} ; Mínima velocidad de fluidización m/s

F ; Fracción de catalizador entre 0 – 45 μm

D_p ; Tamaño de partícula real m

ρ_p y ρ_g ; Densidad del gas y la partícula kg/m^3

μ ; Viscosidad del gas kg/ms

g ; Constante gravitacional = 9.8 m/s^2

I.2.3.3.2. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

La selectividad es una propiedad fundamental de los catalizadores que permiten lograr una alta especificidad en la síntesis de un compuesto. Esta se define cuantitativamente mediante el coeficiente s (Romo & Criollo, 1989).

$$s = \frac{\text{moles de reactivos convertidos en productos}}{\text{total de moles de reactivos}}$$

Factores que definen la selectividad de un catalizador principalmente es la acidez de los sitios activos: sitios ácidos de Bronsted y Lewis (Can, y otros, 2007).

Cuando carga entra en contacto con el catalizador a elevadas temperaturas y se volatiliza. Entonces se forman los carbocationes (ion carbono con carga positiva).

El carbocatión se puede formar de dos maneras (Sadeghbeigi, 2000):

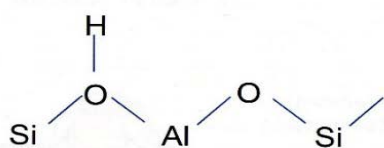
- Por la adición del ion hidrógeno (H^+) proveniente del sitio ácido de Brönsted
- Por la sustracción del ion hidrógeno (H^-) en el sitio ácido de Lewis.

Una vez formado el carbocatión, pueden ocurrir varias reacciones, dependiendo de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos del catalizador. Las tres reacciones dominantes de los carbocationes son (Sadeghbeigi, 2000):

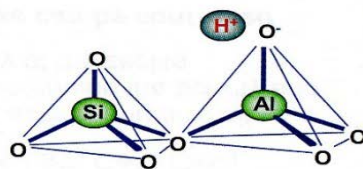
- 1) El craqueo del enlace C-C
- 2) Isomerización
- 3) Transferencia de hidrógeno

FIGURA 16. Acidez de la Zeolita

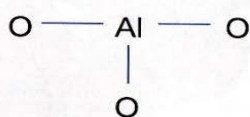
Brönsted acid site



Proton (H^+) donor



Lewis acid site



Trivalent Al - hydride (H^-) ion abstractor

Catalytic cracking occurs at the Acidic Active Sites

FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.

Tanto la acidez total como la distribución de la fuerza ácida de los catalizadores se pueden medir mediante desorción a temperatura programada (TPD) del NH_3 absorbido a $150^\circ C$ (Solis García, 2011).

I.2.3.3.3. MECANISMOS DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

1. Coquización:

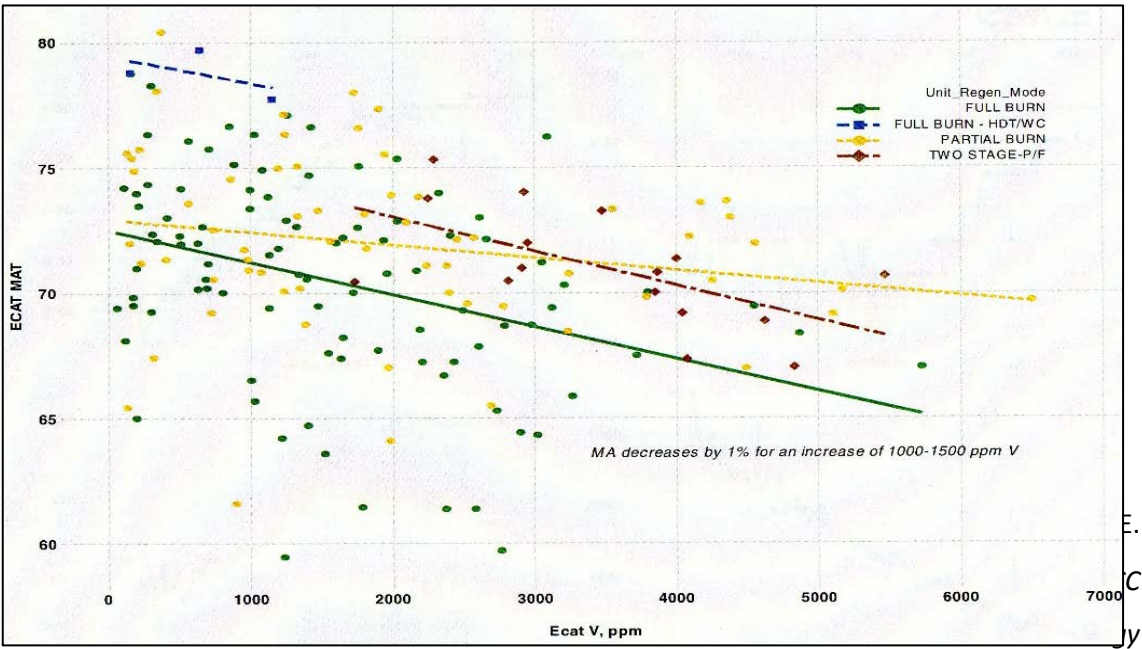
Durante la operación también se promueven reacciones, que como producto dan coque (Cerqueira, Caeiro, Costa, & Ribeiro, 2008), este tiene dos orígenes: catalítico y no catalítico.

La deposición del coque ya sea dentro de los poros del catalizador o bloqueando su entrada (Behera & Ray, 2008), es la causa esencial de los cambios en la selectividad del catalizador, ya que no permiten que las moléculas largas de hidrocarburos entren y salgan de los poros (Baerns, 2004).

2. Envenenamiento:

Este puede ser no-selectivo si la pérdida de la actividad es proporcional a la concentración del metal, selectivo cuando la mayoría de los sitios activos están envenenados y anti-selectivo cuando los sitios de menor actividad son envenenados primero (Guisnet & Ribeiro, 2011).

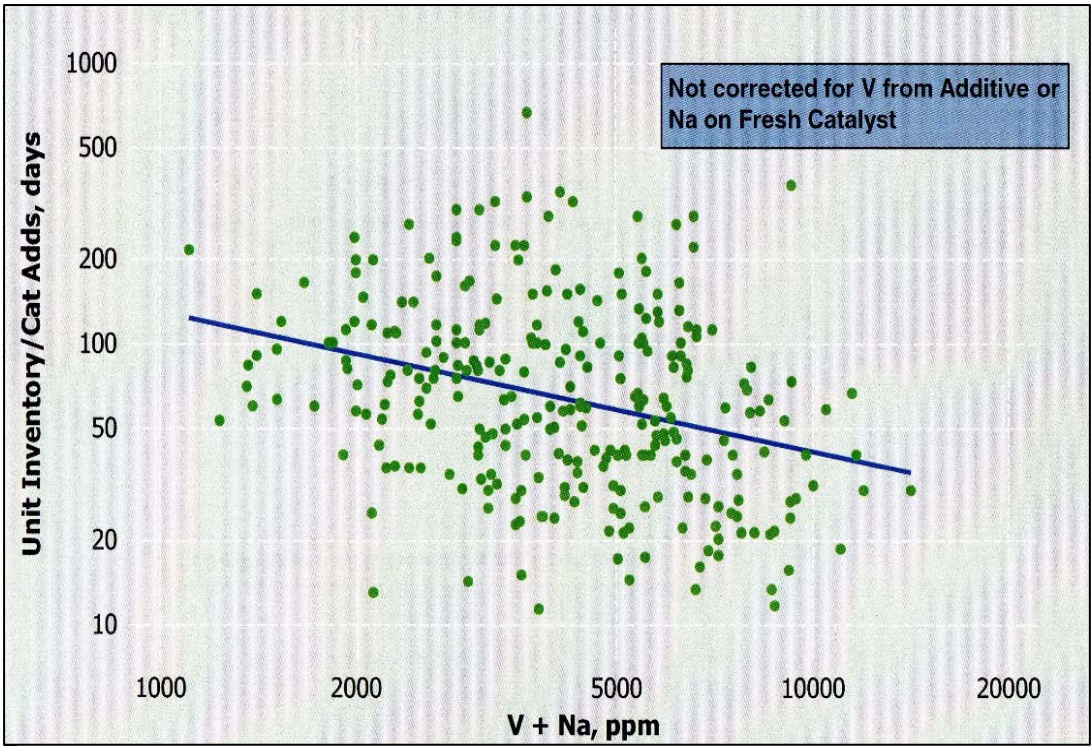
Los agentes que envenenan al catalizador son principalmente Ni y V, se ha visto una correlación entre el incremento de la concentración de los metales y el decrecimiento de la conversión. Lo cual resulta en incrementar la tasa de adición de catalizador fresco (Psarras, Iliopoulou, Nalbandian, Lappas, &



Workshop.

Baltimore.

FIGURA 18. Incremento de la Taza de Adición de Catalizador Fresco en F



Concentración de Vanadio

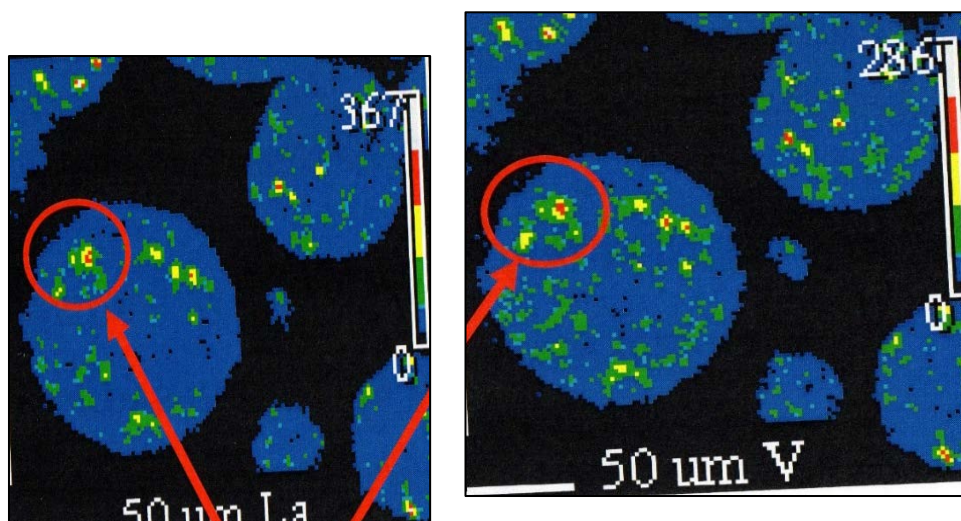
FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore

El Níquel se deposita en el catalizador, reacciona con el framework de alúmina y promueve la producción de coque e hidrógeno.

El vanadio junto con agua y sodio reaccionan para formar NaOH el cual solubiliza la sílice. También cataliza las reacciones de deshidrogenación produciendo coque e hidrógeno, sin embargo tiene la mitad o la cuarta parte de la actividad del níquel.

Se puede mitigar incrementando el contenido de tierras raras (RE), sin embargo este tipo de catalizadores son mucho más costosos. Los puntos rojos indican como las trampas de RE reaccionan con el Vanadio.

FIGURA 19. Trampas de Vandio



FUENTE: GRACE. (2012). FCC Technology Workshop. Baltimore.

3. Sinterización

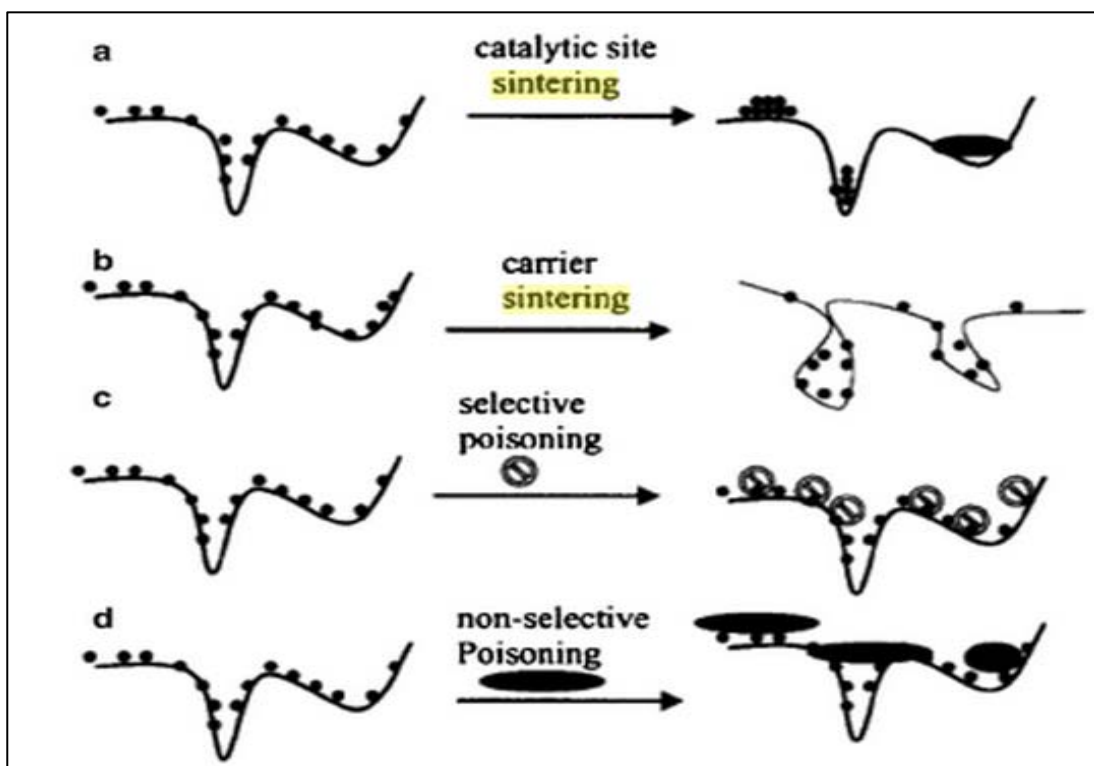
Es la degradación térmica del catalizador que genera pérdida de la actividad, los principales daños térmicos son (Viswanathan, Sivasanker, & Ramaswamy, 2002):

- a) Pérdida del área superficial debido al crecimiento de los cristalitos (sinterización del metal RE)
 - Ocurre cuando las partículas del catalizador activo, migran a la superficie de la matriz o soporte y se acumulan formando partículas más grandes (Kent, 2012).
- b) Pérdida del área superficial del soporte por el colapso de los poros (sinterización de la matriz).
 - Esta ocurre a temperaturas mayores a los 800°-900°C.
- c) Pérdida del área superficial del soporte por la reacción entre el veneno y los sitios activos (envenenamiento selectivo).
 - Ocurre cuando los contaminantes están presentes en la alimentación, o en los aditivos y al entrar en contacto con el catalizador, lo envenenan. Véase Fig. 12.

d) Pérdida del área superficial del soporte por la obstrucción de los poros (envenenamiento no selectivo).

- Se presenta por el coque que cubre la superficie del catalizador.

FIGURA 20. Representación Gráfica de la Sinterización y Envenenamiento del Catalizador.



FUENTE: Kent, J. A. (2012). *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York: Springer.

4. Factores mecánicos y operacionales de desactivación del catalizador y decrecimiento de la conversión

a) En el reactor

- Inyector/ atomizador de la alimentación:

Mientras más pequeña sean las gotas de la alimentación hay una mayor superficie de contacto y además se evita la saturación del catalizador.

Para asegurar la buena atomización de la alimentación se deben tomar en cuenta los siguientes parámetros (GRACE, 2012):

- Caída de presión en el inyector: una mayor caída de presión se debe al posible taponamiento del atomizador.
- La naturaleza de la alimentación: cargas pesadas son más difíciles de atomizar que las ligeras.
- Temperatura de entrada de la alimentación: a menor temperatura, se requiere mayor vapor para un buen rendimiento en la atomización

- Los ciclones:

A mayor velocidad de alimentación, mayor es la probabilidad de incrementar la pérdida de catalizador (GRACE, 2012).

Conforme los ciclones van aumentando su vida útil, se incrementa la probabilidad de pérdida del catalizador (GRACE, 2012).

b) En el Regenerador

El principal mecanismo de desactivación que se da en el regenerador es la coquización.

Sin embargo éste fenómeno no solo se debe por el Carbon Conradson presente en la alimentación, sino que se ve intensificada por factores operacionales como (GRACE, 2012):

- Temperatura del regenerador: temperatura a la que se volatiliza el coque
- Distribución del aire
- Distribución del catalizador
- Exceso de Oxígeno: Oxígeno requerido en la combustión
- Tiempo: profundidad del lecho

De los factores anteriormente nombrados, la temperatura también es un factor que mientras se incrementa, también se incrementa la probabilidad de sinterización.

I.2.3.4. CONCEPTOS GENERALES

Metales pesados:

Los metales pesados entran a las unidades FCC, principalmente Níquel, Vanadio, Hierro y Cobre, los cuales ingresan a la unidad por medio de la alimentación, estos metales se depositan en el catalizador durante la operación y afectan directamente la actividad y la selectividad del catalizador (Speight, 2007).

Como consecuencia de esto decrece el desempeño de la unidad reduciendo la producción de gasolina, butano y butileno e incrementando la formación de coque y a producción de hidrógeno (Speight, 2007).

Desecho Peligroso:

El catalizador gastado proveniente de la Unidad FCC, en Refinería Estatal Esmeraldas fue clasificado como desecho peligroso.

El Libro VI Anexo 2 del Texto Unificado de Legislación Ambiental define: “Desecho peligroso es todo aquel desecho, en cualquier estado físico que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológicas, infecciosas o irritantes, representan un peligro para la salud humana, el equilibrio ecológico o al ambiente” (TULAS, 2009).

I.2.4. HIPÓTESIS

¿El método Demet IV para remoción de vanadio en el catalizador gastado proveniente del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos, va a permitir la eliminación de este contaminante?

I.2.5. IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES

- ***Variables independientes:***

Concentración de Vanadio

- ***Variables dependientes:***

Tiempo de calcinación del catalizador.

Concentración del Peróxido de Hidrógeno

Concentración de metanol

Concentración del Agua Destilada

Concentración del dióxido de azufre acuoso

Porcentaje de sólidos

Densidad Volumétrica Aparente

Volumen de Poro

Distribución del Tamaño de Partícula

II. MÉTODO

II.1.NIVEL DE ESTUDIO

El presente estudio es de tipo Exploratorio, ya que se lo realiza sobre la base de la aplicación del método Demet IV; y determinar si este método permite remover vanadio, presente en el catalizador gastado proveniente de la unidad FCC, con el fin de que recupere su actividad catalítica, y pueda ser reutilizado en la Unidad FCC.

II.2.MODALIDAD DE INVESTIGACION

Este es un proyecto especial, ya que el objetivo es de obtener un catalizador con un contenido de metales menor que el del catalizador sin tratar.

II.3.MÉTODO

El método utilizado en el presente estudio es Inductivo- Deductivo, ya que se evalúa si el método Demet IV sirve para remover el vanadio presente en el catalizador gastado utilizado por Refinería Estatal Esmeraldas.

II.3.1. RECURSOS MATERIALES Y TECNICOS

II.3.1.1. EQUIPOS

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 200
- Balanza analítica
- Mufla eléctrica
- Centrífuga

II.3.1.2. MATERIALES

- Material de vidrio
- Pera de succión
- Papel filtro wathman 45
- Crisol de porcelana
- Tamices

II.3.1.3. REACTIVOS

- Ácido sulfúrico (10%)
- Metanol (P.A.)
- Agua destilada
- Agua Oxigenada (30%)
- Ácido clorhídrico (P.A)
- Ácido nítrico (P.A)

II.3.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

II.3.2.1. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN CUALITATIVA DE METALES PESADOS.

Para poder determinar si las muestras digeridas tienen vanadio, se utilizó la técnica de la reacción a la gota porque el pentaóxido de vanadio posee propiedades ácidas y se disuelve fácilmente en soluciones concentradas de hidróxidos alcalinos formando vanadatos (Vogel, 1974). Sensibilidad: 2,5 µg de V.

La técnica de la reacción a la gota es la siguiente (Vogel, 1974):

- Se mezcla una gota de ácido sulfúrico al 15-20% y una gota de solución de análisis (muestra de catalizador digerida) sobre un vidrio reloj.
- Después de unos minutos, se agregan una solución de peróxido de hidrogeno al 1%.
- Se agrega otra gota de ser necesario y aparece una coloración roja a rosada.
- Al comparar el estándar de 200ppm con las muestras de catalizador, se observó una coloración ligeramente roja.

II.3.2.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE METALES POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EAA.

La EAA es un método analítico cuantitativo muy utilizado en química. El cual se encarga de analizar tanto los átomos, que se han liberado de la matriz de fase condensada y los átomos contenidos, en la matriz o en especies moleculares (Skoog, Vest, & Holler, 2001).

Para el caso de los átomos libres, se mide la absorción de luz (zona UV- Visible) emitida por los átomos o iones elementales gaseosos del analito. Para poder analizar el analito asociado a una matriz, se requiere de extracción previa con moléculas, de alta energía o radiación mayor a la UV.

El espectrofotómetro de absorción atómica consta de cuatro partes importantes (Rubinson & Rubinson, 2001):

- Fuente de radiación
- Atomizador
- Monocromador
- Transductor/detector.

En la atomización por llama, la dilución acuosa de la muestra tratada se dispersa formando una fina nube, posteriormente se mezcla con el combustible y oxidante gaseoso (Acetileno – óxido nítrico) y es arrastrado hasta el mechero donde se forma una llama. La llama se divide en tres zonas en las cuales ocurren diferentes fenómenos que hacen posible la cuantificación del analito (Skoog, Vest, & Holler, 2001):

- *Base*: el disolvente se evapora.
- *Cono interior*: Las partículas sólidas resultantes de la nebulización llegan a este punto y debido a que es la zona más caliente de la llama, se forman iones gaseosos (sublimación). Aquí también se produce la excitación de los espectros atómicos de emisión.
- *Cono exterior*: los iones gaseosos se oxidan antes de su dispersión en la atmósfera.

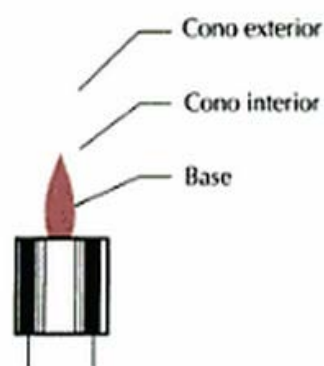


FIGURA 24-1
Regiones en la llama.

II.3.2.2.1. Digestión de las muestras:

- Pesar 2g de las muestras de catalizador por duplicado.
- Colocar la muestra pesada en un vaso de precipitación de 100ml
- Añadir 50 de agua regia (ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrado en relación de 3:1)
- Calentar la mezcla a 130°C, en una plancha metálica hasta obtener un residuo seco.
- Agregar al residuo 25 ml de ácido nítrico al 10%
- Calentar ligeramente y filtrar en un balón aforado de 100ml.
- Aforar a 100ml con agua destilada.
- Agregar unas gotas de cloruro de potasio.
- Determinar la concentración de vanadio y níquel por EAA

II.3.2.2.2. Procedimiento de lectura de metales pesados.

- Para realizar la curva de calibración del vanadio primero se debe preparar cuatro diluciones estándar de 50, 100, 150 y 200 ppm de Vanadio partiendo de un estándar de 1000 ppm.
- Analizar el blanco, colocando el capilar sobre agua destilada.
- Analizar las cuatro diluciones estándar establecidas y leer si los datos de la absorbancia, para lo cual los datos deben tener un coeficiente de correlación entre 0.99 – 1. Anexo 1.
- Analizar las muestras problema previamente digeridas.
- Para las muestras tratadas mediante el método Demet IV, se analizó el lixiviado obtenido.

II.3.2.3. DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD

- Pesar una probeta graduada encerrar la balanza.
- Poner una muestra de catalizador en la probeta
- Pesar la probeta con el catalizador (GRACE, 2012).
- Calcular la ABD mediante la fórmula:

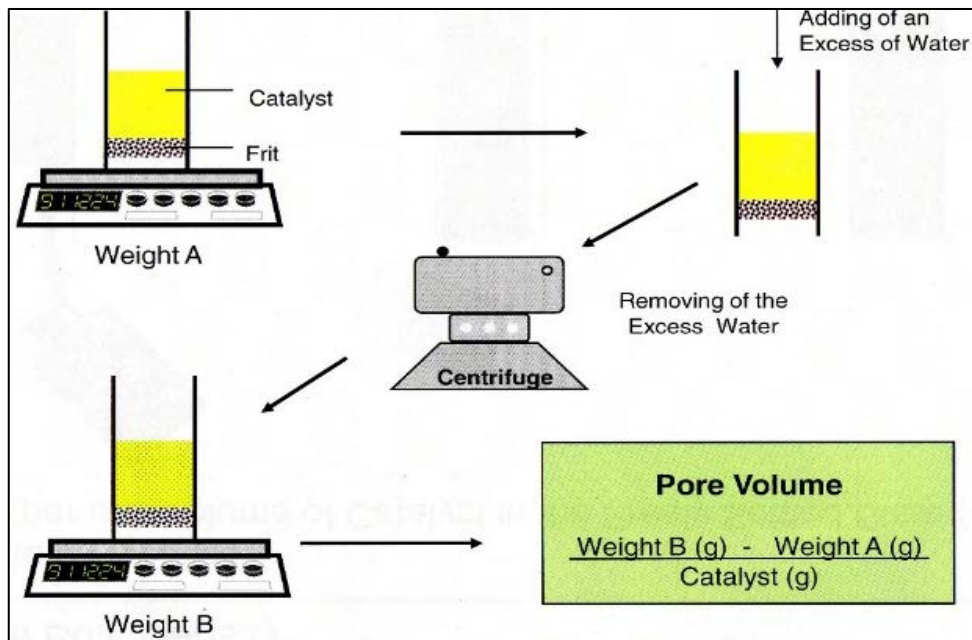
$$ABD = \frac{W_{cat}}{V_{cat}}$$

II.3.2.4. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO (DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA)

- Para la caracterización inicial se pesa una muestra de 100 g del catalizador gastado W_{cat1} .
- Para la caracterización del catalizador posterior al tratamiento Demet IV se pesa 10g W_{cat1} .
- Pesar los tamices con tamaño de poro de 180, 150, 75 y 45 μm
- Tamizar la muestra pesada en un juego de cuatro tamices con los tamaños de poro de 180, 150, 75 y 45 μm .
- Pesar nuevamente cada tamiz con el peso de catalizador retenido para obtener el peso retenido W_{cat2} .
- Calcular el porcentaje retenido P_R en cada tamiz mediante la siguiente ecuación:

$$P_R[\%] = \frac{W_{cat2}}{W_{cat1}} \times 100\%$$

II.3.2.5. VOLUMEN DE PORO



El esquema de Grace del método de centrifugación con agua es el siguiente:

FIGURA 21. Esquema de Determinación del Volumen de Poro

FUENTE: GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Pesar una muestra de catalizador de aproximadamente 1 g W_{cat} .
- Introducir el papel filtro en el tubo de ensayo con doble tapa, luego introducir la muestra y pesar W_A .
- Añadir agua destilada hasta q cubra la muestra de catalizador.
- Introducir el tubo de ensayo en la centrífuga y someterlo a centrifugación durante 5 minutos.
- Abrir el tubo de ensayo para quitar el exceso de agua.
- Pesar W_B .

Fórmula empleada:

$$V_{\text{poro}}[\text{cc/g}] = \frac{W_B - W_A}{W_{\text{cat}}}$$

II.3.3. TRATAMIENTO DEMET IV

El esquema trabajado para caracterización – tratamiento Demet IV es el siguiente:

FIGURA 22. Esquema de trabajo de caracterización y tratamiento Demet IV



ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

II.3.3.1. TRATAMIENTO TÉRMICO CALCINACIÓN:

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Pesar el crisol de porcelana en el que se va a calcinar, con el crisol tarado tomar una muestra de 10g del catalizador.
- Someter al catalizador a calcinación a temperatura constante de 750°C durante los períodos de 2, 4, 6 y 8 horas.

II.3.3.2. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN:

Para ello se realizaron tres tipos de lavados consecutivamente:

1) Lixiviación primaria

Agente: Agua

- Colocar la muestra calcinada en un vaso de precipitación de 100ml
- Añadir 50ml de agua destilada homogenizar la mezcla manualmente.
- Dejar la mezcla en reposo durante 10 minutos.
- Continuar con la lixiviación reductiva.

Agente: Metanol

- Colocar la muestra calcinada en un vaso de precipitación de 100ml
- Añadir 75ml de metanol y homogenizar la mezcla manualmente.
- Dejar la mezcla en reposo durante 10 minutos.
- Filtrar la mezcla.
- Añadir 25ml de agua destilada homogenizar la mezcla manualmente.
- Continuar con la lixiviación reductiva.

2) Lixiviación reductiva

Agente: solución acuosa de SO₂

- Añadir 13 ml de la solución acuosa de SO₂, homogenizar manualmente y calentar a 70°C.
- Dejar sedimentar, y medir el pH, el tiempo de contacto entre la solución acuosa de SO₂ y el catalizador debe ser más de 5 minutos.
- A los 5 minutos filtrar la mezcla.

3) Lixiviación oxidante

Agente: Peróxido de hidrógeno H₂O₂

- A la torta de catalizador obtenida añadir 5 ml de peróxido de hidrógeno y medir el pH.
- Filtrar la mezcla.
- Colocar la torta de catalizador en recipiente abierto de plástico y secar a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco.
- Analizar el lixiviado por medio de EAA.
- Caracterizar al catalizador tratado.

II.4. POBLACIÓN Y MUESTRA

- Población:

Catalizador gastado proveniente del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos, en Refinería Estatal Esmeraldas, que representan: 40 ton/mes

- Muestra:

Se procederá a hacer un muestreo no probabilístico, de Catalizador gastado proveniente del Craqueo Catalítico de Hidrocarburos, en Refinería Estatal Esmeraldas.

Esta muestra será de 1kg/mes tomados en un período de 5 meses (desde septiembre 2013 hasta enero 2014)

II.4.1. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

Los muestreos se realizaron a partir del viernes 20 de septiembre del 2013, se tomó una muestra de catalizador gastado, representativo de las 180 toneladas que actualmente

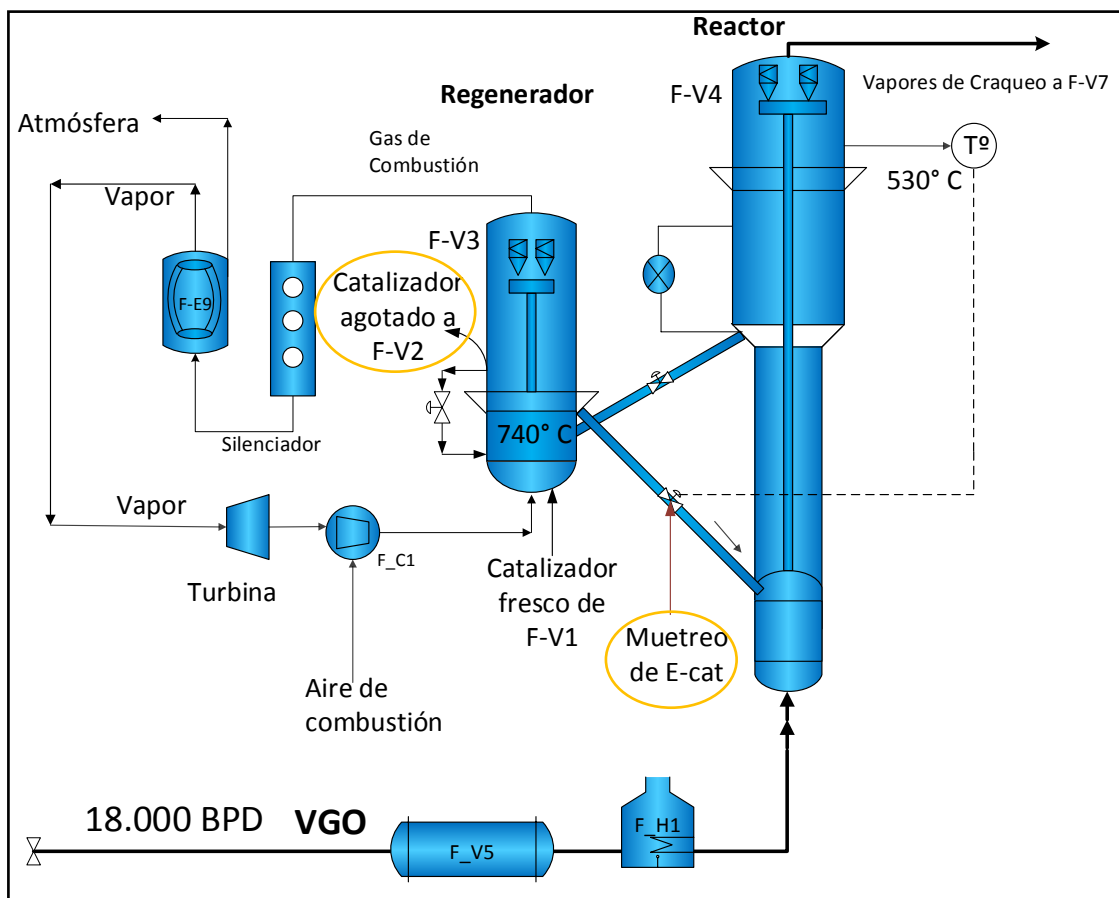
están siendo embolsadas y almacenadas en REE. Del catalizador en equilibrio se tomaron cuatro muestras con el objetivo de conocer y comparar su contenido de vanadio.

Estas muestras fueron tomadas, con ayuda del operador de FCC, en envases de plástico y se les asignó un número de muestra.

W. R. Grace & Co. Enriching Lives, Everywhere.®, define al catalizador en equilibrio como: “ el catalizador que circula en la unidad FCC, el cual en términos estrictos no alcanza el equilibrio sino hasta que llega a un nivel consistente de actividad, propiedades de superficie y contenido de metales. Esto se controla por la adición de catalizador fresco y la remoción de catalizador en equilibrio por pérdidas y retiros”

Este catalizador fue tomado los días lunes, directamente de la unidad FCC, de la bajante de catalizador regenerado mientras la unidad operaba a condiciones y cargas típicas.

FIGURA 23. Sitio de Muestreo del Catalizador.



ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

II.5. SELECCIÓN DE INSTRUMENTOS DE INVESTIGACION

Se utilizó la experimentación en los laboratorios de la Universidad Internacional SEK para determinar si se puede remover vanadio del catalizador gastado utilizado en REE.

II.6. VALIDEZ Y CONFIABILIDAD DE LOS INSTRUMENTOS

Las concentraciones de Vanadio tanto antes del proceso de remoción como después se pueden medir con exactitud dado que se va a aplicar el método de digestión ácida con Agua Regia para preparar la muestra, una solución que permite extraer las trazas de metales presentes y es muy utilizada en laboratorios de credibilidad, posteriormente se somete a la muestra tratada a espectrofotometría de Absorción Atómica AA.

Para la comprobación y validez del AA, se va a utilizó estándares de Vanadio con certificación.

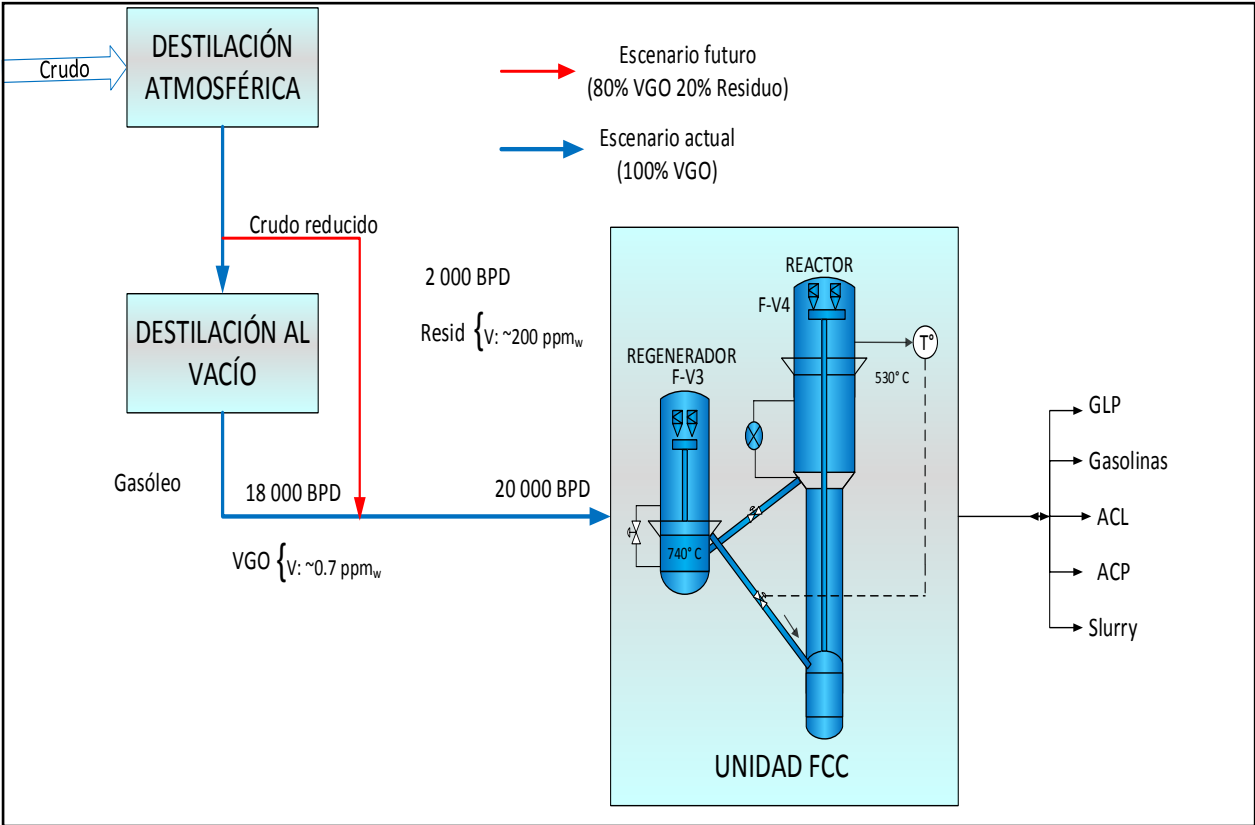
II.7.PROCESAMIENTO DE DATOS

Los datos obtenidos mediante experimentación, fueron procesados en tablas y gráficas de distribución en Microsoft Excel, y posteriormente analizados. Además se utilizaron métodos estadísticos, para medir la desviación entre los datos como lo es, el diagrama de caja y bigote (box spot).

III. RESULTADOS

III.1.1. BALANCE MÁSICO DE VANADIO PARA EL ESCENARIO ACTUAL

FIGURA 24. Diagrama Escenario Actual y Escenario Futuro



ELABORADO POR: Jenny Arroyo T.

TABLA 4. BALANCE MÁSIKO DE VANADIO ESCENARIO ACTUAL

ESCENARIO ACTUAL						
(100% VGO)						
Carga		V _{entrada}	V _{entrada} total		Catalizador	V _{salida}
BPD	kg/d	mg/kg	mg/d	kg/d	kg/d	mg/kg
18.000	2.652.480	0,8 ¹	2.121.984	2,1	2.000	1.61

Teóricamente en el escenario actual el catalizador gastado, al final del día debería tener aproximadamente 1 061 ppm másicos de Vanadio. Sin embargo este catalizador presenta una concentración de Vanadio de 200 ppm debido, a que durante la operación se añaden tazas de catalizador fresco cada que disminuye la conversión, haciendo en realidad que el catalizador gastado sea una mezcla entre catalizador fresco y catalizador gastado (con contenido de V). Este decrecimiento de conversión, no es atribuible al contenido del metal sino a: condiciones mecánicas u operacionales de la unidad. Véase sección 2.

III.2. BALANCE MÁSIKO DE VANADIO PARA EL ESCENARIO FUTURO

TABLA 5. BLANCE MÁSIKO DE VANADIO ESCENARIO FUTURO

ESCENARIO FUTURO				
(80% VGO 20% CRUDO REDUCIDO)				
Carga		V _{entrada}	V _{entrada} total	
BPD	kg/d	mg/kg	mg/d	kg/d
CRUDO REDUCIDO				
2.000	294.720	507,27 ²	149.502.614	149,5
VGO				
18.000	2.652.480	0,8 ¹	2.121.984	2,1

¹ Anexo 2.Reporte de Resultados de análisis. Control de Calidad. REE.

² Anexo 3.Reporte de Resultados de análisis DEPEC.

(80% VGO 20% CRUDO REDUCIDO)					
Carga		V _{entrada} total		Catalizador	V _{salida}
BPD	kg/d	mg/d	kg/d	kg/d	mg/kg
20.000	2.947.200	151.624.598	152	20.000 ³	7.581
20.000	2.947.200	151.624.598	152	2.000	75.812

En el escenario futuro el catalizador gastado al final del día, debería tener aproximadamente 7 581 ppm (másicos) de Vanadio. Esta cantidad de Vanadio, es alta y según la teoría es causante de la desactivación del catalizador razón por la cual se disminuye la conversión. Además en este escenario el catalizador se asemeja al utilizado por J. Yoo para rejuvenecerlo y reutilizarlo en la Unidad FCC.

III.3. CARACTERIZACIÓN INICIAL

III.3.1.CONTENIDO DE METALES

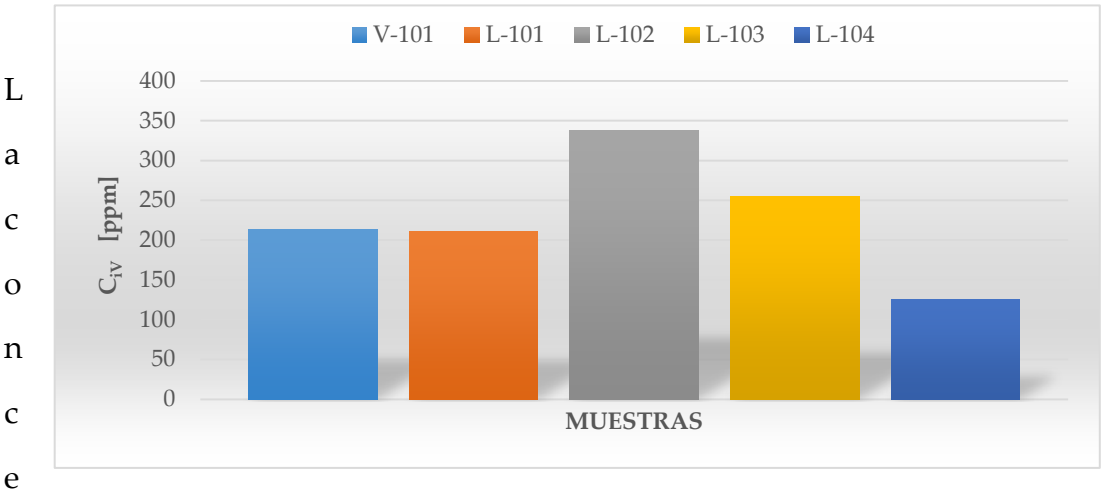
TABLA 6. Concentración Inicial de Vanadio

Nº Muestra	Tipo de Catalizador	C _{iv} [ppm]
V-101 ⁴	Catalizador gastado	214
L-101 ⁴	Catalizador en equilibrio	211
L-102	Catalizador en equilibrio	337
L-103	Catalizador en equilibrio	254
L-104	Catalizador en equilibrio	126

³ Uso de catalizador estimado por Worley Parsons en: Esmeraldas Refinery Revamp Project.

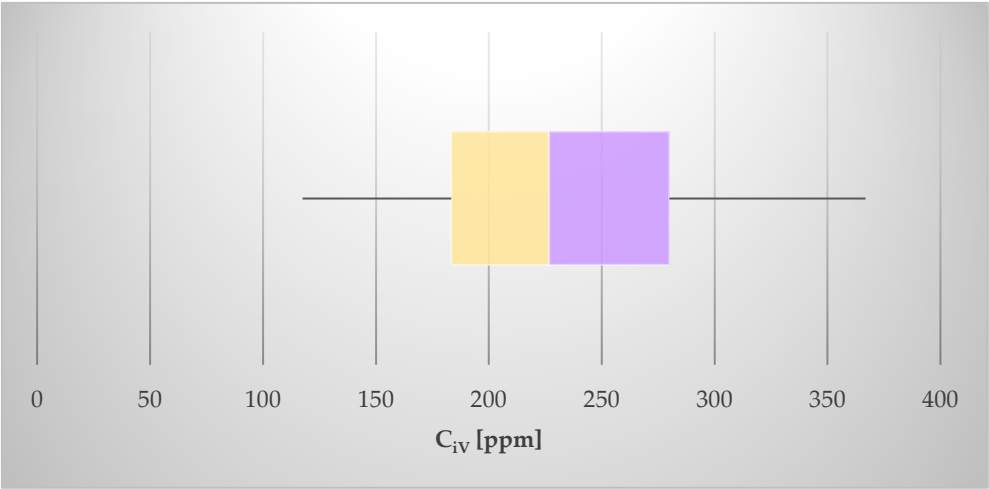
⁴ Anexo 4. Comparable con Reporte de Resultados de análisis DEMEX.

FIGURA 25. Concentración Inicial de Vanadio



Concentración inicial de Vanadio, tanto en el catalizador gastado como en el catalizador en equilibrio varía entre 100 y 200 miligramos de vanadio por kilogramo de catalizador. Esta concentración de vanadio es baja, en comparación a la que teóricamente debería poseer.

FIGURA 26. Diagrama Box Plot de Concentración Inicial De Vanadio



El presente diagrama box plot fue realizado con los datos obtenidos de las tres repeticiones de cada muestra; se puede apreciar que la concentración de Vanadio en el catalizador mínima es 118 ppm, la máxima es 367ppm, los valores de los percentiles P_{25} y P_{75} son 183 y 280 ppm respectivamente, y la media tiene un valor de 227 ppm de Vanadio. En general se puede observar que

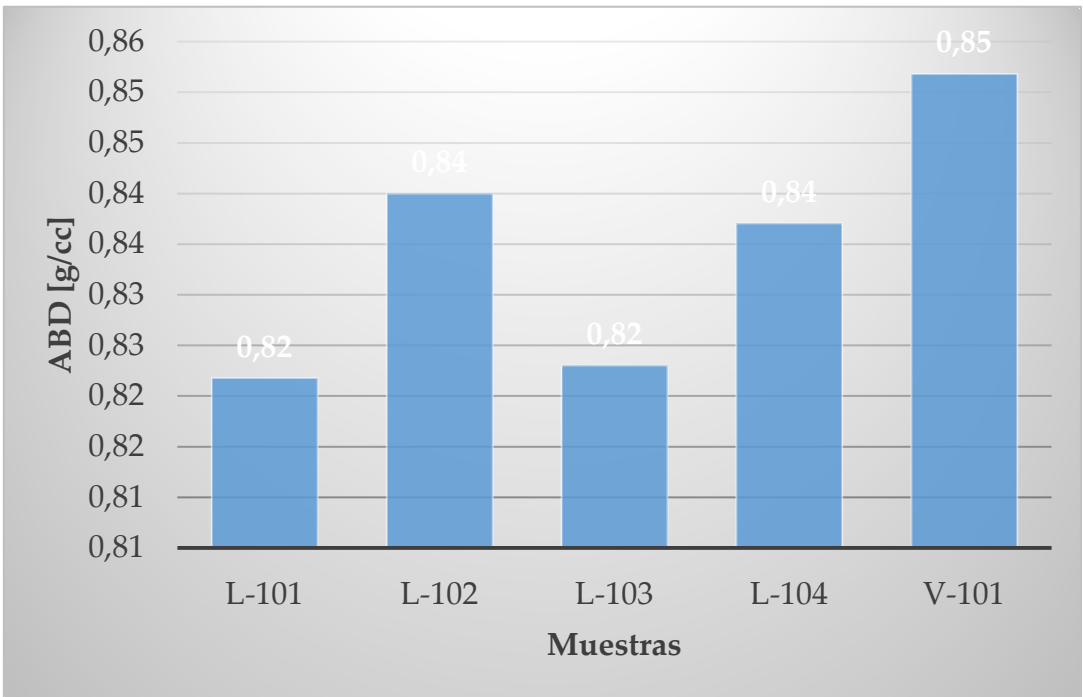
es un diagrama simétrico y la media se encuentra en el centro sin valores atípicos.

III.3.2.DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD

TABLA 6. ABD inicial

Nº Muestra:	ABD [g/cc]
L-101	0,82
L-102	0,84
L-103	0,82
L-104	0,84
V-101	0,85

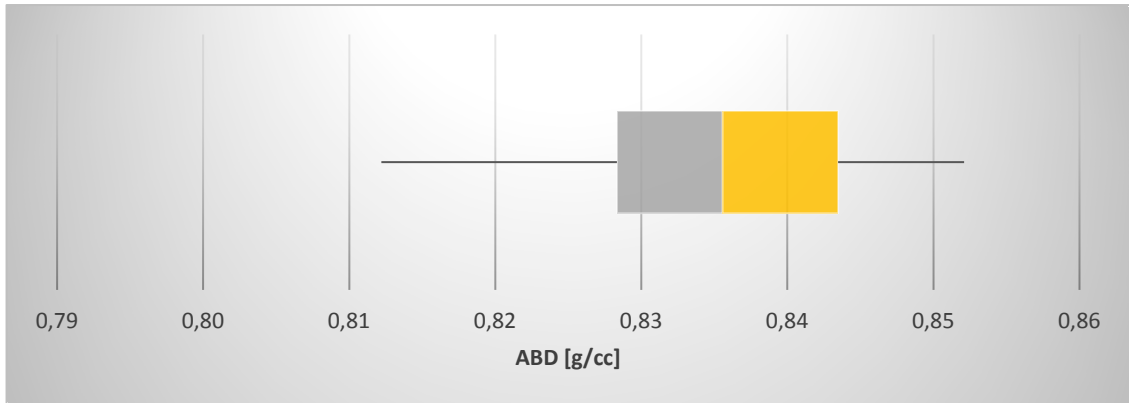
FIGURA 27. Densidad Volumétrica Aparente inicial



La densidad volumétrica aparente ABD del catalizador en equilibrio varía entre 0.82 y 0.84 g/cc y el catalizador gastado tiene un ABD de 0.85 g/cc, ligeramente mayor al de equilibrio, ambos catalizadores superan el valor de ABD del catalizador fresco 0.76 g/cc. Esta diferencia es atribuida a la presencia de coque

tanto en el catalizador gastado como en el de equilibrio. La ABD es un parámetro determinante para la fluidización dentro de la Unidad FCC.

FIGURA 28. Diagrama Box Plot ABD inicial



La media de la densidad Volumétrica aparente del catalizador es 0.84 g/cc, los valores mínimo y máximo son: 0.81 y 0.85 g/cc y los valores correspondientes a los percentiles P₂₅ y P₇₅ son 0.83 y 0.84 g/cc respectivamente. En general los datos presentan una distribución simétrica, con la media justamente en la mitad.

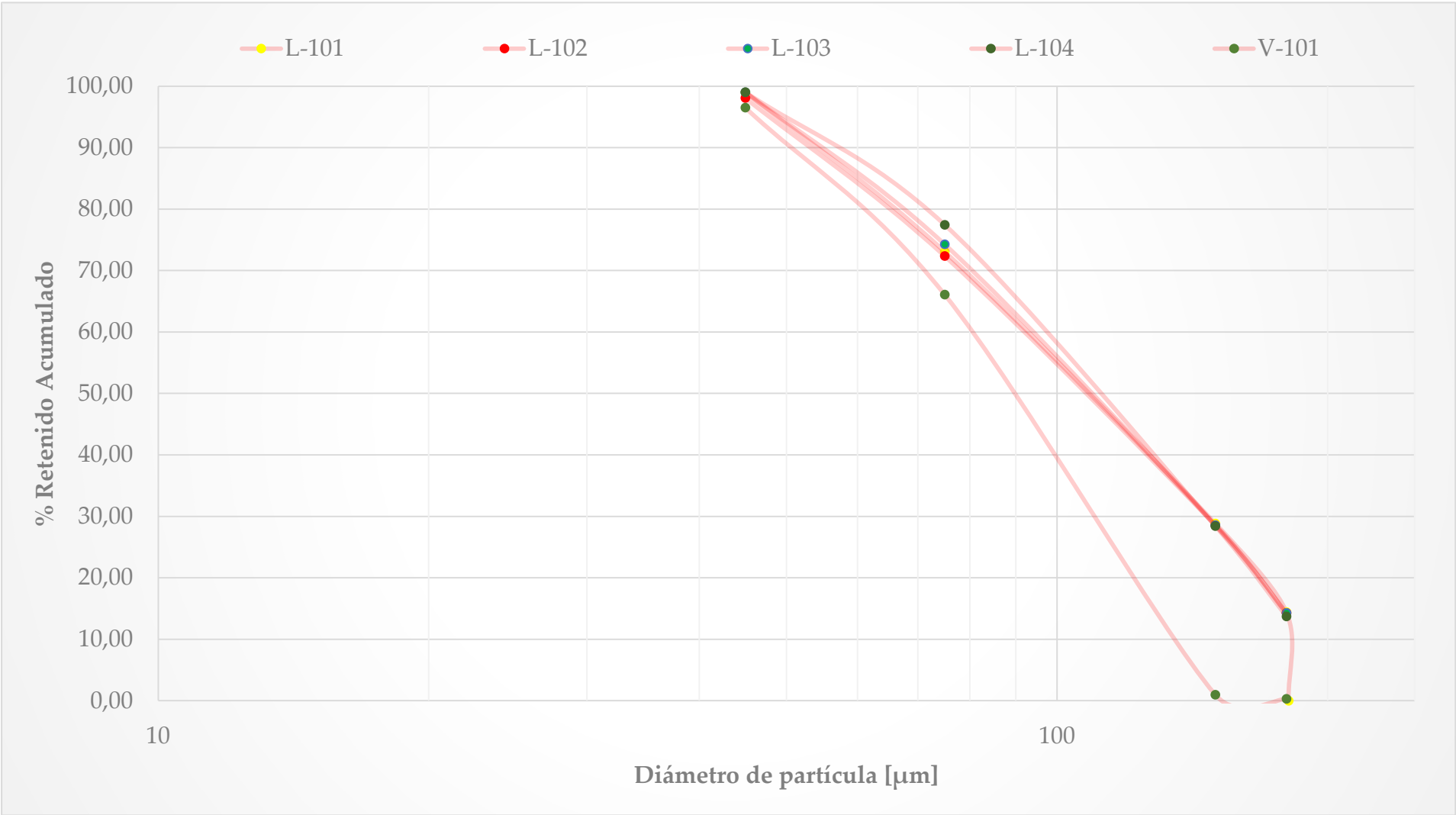
III.3.3. TAMAÑO DE PARTÍCULA

TABLA 7. Distribución del Tamaño de partícula inicial

Tamaño de partícula [µm]	%W catalizador pasado acumulado				
	L-101	L-102	L-103	L-104	V-101
>180	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
180	85,58	85,71	85,71	86,27	99,69
150	71,15	71,43	71,43	71,57	99,02
75	26,92	27,62	25,71	22,55	33,90
45	0,96	1,90	0,95	0,98	3,47
<45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

El tamaño de partícula promedio (average particle size APS) es de 75 μm que corresponde al porcentaje en peso mayormente retenido. En este porcentaje se incluyen tamaños de partícula menores a 150 μm y mayores 75 μm , dicho tamaño de partícula promedio es similar al del catalizador fresco (78 μm).

FIGURA 29. Distribución del Tamaño de partícula inicial

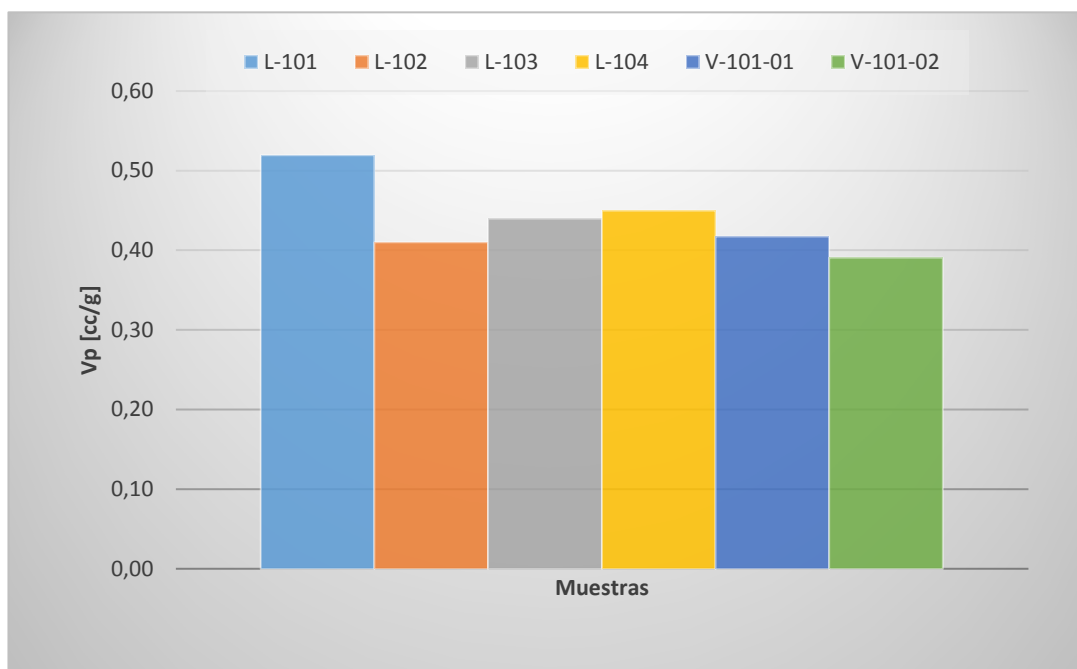


III.3.4. VOLUMEN DE PORO

TABLA 8. Volumen de Poro inicial

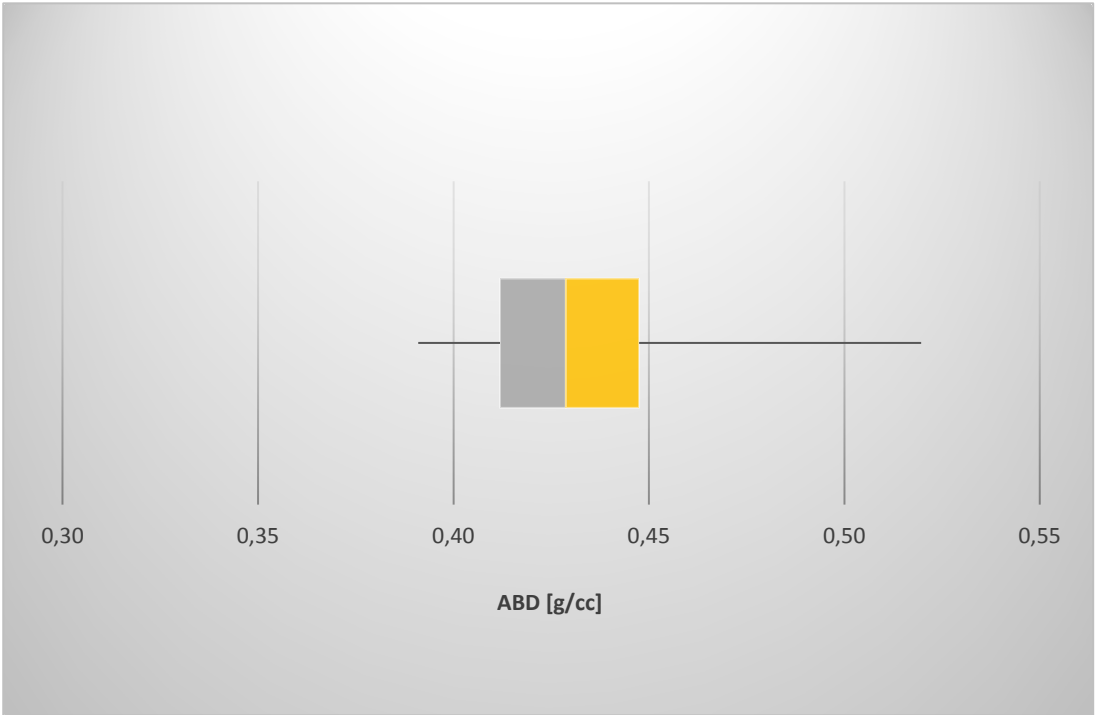
Nº Muestra:	V _p [cc/g]
L-101	0,52
L-102	0,41
L-103	0,44
L-104	0,45
V-101-01	0,42
V-101-02	0,39

FIGURA 30. Volumen de Poro inicial



El volumen de poro tanto del catalizador en equilibrio como del catalizador gastado medido por absorción de agua, de manera general varía entre 0.40 y 0.50 cc/g.

FIGURA 31. Diagrama Box Plot Volumen de Poro inicial



La media del volumen de poro inicial del catalizador es 0.43 cc/g, los valores mínimo y máximo son: 0.39 y 0.52 cc/g respectivamente. El valor mínimo es el del catalizador gastado, lo cual prueba el colapso del poro por sinterización o su disminución por la obstrucción del poro con metales pesados principalmente vanadio. Los valores correspondientes a los percentiles P_{25} y P_{75} son 0.41 cc/g (igual al catalizador fresco) y 0.45 g/cc respectivamente. Se presenta una distribución simétrica.

III.4. TRATAMIENTO DEMET IV

III.4.1. TRATAMIENTO DEMET IV CON AGUA COMO AGENTE EN LA LIXIVIACIÓN PRIMARIA.

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Calcinación:

Temperatura [°C]:	750
Tiempo de calcinación [h]:	2, 4, 6 y 8

Lixiviación primaria:

Agente	Agua
Solidos suspendidos [mg/l]	20%

Lixiviación reductiva:

Agente	SO ₂ ac
Solidos suspendidos [mg/l]	16%

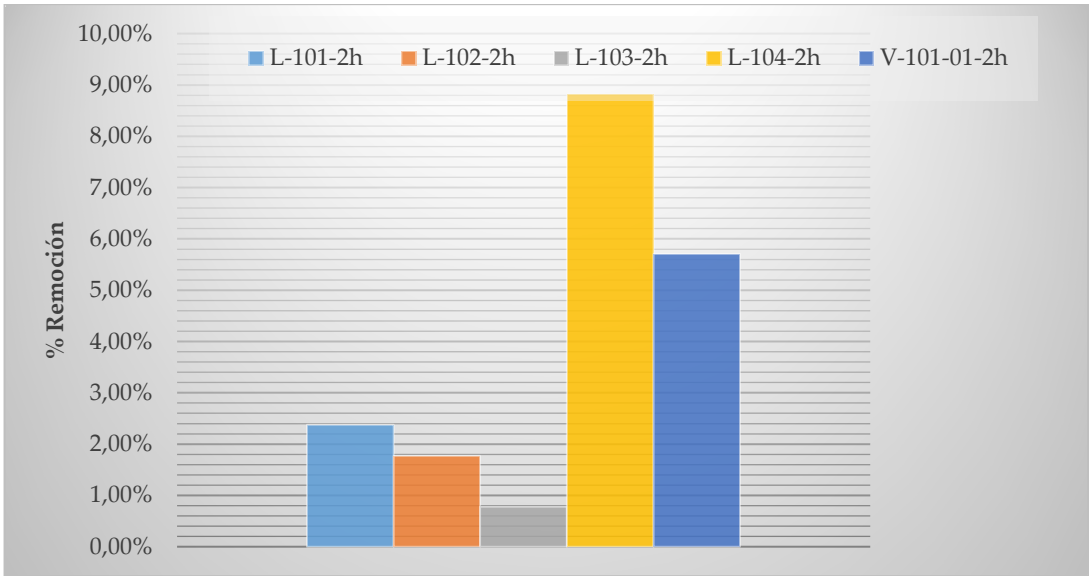
Lixiviación oxidante:

Agente	H ₂ O ₂ ac
Solidos suspendidos [mg/l]	200%

Nº Muestra:	Remoción V [%]	Tiempo de calcineración [h]:	pH ₁ ⁵	pH ₂ ⁶
L-101-2h	2,38%	2	2,50	6.0
L-102-2h	1,77%	2	2,60	6.0
L-103-2h	0,78%	2	3,40	6,3
L-104-2h	8,83%	2	2,10	5,9
V-101-01-2h	5,71%	2	2,30	6,1

TABLA 9. Remoción de Vanadio con Agua y 2h de calcineración

FIGURA 32. Remoción de Vanadio con Agua en 2h de calcineración.



Para la muestra L-103-2h, se observa que hubo una remoción de vanadio muy baja, debido al pH de valor alto durante la lixiviación reductiva, el cual no

⁵ pH durante la lixiviación reductiva

⁶ pH durante la lixiviación oxidante

permitió tener la acidez suficiente para remover el vanadio. Se deduce también que pH bajo durante la lixiviación reductiva hay mejor remoción.

De manera general para un tiempo de calcinación de 2 horas, utilizando agua como agente de lixiviación primario se obtuvo un porcentaje de remoción entre el 1% y el 10%, este es el porcentaje que alcanzó J. Yoo al someter al catalizador de 7 000 ppm de vanadio al tratamiento pero sin previa calcinación, el porcentaje de remoción para las 2 horas de calcinación es de alrededor de 30%. Esto muestra que el catalizador de FCC de Refinería Esmeraldas no tiene una cantidad suficiente de vanadio como para ser removida. Sin embargo para el catalizador gastado en el escenario a futuro el contenido es similar al utilizado por J. Yoo.

TABLA 10. Remoción de Vanadio con Agua y 4h - 8h de calcinación

Nº Muestra:	Remoción V [%]	Tiempo de calcinación [h]:	pH ₁	pH ₂
L-101-4h	0,00%	4	2,50	6,10
L-102-4h	0,00%	4	2,52	5,90
L-103-4h	0,00%	4	2,40	6,00
L-104-4h	0,00%	4	2,50	6,00
V-101-01-4h	0,00%	4	2,50	6,10
L-101-6h	0,00%	6	2,50	6,10
L-102-6h	0,00%	6	2,52	6,00
L-103-6h	0,00%	6	2,60	5,90
L-104-6h	0,00%	6	2,60	6,10
V-101-01-6h	0,00%	6	3,00	6,00
L-101-8h	0,00%	8	2,60	6,20
L-102-8h	0,00%	8	2,50	6,00
L-103-8h	0,00%	8	2,60	6,10
L-104-8h	0,00%	8	2,90	6,30

V-101-01-8h	0,00%	8	2,9	6,4
-------------	-------	---	-----	-----

Para los tiempos de calcinación 4, 6 y 8 horas , utilizando agua como agente de lixiviación primario no hubo remoción de Vanadio, esto demuestra que el metal en el catalizador tiende a adherirse al poro del catalizador al incrementarse el tiempo de calcinación sin incremento del flujo de aire, haciendo que no se lo pueda remover mediante estas condiciones.

III.4.2. TRATAMIENTO DEMET IV CON METANOL COMO AGENTE EN LA LIXIVIACIÓN PRIMARIA.

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Calcinación:

Temperatura [°C]:	750
Tiempo de calcinación [h]:	4

Lixiviación primaria:

Agente	Metanol
Solidos suspendidos [mg/l]	13%

Lixiviación reductiva:

Agente	SO ₂ ac
Solidos suspendidos [mg/l]	26%

Lixiviación oxidante:

Agente	H ₂ O ₂ ac
Solidos suspendidos [mg/l]	200%

TABLA 11. Remoción de Vanadio con Metanol y 2h - 8h de calcinación

Nº Muestra:	Remoción V [%]	Tiempo de calcinación [h]:	pH ₁	pH ₂
L-101-2h	0,00%	2	2,50	6,0
L-102-2h	0,00%	2	2,52	6,1
L-103-2h	0,00%	2	2,44	6,0
L-104-2h	0,00%	2	2,44	6,1
V-101-02-2h	0,00%	2	2,60	5,9
L-101-4h	0,00%	4	2,40	5,9
L-102-4h	0,00%	4	2,43	6,0
L-103-4h	0,00%	4	2,53	6,1
L-104-4h	0,00%	4	2,27	6,1
V-101-02-4h	0,00%	4	2,90	6,1
L-101-6h	0,00%	6	2,50	6,0
L-102-6h	0,00%	6	2,50	6,0
L-103-6h	0,00%	6	2,60	6,0
L-104-6h	0,00%	6	2,40	6,0
V-101-02-6h	0,00%	6	2,60	6,1
L-101-8h	0,00%	8	2,50	6,1
L-102-8h	0,00%	8	2,50	6,0
L-103-8h	0,00%	8	2,60	6,0
L-104-8h	0,00%	8	2,40	6,1
V-101-02-8h	0,00%	8	3,00	6,1

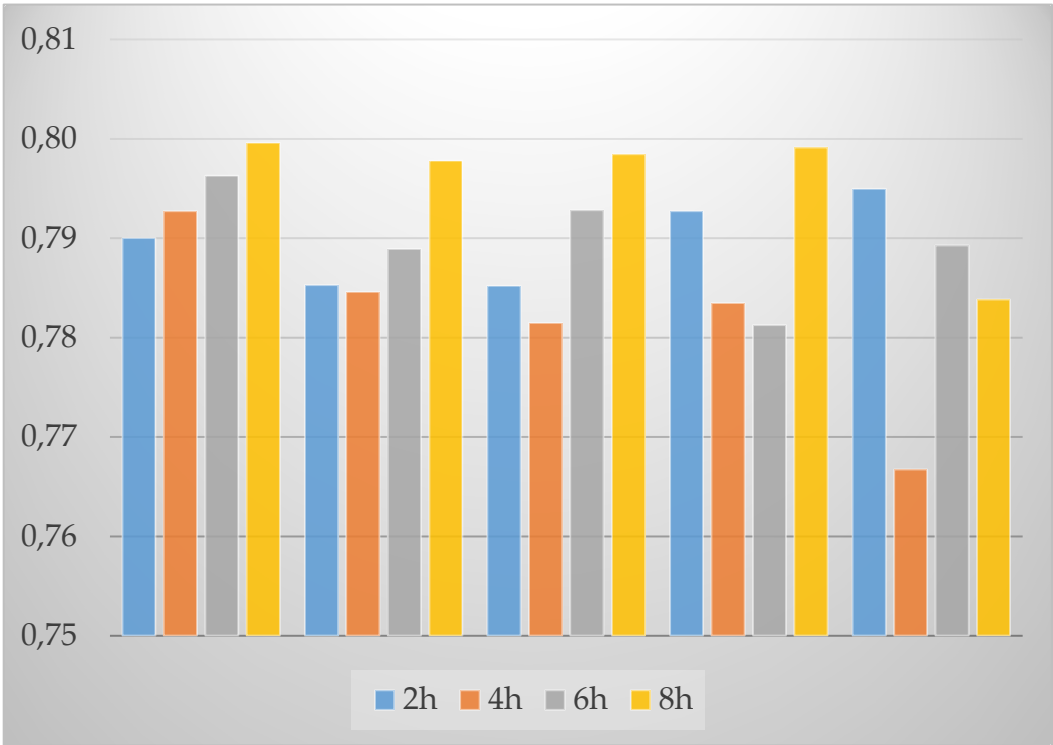
Con tiempos de calcinación de 2, 4, 6 y 8 horas, utilizando metanol como agente de lixiviación primario no hubo remoción de Vanadio, esto demuestra que el metanol no es un agente adecuado para remover el Vanadio del catalizador utilizado en la unidad FCC en Refinería Estatal Esmeraldas, aun cuando el pH tanto para la

lixiviación con agua como para la lixiviación con metanol no difieren significativamente.

III.5. CARACTERIZACIÓN FINAL

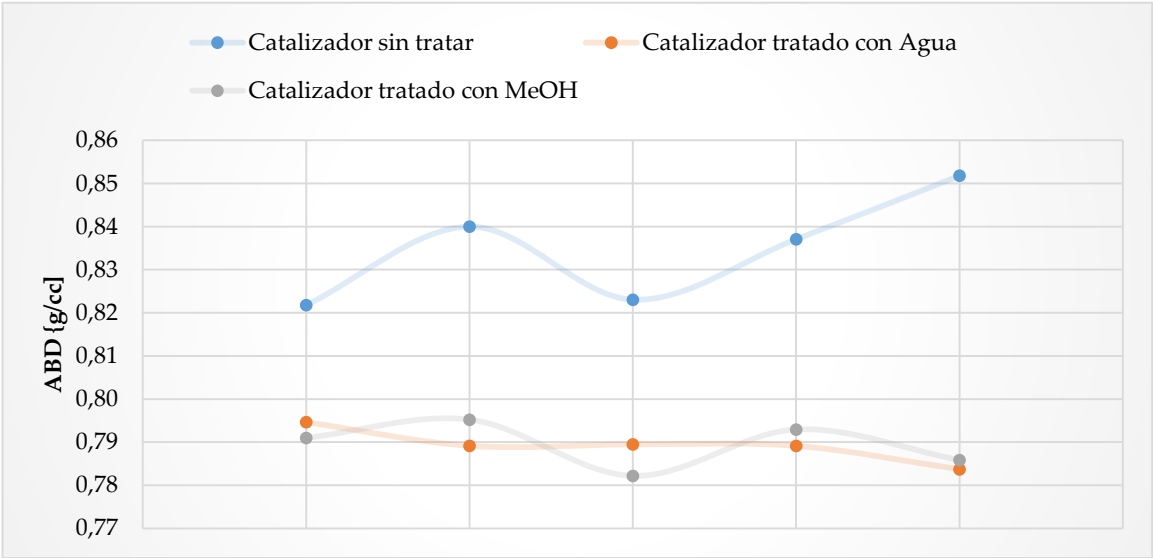
III.5.1. DENSIDAD VOLUMÉTRICA APARENTE ABD

FIGURA 33. ABD final Catalizador Tratado Con Agua.



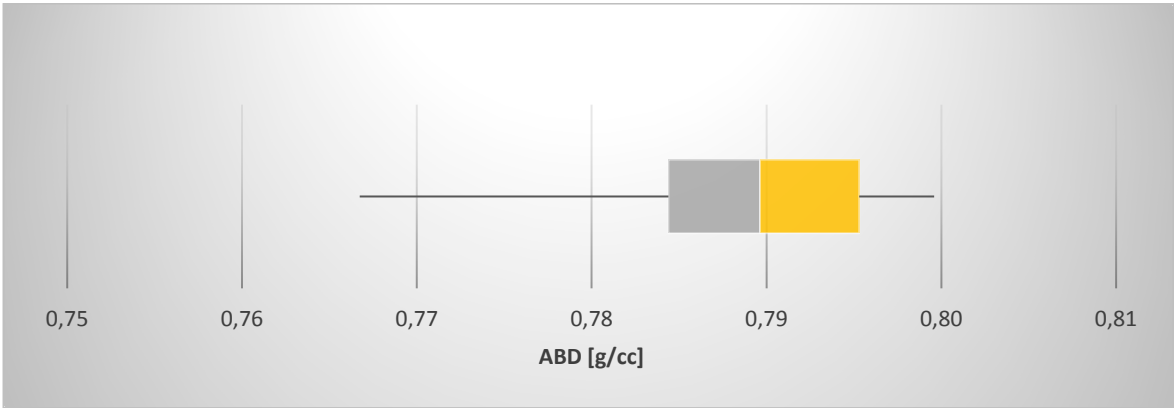
En el tratamiento de catalizador con agua, para un tiempo de calcinación de 2h en el que se obtuvo remoción de vanadio, la densidad volumétrica aparente tiene un valor estable de 0,79 g/cc menor al ABD inicial que varía entre 0.82 y 0.85 g/cc.

FIGURA 34. Comparación de ABD inicial y final.



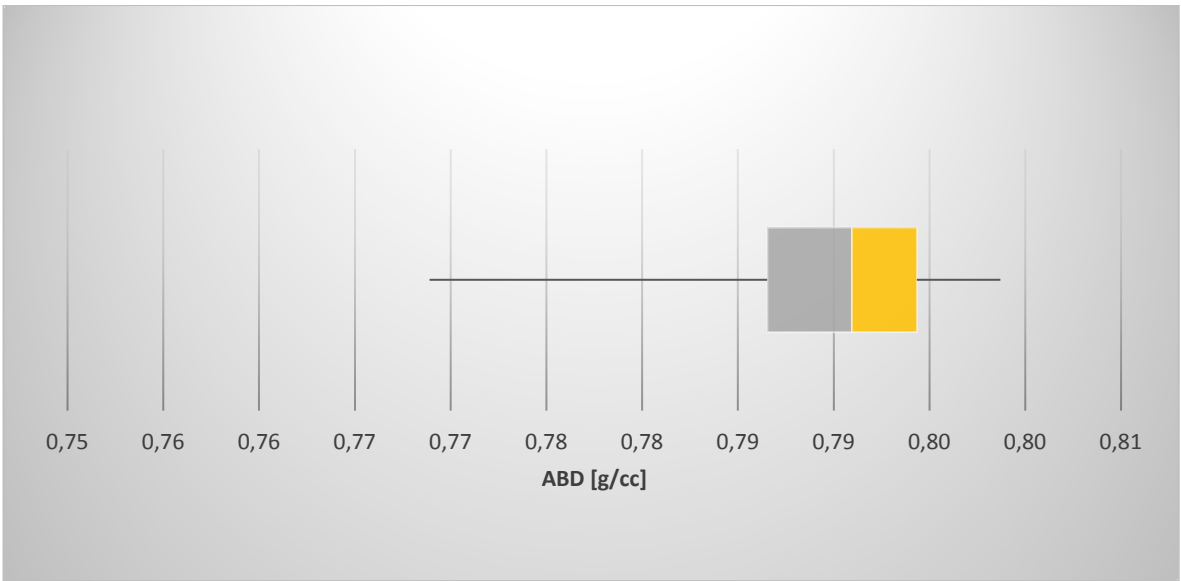
De manera general se observa que la media de la Densidad Volumétrica Aparente de todas las muestras de catalizador tratado tiene tendencia a ser menor que la del catalizador sin tratar haciéndolo similar al catalizador fresco (0.76g/cc). Para el tratamiento con agua los valores tienden a estabilizarse en 0.79 g/cc, mientras que para el tratamiento con metanol, los valores tienden a ser menos constantes. La tendencia menor puede explicarse por la eliminación del coque durante la calcinación, lo cual es claramente visible. Véase anexo 7.

FIGURA 35. Diagrama Box Plot ABD final tratamiento con Agua



La media de la densidad volumétrica aparente del catalizador tratado con agua es 0.79 g/cc, los valores mínimo y máximo son: 0.77 y 0.80 g/cc respectivamente. Los valores correspondientes a los percentiles P_{25} y P_{75} son 0.78 cc/g y 0.80 g/cc respectivamente. Es una distribución simétrica.

FIGURA 36. Diagrama Box Plot ABD final tratamiento con Metanol.



La media de la densidad volumétrica aparente del catalizador, tratado con metanol es 0.79 g/cc, los valores mínimo y máximo son: 0.77 y 0.80 g/cc respectivamente. Los valores correspondientes a los percentiles P_{25} y P_{75} tienen un valor igual de 0.79 cc/g. Es una distribución asimétrica ya que la media está ligeramente sesgada al lado derecho, es decir ay una inclinación hacia valores altos.

III.5.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA

TABLA 12. Distribución del tamaño de Partícula Tratamiento con Agua

TRATAMIENTO CON AGUA					
%W catalizador pasado acumulado					
	L-101 HOH	L-102 HOH	L-103 HOH	L-104 HOH	V-101 HOH
>180	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
180	99,08	99,69	99,70	99,71	99,72
150	98,19	98,74	98,75	98,69	99,01
75	30,42	29,39	39,50	40,09	31,45
45	2,20	3,42	3,06	3,50	2,01
<45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

TABLA 13. Distribución del tamaño de Partícula Tratamiento con Metanol

TRATAMIENTO CON METANOL					
%W catalizador pasado acumulado					
	L-101 MeOH	L-102 MeOH	L-103 MeOH	L-104 MeOH	V-101 MeOH
>180	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
180	99,11	99,68	99,72	99,79	99,83
150	98,14	98,79	98,90	99,11	99,18
75	29,59	33,08	41,79	38,73	33,59
45	1,41	3,98	4,54	3,16	3,35
<45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

El tamaño de partícula promedio (Average Particle Size APS) es de 75 μm que corresponde al porcentaje en peso mayormente retenido. Para un tamaño de partícula entre 150 μm y 75 μm , el porcentaje retenido de catalizador sin tratar es 57.10%, el de catalizador tratado con agua y metanol 69.35% y 68.55% respectivamente. Este tamaño de partícula promedio es similar al del catalizador fresco (78 μm). En general es un APS aceptable. Y se observa que entre el catalizador tratado con agua y tratado con metanol no hay una diferencia significativa en la distribución del tamaño de partícula. Tampoco se observa una diferencia entre los tiempos de calcinación.

FIGURA 37. Comparación de la Distribución del tamaño de Partícula inicial y final del tratamiento con Agua.

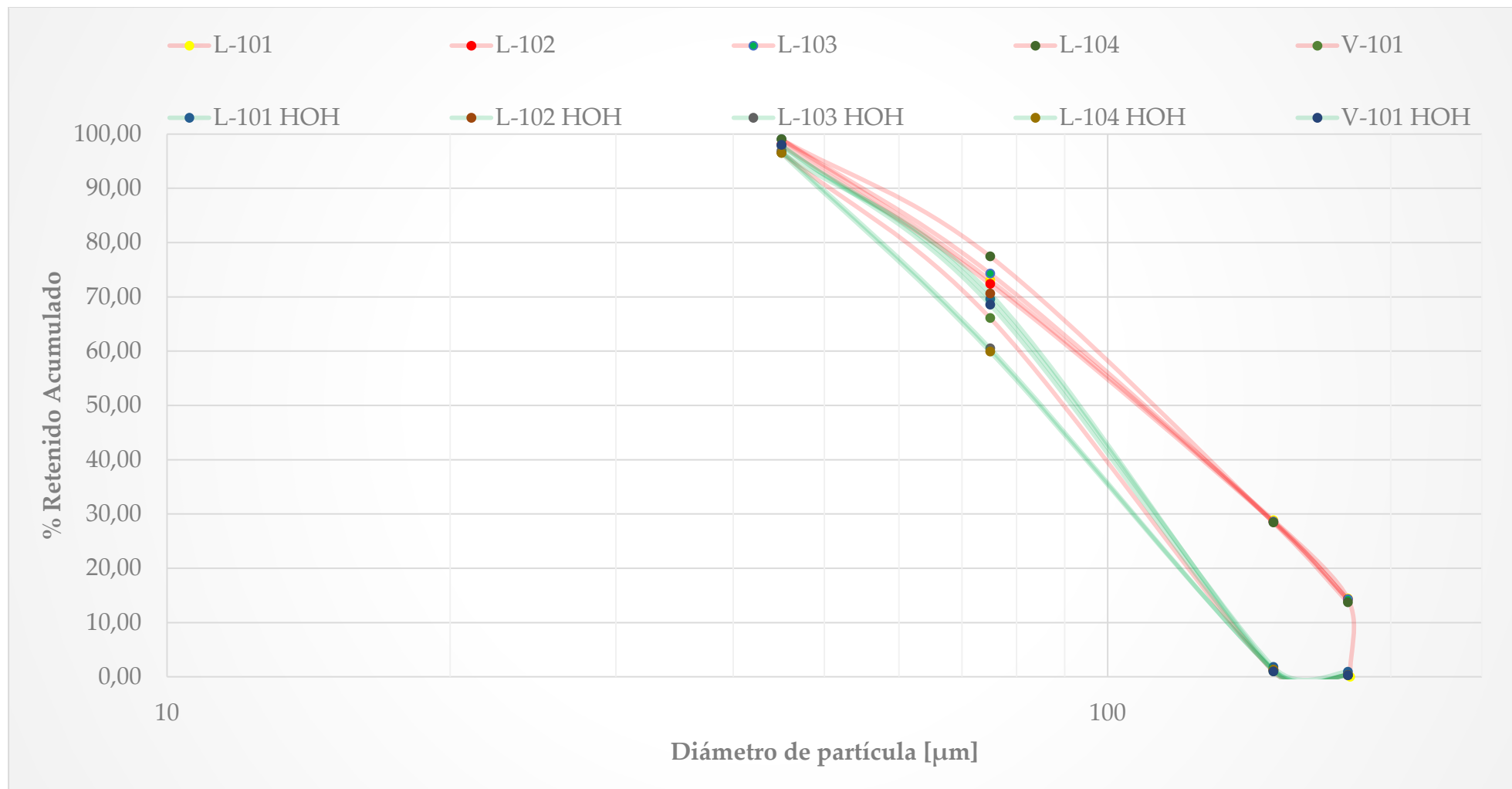
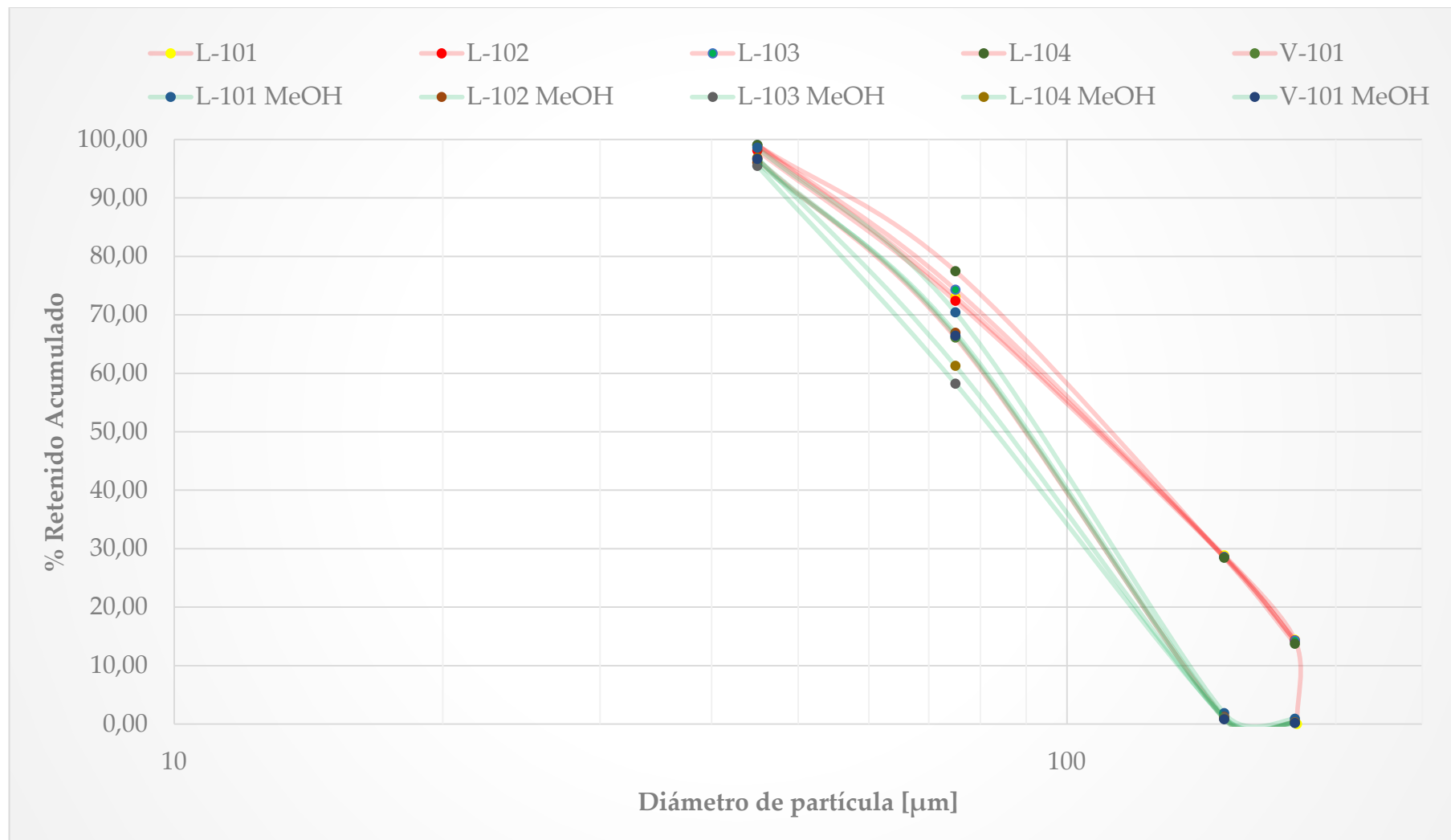


FIGURA 38. Comparación de la Distribución del tamaño de Partícula inicial y final del tratamiento con Metanol.



III.5.3. VOLUMEN DE PORO

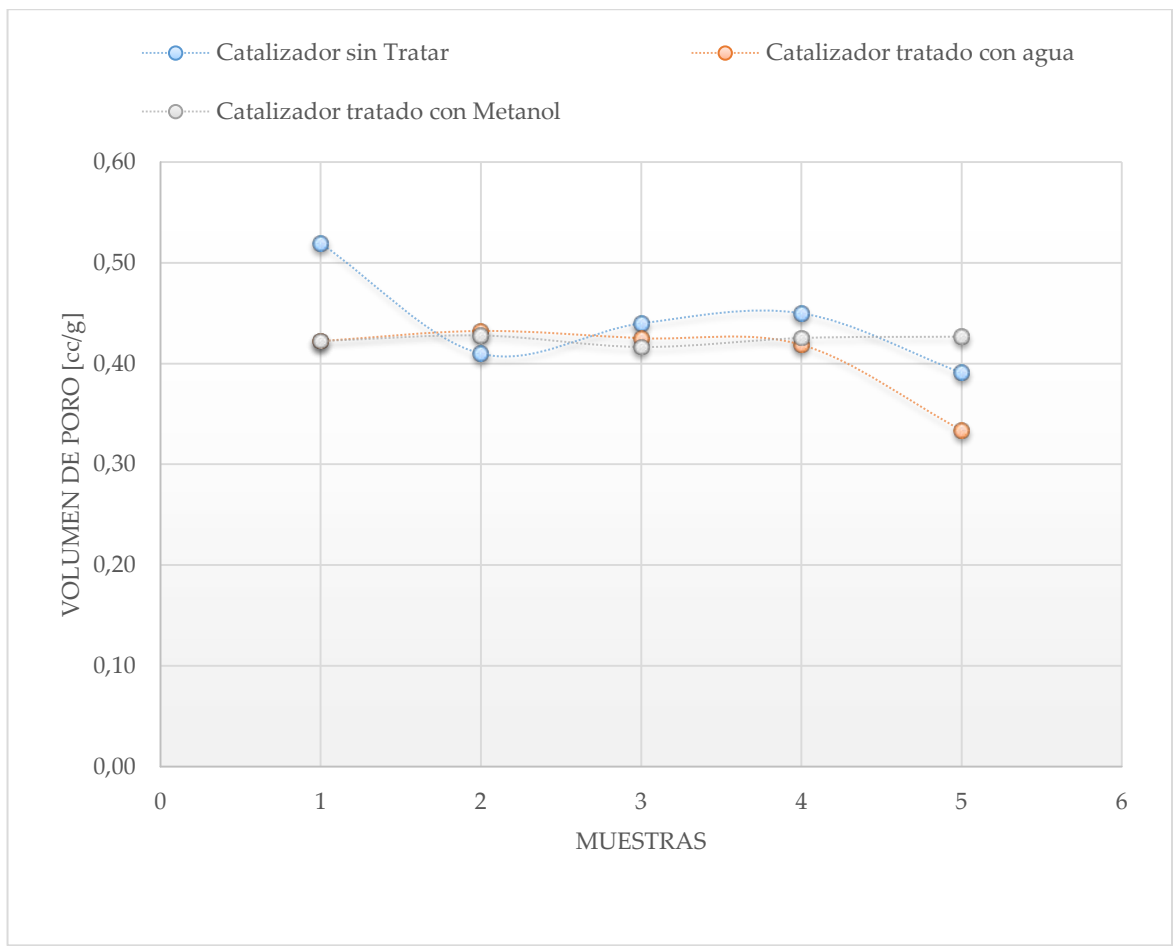
TABLA 14. Volumen de Poro final Tratamiento con Agua y Metanol

AGUA		METANOL	
Nº Muestra:	V _p [cc/g]	Nº Muestra:	V _p [cc/g]
L-101-2h	0,41	L-101-2h	0,41
L-102-2h	0,41	L-102-2h	0,41
L-103-2h	0,41	L-103-2h	0,41
L-104-2h	0,41	L-104-2h	0,41
V-101-2h	0,41	V-101-2h	0,41
L-101-4h	0,42	L-101-4h	0,38
L-102-4h	0,44	L-102-4h	0,43
L-103-4h	0,43	L-103-4h	0,42
L-104-4h	0,44	L-104-4h	0,43
V-101-4h	0,30	V-101-4h	0,44
L-101-6h	0,42	L-101-6h	0,44
L-102-6h	0,43	L-102-6h	0,44
L-103-6h	0,42	L-103-6h	0,42
L-104-6h	0,43	L-104-6h	0,44
V-101-6h	0,31	V-101-6h	0,44
L-101-8h	0,44	L-101-8h	0,42
L-102-8h	0,45	L-102-8h	0,44
L-103-8h	0,44	L-103-8h	0,42
L-104-8h	0,40	L-104-8h	0,42
V-101-8h	0,32	V-101-8h	0,42

Para el catalizador gastado tratado con agua, se observa que tiene valores inferiores a los del catalizador sin tratar; esto significa que ha habido colapso del poro por sinterización, causada por la temperatura de calcinación sin adición de aire en exceso.

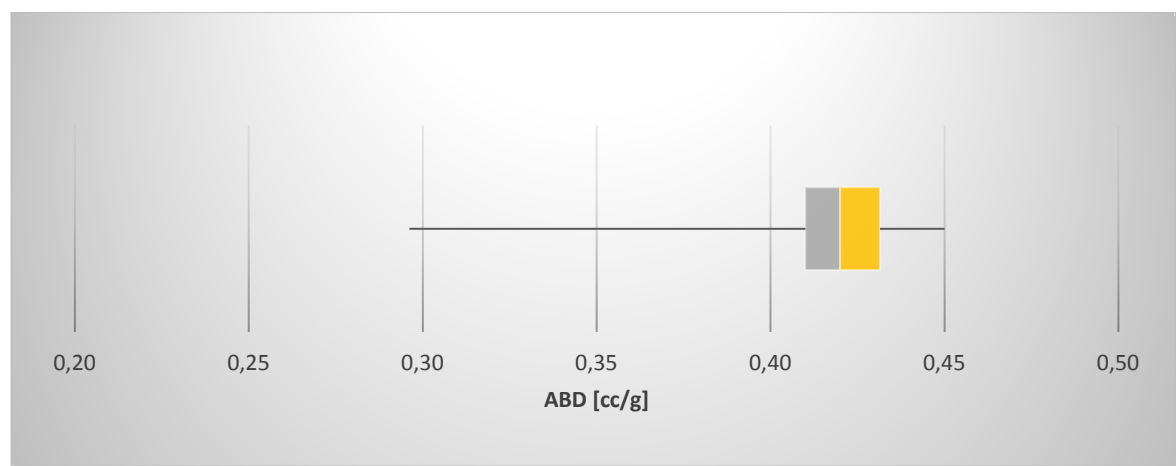
El colapso del poro hace que los metales queden encerrados dentro de él, haciendo imposible su remoción bajo éstas condiciones. Para los dos tratamientos con agua y metanol el volumen de poro, es igual al del catalizador fresco 0.41cc/g lo que demuestra que tanto la temperatura, como la cantidad de aire es la adecuada para la calcinación durante dos horas.

FIGURA 39. Comparación del Volumen de Poro inicial y final.



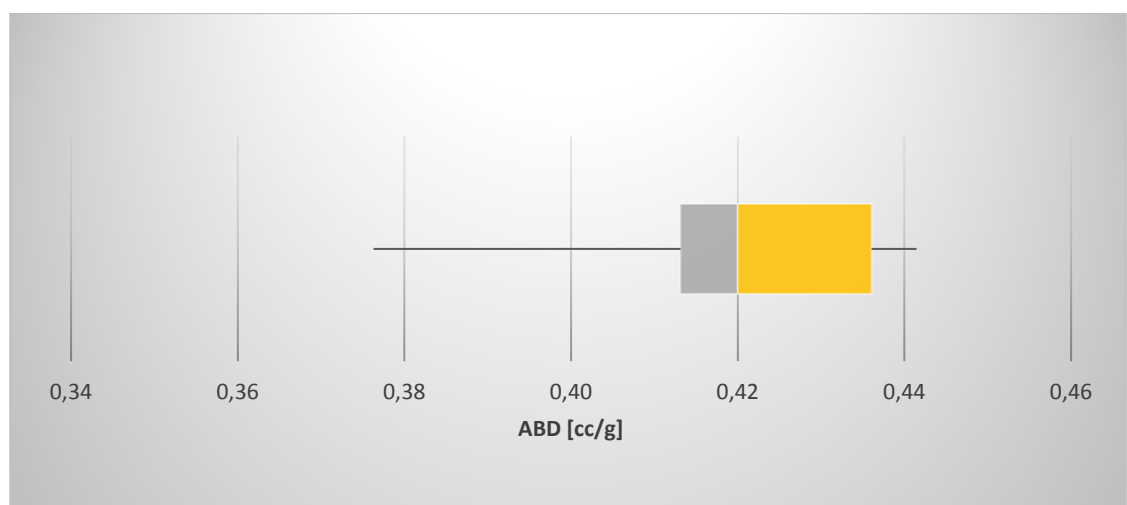
Se puede observar que el volumen de poro de catalizador sin tratar tiende a ser ligeramente mayor que el del catalizador tratado, lo cual confirma el colapso del poro. Para el catalizador tratado con metanol, se observa que tiene una tendencia estable en 0.41cc/g mientras que con el tratamiento con agua se observa una tendencia decreciente referente al catalizador gastado.

FIGURA 40. Diagrama Box Plot Volumen de Poro final Tratamiento con Agua



La media del volumen de poro del catalizador tratado con agua es 0.42 cc/g, los valores mínimo y máximo son: 0.30 y 0.45 cc/g respectivamente. Los percentiles P₂₅ y P₇₅ son 0.41 cc/g (igual al catalizador fresco) y 0.45 g/cc respectivamente. Es una distribución simétrica y los datos tienen un sesgo derecho, es decir tienden a valores mayores.

FIGURA 41. Diagrama Box Plot Volumen de Poro final Tratamiento con Metanol.



La media del volumen de poro del catalizador tratado con metanol, es 0.42 cc/g, los valores mínimo y máximo son: 0.38 y 0.44 cc/g respectivamente. Los percentiles P₂₅ y P₇₅ son 0.41 cc/g (igual al catalizador fresco) y 0.44 g/cc respectivamente.

Es una distribución asimétrica la media tiene un sesgo izquierdo, es decir tiende a valores menores.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1. CONCLUSIONES

- En el balance másico de vanadio, para el escenario actual el catalizador gastado al final del día debería tener aproximadamente 1 061 ppm de Vanadio. Sin embargo la determinación del contenido de vanadio mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica, muestra que este catalizador tiene 200 mg de vanadio por kilogramo de catalizador. La razón de que el catalizador no alcanzó los 1000 ppm es que, durante la operación se añaden tazas de catalizador fresco cada vez que disminuye la conversión, haciendo en realidad que el catalizador gastado sea una mezcla entre catalizador fresco y catalizador gastado (con contenido de V).
- Este decrecimiento de conversión, no es atribuible al contenido de Vanadio sino a condiciones mecánicas u operacionales de la unidad. Además según los datos de concentración de metales el catalizador en equilibrio, presenta una alta concentración de Sodio del 0.2% en peso. Cabe recalcar que una concentración de Sodio de 0.10% en peso resulta en el decrecimiento de la conversión del 2% en volumen. Anexo 6.
- En el escenario futuro al final del día se desecharán 20 ton/día de catalizador con un contenido de vanadio de aproximadamente 7 581 ppm de Vanadio. Lo cual significa gestionar una gran cantidad de desecho peligroso, con un alto contenido del metal pesado.
- Ya que el reactor y regenerador en el escenario futuro, son completamente nuevos, no habrán razones mecánicas para disminuir la conversión pero si por la concentración de los contaminantes presentes en la carga, y por factores operacionales como temperatura del reactor y regenerador, distribución del aire, distribución del catalizador y el exceso de oxígeno durante la combustión en le regenerador.

- En general no se obtuvo una remoción de vanadio significativa, que pueda ser comparada con la actividad catalítica, la razón de esto es que el catalizador tratado tiene una concentración inicial de vanadio muy baja como para ser removida.
- Para el catalizador tratado con agua se obtuvo remoción, cuando fue sometido a calcinación durante dos horas sin adición de aire en exceso. Para el catalizador tratado con metanol no se obtuvo remoción para ningún tiempo de calcinación.
- De manera general se observa que la media de la Densidad Volumétrica Aparente, de todas las muestras de catalizador tratado tiene tendencia a ser menor que la del catalizador, sin tratar haciéndolo similar al catalizador fresco (0.76g/cc). Para el tratamiento con agua los valores tienden a estabilizarse en 0.79 g/cc. La tendencia menor puede explicarse por la eliminación del coque durante la calcinación.
- Se observa que el catalizador tratado sea con agua o metanol, tiene menor tamaño de partícula en comparación con el catalizador sin tratar; dado que hay mayor acumulación en los tamices de menor diámetro, esto significa que hay atrición en el proceso de tratamiento causada, por el choque entre el catalizador y el recipiente durante la homogenización en la lixiviación.
- Se puede observar que el volumen de poro de catalizador sin tratar, tiende a ser ligeramente mayor que el del catalizador tratado, lo cual significa que ha habido colapso del poro por sinterización, causada por la temperatura de calcinación sin adición de aire en exceso, el colapso del poro hace que los metales queden atrapados dentro de él haciendo imposible su remoción bajo éstas condiciones.

IV.2. RECOMEDACIONES

- Si hay una disminución en la conversión, un decrecimiento en la cantidad de los productos principalmente gasolina, no se deberá asumir que esta es debido a los metales y demás contaminantes contenidos en la carga; el Laboratorio de Calidad de REE deberá primero demostrar que dicho contenido afecta la conversión mediante determinación del contenido de metales por AA que, según la teoría generan este efecto (Ni, V, Na, Fe, Cu, Pb) y su posterior comparación con la conversión en tiempo real.
- Dado que se va a retirar el reactor y regenerador de la unidad FCC, se recomienda hacer pruebas y análisis completos de las condiciones mecánicas de estas dos secciones, con el objetivo de prevenir dichos daños en el reactor y regenerador nuevos. Se debe poner énfasis en los ciclones para determinar si hay una buena eficiencia en la separación catalizador- vapores craqueados. Se deberá también analizar los aspersores donde se atomiza la alimentación dado que gotas más pequeñas tienen un área superficial mayor, y contribuyen a prevenir la saturación del catalizador, el taponamiento de éstos representa una pobre atomización.
- El contenido de sodio en la alimentación por lo general es el efecto de una pobre desalación del crudo, razón por la que se recomienda revisar la eficiencia de los desaladores y tratar de que esta sea máxima para evitar su acumulación posterior en los productos pesados de destilación atmosférica y al vacío, que son alimentación de la unidad FCC.
- Dada la importante cantidad generada de desecho en el escenario futuro (20 ton/día) se recomienda, que se someta al catalizador gastado con una concentración representativa de vanadio, a pruebas experimentales con el

tratamiento Demet IV para que el catalizador pueda ser despojado del vanadio y pueda así ser reutilizado en la unidad FCC.

- Si al menos se logra reutilizar una vez el catalizador tratado, se logra reducir el gasto en la importación de catalizador fresco a la mitad, y por lo tanto se genera menos desechos, creando así una visión proactiva hacia la gestión de desechos en REE.
- Para tratar el catalizador gastado del escenario futuro, se recomienda que el agente en la lixiviación primaria sea agua, ya que utilizándolo si se obtuvo remoción a diferencia del metanol.
- Para que el tamaño de partícula no tienda a ser menor, y a haber pérdidas por atrición hay que evitar la agitación durante el tratamiento Demet IV, la manera más adecuada de hacerlo es mediante la extracción sólido- líquido en donde el catalizador esté dispuesto en un lecho fijo evitando el choque con las paredes.
- Para que pueda haber remoción del vanadio, hay que aumentar el oxígeno en exceso, conforme aumenta el tiempo de calcinación.

V. MATERIALES DE REFERENCIA

V.1. BIBLIOGRAFÍA

- Baerns, M. (2004). *Basic Principles in Applied Catalysis*. Berlin: Springer- Verlag Berlin Heidelberg.
- Behera, B., & Ray, S. (2008). Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneratio stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Elsevier*, 196.
- Bendiksen, M., Tangstad, E., & Myrstad, T. (1994). Comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts. *Elsevier*, 25-30.
- Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., & Diehl, F. (2004). Review on the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Elsevier*, 146-152.
- Can, F., Travert, A., Ruaux, V., Gilson, J., maugé, F., Hu, R., & Wormsbecher, R. (2007). FCC sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. *Elsevier*, 89-90.
- Cerqueira, H., Caeiro, G., Costa, L., & Ribeiro, F. (2008). Deactivation of FCC catalysts. *Elsevier*, 1-13.
- Dubois, R. A. (2005). *Introducción a la Refinación del Petróleo. Su historia, la tecnología, su desarrollo, los productos y sus mercados, combustibles alternos, su economía*. Buenos Aires: Eudeba.
- GRACE. (2012). *FCC Technology Workshop*. Baltimore.
- GRACE DAVISON. (1993). *Guía para Craqueo Catalítico Fluidizado. Parte I*. Baltimore: W. R. Grace & Co.-Conn.
- Gschneider, K. A., Bunzli, J. C., & Pecharsky, V. K. (2007). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier B.V.
- Guerrero, J. (27 de Diciembre de 2013). Historia de la Unidad FCC. (J. A. Arroyo, Entrevistador)
- Guisnet, M., & Ribeiro, F. R. (2011). *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*. Londres: Imperial College Press.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag CmbH & Co.
- Kent, J. A. (2012). *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York: Springer.

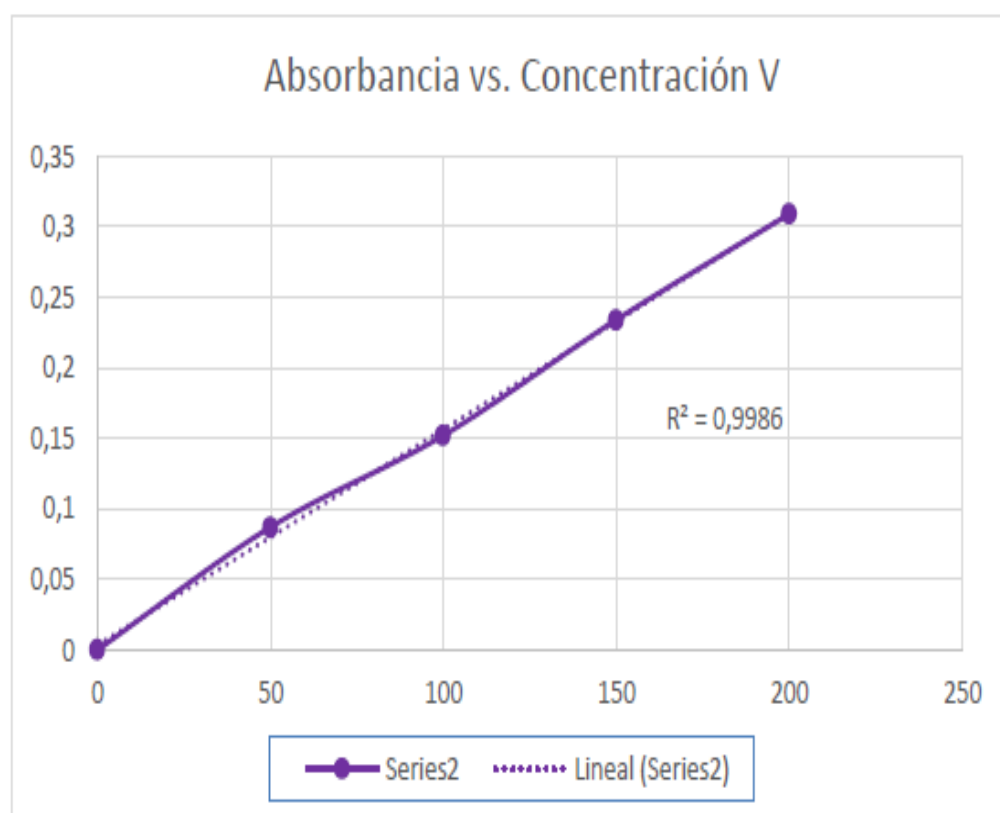
- Kugler, E. L., Dadyburjor, D. B., Moore, H. F., Stiller, A. H., & Penn, J. H. (2001). Effect of Pretreat on the Performance of Metal Contaminated Commercial FCC Catalyst. *ELSEVIER*, 26-41.
- Magee, J. S., & Mitchell, M. M. (1993). *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Ocon, J., & Tojo, G. (1970). *Problemas de Ingeniería Química Operaciones Básicas*. Santiago.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (2001). *Manual del Ingeniero Químico de Perry*. Zaragoza: Mc-Graw-Hill .
- Psarras, A., Iliopoulou, E., Nalbandian, L., Lappas, A., & Pouwels, C. (2007). Study of the accesibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalyst from contaminant feed metals. *Elsevier*, 53.
- Ravichander, N., Chiranjeevi, D., Gokak, D., Voolapalli, R., & Choudary, N. (2008). FCC catalyst and additive evaluation- A case of study. *Elsevier*, 115-119.
- Romo, L. A., & Criollo, R. (1989). *Catálisis Heterogénea*. Quito.
- Rubinson, K. A., & Rubinson, J. F. (2001). *Análisis instrumental*. Madrid: Prentice Hall.
- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid Catalytic Cracking Handbook: Desing, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. Texas: Butterworth - Heinemann.
- Sedran, u. (2010). Craqueo Catalítico de Hidrocarburos. *ZTF - FCT*, 1-58.
- Skoog, D. A., Vest, D. M., & Holler, J. (2001). *Fundamentos de Química Analítica. Volumen 2*. Barcelona: Reverté.
- Solis García, H. F. (Julio de 2011). Craqueo Catalítico de bio-oil en las condiciones de FCC: Estudio de las variables de operación sobre diferentes catalizadores. Leioa, Biscay, España: Universidad del País Vasco.
- Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Boca Ratón: Taylor and Francis Group.
- Tapia Ayala, D. G. (17 de 09 de 2013). Ingeniero Químico. (J. A. Arroyo Torres, Entrevistador)
- Tapia, D. (15 de Octubre de 2013). Factores que interfieren en la actividad del catalizador de FCC. (J. A. Arroyo, Entrevistador)
- TULAS. (2009). *Libro VI. Anexo 2*. Quito.
- Vian Ortuño, A. (1999). *Introducción a la Química Industrial*. Barcelona: Reverté S.A.

- Viswanathan, B., Sivasanker, S., & Ramaswamy, A. V. (2002). *Catalysis: Principles and Applications*. New Delhi: Narosa Publishing House.
- Vogel, A. I. (1974). *Química Analítica Cualitativa*. Buenos Aires: Kapeluz S.A.
- Worley Parsons. (2013). *Esmeraldas Refinery Revamp Project*.
- Yoo, J. S. (1998). Metal recovery and rejuvenation of metal loaded spent catalyst. *Elsevier Science B.V.*, 28-34.

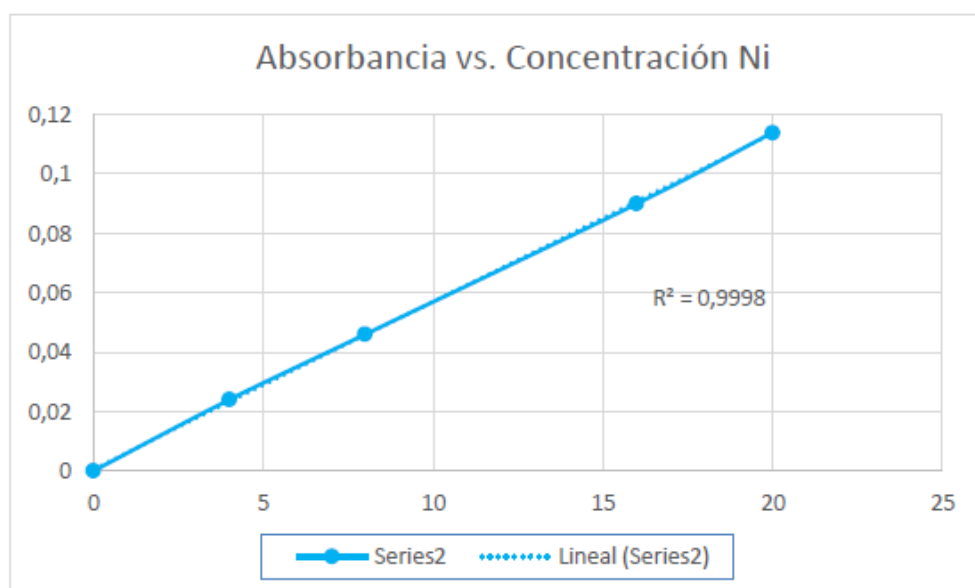
V.2. ANEXOS

ANEXO 1. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Nº Estándar	Concentración V [ppm]	Absorbancia
Blanco	0	0
1	50	0,087
2	100	0,152
3	150	0,234
4	200	0,309



Nº Estándar	Concentración Ni [ppm]	Absorbancia
Blanco	0	0
1	4	0,024
2	8	0,046
3	16	0,09
4	20	0,114



ANEXO 2. INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS COORDINACIÓN GENERAL

Sistema de Gestión de la Calidad de la Coordinación General Control de Calidad		FECHA DE EMISIÓN: 2012/01/24	
REPORTE DE RESULTADOS DE ANALISIS		NÚMERO: 011-EI-2012	
COORDINACION GENERAL CONTROL DE CALIDAD		MUESTRA	
CLIENTE: COORDINACIÓN SENIOR CATALITICAS 1		GASOLEO	
ORIGEN MUESTRA: CARGA FCC		FECHA MUESTRA: 2012/01/16	FECHA ANÁLISIS: 2012/01/16-17
REQUISITOS	UNIDAD	METODO	RESULTADO
Densidad API	API°	ASTM D 287	24.8
Densidad relativa 60°F/60°F		ASTM D 287	0.9053
Destilación	°C	ASTM D 86	-
PIE	°C		88
5%	°C		262
10%	°C		333
30%	°C		355
50%	°C		376
70%	°C		388
90%	°C		398
PFE	°C		398
Viscosidad a 100°F	cSt	ASTM D 445	28.7
Carbón Conradson	%p	ASTM D 189	0.07
Punto de Inflamación	°C	ASTM D 93	36
Punto de Escurecimiento	°C	ASTM D 97	+26
Azúfre	%p	ASTM D 4294	1.40
Cenizas	%p	ASTM D 482	0.003
Niquel	ppm	A.A	4.8
Vanadio	ppm	A.A	0.88
API OBSERVADO:			27.2/96.0°F
Información sobre Condiciones Específicas de los Métodos de Ensayo (opcional):			

CONTROL DE CALIDAD REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS

ESPECIFICACIÓN DEL RESIDUO

LIMITE DE ESPECIFICACIÓN	ESTANDAR DE PRUEBA	MAXIMO
Viscosidad a 50 cSt <i>~ 50°C</i>	ASTM D-445	6000 cSt
Densidad a 15 C kg/l	ASTM D287 o D1298	1.01
Residuo de Carbón Conradson	ASTM D-189	22%
% de contenido de azufre por peso	ASTM D-4294	2.5%
Contenido de vanadio ASTM	D-3605	300 ppm
% de asfaltenos por peso	IP-143	14%
% contenido de cenizas por peso	ASTM D482	0.10%
Contenido de sodio	ASTM D3605	50 ppm
Contenido de agua por destilación (por volumen)	ASTM D95	0.75%
Punto de fluidez, superior	ASTM D97	30 C
Punto de inflamación cerrado Pensky-Marten (min.)	ASTM D93	60 C
Contenido de aluminio	UOP-800	20 ppm
Valor calorífico (mínimo)	ASTM D240 (Valor Calorífico Menor)	141,000/BTU/ Galón
Calidad de Ignición (CCAI) Calculado	De fórmula CCAI o Nomograma	855
Compatibilidad (con Crudo)	ASTM D2781P1740	

ANEXO 3. INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DEPEC

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEO

Informe N° 14-04-10-P
Fecha 2014-05-22

Referencia: OT: 14-04-10-P
Atención: Srta. Jenny Arroyo
Empresa: ESTUDIANTE FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
Dirección: Ponciano Alto
Tipo de ensayos: Análisis Fisicoquímicos
Tipo de muestra: GASOLEO
Identificación de la muestra: GASOLEO
Descripción de la Muestra: Sin descripción específica
Fecha de ingreso de la muestra: 2014-04-21
Código de muestra: OE-14-04-10-P-1
Fecha de realización de ensayos: 2014-05-14

DETERMINACIÓN	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO
Vanadio*	mg/kg	METODO INTERNO PNE/DPEC/ASTM D-5863/PNE/DPEC /A/SM3111 D	507,27

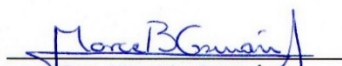
Nota.- Laboratorio de ensayo acreditado por el OAE con acreditación N° OAE LE 2C 06-010

Nota.- Los ensayos marcados (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE

Condiciones Ambientales.- Presión 542,8 mmHg; Temperatura: 20,8 °C


Realizado por: KCM

Revisado Por:


Ing. Marcelo Guzmán A.
RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado Por:


Ing. Gilberto Moya D., Dpl.
DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Francisco Viteri s/n y Gilberto Gato Sobral Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26 Fax: 2529676 E-mail: dpec@fing.uce.edu.ec
QUITO - ECUADOR

MC2201-P01-5

Hoja 1 de 1



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEO

Informe N° 14-02-04-P-1
Fecha 2014-03-25

Referencia: OT: 14-02-04-P
Atención: Srta. Jenny Arroyo
Empresa: PARTICULAR
Dirección: Diego de Vásquez
Tipo de ensayos: Análisis Físicoquímicos
Tipo de muestra: Gasoleo de Vacío
Identificación de la muestra: GASEOLEO DE VACÍO
Descripción de la Muestra: Sin descripción específica
Fecha de ingreso de la muestra: 2014-02-13
Código de muestra: OE-14-02-04-P-1
Fecha de realización de ensayos: 2014-03-13

DETERMINACIÓN	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO
Vanadio*	mg/kg	Método Interno Ref. ASTM D-5863/ PNE/DPEC/A/SM3111 D	<7,000

Nota.- Laboratorio de ensayo acreditado por el OAE con acreditación N° OAE LE 2C 06-010

Nota.- Los ensayos marcados (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del OAE

Condiciones Ambientales.- Presión 545,3 mmHg; Temperatura: 20,1 °C

Realizado por: JNH

Revisado Por:

Ing. Marcelo Guzmán A.

RESPONSABLE TÉCNICO



Aprobado Por:

Ing. Gilberto Moya D., Dpl.
DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Francisco Viteri s/n y Gilberto Gato Sobral Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26 Fax: 2529676 E-mail: dpec@fing.uce.edu.ec
QUITO - ECUADOR

MC2201-P01-5

Hoja 1 de 1

ANEXO 4. INFORME DE RESULTADOS DE ANÁLISIS DEPARTAMENTO DE
METALURGIA EXTRACTIVA ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



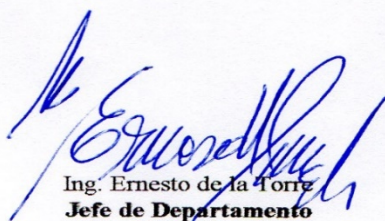
ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



RESULTADO DE ANALISIS

Solicitante: Jenny Arroyo
Referencia: ST-6572 (RM - 7746)
Fecha: 04-04-14
Muestra: Una muestra de Zeolita
Método: Absorción Atómica

Muestra	Determinación	Resultados
L - 101	Vanadio	195,12 mg/Kg


Ing. Ernesto de la Torre
Jefe de Departamento




Lcda. Evelyn Criollo T.
Jefe de Laboratorio



Enriching Lives, Everywhere.®

Certificate of Analysis

Certificate of Analysis

RESIDCAT® R 137

PETROINDUSTRIAL - ESMERALDAS, ECUADOR

Ship Date: 09Sep2013

Shipment: 87625021

Customer Order: CI-01-2013-205

Grace Order: 5238034

Grade: 2909-137

This shipment contains 0.25% of CP® 5

Net Weight: 32,449.4 KG

Total Volatiles: 7 wt%

Dry Weight: 30,178 KG

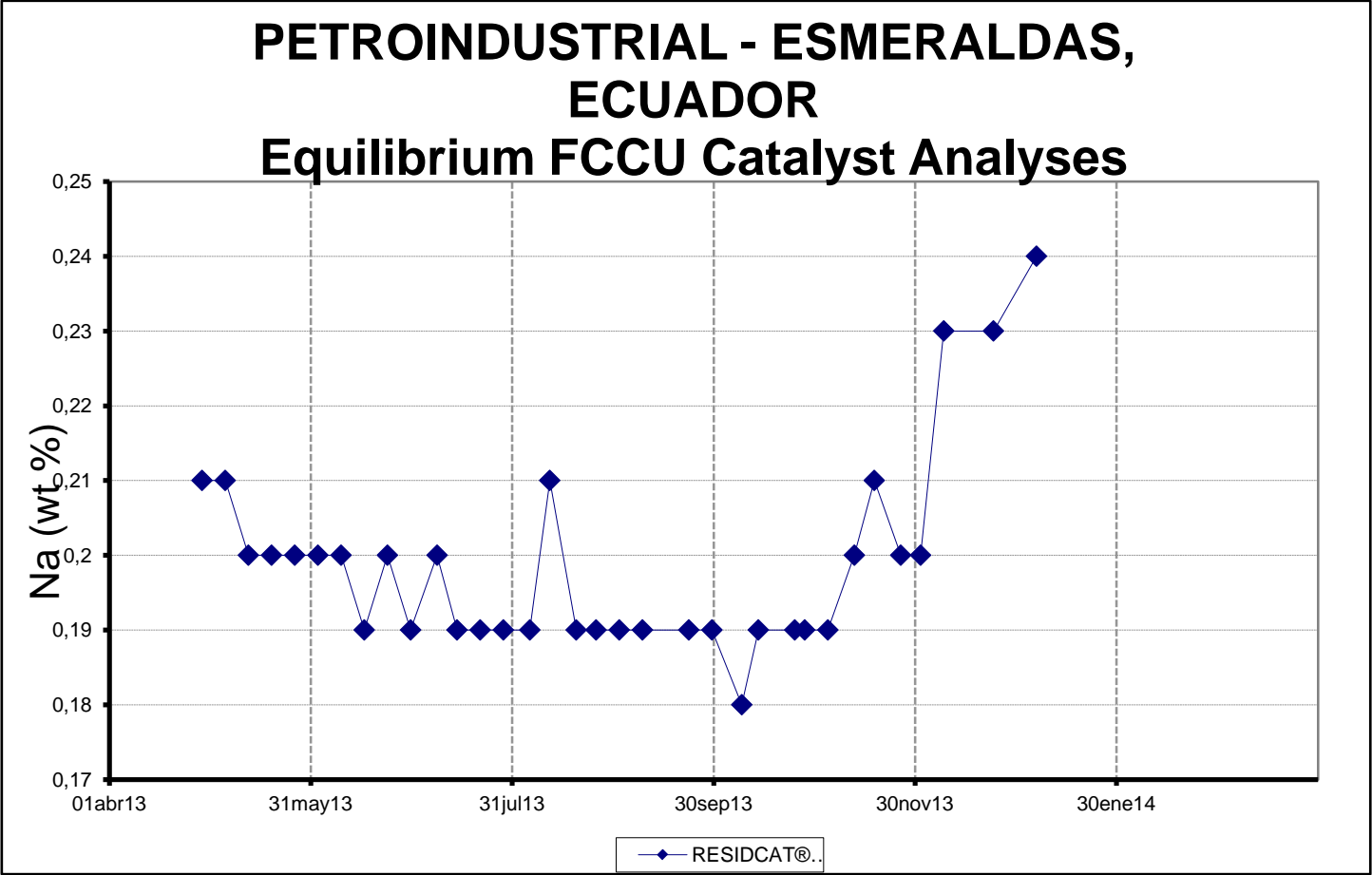
Number of Metric Tons:		30.178
Chemical Properties		
Total Volatiles	wt%	7.0
Alumina (Al ₂ O ₃)	wt%	44.9
Rare Earth Oxides	wt%	2.71
Sodium (Na)	wt%	0.22
Iron (Fe)	wt%	0.47
Physical Properties		
ABD	g/cc	0.76
Davison Index	DI	3
Microactivity (1400oF STM)	wt%	80
Pore Volume	cc/g	0.41
Surface Area	m ² /g	297
Surface Area - Zeolite	m ² /g	251
Surface Area - Matrix	m ² /g	46
Micro-Mesh 0-40µ	wt%	9
Average Particle Size	µ	78

Analysis reviewed by: Steven Gardner

Pasaje Andalucía 134 E12A y A. Mena Caamaño - Telefax (593-2)2236 562 - Celular 09-9471051 Casilla 17-01-2759
Quito-Ecuador

ANEXO 5. GRACE. CERTIFICATE OF ANALYSIS. 09/09/2013

ANEXO 6. RECOPIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE SODIO DURANTE
SEIS MESES. ELABORADO POR GRACE



ANEXO 7. PRESENCIA DE COQUE EN EL CATALIZADOR GASTADO

TRATADO Y SIN TRATAR

CATALIZADOR GASTADO SIN TRATAR

CATALIZADOR GASTADO TRATADO CON MeOH 2h

CATALIZADOR GASTADO TRATADO CON Agua 2h



CATALIZADOR GASTADO TRATADO CON Agua 4h, 6h Y 8h

CATALIZADOR GASTADO TRATADO CON MeOH 4h, 6h Y 8h

