

VANTAGEM DA ACESSIBILIDADE ALBEMARLE

TECNOLOGIA DE PONTA PARA CATALISADORES DE FCC TOLERANTES A METAIS PARA CRAQUEAMENTO DE FUNDOS

Petróleos oportunos e não convencionais trazem aos refinadores novas opções de lucro; no entanto, somente catalisadores de FCC dotados de arquitetura adequada e tolerância a metais proporcionam os melhores resultados. A liderança da Albemarle em catalisadores tolerantes a metais provém, em parte, de sua capacidade única em testar as propriedades texturais típicas, acessibilidade e capacidade de um catalisador para craquear moléculas de cargas pesadas.

VENTAJA DE LA ACCESIBILIDAD ALBEMARLE

TECNOLOGÍA DE PUNTA PARA CATALIZADORES DE FCC TOLERANTES
A METALES PARA CRAQUEO DE FONDOS

Petróleos oportunos y no convencionales traen a los refinadores nuevas opciones de lucro; entretanto, solamente catalizadores de FCC dotados de arquitectura adecuada y tolerancia a metales proporcionan los mejores resultados. El liderazgo de Albemarle en catalizadores tolerantes a metales proviene, en parte, de su capacidad única en testear las propiedades texturales típicas, accesibilidad y capacidad de un catalizador para craquear moléculas de cargas pesadas.



ACESSIBILIDADE: UM FATOR CHAVE PARA O DESEMPENHO

O processo de FCC é limitado por difusão. Independentemente, a indústria evoluiu no sentido de projetar e operar unidades de curto tempo de contato, utilizando elevada razão Catalisador / Óleo (CAT/OIL), que minimiza o craqueamento térmico e maximiza a influência das características do catalisador em relação a craqueamento e seletividade. Com este efeito elevado da arquitetura do catalisador sobre os rendimentos, o custo de oportunidade de concepção de catalisadores deficientes é significativo para o refinador moderno.

Um fator chave na arquitetura de um catalisador é a acessibilidade, conceitualmente definida como a capacidade de grandes estruturas moleculares interagirem com os sítios ativos presentes em uma partícula de catalisador dentro de uma dada janela de tempo. Embora sítios ativos existam sobre a superfície do catalisador, a maior parte permanece encerrada no interior de um sistema de poros de acessibilidade limitada. Estes sítios permanecem não utilizados em concepções deficientes de catalisadores. Em parte graças a seus métodos singulares para compreender e entregar acessibilidade, a Albemarle proporciona a melhor tecnologia da indústria para cargas pesadas e/ou carregadas com metais.

O TESTE DE ACESSIBILIDADE

A Albemarle relata a acessibilidade de um catalisador em uma escala de 0 a 36, utilizando um valor numérico chamado Índice Albemarle de Acessibilidade (AAI). A acessibilidade pode ser medida em qualquer catalisador de FCC, de

ACCESIBILIDAD: UN FACTOR CLAVE PARA EL DESEMPEÑO

El proceso de FCC es limitado por difusión. Independentemente, la industria evolucionó en el sentido de proyectar y operar unidades de corto tiempo de contacto, utilizando elevada razón Catalizador / Aceite (CAT/OIL), que minimiza el craqueo térmico y maximiza la influencia de las características del catalizador con relación a craqueo y selectividad. Con este efecto elevado de la arquitectura del catalizador sobre los rendimientos, el coste de oportunidad de concepción de catalizadores deficientes es significativo para el refinador moderno.

Un factor clave en la arquitectura de un catalizador es la accesibilidad, conceptualmente definida como la capacidad de grandes estructuras moleculares interactuar con los sitios activos presentes en una partícula de catalizador dentro de una dada ventana de tiempo. Aunque sitios activos existan sobre la superficie del catalizador, la mayor parte permanece encerrada en el interior de un sistema de poros de accesibilidad limitada. Estos sitios permanecen no utilizados en concepciones deficientes de catalizadores. En parte gracias a sus métodos singulares para comprender y entregar accesibilidad, Albemarle proporciona la mejor tecnología de la industria para cargas pesadas y/o cargadas con metales.

EL TEST DE ACCESIBILIDAD

Albemarle relata la accesibilidad de un catalizador en una escala de 0 a 36, utilizando un valor numérico llamado Índice Albemarle de Accesibilidad (AAI). La accesibilidad puede ser medida en cualquier catalizador de FCC, de

qualquer fornecedor, sob imparciais condições normalizadas. Um aparelho especial faz circular uma molécula-sonda e solvente através de um frasco agitado e um espectrofotômetro. A molécula-sonda simula hidrocarbonetos de alto peso molecular, com ponto de ebulição bem acima de 480°C. Tipicamente, essas moléculas são excessivamente grandes para entrar na supercavidade zeolítica, e têm difusividade efetiva altamente dependente da arquitetura de poros do catalisador.

Ao adicionar o catalisador, um sinal aparece no espectrofotômetro à medida que a molécula-sonda imediatamente começa o processo de difusão para o interior dos poros do catalisador.

A resposta após curto tempo de contato é relevante para as condições da Unidade FCC. Com base em uma análise das equações fundamentais da difusão, o AAI é relatado como a inclinação inicial da alteração de concentração da sonda contra a raiz quadrada do tempo. Uma medição objetiva é assegurada através de uma quantidade normalizada de catalisador e de tamanho de partícula. Detalhes técnicos adicionais deste método analítico são encontrados em outra publicação¹.

CONSTATANDO A DIFERENÇA

A acessibilidade de todos os catalisadores de FCC cai após exposição aos contaminantes metálicos da carga. Sódio, cálcio e níquel também mostram impactos, mas o efeito do ferro é particularmente importante (vide Figura 1). O catalisador de equilíbrio (E-cat) "saudável" é dotado de superfície visivelmente porosa e mostra, neste exemplo, um AAI superior a 5 (Figura 1, à esquerda da página).

de cualquier proveedor, bajo condiciones imparciales normalizadas. Un aparato especial hace circular una molécula sonda y solvente a través de un frasco agitado y un espectrofotómetro. La molécula sonda simula hidrocarburos de alto peso molecular, con punto de ebullición arriba de 480°C. Típicamente, esas moléculas son excesivamente grandes para entrar en la supercavidad zeolítica, y tienen difusividad efectiva altamente dependiente de la arquitectura de poros del catalizador.

Al adicionar el catalizador, una señal aparece en el espectrofotómetro a medida que la molécula sonda inmediatamente comienza el proceso de difusión para el interior de los poros del catalizador.

La respuesta después de corto tiempo de contacto es relevante para las condiciones de la Unidad FCC. Basado en un análisis de las ecuaciones fundamentales de la difusión, el AAI es relatado como la inclinación inicial de la alteración de concentración de la sonda contra la raíz cuadrada del tiempo. Una medición objetiva es asegurada a través de una cantidad normalizada de catalizador y de tamaño de partícula. Detalles técnicos adicionales de este método analítico son encontrados en otra publicación¹.

CONSTATANDO LA DIFERENCIA

La accesibilidad de todos los catalizadores de FCC cae después de la exposición a los contaminantes metálicos de la carga. Sodio, calcio y níquel también muestran impactos, pero el efecto del hierro es particularmente importante (vid Figura 1). El catalizador de equilibrio (E-cat) "saludable" es dotado de superficie visiblemente porosa y muestra, en este ejemplo, un AAI superior a 5 (Figura 1, a la izquierda de la página). El

1. "Method and apparatus for measuring the accessibility of porous materials with regard to large compounds," Patente US 6.828.153 B2 (2004)

PARA MAIORES INFORMAÇÕES, FAVOR CONTATAR Ryan Nickell Email: ryan.nickell@albemarle.com.

PARA MAYORES INFORMACIONES, POR FAVOR CONTACTAR Ryan Nickell Email: ryan.nickell@albemarle.com.



O catalisador adjacente, com nódulos, está bastante envenenado por ferro, com carência de porosidade e apresenta uma aparência de superfície vítrea (Figura 1, à direita da página). O AAI deste catalisador envenenado é inferior a 2.

A morfologia da contaminação por ferro é também ilustrada na Figura 2, que é uma micrografia em corte transversal com mapeamento falsa-cor. O ferro é visto claramente como um anel definido na superfície. Como exemplo, a presença distribuída de ferro de um catalisador pode medir menos de 1 % em peso, através de espectroscopia de fluorescência de raios X tradicional, embora o anel real da superfície esteja bem acima dos 6 % em peso.

“A liderança da Albemarle em catalisadores tolerantes a metais resulta em parte de sua capacidade singular para testar as propriedades texturais típicas, a acessibilidade e a capacidade de um catalisador para craquear moléculas de cargas pesadas.”

catalizador adyacente, con nódulos, está bastante envenenado por hierro, con carencia de porosidad y presenta una apariencia de superficie vítrea (Figura 1, a la derecha de la página). El AAI de este catalizador envenenado es inferior a 2.

La morfología de la contaminación por hierro también es ilustrada en la Figura 2, que es una micrografía en corte transversal con levantamiento de falso color. El hierro es visto claramente como un anillo definido en la superficie. Como ejemplo, la presencia distribuida de hierro de un catalizador puede medir menos de 1% en peso, a través de espectroscopia de fluorescencia de rayos X tradicional, aunque el anillo real de la superficie esté muy por encima de los 6% en peso.

“El liderazgo de Albemarle en catalizadores tolerantes a metales resulta en parte de su capacidad singular para testar las propiedades texturales típicas, accesibilidad y capacidad de un catalizador para craquear moléculas de cargas pesadas.”

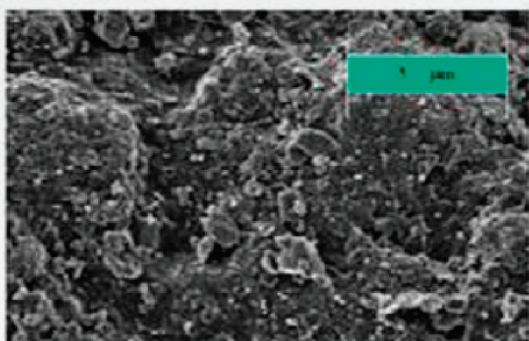
FIGURA 1 // FIGURA 1

Micrografias com microscópio eletrônico de varredura mostrando a relação entre a acessibilidade (AAI) e a morfologia superficial de uma partícula de catalisador.

Micrografías con microscopio electrónico de barradura mostrando la relación entre la accesibilidad (AAI) y la morfología superficial de una partícula de catalizador.

E-cat “Normal”

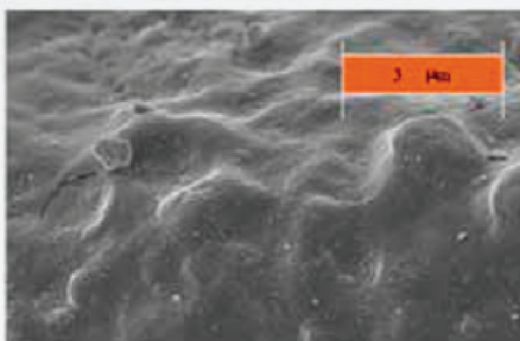
“Normal” E-cat



AAI >5

E-cat com “Nódulos”

“Noduled” E-cat



AAI <2

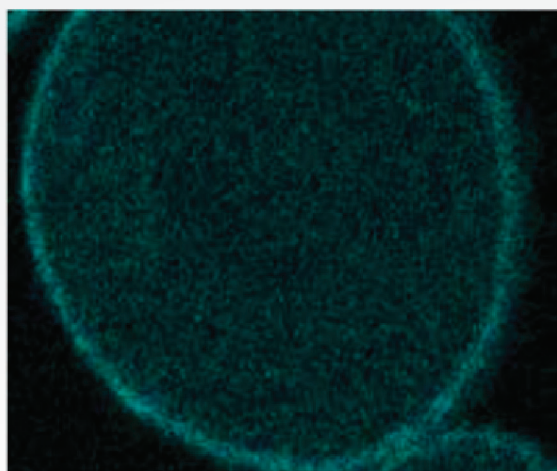
O fenômeno do envenenamento por ferro mostra porque são incompletos os tradicionais métodos estáticos para determinar a arquitetura dos catalisadores. A adsorção de nitrogênio é a técnica mais comum e provê informação sobre a área superficial do catalisador, mesoporosidade, microporosidade e distribuição de tamanho de poro. Estas informações, no entanto, podem ser enganosas, especialmente no que toca ao E-cat. Com o seu diâmetro cinético muito pequeno, o nitrogênio pode penetrar até mesmo nas pequenas aberturas superficiais restantes em um catalisador contaminado, com aspecto vítreo. Além disso, métodos de adsorção utilizam um sistema equilibrado gás-sólido que, inerentemente, falha em levar em conta a difusão. O resultado final é que um refinador precisa saber tanto a porosidade total restante no seu catalisador com base em testes de adsorção quanto a porosidade acessível com base no teste AAI da Albemarle.

El fenómeno del envenenamiento por hierro muestra porque son incompletos los métodos tradicionales estáticos para determinar la arquitectura de los catalizadores. La adsorción de nitrógeno es la técnica más común y provee información sobre el área superficial del catalizador, mesoporosidad, microporosidad y distribución de tamaño de poro. Estas informaciones, entretanto, pueden ser engañosas, especialmente en lo que toca al E-cat. Con su diámetro cinético muy pequeño, el nitrógeno puede penetrar hasta en las pequeñas aperturas superficiales restantes en un catalizador contaminado, con aspecto vítreo. Además de eso, métodos de adsorción utilizan un sistema equilibrado gas sólido que, inherentemente, falla en llevar en cuenta la difusión. El resultado final es que un refinador precisa saber tanto la porosidad total restante en su catalizador con base en tests de adsorción como la porosidad accesible basada en el test AAI de Albemarle.

FIGURA 2 // FIGURA 2

Partícula contaminada com ferro, tal como ilustrada por mapeamento de falsa-cor a partir de análise de raios X por energia dispersiva

Partícula contaminada con hierro, tal como ilustrada por levantamiento de falso color a partir de análisis de rayos X por energía dispersiva





BENEFÍCIOS COMERCIAIS

A Albemarle tem documentados muitos casos comerciais ilustrando uma correlação tangível entre o AAI e o desempenho da Unidade. O exemplo da Figura 3 é um caso emblemático, já que a acessibilidade do catalisador caiu abaixo do "AAI crítico" do refinador: um ponto onde o rendimento de Fundos aumentou notavelmente à medida que a conversão diminuía de modo correspondente.

Este valor crítico de AAI varia de uma Unidade para outra, dependendo da carga, condições operacionais e concepção do catalisador. A Figura 4 é um exemplo comercial que compara um catalisador Premium da Albemarle, de alto AAI, com um catalisador de um concorrente. Esta Unidade de FCC tem rotatividade elevada e completou três comparações de catalisadores em 70 dias.

Ao longo deste período a Unidade correu uma carga com teor de ferro elevado, registrando um teor relativamente estável deste metal no e-cat, cerca de 0,75 % p. Nas três comparações, o refinador testemunhou um aumento na conversão e uma queda no rendimento de Fundos com o catalisador Albemarle.

BENEFICIOS COMERCIALES

Albemarle tiene documentados muchos casos comerciales ilustrando una correlación tangible entre el AAI y el desempeño de la Unidad. El ejemplo de la Figura 3 es un caso emblemático, ya que la accesibilidad del catalizador cayó abajo del "AAI crítico" del refinador: un punto donde el rendimiento de Fondos aumentó notablemente a medida que la conversión disminuía de modo correspondiente.

Este valor crítico de AAI varía de una Unidad para otra, dependiendo de la carga, condiciones operacionales y concepción del catalizador. La Figura 4 es un ejemplo comercial que compara un catalizador Premium de Albemarle, de alto AAI, con un catalizador de un competidor. Esta Unidad de FCC tiene rotatividade elevada y completó tres comparaciones de catalizadores en 70 días.

A lo largo de este periodo la Unidad corrió una carga con tenor de hierro elevado, registrando un tenor relativamente estable de este metal en el e-cat, cerca de 0,75% p. En las tres comparaciones, el refinador atestiguó un aumento en la conversión y una caída en el rendimiento de Fondos con el catalizador Albemarle.

FIGURA 3 // FIGURA 3

A produção de Fundos aumentou dramaticamente quando o AAI caiu abaixo de um valor crítico

La producción de Fondos aumentó drásticamente cuando el AAI cayó abajo de un valor crítico

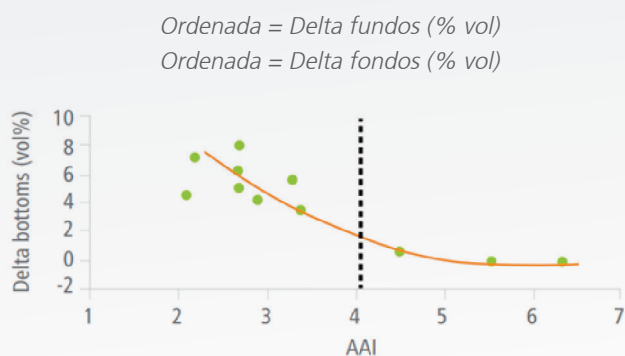


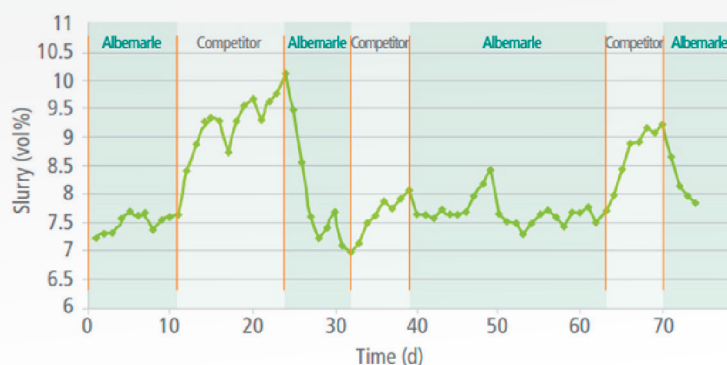
FIGURA 4 // FIGURA 4

A tecnologia da Albemarle para alto AAI mostrou reduções apreciáveis de Fundos em comparação com o catalisador de um concorrente

La tecnología de Albemarle para alto AAI mostró reducciones apreciables de Fondos en comparación con el catalizador de un competidor

Abcissa superior = Concorrente; Abcissa inferior = Tempo;
Ordenada: Fondos (% vol)

Abcissa superior = Competidor; Abcissa inferior = Tiempo;
Ordenada: Fondos (% vol)



Ryan Nickell é especialista global em aditivos e inteligência competitiva da Albemarle Corporation. Ryan possui bacharelado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade americana de Auburn, localizada no estado norte-americano do Alabama. Trabalhando para a Albemarle, em Houston, Texas, ele acumulou mais de 12 anos experiência relacionada à área de FCC.

Ryan Nickell es especialista global en aditivos e inteligencia competitiva de Albemarle Corporation. Ryan posee licenciatura y doctorado en Ingeniería Química por la Universidad americana de Auburn, localizada en el estado norteamericano de Alabama. Trabajando para Albemarle, en Houston, Texas, acumuló más de 12 años de experiencia relacionada al área de FCC.

DADOS DO AUTOR

DATOS DEL AUTOR



Ryan Nickell