



Universidad Nacional del Litoral
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO
DE DOCTOR EN QUÍMICA**

VALORIZACIÓN DE CARGAS RESIDUALES EN REFINERÍAS

Tesista: Lic. en Química Alejandra V. Devard

Director: Dr. Ulises Sedran
Co-Directora: Dra. Gabriela de la Puente

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
INCAPE (FIQ – UNL / CONICET)

RESUMEN

La menor demanda de fuel oil en todo el mundo, la inestabilidad del costo del crudo y la necesidad de optimizar beneficios, motivan la mayor utilización de cortes residuales en las unidades de FCC; proceso para el que incluso existen al presente tecnologías dedicadas a procesar 100% de alimentaciones residuales. Entre las diversas alternativas disponibles para procesar estas alimentaciones, el FCC, que es el principal proceso de conversión en refinerías, aparece como la más conveniente. Sin embargo, no hay técnicas específicas que permitan evaluar en laboratorio estas alimentaciones, de modo de predecir las contribuciones en cuanto a producciones y a la calidad de los productos que las mismas puedan efectuar si se las incorpora a una alimentación convencional.

Se desarrolló una metodología novedosa para la evaluación en laboratorio de la reactividad de alimentaciones comerciales residuales y de la distribución de productos generada sobre catalizadores equilibrados de FCC, en un reactor Simulador de Riser CREC y bajo condiciones similares a las del proceso industrial. Dicho método constituye un enfoque original, simple, confiable y poco costoso.

Un residuo de torre atmosférica, proveniente de un crudo nafténico, fue disuelto en dos solventes, tolueno y metil-naftaleno, seleccionados por su baja reactividad, y luego convertido en experimentos sobre dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC de características diferenciadas (convencional y de residuos) en el reactor de laboratorio Simulador de Riser CREC. Las condiciones utilizadas en todos los experimentos fueron propias del proceso industrial (temperatura 550 °C, relación cat/oil 5.8, tiempos de contacto de hasta 25 s). Para cada condición experimental, y sobre cada catalizador, se realizaron además experiencias de conversión de los solventes mencionados, alimentados puros, de modo de generar información contra la que se contrastó la conversión del residuo disuelto.

El método utilizado para evaluar la reactividad del residuo se basa en la realización de balances de masas cuidadosos y en el análisis combinado de los productos de reacción obtenidos en la conversión del residuo disuelto y de los solventes puros, considerando además la interacción solvente – residuo. De esta manera se pudo determinar cuáles son los productos generados exclusivamente por la conversión del residuo, y sus producciones individuales. Los resultados observados, en los que se distinguen claramente los efectos de las propiedades de cada catalizador, otorgan confiabilidad a la metodología experimental propuesta.

El siguiente punto abordado fue el estudio del efecto de la incorporación del residuo mencionado previamente, en alimentaciones convencionales de FCC. Por un

lado, se incorporó el residuo en un 10% a un corte semejante al LCO de FCC (DO), de características refractarias. La concentración de residuo respondió a valores realistas, esperables en refinerías. Dicho corte fue seleccionado como representativo de las alimentaciones convencionales de FCC, debido a que se trata de una mezcla sumamente compleja de hidrocarburos, con la ventaja de que es menos reactivo, dado su contenido elevado de compuestos aromáticos, lo que permitió diferenciar el efecto del residuo en la conversión y selectividad global. Estos resultados fueron comparados con aquellos obtenidos en la conversión del DO puro, en idénticas condiciones. Combinando los resultados obtenidos con ambas alimentaciones, se pudo observar claramente el efecto de las propiedades de cada catalizador al analizar, por ejemplo, la composición del LPG y la gasolina obtenida, otorgando confiabilidad a la metodología experimental utilizada.

Luego, completando un diseño experimental de complejidad creciente, se procedió a evaluar el efecto sobre la conversión y distribución de productos de la incorporación de 10 % del residuo a un VGO comercial de características parafínicas. Los resultados fueron comparados con los obtenidos en experiencias de conversión con el VGO puro en idénticas condiciones. De esta manera se logró evidenciar el efecto de la incorporación del residuo sobre las producciones y verificar la acción diferenciada de los catalizadores al analizar, por ejemplo, la composición de la gasolina obtenida o la producción de coque. También se observó que las curvas de producción de los principales grupos de hidrocarburos obtenidas al operar con mezclas residuo-VGO son semejantes a las obtenidas con el VGO puro, e incluso a las del residuo solo, indicando que no se producen cambios sustanciales en los mecanismos globales de conversión. Sin embargo, el impacto del residuo es notable en la composición del corte gasolina, particularmente al utilizar el catalizador de residuos.

Debido a que los residuos son mezclas complejas de una enorme cantidad de compuestos, resulta interesante poder efectuar una separación de los mismos en fracciones de distintas características, para así poder determinar su composición y verificar la reactividad de cada una de ellas. Por tal motivo, y utilizando una técnica estandarizada (ASTM D 2007-91) se efectuó la separación del residuo en sus cuatro fracciones constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Las tres primeras se utilizaron disueltas en tolueno para hacer experiencias de conversión en el Reactor Simulador de Riser (CREC), y los resultados se compararon con los obtenidos en iguales condiciones con el tolueno puro. El análisis combinado de los resultados obtenidos con cada fracción permitió evidenciar claras diferencias entre los comportamientos reactivos, comparar los dos catalizadores y analizar la dependencia

de la distribución de productos con la naturaleza de los mismos y de las fracciones. Es clara la existencia de interacciones entre las mismas cuando se integran en el residuo, de modo que el comportamiento global del residuo no puede predecirse totalmente de manera aditiva a partir del comportamiento de cada fracción.

Subsidiariamente se analizó el comportamiento reactivo sobre superficies catalíticas comerciales de quinolina-65 (Q65, con estructura que podría considerarse representativa de asfaltenos) en experiencias realizadas en condiciones cercanas a las del proceso comercial de FCC, a fin de determinar la posibilidad de su empleo como reactivo test. Las experiencias se realizaron con la Q65 disuelta en tolueno y las producciones de grupos principales y compuestos individuales se compararon con aquellas obtenidas utilizando tolueno puro como reactivo en iguales condiciones. De esta manera se pudo concluir que la conversión de Q65 posee características que no la habilitan con tal fin; no obstante, la muy alta sensibilidad a la producción de coque permitiría su empleo como test de selectividad a coque, aspecto central en la performance de un catalizador para residuos.

La metodología propuesta permite en laboratorio el análisis predictivo del uso de residuos en FCC, en un proceso de evaluación que debe considerar tanto a los residuos como a las alimentaciones convencionales de base, al catalizador equilibrado a utilizar, y a las condiciones operativas.

INDICE

	Páginas
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1	1
1.1	1
1.1.1	1
1.1.2	3
1.1.3	6
1.1.4	9
1.1.5	13
1.1.6	15
1.1.6.1	15
1.1.6.2	16
1.1.6.2.a	16
1.1.6.2.b	17
1.1.6.2.c	18
1.1.6.2.d	19
1.1.6.2.e	19
1.1.7	20
1.1.7.1	21
1.1.7.2	22
1.1.7.3	22
1.1.7.4	25
1.1.7.5	25
1.1.7.6	26
1.1.8	26
1.2	28
1.2.1	28
1.2.2	31
1.2.2.1	31
1.2.2.2	33
1.2.3	34
1.2.4	36
1.2.4.1	36

- test de micro actividad (MAT)	37
1.2.4.2 Reactor short contact time resid test (SCT-RT).....	38
1.2.4.3 Reactor microriser	39
1.2.4.4 Reactor de lecho fijo fluidizado FFB.....	39
1.2.4.5 Reactores de lecho fijo con técnica de pulsos.....	40
1.2.4.6 Reactor de lecho fluidizado con recirculación de reactivos - Reactor Simulador de Riser CREC.....	40
1.2.5 Reacciones test – accesibilidad.....	43
1.3 Objetivos	45

CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTAL

2.1 Equipamiento y métodos.....	1
2.1.1 Reactor Simulador de Riser CREC.....	1
2.1.2 Identificación y cuantificación de productos.....	5
2.1.3 Cuantificación de coque	10
2.1.4 Separación del residuo en sus fracciones constituyentes.....	13
2.1.4.1 Características y prueba de actividad de arcilla	13
2.1.4.2 Fraccionamiento del residuo	14
2.2 Distribución de productos y balances de masas.....	16
2.2.1 Conversión y distribución de productos para el caso de alimentaciones convencionales.....	16
2.2.2 Conversión y distribución de productos para el caso alimentaciones residuales.....	21
2.2.3 Balances de masas	27
2.3 Alimentaciones y catalizadores empleados.....	31
2.3.1 Alimentaciones.....	31
2.3.1.1 Experiencias de conversión	31
2.3.1.2 Experiencias con reactivo test	31
2.3.2 Catalizadores	33
2.4 Presentación de resultados.....	33

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTALES. REACTIVIDAD DE RESIDUOS. CONVERSIÓN DE MEZCLAS RESIDUO - SOLVENTE

3.1 Experiencias con solventes puros.....	1
3.2 Experiencias con mezclas de residuo en tolueno.....	4
3.2.1 Técnica de disolución en solventes. Generación de resultados.....	4
3.2.2 Análisis de la reactividad del residuo.....	8

3.2.2.1 Conversión.....	8
3.2.2.2 Distribución de productos	8
3.2.2.2.a Gases Secos.....	9
3.2.2.2.b LPG	10
3.2.2.2.c Gasolina.....	11
3.2.2.2.d LCO	12
3.2.2.2.e Coque	12
3.2.2.3 Composición de la gasolina	13
3.2.2.3.a Parafinas.....	14
3.2.2.3.b Olefinas.....	15
3.2.2.3.c Nafténicos.....	16
3.2.2.3.d Aromáticos.....	16
3.2.2.4 Transferencia de hidrógeno	17
3.3 Conclusiones Parciales	21

CAPÍTULO 4 - EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALIMENTACIONES RESIDUALES EN FCC. CONVERSIÓN DE MEZCLAS DIESEL OIL-RESIDUO

4.1 Experiencias con DO puro	1
4.1.1 Conversión	1
4.1.2 Distribución de productos	2
4.2 Experiencias con la mezcla diesel oil-residuo (DO-ATR)	3
4.2.1 Conversión	3
4.2.2 Distribución de productos	4
4.2.2.1 Producción de grupos principales de hidrocarburos.....	4
4.2.2.1.a Gases Secos.....	7
4.2.2.1.b LPG	8
4.2.2.1.c Gasolina.....	9
4.2.2.1.d LCO	10
4.2.2.1.e Coque	10
4.2.2.2 Composición de la gasolina	12
4.2.2.2.a Parafinas.....	13
4.2.2.2.b Olefinas.....	15
4.2.2.2.c Nafténicos.....	16
4.2.2.2.d Aromáticos.....	17
4.2.3 Producción de isobutano y transferencia de hidrógeno	19
4.3 Conclusiones Parciales	21

CAPÍTULO 5 - EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALIMENTACIONES RESIDUALES EN FCC. CONVERSIÓN DE MEZCLAS VGO-RESIDUO

5.1	Experiencias con VGO puro	1
5.1.1	Conversión	1
5.1.2	Distribución de productos	2
5.2	Experiencias con la mezcla VGO-ATR.....	3
5.2.1	Conversión	3
5.2.2	Distribución de productos	5
5.2.2.1	Producción de grupos principales	5
5.2.2.1.a	Gases Secos.....	7
5.2.2.1.b	LPG	8
5.2.2.1.c	Gasolina.....	10
5.2.2.1.d	LCO	11
5.2.2.1.e	Coque	12
5.2.2.2	Composición de la gasolina	13
5.2.2.2.a	Parafinas.....	14
5.2.2.2.b	Olefinas.....	15
5.2.2.2.c	Nafténicos.....	16
5.2.2.2.d	Aromáticos.....	17
5.2.3	Productos de interés particular y transferencia de hidrógeno	18
5.3	Conclusiones parciales.....	21

CAPÍTULO 6 - SEPARACIÓN DEL RESIDUO EN FRACCIONES. REACTIVIDAD DE LAS MISMAS

6.1	Separación del residuo	1
6.2	Experiencias de conversión de cada fracción del residuo en mezclas con tolueno.....	2
6.2.1	Conversión	2
6.2.2	Distribución de productos	2
6.2.2.1	Producción de grupos principales	2
6.2.2.1.a	Gases Secos.....	5
6.2.2.1.b	LPG	6
6.2.2.1.c	Compuestos en el rango de la gasolina (rango C5-C12).....	8
6.2.2.1.d	LCO	9
6.2.2.1.e	Coque	10
6.2.3	Análisis de las propiedades de transferencia de hidrógeno de los catalizadores.....	11

6.3 Conclusiones Parciales	13
----------------------------------	----

CAPÍTULO 7 - REACTIVIDAD DE Q65 COMO REACTIVO TEST (ASFALTENOS) EN EL FCC

7.1 Conversión de TOL-Q65	1
7.2 Distribución de productos.....	2
7.2.1 Producción de grupos principales.....	2
7.2.1.1 Gases Secos	4
7.2.1.2 LPG.....	5
7.2.1.3 Productos en el rango de la gasolina	6
7.2.1.4 LCO	8
7.2.1.5 Coque.....	8
7.3 Producción de isobutano y transferencia de hidrógeno	9
7.4 Conclusiones Parciales	11

CAPÍTULO 8 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 Conclusiones.....	1
8.2 Recomendaciones	4

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Y

OBJETIVOS

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CRAQUEO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS (FCC)

1.1.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA DEL APROVECHAMIENTO DE CORTES

El petróleo fue desde comienzos del Siglo XX la fuente principal de energía para la humanidad y en particular para los medios de transporte, desde autos hasta aviones. Tal cual se lo extrae, el petróleo está conformado por una gran cantidad de compuestos, en su mayoría hidrocarburos, y también moléculas con otros átomos (azufre, hierro, cobre, sodio, vanadio, níquel, entre otros), los cuales suelen representar un problema para su procesamiento posterior.

Como fuente de energía, los hidrocarburos del petróleo presentan un gran potencial, pero deben ser procesados para poder ser empleados en los distintos usos que el hombre les da. Una fracción importante de los componentes del petróleo son especies con elevado peso molecular, que no resultan inmediatamente útiles. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de los rendimientos típicos aproximados obtenidos de un barril de crudo.

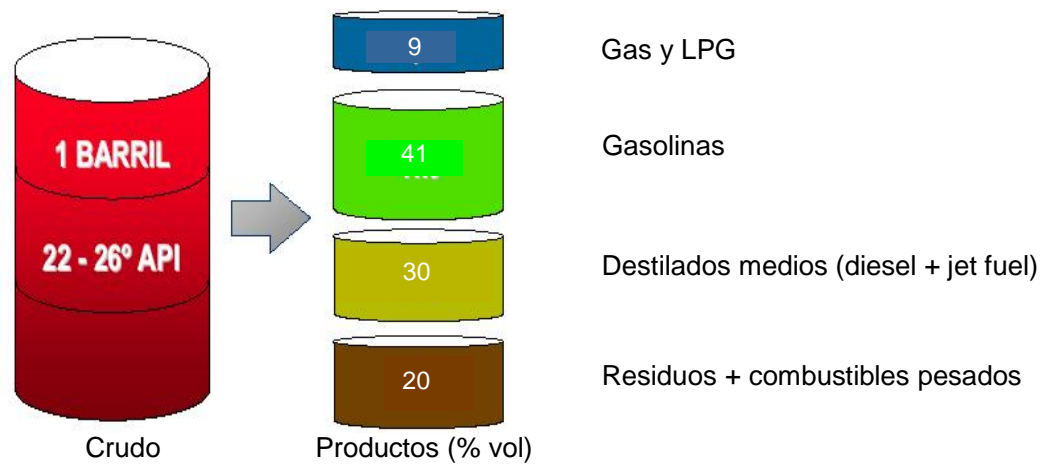


Figura 1.1. Rendimiento de un barril de petróleo.

Actualmente el procesamiento de cortes residuales es un tema de interés en las refinerías. Esta tendencia se debe a muchos factores, entre los que se puede citar a los siguientes (Arandes et al., 2008):

- Agotamiento de los crudos de calidad.

- Intensificación en la demanda de destilados medios (diesel).

Caída en la demanda de destilados pesados (fuel oil) como consecuencia de las regulaciones medioambientales en lo que respecta a contenido de aromáticos y azufre en combustibles.

Inestabilidad del mercado petrolero e incertidumbre sobre precio del barril.

Entre las diversas alternativas disponibles para procesar estas alimentaciones, como hidrocrqueo, coking, desasfaltado por solventes, FCC, etc., el FCC aparece como la más conveniente (Phillips, 2002).

Esto constituye una de las principales fuerzas impulsoras actuales para procesos de refinación que, como el craqueo catalítico de hidrocarburos, o los procesos térmicos, están orientados a la reducción del tamaño molecular y a la obtención de productos de mucho mayor valor e interés.

El craqueo térmico es el proceso de craqueo de hidrocarburos de elevado peso molecular más antiguo y simple (Avidan, 1993). Tiene por objetivo reducir el tamaño molecular de los reactivos por aplicación de calor, sin otros complementos externos como un catalizador o la incorporación de hidrógeno.

A temperaturas cercanas a 450 °C, los hidrocarburos pesados comienzan a desestabilizarse y tienden a fraccionarse en moléculas más pequeñas. El grado de conversión de una alimentación particular puede controlarse con el tiempo que la misma permanece bajo las condiciones de craqueo, por lo que este parámetro, junto con la temperatura, son las variables fundamentales del proceso.

El proceso es muy complejo desde el punto de vista químico, debido a que hay múltiples reacciones que ocurren en forma paralela y secuencial, y por lo tanto no se puede dar una descripción completa y satisfactoria de la totalidad de reacciones que tienen lugar. Para el caso de hidrocarburos simples, bien definidos, como los parafínicos lineales de alto peso molecular que derivan en moléculas más pequeñas por la ruptura de enlaces C-C, se acepta el mecanismo de radicales libres. Al ocurrir este proceso, la cantidad de átomos de hidrógeno es insuficiente para mantener la saturación, originando moléculas de olefinas u otros compuestos insaturados.

El craqueo térmico tiene una elevada selectividad a gases y cortes pesados (gas oil pesado, HGO), y menor a gasolina y destilados medios (Schipper et al., 1992). Se favorecen las reacciones de formación de hidrocarburos lineales en lugar de ramificados, principalmente olefinas con doble enlace terminal (de Lasa y Kraemer, 1992), lo cual aumenta la inestabilidad de los distintos productos.

La alimentación empleada comprende diferentes hidrocarburos, siendo las principales las aromáticas o nafténicas, con alto peso molecular (mayor a 500 gr/mol). Por lo tanto, los productos obtenidos dependen, además del tiempo de residencia y la temperatura, del tipo de alimentación.

Cuando el craqueo térmico fue introducido en las refinerías en la década de 1920, el principal objetivo era la producción de gasolina. Las unidades eran relativamente pequeñas e ineficientes, requiriendo importantes cantidades de alimentación para tener una producción adecuada (Avidan, 1993). En la década siguiente su utilización se incrementó en forma notable, debido a la aparición de diferentes procesos innovativos para la época. Sin embargo, a pesar de estos avances, el proceso se volvió obsoleto, ya que no se podía lograr gasolina con la calidad necesaria.

En la década de 1940, el craqueo térmico comenzó a perder protagonismo y lo fue ganando a su vez el craqueo catalítico, con presencia de un catalizador, que generaba gasolina en mayor proporción (selectividad) y de mejor calidad (octanaje). En la actualidad, el craqueo térmico se ha dejado de emplear para estos propósitos, empleándose en otros procesos, como el craqueo de residuos pesados y ceras, la reducción de viscosidad (proceso visbreaking), la conversión de ciertas alimentaciones a coque (coking), etc. De este modo constituye una de las opciones más importantes para el aprovechamiento de cortes residuales, y complementaria de las unidades de conversión catalítica como el FCC y el hidrocrqueo.

1.1.2 EL PROCESO FCC EN LA REFINACIÓN DEL PETRÓLEO. RELACIÓN CON EL PROCESAMIENTO DE RESIDUOS

El proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking, FCC) debe enfrentar a las nuevas tendencias y exigencias en la refinación de petróleo como consecuencia de su rol central en refinerías, dadas su versatilidad y eficiencia para transformar hidrocarburos de bajo valor en productos de alto valor y aprovechamiento (O'Connor, 2007). Este proceso fue desarrollado e industrializado en la década de 1940, y a lo largo del tiempo ha sufrido diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y al catalizador empleado, incrementando su eficiencia, los beneficios económicos, y la atención a las demandas específicas de cada refinería (Sedran, 1994). Entre las demandas más notorias se puede citar el aumento de las restricciones sobre composición de combustibles (en particular, contenido de azufre), y la necesidad de disminuir el impacto ambiental del procesamiento de petróleo y del uso de sus productos, manteniendo el beneficio económico propio de las refinerías.

El proceso FCC genera una gran cantidad de productos, con una distribución de pesos moleculares amplia. Se obtienen gas seco (C1 - C2), gas licuado de petróleo LPG (C3 - C4), gasolina (C5 - 216 °C), aceite liviano de ciclo LCO (216 °C - 344 °C), y la fracción +344 °C, que se considera aceite pesado de ciclo (HCO). Estos cortes tienen diferentes

características e importancia industrial; por ejemplo, dentro del corte LPG, el isobutileno es empleado principalmente en la industria petroquímica como materia prima para el proceso de síntesis de metil t-butil éter, MTBE (de Jong, 1996) o, al igual que el isobutano, para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Las olefinas livianas generadas en este proceso (especialmente etileno y propileno) son empleadas para la generación de polímeros. A modo de ejemplo, el propileno presentará una mayor demanda en el futuro inmediato en función de su utilización como materia prima petroquímica, para lo que el FCC presenta una posición consolidada como proveedor (O'Connor et al., 2002). Es probable que tal necesidad sea cubierta mediante la incorporación de aditivos para maximización de olefinas, basados en la zeolita ZSM-5 (Buchanan y Adewuyi, 1996).

Todas las aplicaciones mencionadas son importantes industrialmente; no obstante, el objetivo principal del proceso es generar combustibles líquidos (gasolinas, querosenes, combustibles diesel). El FCC es el principal generador de combustibles líquidos. Tal rol se reforzó a la luz de deber hacer frente a las demandas tecnológicas derivadas del uso creciente de alimentaciones residuales.

Algunos de los motivos que impulsaron o impulsan cambios en el proceso son:

Legislación acerca de la composición y calidad de los combustibles: vinculada a la fuerte demanda social a favor de disminuir el gran impacto ambiental que este tipo de combustibles genera en el medio, mejorando la distribución de productos obtenida, sin disminuir su calidad en términos de octanaje ni la rentabilidad del proceso. Se impone menor concentración de aromáticos y de olefinas, menor presión de vapor y agregado de compuestos oxigenados. En este sentido, el control de la selectividad del proceso constituye una de las mayores problemáticas presentes del FCC.

Necesidad de procesar alimentaciones con diferentes características: principalmente debida al empleo de cortes más pesados, como consecuencia de la escasez creciente de petróleos livianos y/o de buena calidad. También se presenta la necesidad de convertir cortes de bajo valor presentes en la refinería, tal como naftas de visbreaking (Tiscornia et al., 2002) o cortes con alta concentración de olefinas (Passamonti et al., 2004).

Demandas tecnológicas para mejora de la selectividad del proceso (Marcilly, 2003), tales como reducción de tiempos de contacto para evitar el sobrecraqueo y aumentar la selectividad a gasolina, eliminación del exceso de calor generado en la regeneración del catalizador al procesar alimentaciones con mayor tendencia a la formación de coque, reciclo de catalizador desactivado, o división de la alimentación en fracciones de igual o distinta composición.

Estas tendencias se manifiestan en la operación de las refinerías (O'Connor et al., 2002, 2005). Entre otros cambios, se pueden citar los que son resultado de la mayor presión legislativa sobre el contenido de azufre en los combustibles (ultra bajo azufre, ULS fuels), la

fuerte transformación o re-ingeniería de las herramientas de conversión existentes, de modo de cumplir con los diversos nuevos requisitos, y la fuerte tendencia al aumento del consumo de hidrógeno en las refinerías, lo que implica mejor producción y administración del mismo en diversos procesos. Por ejemplo, el aceite liviano de ciclo (LCO) del FCC es de muy baja calidad para su uso en combustibles diesel y, con esos fines, necesita un severo hidrotreamiento. Así, el desafío para la refinación se concentraría, en términos conceptuales, en lograr la mejor distribución de carbono e hidrógeno desde la alimentación hacia los productos y emisiones. En la Figura 1.2 se muestra simplificada un esquema de ubicación del proceso FCC dentro de una refinería.

Como ya se mencionara, es notorio el aumento del procesamiento de cortes residuales en las refinerías. Existe un crecimiento mundial en el consumo de diesel y en la demanda de olefinas livianas, por lo que es previsible entonces que las refinerías tiendan a operar en modo de maximización de olefinas o de maximización de diesel. Sumado a la menor demanda de fuel oil, el alto costo del crudo y su inestabilidad, motivan la mayor utilización de residuos en las unidades de FCC, notoriamente en la última década (Harding et al., 2001). Actualmente, más del 40% de las refinadoras en Europa y Medio Oriente agregan residuos a sus alimentaciones, y existen tecnologías de FCC que pueden procesar 100 % de residuos (Schlosser et al., 2001; Tan y Satbhai, 2002).

Es apreciable, asociado a este mayor consumo de residuos como parte de las alimentaciones al FCC, un fuerte impulso sobre nuevos desarrollos en la tecnología de catalizadores de FCC (Harding et al., 2001). De esta manera, la refinería del futuro puede requerir nuevas configuraciones (Schipper et al., 1992). En este sentido, para aprovechar los márgenes de optimización, es indispensable contar con medios adecuados para una evaluación confiable en el laboratorio de las modificaciones o de los nuevos elementos del proceso, y de sus catalizadores.

Aunque el procesamiento de residuos no es una práctica novedosa, su conversión en el FCC no se evalúa de manera específica, a pesar de su notable diferencia respecto de las alimentaciones usuales (gas oil de vacío, VGO). Además, dado que la proporción de residuos en la alimentación suele ser cambiada con frecuencia de acuerdo a las restricciones aplicables y cuestiones económicas vigentes, el proceso de evaluación y selección de catalizadores para residuos debería considerar tanto a los residuos como a las alimentaciones convencionales, agregando un fuerte factor de complejidad (Mitchell et al., 1993).

El procesamiento de residuos, entonces, demanda conocimientos fundamentales y de evaluación de catalizadores y alimentaciones. Parte de esta necesidad radica en que los crudos más pesados, y los residuos, contienen mayor cantidad de metales contaminantes para el catalizador, aromáticos polinucleares (productores de coque) y especies con

heteroátomos productoras de SO_x y NO_x (Harding et al., 2001). Los cortes residuales son de elevado peso molecular, con puntos de ebullición mayores a 530°C, y de estructura compleja que, como en el caso de los asfaltenos, no son conocidas en profundidad (Letzsch y Ashton, 1993). La presencia de moléculas muy grandes implica un elevado carbón Conradson (indicador del potencial de formación de coque) y pesos moleculares de más de 1000 (Nee et al., 2001). Así, los catalizadores para residuos deben asegurar un contacto efectivo con los sitios activos (lo que hace que resulten preponderantes las limitaciones a la transferencia de masa intrapartícula y el proceso de adsorción), al tiempo de pretender una alta conversión de fondos. También pueden aparecer restricciones a estos procesos por la deposición de metales (Hakuli et al., 2001). Esta problemática global de residuos representa la mayor fuerza impulsora de cambios en el FCC sobre partes del hardware, del catalizador y sus componentes, de los aditivos catalíticos, y de las metodologías de evaluación, simulación y control de unidades.

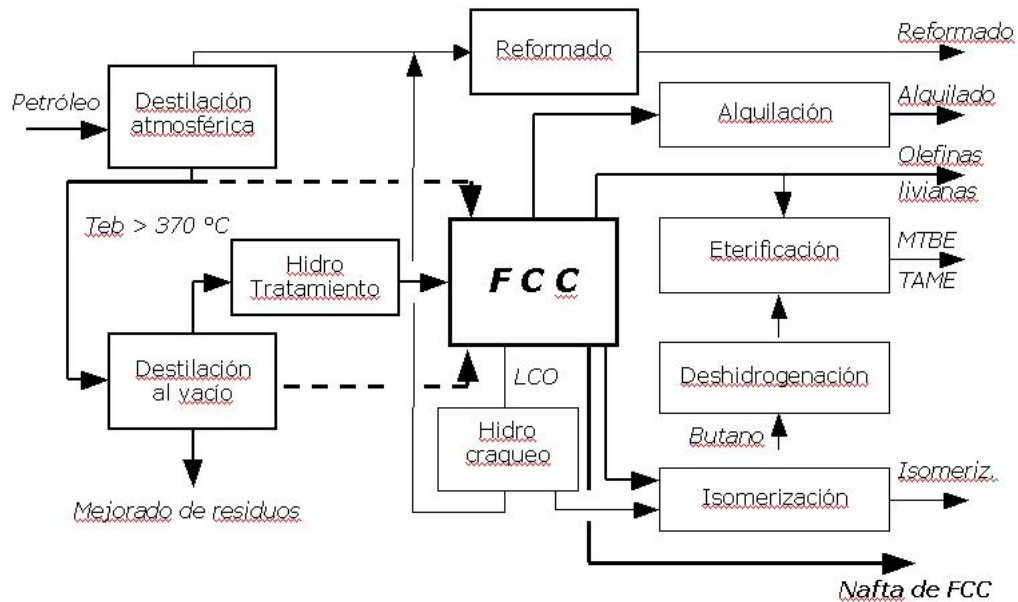


Figura 1.2. Esquema del proceso FCC dentro de la refinería (King, 1992).

1.3 CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO FCC

El proceso es continuo y el catalizador se pone en contacto con la alimentación en la base del reactor riser. Dicho catalizador tiene un tamaño de partículas promedio de 70 µm y

circula entre el reactor riser y un regenerador. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1.3, que se podría resumir del siguiente modo:

El catalizador regenerado a alta temperatura (aproximadamente 700 °C) ingresa por la parte inferior del reactor riser (lecho fluidizado de transporte, diluído), junto con la alimentación precalentada (aproximadamente 250°C) (van der Werf, 1999).

La alimentación se pone en contacto con el catalizador caliente y se produce la vaporización, el craqueo inicial y un fuerte aumento en el caudal volumétrico, con el consiguiente arrastre ascendente del catalizador a lo largo del reactor, cuya temperatura varía entre aproximadamente 500 y 550 °C.

Durante dicho ascenso continúan las reacciones de craqueo, generándose múltiples productos, incluso coque que se deposita sobre los sitios activos del catalizador, desactivándolo. El tiempo de residencia es en general menor a 10 s.

En la parte superior del reactor el catalizador es separado del reactivo y los productos formados, por medio de una batería de ciclones.

Para recuperar la mayor cantidad de productos posibles, se produce una desorción de los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador (stripping) de modo de evitar su posterior quemado en el regenerador. Para ello se inyecta vapor en contracorriente en un dispositivo (stripper, lecho fluidizado de fase densa) que asegura un cierto tiempo de residencia (generalmente entre uno y dos minutos), favoreciendo el arrastre de los hidrocarburos. Este es un proceso de transferencia de masa, aunque pueden darse reacciones de craqueo, desalquilación y condensación (Magnoux et al., 2002).

El catalizador desactivado ingresa al regenerador, que es un lecho fluidizado denso, con tiempos de residencia del orden de 5 a 10 minutos y condiciones severas para el catalizador (temperaturas superiores a 700 °C y presencia de vapor de agua). En estas condiciones, y con el aporte de aire, el coque depositado sobre el catalizador se quema, quedando el mismo en condiciones de ser usado nuevamente en el reactor riser y reanudar la operación cíclica (Marcilly, 1996).

La relación entre la masa de catalizador circulante y el caudal másico alimentado se denomina CATOIL.

La zeolita que se encuentra presente en el catalizador que ingresa fresco en la reposición, se desaluminiza debido a las severas condiciones a las que éste se expone, modifica sus propiedades y alcanza lo que se conoce como estado de equilibrio. Más adelante se presenta una descripción detallada del catalizador.

Las reacciones de craqueo son endotérmicas, por lo que se requiere aporte de energía, que proviene de la combustión del coque sobre el catalizador y es transportada por las partículas en circulación.

Las unidades de FCC difieren según el proveedor de tecnología.

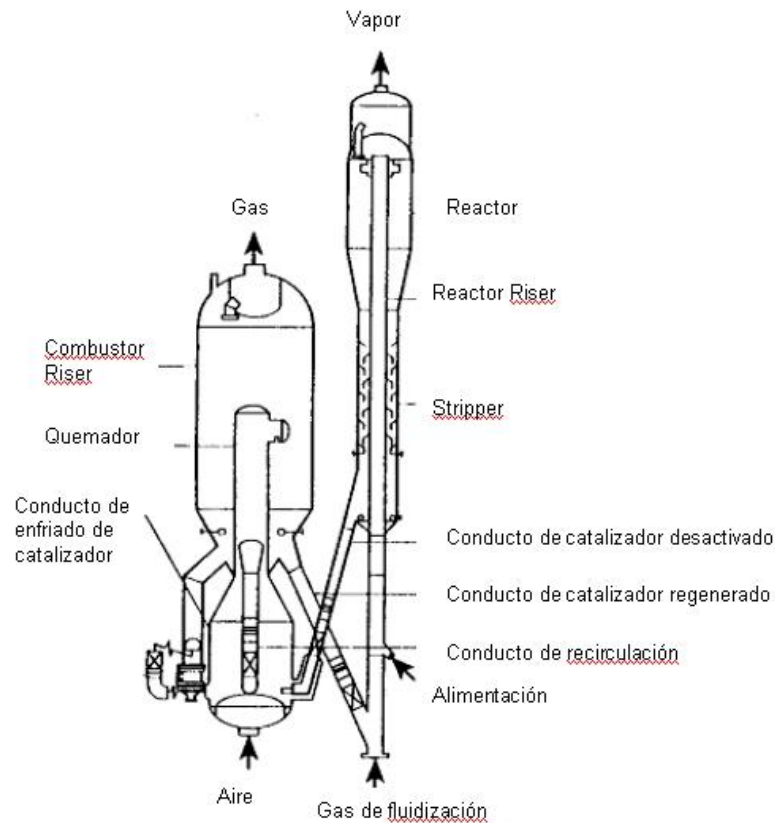


Figura 1.3. Esquema de una unidad de FCC.

Debido a la versatilidad del proceso FCC, y en función de las necesidades de la planta y las demandas actuales del mercado, las unidades comerciales pueden ser operadas en diferentes “modos”. Son tres los modos principales (King, 1992; O’Connor y Yanik, 1996).

- Para maximizar la producción de gasolina
- Para maximizar la generación de olefinas livianas
- Para maximizar la producción de destilados medios

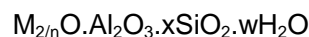
En función de estos modos, los parámetros operativos propios de cada unidad (temperatura, CATOIL, tipo de catalizador, aditivos, etc.) tienen características bien definidas. El catalizador empleado es uno de los puntos más importantes para optimizar la generación de productos, por lo que se debe diseñar específicamente en función del proceso y los objetivos particulares de la refinería. En la actualidad, los catalizadores empleados son “a medida”, y cualquier modificación que genere una pequeña mejora en la producción puede lograr grandes beneficios económicos debido a la magnitud de los volúmenes procesados. En términos generales, tomando como base el modo gasolina, la operación en modo olefinas requiere mayor temperatura, mayor concentración de zeolita y baja concentración de tierras raras en el catalizador, mayor tiempo de contacto, y mayor

CATOIL. Por su parte, el modo destilados medios requiere menor tiempo de contacto, menor temperatura, menor concentración de zeolitas y alta concentración de tierras raras en el catalizador, y menor CATOIL.

1.1.4 CATALIZADORES

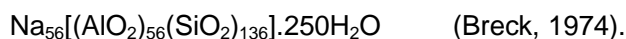
Originalmente se emplearon catalizadores amorfos para el craqueo catalítico, pero a partir de aproximadamente mediados de la década de 1960 se introdujeron comercialmente catalizadores que contenían zeolitas tipo X o Y para reemplazarlos. Estas zeolitas estaban soportadas sobre matrices de diversas composiciones, que moderaban la elevada actividad de la zeolita para disminuir la rápida desactivación debida a la formación de coque, como también la excesiva generación de productos livianos. Con el tiempo los catalizadores se han ido modificando para lograr aumentar la conversión y la producción de combustibles líquidos reduciendo el coque, y mejorar la tolerancia a los metales contaminantes presentes en las alimentaciones, para lo cual se agregan trampas de níquel y vanadio. Desde entonces los catalizadores que se emplean en unidades FCC son compuestos, siendo su principal componente la zeolita Y soportada sobre una matriz de diferentes características, activa o inactiva, y un ligante. Esta zeolita se puede modificar de diferentes maneras de acuerdo al tipo de catalizador, y pueden estar presentes diferentes aditivos con funciones específicas o para potenciar algunas ya existentes (Scherzer, 1989). Como se mencionara, actualmente las refinerías tienen la posibilidad de encargar al fabricante un catalizador "a medida", según los requisitos que deban cumplir, en función de la alimentación empleada, la tecnología disponible y el tipo de productos buscados (Hoffman, 1990). Como resultado de todos estos factores es que la oferta comercial de catalizadores es muy amplia.

Las zeolitas son silicoaluminatos, constituidas por tetraedros denominados TO_4 , donde $T = Si$ o Al . Los tetraedros se unen entre sí mediante átomos de oxígeno. El desequilibrio de cargas generado por la presencia de átomos de aluminio en algunos tetraedros motiva la presencia de cationes para balancearlo. Teniendo en cuenta que n es la carga del catión M que acompaña la estructura, una fórmula general de zeolita se puede escribir de la siguiente forma:



El número y la disposición de los tetraedros en la unidad estructural básica y la relación Si/Al definen el tipo de zeolita. En el caso particular de la zeolita Y, la unidad básica está conformada por veinticuatro tetraedros que se agrupan de manera de formar un cubo-octaedro truncado llamado unidad de sodalita o unidad . Esto está representado en el esquema de la estructura faujasítica de la Figura 1.4, donde cada vértice representa un

átomo de aluminio o silicio y cada línea un átomo de oxígeno. Estos octaedros se unen por prismas hexagonales originando cavidades de gran tamaño llamadas supercages o unidades , que tienen un diámetro aproximado de 13 Å. Las supercages se conectan entre sí mediante canales cuyas aperturas son anillos con 12 miembros (átomos de silicio y aluminio) de 7.4 Å de diámetro, que forman el sistema tridimensional poroso de las zeolitas. La celda unitaria constituye la mínima expresión para constituir y definir a una zeolita; en el caso de la zeolita Y está conformada por 192 tetraedros de SiO₂ y AlO₂. Su contraparte natural, la faujasita, tiene una celda unitaria definida por la siguiente composición:



De forma general, la composición de la celda unitaria de la zeolita Na-Y puede escribirse como:



donde j varía entre 48 y 76.

En la síntesis de zeolitas los cationes de balance suelen ser iones sodio, los que para generar sitios activos para las reacciones de craqueo son intercambiados por protones.

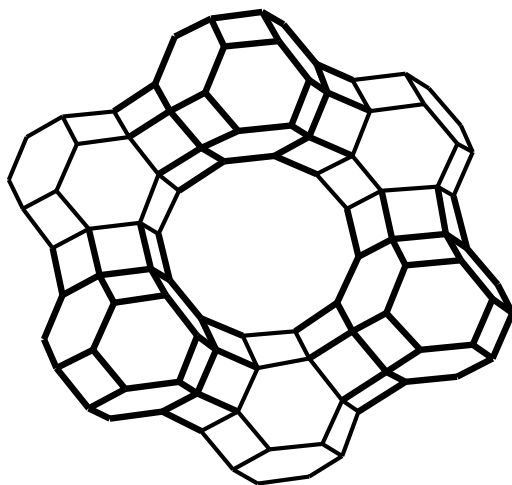


Figura 1.4. Representación esquemática de la estructura de la zeolita Y.

Las zeolitas pueden actuar como catalizadores de reacciones químicas que tienen lugar dentro de las cavidades internas. Una clase importante de tales reacciones es la catalizada por zeolitas intercambiadas con protones, que enlazados a su estructura dan lugar a una acidez muy alta. Existen dos tipos de sitios ácidos: Brönsted y Lewis. Los sitios ácidos Brönsted se forman por compensación de cargas en los átomos de aluminio, por

hidrólisis de cationes polivalentes (tierras raras) o por reducción de iones metálicos. Por su parte, los sitios ácidos Lewis se forman por deshidroxilación de los sitios Brönsted.

Las zeolitas se sintetizan a partir de geles obtenidos mezclando una fuente de silicio y una de aluminio en agua, más el agregado de otros componentes (cationes alcalinos o alcalino-térreos incorporados bajo diferentes formas, aditivos de distinto tipo), que actúan en la síntesis como fuente de OH^- , electrolitos, contraiones de las estructuras aniónicas formadas, o agentes direccionantes de estructuras.

En los catalizadores comerciales, la zeolita Y está incorporada sobre una matriz que puede tener diferentes funciones:

- Actuar como soporte y ligante
- Otorgar resistencia mecánica
- Actuar como medio por el cual la alimentación a convertir y los productos generados deben difundir
- Actuar como medio diluyente para las partículas de zeolita, moderando su actividad
- Actuar como medio de transferencia de calor entre los procesos de reacción (craqueo) y regeneración, evitando en lo posible daños estructurales con pérdida de material activo (Scherzer, 1989).

Las matrices pueden ser inactivas si están conformadas por sílice, o activas formadas por alúmina o sílice-alúmina. Pueden ser naturales, tales como arcillas con lavado ácido, o sintéticas, como en el caso de los geles de sílice-alúmina, o alúminas, que presentan la opción de fabricarlas "a medida", en función de las necesidades de la refinería. Los métodos de preparación son muchos y es posible, en función de los parámetros de síntesis, controlar el tamaño de partículas y la distribución de tamaño de poros con la incorporación de diferentes cationes orgánicos (Manton y Davidtz, 1979), o con el control de los parámetros experimentales, tales como el tiempo de gelación o el grado de neutralización de la sílice (Magee y Blazek, 1976).

El catalizador empleado en refinería sufre cambios importantes en su estructura debido a las permanentes variaciones en las condiciones operativas: cíclicamente pasa de un ambiente reductor entre 500 y 550 °C en el reactor, a un ambiente oxidante con presencia de vapor de agua a 700 °C o más, en el regenerador. Las condiciones hidrotérmicas del regenerador producen desaluminización de la zeolita y modificaciones en los componentes del catalizador, afectando sus propiedades físicas y catalíticas (Scherzer, 1989). Por lo tanto, el catalizador fresco que ingresa al sistema va cambiando sus propiedades hasta llegar al estado final denominado de equilibrio.

Durante el proceso de equilibrado del catalizador se produce la desaluminización del componente zeolítico, y el tamaño de la celda unitaria disminuye como consecuencia de que

la longitud de enlace entre átomos de aluminio y oxígeno (1,7323 Å) es mayor que la longitud de enlace entre átomos de silicio y oxígeno (1,6065 Å) que conforman los tetraedros de la zeolita. En la zeolita, el aluminio ocupa posiciones tetraédricas, pero el aluminio extraído de la red genera especies extra-red (EFAI) en las que puede presentar diferentes estados de coordinación: octaédrico, pentacoordinado o tetraédrico (Peters et al., 1992). Estas especies podrían tener efectos potencialmente diferentes sobre la actividad y selectividad catalítica (Narbeshuber et al., 1996):

- Las especies extra-red podrían ser catalíticamente activas.
- Las especies extra-red podrían interactuar con grupos OH y aumentar la fuerza ácida.
- Los clusters de óxidos de aluminio extra-red cargados positivamente podrían actuar como cationes y neutralizar los sitios ácidos Brønsted.
- Los óxidos de aluminio extra-red podrían bloquear la accesibilidad a parte de los poros zeolíticos.

Inicialmente se utilizaban matrices inactivas, pero, con la creciente demanda de procesar crudos más pesados, a partir de la década de 1980 se comenzó a emplear matrices activas (Lipson y Valeri, 1987). Los cortes más pesados contienen moléculas voluminosas y presentan problemas para difundir a través de los canales de la zeolita, por lo tanto sólo se producirían las reacciones químicas de craqueo en la superficie externa de la misma. De este modo la actividad catalítica sería muy baja, considerando que dicha superficie externa es despreciable frente a la superficie total del catalizador, función de la microporosidad del mismo. Empleando matrices activas se logra mejorar la eficiencia de los catalizadores, principalmente para ese tipo de alimentaciones (Lipson y Valeri, 1987). La alimentación se pre-craquea en la matriz y las moléculas de menor tamaño difunden luego por los canales zeolíticos. A pesar de que las matrices tienen menor selectividad a gasolina y mayor selectividad a coque, producen gases más olefínicos y gasolina de mayor octanaje (producto de la mayor concentración de olefinas en dicho corte). De esta manera, el catalizador empleado puede ser considerado bifuncional, y como tal debe encontrarse un equilibrio entre ambas funciones (pre-craqueo en la matriz, craqueo sobre la zeolita) para lograr un óptimo rendimiento catalítico (Scherzer, 1989).

1.1.5 CONVERSIÓN DE ALIMENTACIONES RESIDUALES

A la luz de la demanda creciente para utilizar cortes residuales, la mayor necesidad de conocimientos fundamentales y de evaluación en diversos aspectos del FCC radica en que, como se mencionara, los residuos tienen mayor cantidad de metales contaminantes, aromáticos polinucleares, especies con heteroátomos y grupos macromoleculares complejos (Letzsch y Ashton, 1993). Entre las diversas alternativas que podrían existir en una refinería para procesar estas alimentaciones en la refinación, como hidrocrqueo, FCC, coking, desasfaltado por solventes, etc., el FCC es la más eficiente (Phillips, 2002).

Las características de las cargas residuales, tales como la mayor estabilidad térmica, el aumento del contenido de metales contaminantes y la disminución del hidrógeno disponible, determinan los requerimientos para el catalizador de FCC, que podrían resumirse en:

- Mayor estabilidad hidrotérmica
- Mejor resistencia a los metales
- Buena selectividad a gasolina
- Minimización de la producción de coque
- Buen craqueo catalítico (frente al térmico) de fondos.

De este modo, un dado catalizador para residuos seguramente no resultará óptimo para todos los casos y, como ya se discutiera, dado que la proporción de residuos en la alimentación es cambiada con frecuencia, el proceso de selección de catalizadores para residuos debe considerar tanto a los mismos como a las alimentaciones convencionales de base, lo que agrega complejidad al análisis.

También es importante tener en cuenta que los craqueos catalítico y térmico son ambos importantes para la conversión de los precursores de carbón, tales como asfaltenos, resinas y aromáticos polinucleares.

Cómo ya se indicó, el uso de residuos en unidades FCC ha ido aumentando y actualmente existen tecnologías que pueden operar sólo con alimentación residual. El proceso de FCC para residuos es conceptualmente similar al que utiliza VGO convencionalmente, siendo las diferencias principales aquellas derivadas de las propiedades de las alimentaciones residuales (Tan y Satbhai, 1998).

Son de particular interés algunos sistemas comerciales de FCC para residuos, que se explicarán brevemente. Kelloggs ofrece el proceso de craqueo de pesados (HOC: Heavy Oil Cracking); su diseño incluye la pasivación de metales con antimonio, y algunas unidades han sido instaladas con hidrosulfurización de la alimentación (HDS). UOP ofrece un proceso que incluye una regeneración en dos pasos, refrigeradores externos de catalizador y un sistema para limitar el tiempo de contacto entre catalizador y alimentación, que

originalmente se diseñó para residuos atmosféricos livianos de Arabia. Stone y Webster ofrece un sistema de conversión de residuos desarrollado junto con Total Petroleum; los elementos claves de este proceso incluyen regeneración en dos etapas y un diseño cuidadoso de circulación del catalizador. Los sistemas Shell tienen inyección especial, diseño compacto de reactor, un regenerador en dos etapas y refrigeración del catalizador. Las últimas unidades han sido diseñadas para trabajar con 6-7% de carbón Conradson y altas concentraciones de níquel y vanadio en la alimentación. Petrobras desarrolló su propia tecnología llamada PAC, Petrobras Advanced Converter Residue Cracking; Fusco et al. (2000) informaron sobre unidades PAC que tienen un dispersor de carga y un sistema de separación rápida, en las que procesan 100% de residuo atmosférico con un contenido de carbón Conradson de más de 5.5 % en peso. El dispersor es un sistema de aceleración del catalizador que asegura un contacto eficiente entre catalizador y carga.

La mayoría de estas unidades operan con zeolita Y intercambiada con tierras raras o con zeolita Y ultraestable (desaluminizada) intercambiada con tierras raras.

Es necesario entonces en la operación con residuos contar con diseños apropiados de la unidad de FCC y una adecuada formulación catalítica, ya que de otra manera se puede llegar a algunas de las siguientes consecuencias indeseables:

- Baja conversión
 - Mayor producción de coque
 - Mayor producción de gases
 - Mayor velocidad de desactivación del catalizador
- Corrosión y obstrucciones en la planta de fraccionamiento

Los procesos FCC para residuos (RFCC) permiten enfrentar adecuadamente tales problemas. Al igual que el convencional, comprenden tres secciones principales: riser, regenerador con sistema de tratamiento de gases de combustión y torre de fraccionamiento. El diseño convencional del stripping usado para FCC puede requerir modificaciones para adecuarse a las alimentaciones pesadas usadas en RFCC. También se deposita mayor cantidad de coque sobre el catalizador y además este coque es de diferente reactividad que el observado en la operación convencional de FCC. Entre otros aspectos se requiere una rápida separación de catalizador y productos para minimizar las reacciones secundarias que determinan un aumento de la producción de gases y disminución de la de líquidos (Maurice et al., 1993).

O'Connor y Yanik (1996) identificaron dos tipos genéricos de aplicaciones de RFCC. Uno es la conversión RFCC limitada por la actividad y el otro es la conversión RFCC limitada por el delta coque (diferencia del contenido de coque entre antes y después de la regeneración). En el primer caso, la conversión del residuo está limitada por la actividad del catalizador o por el volumen de gas producido, por lo que se requiere un catalizador que

tenga buena actividad aún en presencia de metales, con buen craqueo de fondos y selectividad a gases. En el segundo caso, el factor crítico es la capacidad para evitar la limitación en la producción de coque y/o limitar la temperatura máxima del regenerador.

Las tecnologías disponibles para craqueo de residuos dependen de las características de la alimentación que se vaya a procesar, ya sean residuos de vacío o atmosféricos, del contenido de metales y del nivel de conversión deseado (Plain et al., 2002). Algunas, como los procesos Axens Hyvahl y R2R (www.axens.net), asociados con la regeneración en dos etapas, emplean un reactor catalítico de lecho fijo fluidizado para permitir mayor conversión a destilados medios y gasolina con un nivel de azufre e índice de cetanos adecuados.

Wang et al. (2008) desarrollaron un nuevo proceso para craqueo de residuos y reformado de gasolina con control mutuo de reacciones (DMC), y efectuaron la simulación de dicho proceso a nivel de planta piloto. Observaron que al comparar este proceso con el RFCC, el DMC permite operar a altas relaciones CATOIL y temperaturas relativamente bajas en la entrada del reactor. De este modo el craqueo de hidrocarburos expuestos al catalizador caliente se minimiza y se obtiene una mejor distribución de productos líquidos y menos gases, así como una gasolina de mejor calidad. El objetivo del DMC fue mejorar la calidad de productos y aumentar las producciones.

Yung et al. (2003) sostienen que las mejoras en el diseño de los procesos y en la operación de RFCC se han combinado con los avances en el diseño de catalizadores para mantener los beneficios del craqueo catalítico convencional en términos de conversión, craqueo de fondos y selectividad.

1.1.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.1.6.1 Tamaño de celda unitaria (TCU)

Como se mencionara, la celda unitaria es la mínima expresión para definir una zeolita. Su tamaño, como parámetro característico, es determinado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) de acuerdo a la norma ASTM D-3942/85. En las Figuras 1.5 se presentan como ejemplo los espectros de DRX de un catalizador comercial equilibrado de FCC, Figura 1.5.a, y de una zeolita Y, Figura 1.5.b. Se indican el pico característico del silicio, utilizado como estándar, y algunos picos importantes correspondientes la zeolita Y, a partir de los cuales se calcula el TCU.

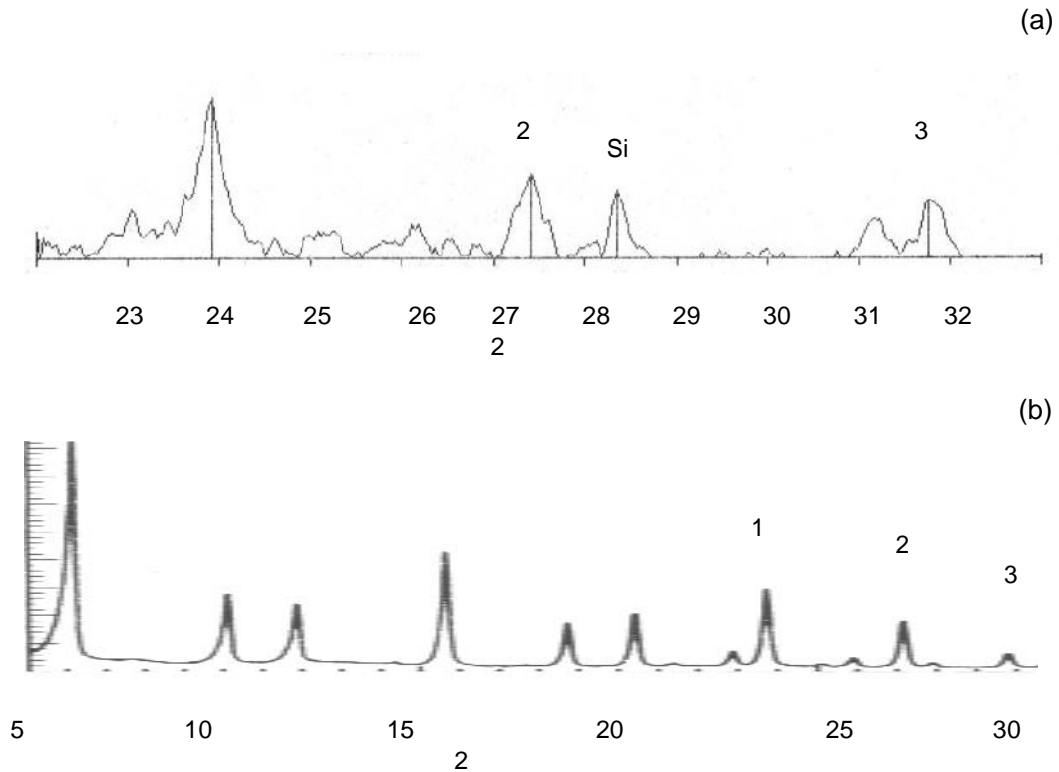


Figura.1.5. Espectros DRX: (a) catalizador equilibrado (Passamonti, 2008); (b) zeolita Y (Magee and Mitchell, 1993).

1.1.6.2 Propiedades físicas

Mediante la adsorción de gases inertes sobre la superficie de un sólido poroso es posible determinar las siguientes propiedades físicas:

Superficie específica mediante el método BET (Gregg y Sing, 1982).

Volumen de microporos mediante el método t (Gregg y Sing, 1982), el método Dubbinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982) o el método Remy-Poncelet (1995).

Contenido de zeolita según el método de Johnson (1978).

Distribución de tamaños de microporos (diámetros menores a 2 nm) mediante el modelo de poros cilíndricos desarrollado por Saito y Foley (1991).

Distribución de tamaños de mesoporos (diámetros mayores a 2 nm) a través del método de Cranston-Inkley (1957).

1.1.6.2.a **Superficie específica**

La técnica empleada para el cálculo de la superficie específica de catalizadores se conoce como método BET, desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (Gregg y Sing, 1982). En este método, se modela la adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} P/P_0 \quad (1-1)$$

donde P es la presión medida, P₀ la presión de saturación del gas empleado, c un parámetro que contempla el calor de adsorción, n los moles (o volumen) adsorbidos y n_m o V_m los moles o el volumen de la monocapa, siendo esta última la variable necesaria para calcular la superficie específica.

Graficando $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ vs P/P₀ es posible calcular n_m y c.

El modelo supone que hay fisisorción en forma de múltiples capas adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

En el caso de catalizadores compuestos, como los de FCC, la aplicación del método BET permite determinar la superficie específica total (suma de las contribuciones de la zeolita y matriz). En la Figura 1.6 se muestra a modo de ejemplo una isoterma de adsorción de nitrógeno típica (volumen adsorbido en función de la presión relativa) para un catalizador comercial de FCC equilibrado.

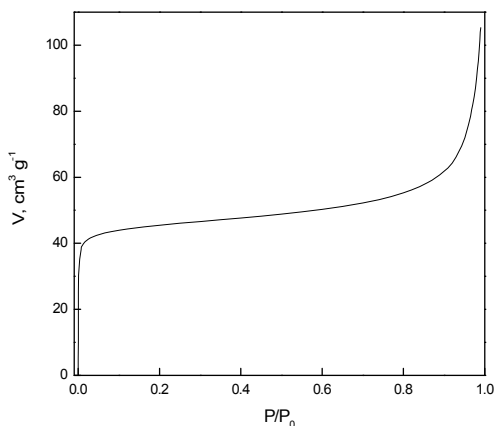


Figura 1.6. Isotherma de adsorción de nitrógeno. Catalizador comercial equilibrado.

1.1.6.2.b Volumen de microporos

Método de la curva t (Gregg y Sing, 1982): t es el espesor estadístico de la capa de gas adsorbido. Al representar el volumen adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å, ver Figura 1.7), la extrapolación de la región lineal para t = 0 es proporcional al volumen de microporos del catalizador.

Método de Dubinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982): tiende a calcular por exceso el volumen de microporos, debido a que la ecuación que modela el sistema no considera la adsorción del gas sobre la superficie externa de los cristales zeolíticos.

Método de Remy-Poncelet (1995): es un procedimiento combinado, en el que se asume que el proceso de adsorción en la zeolita se puede dividir entre el que existe en los microporos (modelado por la ecuación de Dubbinin-Radushkevich) y el de la superficie externa (descrito por la ecuación BET), siendo independientes entre sí. De esta manera, la isoterma de adsorción se corrige por la adsorción dentro de los microporos y se optimiza el coeficiente de correlación de la curva BET ajustando los parámetros correspondientes al volumen de microporos y la energía de adsorción.

El método t, si bien es muy confiable, no es el más indicado para los catalizadores de FCC. Por su parte el modelo de Remmy-Poncelet es el más realista, ya que tiene en cuenta tanto los microporos como la superficie externa de forma independiente (de la Puente y Sedran, 1997), pudiendo existir diferencias de hasta 12 % respecto al cálculo realizado a partir del método de la curva t. A modo de ejemplo, en la Figura 1.7 se muestra la curva t obtenida con los datos de adsorción de un catalizador comercial equilibrado. Para el cálculo del parámetro t se utiliza la correlación de de Boer et al. (1996):

$$t(\text{Å}) = \sqrt{\frac{13,99}{\log(P_0/P) + 0,034}} \quad (1.2)$$

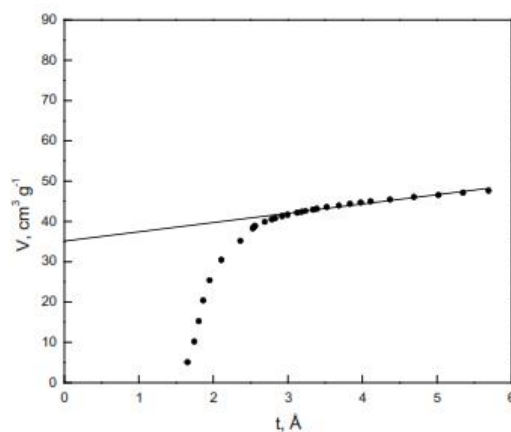


Figura 1.7. Curva t correspondiente a un catalizador comercial de FCC típico.

1.1.6.2.c Contenido de zeolita

Para la determinación del contenido de zeolitas en catalizadores de FCC se emplea el método de Johnson (1978), que requiere la construcción de la curva t. La pendiente de la región lineal en la representación del volumen adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å) es proporcional al área de la matriz. A partir de esta área y del área total BET, se calcula por diferencia el área correspondiente a la zeolita (A_{zeol}), la cual permite, a partir una correlación (Ecuación 1.3), estimar el porcentaje de zeolita presente en el catalizador:

$$\%zeolita = \frac{-5,52271 + \sqrt{5,52271^2 + 4 \times 0,06073 \times A_{zeol}}}{2 \times 0,06073} \quad (1.3)$$

1.1.6.2.d *Distribución de tamaños de microporos*

El interés en conocer la distribución del tamaño de microporos se debe a que pueden tener influencia en las propiedades difusivas del catalizador, debido fundamentalmente a que en el proceso de FCC se craquean moléculas de gran tamaño. Además, a medida que se incrementa la desaluminización de la zeolita a causa de las condiciones operativas, pueden aparecer sistemas porosos secundarios (Peters et al., 1992; Hong y Fripiat, 1995). Hasta 1983 era imposible determinar la distribución de tamaño de poros para el rango de microporos, ya que los modelos existentes se basaban en la ecuación de Kelvin (Gregg y Sing, 1982) para sus predicciones, la cual no es aplicable a sólidos con poros de tamaños menores a 2 nm. En ese año, Horvath y Kawazoe (1983) desarrollaron un modelo para microporos definido por capas paralelas, a partir de la evaluación de la energía potencial de adsorción de un gas sobre la superficie, en función de la distancia entre las moléculas de adsorbato y dicha superficie. En el caso de poros cilíndricos, Saito y Foley (1991) derivaron un modelo análogo, pero utilizando argón como adsorbato. Para las zeolitas se acepta la suposición de que los poros son cilindros infinitos de radio constante, y que la pared de los mismos está formada por una única capa de átomos en la cual los iones óxido son los sitios de adsorción.

1.1.6.2.e *Acidez*

Para realizar estudios de acidez sobre sólidos (Topsøe et al., 1981; Humphries et al., 1993; Peters, 1993), se ha utilizado ampliamente la adsorción/desorción de moléculas básicas. Las bases que más comúnmente se emplean son amoníaco y piridina.

El amoníaco es ideal para estudios de desorción a temperatura programada (TPD) debido a que se quimisorbe reversiblemente a temperaturas superiores a 150°C, otorgando un índice de la fuerza ácida así como también de la acidez total. Tiene un tamaño molecular pequeño y esto le permite acceder a todos los sitios en la zeolita y es estable a alta temperatura, pero por ser una base fuerte puede ser poco específica y adsorberse sobre sitios no ácidos. La ubicación de los picos de desorción depende de la fuerza ácida y también de la velocidad de calentamiento.

Por su parte, la piridina es una base menos fuerte y por lo tanto puede ser más específica. Corma et al. (1987) efectuaron una comparación entre resultados de adsorción de ambas bases sobre zeolitas Y desaluminizadas, e indicaron que los obtenidos con piridina se correlacionan mejor con la cantidad de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) predichos

teóricamente. Combinando adsorción de piridina con espectroscopia IR, se puede distinguir entre sitios Brönsted y Lewis.

Otra técnica empleada para cuantificar la acidez es la titulación con indicadores de Hammett, la cual permite determinar la acidez total (Brönsted más Lewis). Esta técnica presenta numerosas desventajas, como por ejemplo el viraje de color de apreciación difícil, los problemas estéricos de las moléculas empleadas en los sitios activos, la no especificidad de las bases titulantes, etc., que hacen que sea cada vez menos utilizada.

1.1.7 REACCIONES QUÍMICAS EN EL PROCESO FCC

En el proceso FCC se da un conjunto muy complejo de reacciones químicas, de acuerdo a las condiciones operativas de elevada temperatura y el catalizador empleado. Estas reacciones son catalizadas por los sitios ácidos de la zeolita y/o la matriz, y fueron y son continuamente estudiadas. Las reacciones más importantes que pueden ocurrir en el sistema son las siguientes:

- Craqueo
- Isomerización
- Transferencia de Hidrógeno
- Ciclización
- Transalquilación
- Oligomerización
- Deshidrogenación

Estas reacciones se llevan a cabo en forma paralela y consecutiva, y por lo tanto los productos primarios formados inicialmente pueden sufrir posteriormente reacciones secundarias.

Si bien es cierto que el sistema es muy complejo, se está de acuerdo en que los mecanismos de reacción involucran especies con cargas positivas que se forman sobre la superficie del catalizador, denominadas carbocationes (Scherzer, 1989). Este concepto surge en los años '40 aplicado a reacciones de craqueo sobre sílice-alúmina, y posteriormente se extendió a zeolitas. Dichos carbocationes pueden ser tanto iones carbonios (el átomo de carbono que lleva la carga positiva es pentacoordinado) como carbenios (el átomo de carbono que lleva la carga positiva es tricoordinado). Debido a que la estabilidad de los carbocationes es proporcional a la cantidad de átomos de carbono vecinos al átomo cargado positivamente, el orden de estabilidad de los carbocationes es:

terciario > secundario > primario

Por esto, los carbocationes primarios tienden a adoptar rápidamente una forma más estable. Para eso estas especies modifican su estructura y pasan a ser secundarios o terciarios, desorbiendo luego como especies ramificadas, las cuales a su vez son deseables, ya que son importantes en la industria y poseen un alto valor de octanos para la conformación de la gasolina.

A la complejidad descrita anteriormente, se deben sumar otros procesos que están intrínsecamente relacionados al catalizador, como difusión y adsorción, que generan complicaciones adicionales a la hora de modelar el sistema. Es por esto que los simuladores de procesos comerciales emplean modelos empíricos (Torqui y Van Keulen, 1998).

Dado el gran número de componentes de las alimentaciones de FCC, es conveniente evaluar el comportamiento de los catalizadores hacia las diversas reacciones utilizando reacciones test, que permitan luego extrapolar los resultados a situaciones reales (Guisnet, 1985). Las reacciones test permiten no sólo verificar rápidamente la performance de un sólido como catalizador, sino también contribuir a la caracterización de sus propiedades. Para alcanzar estos objetivos, idealmente la reacción debe ser simple y no catalizada por diferentes tipos de centros activos, y su velocidad inicial debe ser fácilmente estimable (poca desactivación). Dentro de las numerosas reacciones que cumplen estos requisitos, es posible elegir aquella que mejor se adapte para caracterizar un dado catalizador en función de qué propiedades se deseen evaluar (Guisnet, 1985). Esta herramienta será utilizada en el desarrollo de ésta tesis, como se verá más adelante.

A continuación se describen sintéticamente las reacciones más importantes que se producen en el proceso FCC.

1.1.7.1 Craqueo

Las reacciones de craqueo son las más importantes, ya que disminuyen el peso molecular de los reactivos y generan una distribución de productos con un peso molecular adecuado al fin buscado. Estas reacciones se llevan a cabo sobre los sitios ácidos de la zeolita, mediante dos vías posibles: el craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado y el craqueo clásico vía ion carbenio tricoordinado. Aunque todos los componentes de la alimentación estarían sujetos a estas reacciones, las mismas se estudiaron principalmente mediante moléculas test parafínicas.

➤ Craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado: (Haag y Dessau, 1984) se propone una vía de reacción monomolecular propia de temperaturas elevadas, superiores a 500 °C. Una parafina de la alimentación se adsorbe sobre un sitio Brønsted, se protona para dar un ion carbonio intermediario, que luego se craquea para dar un ion carbenio más una parafina de menor peso molecular, estableciendo la etapa de iniciación

Craqueo clásico vía ion carbenio tricoordinado: un ión carbenio (el cual se puede generar por la protonación de trazas de olefinas sobre un sitio ácido de Brønsted, por la abstracción de un ion hidruro de una parafina en un sitio Lewis, o por el craqueo protolítico de un ion carbonio) podría craquear en la posición respecto a la ubicación de la carga positiva del ion. Esto daría como resultado una olefina y otro ion carbenio, ambos de menor peso molecular. Otra alternativa posible es que el ion carbenio reaccione con una parafina de la alimentación vía transferencia de hidrógeno para generar otra parafina y un nuevo ion carbenio. Estas etapas podrían considerarse como de propagación.

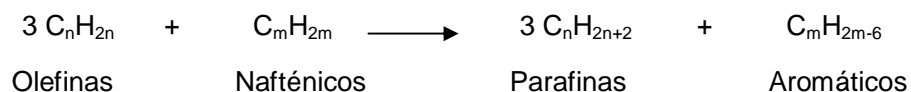
Estas dos vías para el craqueo se consideraron independientes (Haag y Dessau, 1984; Gianetto et al., 1986; Haag et al., 1990; Wielers et al., 1991), aunque estudios más recientes (Corma et al., 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996) indicarían que ambas reacciones conforman un único mecanismo en cadena, por medio de reacciones de iniciación, propagación y terminación. Según este enfoque, el proceso contemplaría reacciones unimoleculares (craqueo de un ion carbonio formado por protonación de una molécula de la alimentación para producir una molécula de parafina y un ion carbenio) y reacciones bimoleculares (interacción entre un ion carbenio que acepta un ion hidruro de una molécula de la alimentación para desorber como parafina y posterior craqueo en posición del nuevo ion carbenio formado en su reemplazo). En función de qué proceso prevalece, la distribución de los productos obtenidos, y por lo tanto la selectividad, se verán afectadas.

1.1.7.2 Isomerización

El mecanismo que se propone para estas reacciones es monomolecular, donde una molécula lineal adsorbida, por medio de un ion carbono secundario, se reacomoda internamente (isomerización esquelética, mediante la formación de anillos de tres carbonos) para generar carbonos terciarios, más estables, y luego desorber como isómeros. La reactividad de las moléculas a la isomerización es proporcional al peso molecular de las mismas.

1.1.7.3 Transferencia de hidrógeno

Las reacciones de transferencia de hidrógeno son las que influyen de manera más importante sobre la calidad de los productos formados (por ejemplo, para los del rango de la gasolina) ya que en términos generales consumen olefinas y nafténicos para producir parafinas y aromáticos (Sedran, 1994), de acuerdo a la siguiente ecuación descriptiva:



El resultado neto sobre los productos del FCC, en términos de calidad como combustible, es negativo por el efecto del consumo de olefinas no compensado por la aparición de aromáticos. Además, si esta reacción se repite continuamente puede conducir a la formación de coque. Las reacciones de transferencia de hidrógeno, además de causar pérdida en la calidad de la gasolina, influyen en la desactivación del catalizador, es decir, la pérdida de actividad por la formación de coque sobre la superficie catalítica.

Por lo tanto, es deseable que estas reacciones se minimicen en cierto grado, para no perder actividad catalítica y, al mismo tiempo, mejorar la calidad de los productos formados. Además, las olefinas del grupo C4-C6 que se consumen en las reacciones de transferencia de hidrógeno son importantes, ya que luego se pueden derivar a otros procesos dentro de la refinería.

Si bien no existe una única opinión sobre el mecanismo que actúa en las reacciones de transferencia de hidrógeno, se cree que un ion carbenio acepta un ion hidruro transferido desde una molécula donante adsorbida de alguna manera sobre un sitio activo cercano, para luego desorberse, quedando adsorbida la molécula donante como carbocatión. Para que este modelo se pueda llevar a cabo, se necesitan dos sitios activos próximos (hipótesis de Jacquinot et al., 1990) por lo que es directamente dependiente de la densidad de sitios activos apareados del catalizador (ver Figura 1.8). Esto ha sido estudiado y confirmado experimentalmente utilizando reacciones test específicas (de la Puente y Sedran, 2000) o reactivos representativos de alimentaciones comerciales (Galiano y Sedran, 1997).

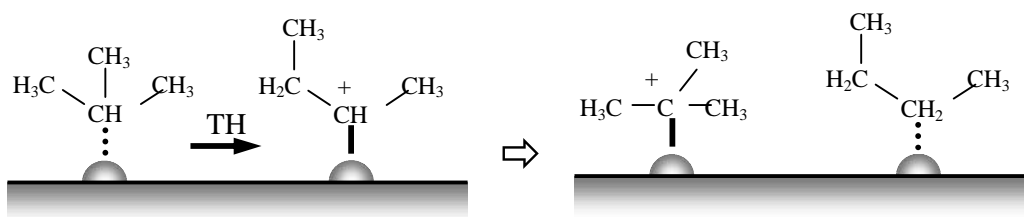


Figura 1.8. Esquema de transferencia de hidrógeno. Ejemplo: isobutano hacia un ion secbutilo, formación del catión carbenio terciario.

El tamaño de celda unitaria es uno de los parámetros importantes que controla la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Varios autores (Pine et al., 1984; Peters et al., 1990) establecieron diferentes modelos para determinar la distribución de átomos de aluminio en función del tamaño de celda unitaria. Estudios por resonancia

magnética nuclear permiten establecer el tipo de aluminio en función de los átomos presentes en la segunda esfera de coordinación, con la cual se puede establecer la relación Si/Al presente en la zeolita y la cantidad de sitios apareados. Sabiendo que el TCU es función de esta relación, pueden establecerse dependencias entre la magnitud de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria. Diferentes modelos propuestos (por ejemplo, Peters et al., 1990) coinciden con datos experimentales (de la Puente y Sedran, 2000), confirmando la relación existente entre la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el número de sitios apareados en función del tamaño de celda unitaria.

Según Corma et al. (1989) la concentración efectiva de hidrocarburos dentro de las supercages de la zeolita, disminuye a medida que lo hace el TCU, lo que explicaría el aumento de selectividad de la isomerización (unimolecular) frente a la TH (bimolecular y consecuentemente más sensible a la concentración de reactivo).

Por su parte, Jacquinot et al. (1990) utilizaron zeolitas Y desaluminizadas por diferentes métodos. Observaron que, independientemente del tratamiento de los sólidos, podían dividirlos en dos categorías según sus propiedades de TH: a) aquellos con tamaños de celda unitaria mayor a 2,428 nm, cuya selectividad hacia la TH no dependía significativamente del contenido de aluminio de la red, y; b) aquellos con TCU menor a 2,428 nm y que, en contraposición a los primeros, mostraron una clara dependencia de la TH con este parámetro, disminuyendo la selectividad hacia estas reacciones a medida que disminuye el TCU de la zeolita. Concluyeron entonces que, a diferencia de la isomerización, que requeriría un sitio para llevarse a cabo, la TH requeriría dos sitios cercanos, lo cual no implica que se dé entre dos iones carbenios adsorbidos.

Suarez et al. (1990) observaron que este efecto del TCU sobre la relación de selectividades iniciales de isomerización y TH en la reacción de conversión de ciclohexeno es similar al efecto del TCU observado sobre el octanaje de las gasolinas. Explicaron esta similitud en función de que en el craqueo de gasoil, a medida que el TCU disminuye, la velocidad de la TH (bimolecular) es menor, mientras la velocidad del craqueo (unimolecular) permanece igual o aumenta debido al incremento de la fuerza ácida, lo que llevaría a una gasolina con mayor contenido de olefinas y por lo tanto con mayor calidad de octanos.

Corma et al. (1991) demostraron que el cociente entre heptenos y heptanos era una medida adecuada para evaluar la relación entre las reacciones de transferencia protónica y TH para los iones heptenios superficiales formados a partir de la apertura de anillos. Obtuvieron, a diferencia de los resultados anteriores, que la relación craqueo a TH aumenta de manera lineal a medida que el TCU disminuye, indicando que la TH se hace más importante frente al craqueo cuando aumenta el TCU; por el contrario, la relación craqueo a transferencia protónica aumenta con el TCU.

Existen muchos índices para medir el impacto de las reacciones de transferencia de hidrógeno en los productos. Ejemplos de diferentes índices se enumeran a continuación:

- ✓ Relación entre parafinas y olefinas en diferentes cortes (Bonetto et al., 1992).
- ✓ Relación de butenos a butanos (Hayward y Winkler, 1990).
- ✓ Relación de isopentano a isopenteno (Cheng et al., 1992)
- ✓ Producciones de olefinas en un rango de pesos moleculares (Habib, 1990; Guerzoni y Abbot, 1993).
- ✓ Producción de isobutano (Gates et al., 1979).
- ✓ Selectividad a olefinas o coque (Scherzer y Ritter, 1978).
- ✓ Evaluación de la selectividad a ciclohexano y metil ciclopentano en la conversión de ciclohexeno (Cheng y Rajagopalan, 1989).
- ✓ Conversión de ciclohexeno: relación entre la producción de metilciclopentano y la suma de las producciones de metilciclopentano, metilciclopenteno y productos de craqueo (de la Puente y Sedran, 2000).

1.1.7.4 Ciclización

Estas reacciones se dan cuando se adsorbe una molécula de una olefina de cadena larga con el doble enlace en su extremo, y ésta se puede acomodar de tal manera que el otro extremo de la molécula quede cerca del sitio activo donde está adsorbida, y se unan formando una molécula nafténica.

1.1.7.5 Alquilación

Esta reacción se da entre una isoparafina y una olefina, y consta de varias etapas (Biswas y Maxwell, 1990). Comienza con la protonación de la olefina, que se adsorbe sobre un sitio ácido formando un ion carbenio. En la siguiente etapa se produce la transferencia de un ion hidruro desde una iso-parafina hacia el carbocatión previamente formado, generándose un ion carbenio terciario y desorbiéndose la parafina correspondiente. Luego se produce la alquilación, en la cual el ion carbenio terciario reacciona con una nueva molécula de olefina. El paso siguiente es una isomerización rápida, antes de producirse la desorción. En este paso se pueden producir cambios en la molécula para adoptar una forma más estable. Finalmente tiene lugar la desorción con transferencia de hidruro, que es un mecanismo en cadena, donde una molécula de iso-parafina cede un hidruro, desorbe la molécula formada anteriormente (alquilada), y queda adsorbido un ion carbenio terciario.

1.1.7.6 Oligomerización

Estas reacciones son generadoras de hidrocarburos de alto peso molecular pero no han sido estudiadas con profundidad sobre catalizadores de FCC (Scherzer, 1989). Se sabe

que dependen de la densidad de sitios ácidos sobre la superficie catalítica en mayor medida que las reacciones de transferencia de hidrógeno (Olah et al., 1985), por lo que este tipo de reacciones está fuertemente influenciado por el grado de desaluminización de la zeolita (de la Puente et al., 1997).

1.1.8 INFLUENCIA DE LAS TIERRAS RARAS SOBRE EL CATALIZADOR

Las tierras raras son elementos lantánidos, con lantano y cerio en mayor proporción natural, que se emplean en catalizadores comerciales de FCC (Scherzer, 1989). Estando en forma amónica o sódica, la zeolita Y se puede intercambiar con iones de tierras raras para lograr los siguientes efectos:

- a) Prevenir la pérdida de aluminio de la estructura zeolítica, aumentando así la resistencia estructural del catalizador, y manteniendo aproximadamente constante el tamaño de celda unitaria (Biswas y Maxwell, 1990).
- b) Aumentar la actividad, ya sea por un aumento en la fuerza ácida de los sitios (porque si bien los sitios ácidos se ven disminuidos inicialmente con la presencia de tierras raras dado que en el balance general cada catión reemplaza tres protones, los sitios Brönsted son más fuertes respecto de los de la zeolita sin intercambio, y la relación entre sitios Brönsted y sitios Lewis aumenta (Lemos et al., 1988)), o por aumento en el campo iónico dentro de la estructura zeolítica (Eberly y Kimberlin, 1971).

Estos dos efectos inciden sobre la actividad y selectividad del catalizador en las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, afectando la distribución de productos.

Si bien la evidencia experimental indica que el agregado de tierras raras sobre el catalizador genera un efecto positivo desde el punto de vista catalítico, un exceso de estos compuestos generaría un efecto negativo (Lemos et al., 1988). Esto se ha podido verificar en esta Tesis utilizando catalizadores que poseen diferentes cargas de tierras raras. Se han observado netas diferencias en la selectividad de productos en función de la cantidad de tierras raras presente en cada catalizador estudiado, como se demuestra en los capítulos de discusión de resultados.

Es necesario establecer una discusión de la información reportada por diferentes autores sobre los resultados obtenidos en cuanto al agregado de tierras raras en catalizadores zeolíticos. Sin embargo, lo publicado genera interrogantes sobre las conclusiones.

Diferentes autores han estudiado y evaluado cómo dependen las propiedades catalíticas de las tierras raras presente en el catalizador. Es un hecho concreto que la

performance catalítica de la zeolita está fuertemente afectada por la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a que esta relación determina la extensión de la concentración, fuerza y distribución de los sitios ácidos (Scherzer, 1993), además de su vinculación con el tamaño de celda unitaria. En catalizadores equilibrados, este parámetro depende de la severidad de la operación y del tipo y número de cationes presentes en la zeolita. Los tratamientos hidrotérmicos severos de los catalizadores comerciales de FCC producen bajos TCU (por la pérdida de aluminio en la estructura zeolítica) y pérdidas de actividad catalítica de la zeolita (Pine et al., 1984). Para evitar la pérdida de aluminio y la consiguiente disminución del tamaño de celda unitaria, se intercambia el sodio o amonio presente en las zeolitas recién sintetizadas por tierras raras (Woltermann, 1993). El lantano o cerio son las más empleadas y estudiadas; los resultados de Falabella (2001) indican que el valor de TCU en que se estabilizan las zeolitas sin tierras raras está en el rango de 24,23 a 24,27 Å, mientras que para cargas moderadas de tierras raras, el valor asciende a entre 24,30 y 24,35 Å (Scherzer, 1993). Trabajos publicados anteriormente (Lemos et al., 1988) evaluaron el comportamiento de zeolitas HY y lo compararon con las que fueron intercambiadas con lantano (LaHY) y cerio (CeHY) en laboratorio, encontrando en todos los casos que la actividad de LaHY es la más elevada, producto de que los sitios ácidos Brønsted son más fuertes que los de CeHY y principalmente que los HY. Como contrapartida, la producción de coque en LaHY fue menor que en CeHY, confirmándose que el agregado de lantano genera los mejores resultados catalíticos. Sin embargo, el crecimiento de la actividad no es constante. En efecto, estos autores afirman que la máxima actividad se presenta para 41 % de los cationes intercambiados, lo que equivale a 2,3 % de tales óxidos referido a la masa total del catalizador con 30 % de zeolita.

Si bien es cierto que en función de la carga de tierras raras la actividad aumenta considerablemente junto con la estabilidad térmica e hidrotérmica, la distribución de productos de craqueo es prácticamente constante. Lo que sí cambia fuertemente es la distribución de productos de las reacciones de transferencia de hidrógeno (Scherzer, 1993; O'Connor et al., 1996; O'Connor y Mayo, 2001). Dichos autores coinciden en que, debido a que estas reacciones necesitan dos sitios activos cercanos para poder llevarse a cabo, la estabilización de los aluminios presentes en la zeolita debida a las tierras raras permite una densidad de sitios activos suficiente para dichas reacciones. Como consecuencia de ello, se observan mayores proporciones de aromáticos en el corte gasolina (O'Connor y Mayo, 2001), y en la producción de gasolina (Scherzer, 1989) producto de la disminución de la oligomerización a coque o el sobrecraqueo a LPG y gases secos, a pesar de que la calidad del combustible (expresada a través de los índices Research Octane Number, RON, o Motor Octane Number, MON) se pueda ver afectada. En este sentido, no existe una única opinión acerca del efecto. Algunos autores encontraron experimentalmente que los valores de RON

disminuyen conforme la carga de tierras raras en el catalizador aumenta, mientras que el MON se ve muy poco afectado (O'Connor y Mayo, 2001). Sin embargo, Falabella (2001) encontró que el MON aumenta levemente mientras que el RON se mantiene constante. Las diferencias en estos dos comportamientos pueden atribuirse a la forma de preparación de los catalizadores.

Para altas concentraciones de tierras raras un factor que podría incidir es la posible formación de puentes hidroxilos entre dos cationes La^{3+} (Mauge et al., 1986), lo cual explicaría la disminución de la actividad observada para altas cargas de lantano. Estas especies se forman en las cavidades de la zeolita, disminuyendo el número total de cationes La^{3+} accesibles.

1.2 RESIDUOS

1.2.1 SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES

La destilación es la operación primaria en las refinerías, que separa el petróleo en fracciones de diferentes puntos de ebullición y composición. Cuando se hace la destilación primaria, a presión atmosférica, se remueven fracciones con puntos de ebullición por debajo de 343°C y se genera el residuo atmosférico (ATR) que luego puede destilarse al vacío y producir, entre otros cortes, gas oil de vacío (VGO) y residuo de vacío (VR).

Los residuos son mezclas complejas de compuestos que se podrían dividir en dos grandes grupos, los maltenos y otro formado por asfaltenos y carbenos. Los asfaltenos, como se verá más abajo, son macromoléculas de múltiples anillos aromáticos con contenido relativamente alto de heteroátomos y metales. Los maltenos están compuestos por tres fracciones: saturados, aromáticos y resinas (Gilbert et al., 2000). Nee et al. (2001) indican que los residuos contienen naftenos, aromáticos polinucleares, resinas, asfaltenos, metales contaminantes (V, Ni, Fe, Cu), azufre y nitrógeno.

Las propiedades de los residuos se pueden determinar por una variedad de técnicas que permiten estudiar su composición y ayudan a definir su aplicación (Speight et al., 2003). Algunas de las principales propiedades a determinar en los residuos son el contenido de asfaltenos, el residuo carbonoso, la composición, la densidad, el análisis elemental y el contenido de metales.

Entre las propiedades físicas, la densidad se utiliza frecuentemente para ser correlacionada con el carácter del residuo.

Los contenidos de carbono e hidrógeno se determinan comúnmente por análisis de combustión y existen métodos ASTM para tal fin, como por ejemplo ASTM D 1018 y ASTM D 3178. Para la determinación de nitrógeno existen técnicas ASTM basadas en el método Kjeldahl, como la ASTM D 3179. El oxígeno se puede determinar mediante la norma ASTM E 385. El azufre está presente normalmente como sulfuro orgánico y en compuestos heterocíclicos; para su determinación existen técnicas de oxidación seguida por gravimetría y métodos de alta temperatura (Speight et al., 2003).

Uno de los análisis de composición más conocidos de muestras de petróleo y derivados es el fraccionamiento por solubilidad SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) (Nalwaya et al., 1999; Fan y Buckley, 2002; Xu et al., 2005; Kharrat et al., 2007). El método separa cuatro fracciones:

- Saturados: integrada por compuestos no polares que incluyen hidrocarburos lineales, cíclicos y ramificados.
- Aromáticos: integrada por compuestos más polarizables, que contienen uno o más anillos aromáticos.
- Resinas: se las asocia con la estabilización de los asfaltenos en el residuo, dado que las moléculas de resina se adsorben en la superficie de las partículas coloidales de asfalteno y actúan como dispersante estérico (Nalwaya et al., 1999; Pereira et al., 2007).
- Asfaltenos: el término asfaltenos es ampliamente usado para una fracción del crudo correspondiente a una clase de solubilidad más que a una clase química. Se refiere a un precipitado del crudo por adición de un exceso de hidrocarburos parafínicos líquidos tales como n-heptano o n-pentano (Pereira et al., 2007). Constituyen la fracción más polar de los residuos y están formados por anillos poliaromáticos condensados con cadenas alifáticas cortas y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales. Según Nalwaya et al. (1999), la teoría tradicional de la estabilidad de los asfaltenos establece que las resinas rodean a las partículas de asfalteno, forman una capa, y de esta forma los estabilizan. De este modo las partículas de asfaltenos se mantienen dispersas en el residuo formando un centro poliaromático fuertemente polar, con una capa levemente polar de resinas. Los asfaltenos constituyen la fracción de menor valor del residuo, entre otras causas porque producen aumento de la viscosidad y dificultan su transporte y procesamiento. No tienen punto de fusión bien definido, su peso molecular es mayor a 1000, y su punto de ebullición superior a 540 °C (Centeno et al., 2004).

En general las medidas de las fracciones son muy dependientes de la metodología utilizada, lo que genera que los resultados de diferentes métodos no sean comparables, aún para los que son similares.

Jewel et al. (1972) fueron los primeros investigadores que trabajaron en este tipo de separación, realizando luego estudios posteriores hasta llegar al desarrollo de un método

cromatográfico de adsorción en arcilla/sílica-gel, que actualmente constituye la norma ASTM D 2007-91. Esta técnica utiliza n-pentano para separar los asfaltenos por precipitación, pero también ha sido aplicada con n-heptano, con n-hexano y con algunas otras variantes (Kaminski et al., 2000; Fan y Buckley., 2002). Es una separación cromatográfica de la fracción no asfáltica mediante dos columnas. Una de las columnas está rellena de arcilla de Attapulgius (o Attapulgiita), la cual adsorbe las resinas. La segunda columna está empacada con sílica gel y separa aromáticos de saturados. El método tiene la desventaja de consumir grandes cantidades de solventes, material adsorbente, muestra y tiempo. Frente a éste, los métodos de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) (Kharrat et al., 2007) representan una opción mejorada, dado que son rápidos, reproducibles y automatizables. Al igual que con la técnica ASTM D 2007-91, se requiere la separación previa de los asfaltenos, ya que éstos se adsorben irreversiblemente durante la elución de la fracción saturada.

Fan y Buckley (2002) mencionan otro método de separación que utiliza cromatografía en capa delgada (TLC) y barras de cuarzo recubiertas con partículas de sílice sinterizada. A diferencia de las que emplean HPLC, estas técnicas no requieren separación previa de los asfaltenos. La tecnología TLC-FID, que combina TLC con detección por ionización de llama, utiliza pequeñas cantidades de muestra, las fracciones son bien resueltas, y se obtienen resultados cuantitativos de las áreas de los picos, considerando que cada fracción tiene idéntica respuesta en el FID.

Una definición distinta es la producida por Gilbert et al. (2000). Utilizaron un esquema de separación y caracterización que comienza con la extracción de la fracción soluble en n-heptano (maltenos), y luego la insoluble se lava con tolueno, para obtener una fracción insoluble en tolueno (carbenos) y una soluble que son los asfaltenos. Haciendo una calorimetría diferencial de barrido (DSC) pudieron determinar que había parafinas de alto peso molecular presentes en los asfaltenos. El contenido de parafinas en el residuo lo determinaron por extracción con fluidos supercríticos (SFE). La extracción con fluidos supercríticos es una técnica basada fundamentalmente en la capacidad que tienen determinados fluidos en estado supercrítico de modificar su poder disolvente. También separaron los maltenos en saturados, aromáticos y resinas mediante HPLC. La fracción de aromáticos fue caracterizada en mono, di, tri y poliaromáticos mediante cromatografía de fluidos supercríticos (SFC), y el peso molecular de resinas y asfaltenos se pudo determinar por osmometría de presión de vapor (VPO).

Avid et al. (2004) realizaron el fraccionamiento mediante una mezcla de heptano-tolueno (Heptol) para separar un residuo de vacío en una fracción insoluble (asfaltenos) y una fracción soluble (maltenos más asfaltenos solubles en Heptol). Al aplicar este método encontraron que la cantidad de asfaltenos obtenidos disminuye al aumentar la proporción de

tolueno en la mezcla Heptol. Con aproximadamente 40 % de tolueno en el Heptol, la porción insoluble que se obtiene es despreciable, por lo tanto se considera apropiada una proporción de 0 a 30% de tolueno.

Gutiérrez et al. (2001) extrajeron los asfaltenos del crudo mediante una precipitación por agregado de un exceso de n-heptano y luego separaron dichos asfaltenos en dos fracciones de diferente solubilidad mediante el método del p-nitrofenol (PNP). En esta técnica se mezcla el asfalteno con tolueno y p-nitrofenol, y se obtiene un precipitado que se denominada "complejo PNP". Éste constituye la fracción A1 y la parte soluble se denomina fracción A2. Los autores indican que los asfaltenos son mezclas de compuestos con diferente solubilidad y sus soluciones en solventes aromáticos están formadas por una fase coloidal, constituida por la fracción de baja solubilidad (A1) dispersada por la fracción soluble (A2). Las mezclas de asfalteno, tolueno y PNP se preparan con diferentes concentraciones de PNP y se dejan reposar unos días. A medida que va precipitando la fracción A1, para ir midiendo la cantidad de asfaltenos en la mezcla se toman alícuotas y se les efectúa una cromatografía en capa delgada usando un detector de ionización de llama. Finalmente a cada fracción y al asfalteno se les determina el peso molecular promedio (Mn), por medidas VPO en nitrobenzeno a 130°C. También se efectúa un análisis elemental y análisis RMN-H¹.

Por su parte, Chung et al. (2006) investigaron la extracción con fluido supercrítico y fraccionamiento, separando residuos en múltiples cortes con peso molecular y polaridad en aumento. El método se denomina SELEX-Asp, originalmente utilizado para obtener café descafeinado en el año 1940, y muy usado en productos farmacéuticos, química fina e industria alimenticia. Posteriormente, en el año 1980 comenzaron aplicarlo a la separación de residuos.

Como se deduce de los trabajos descriptos, las técnicas con extracción en trenes de solventes parecen adecuadas para lograr la separación de los componentes más significativos de los residuos. En esta tesis se empleará un técnica con esas características, del tipo de la indicada en norma ASTM D 2007-91, con las modificaciones que se necesiten para lograr reproducibilidad sin generar complicaciones experimentales adicionales.

1.2.2 ASFALTENOS

1.2.2.1 Estructura

Centeno et al. (2004) encontraron que la unidad estructural de los asfaltenos son láminas formadas por anillos poliaromáticos y compuestos heterocíclicos. La "molécula" de asfalteno estaría formada por varias láminas paralelas.

Gilbert et al. (2000) analizaron algunos modelos de composición de residuos y señalaron que muestran un sistema de dos fases con agregados de asfaltenos solvatados por resinas y suspendidos en hidrocarburos líquidos de alto peso molecular. En estos modelos los asfaltenos se describen como macromoléculas de múltiples anillos aromáticos con contenido de heteroátomos y metales relativamente alto. Las láminas de varias de estas moléculas poliaromáticas tienden a formar agrupamientos con cadenas de hidrocarburos parafínicos en los bordes, en contacto con medio líquido. En los procesos de extracción, se altera el equilibrio que mantiene a los asfaltenos en suspensión y se produce la precipitación.

Según indican Acevedo et al. (2007), se pueden aislar los asfaltenos del crudo y medir algunas propiedades, como por ejemplo composición elemental, peso molecular y propiedades espectroscópicas (RMN ^1H y ^{13}C). Con estas propiedades luego se pueden establecer estructuras hipotéticas, como la que se muestra en la Figura 1.9. Otra de las estructuras que proponen es la que se conoce como de tipo rosario (Figura 1.10), que surge al interconectarse las unidades policíclicas (PCUs) unas con otras a través de cadenas alquílicas. Estas estructuras son muy flexibles y pueden tomar un gran número de conformaciones.

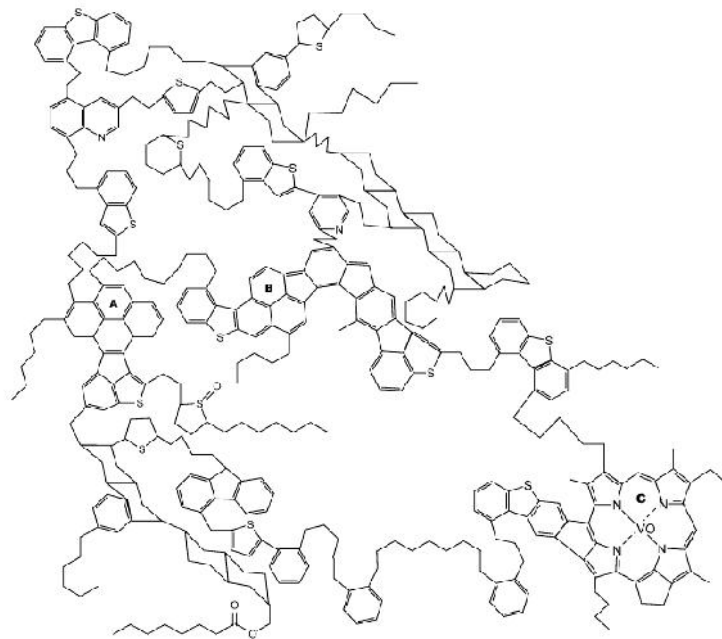


Figura 1.9. Estructura de asfaltenos sugerida por Acevedo et al. (2007).

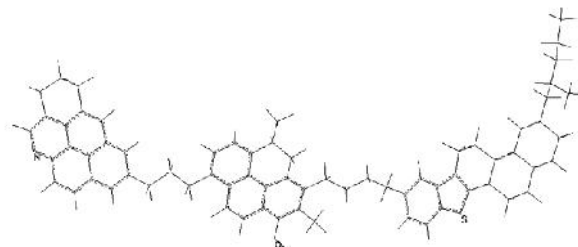


Figura 1.10. Estructura tipo rosario de asfaltenos (Acevedo et al., 2007).

La Figura 1.11 muestra otra estructura molecular de asfaltenos, en este caso de un crudo Maya, propuesta por Altamirano et al. (1986), y presentada por Mansoori (2006).

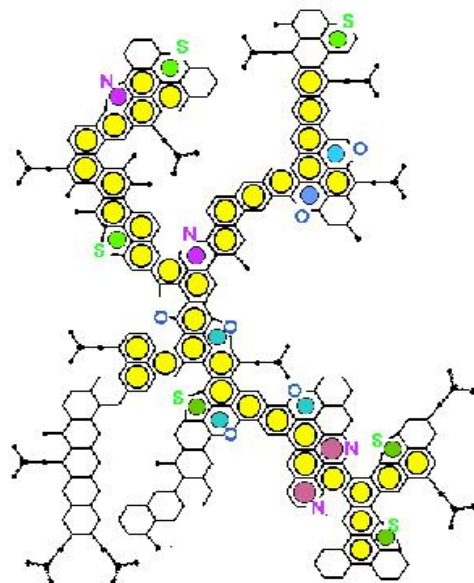


Figura 1.11. Estructura de asfaltenos propuesta por Altamirano et al. (Mansoori, 2006).

1.2.2.2 **Estabilidad**

Cómo se mencionara, algunos autores, entre ellos Nalwaya et al. (1999), Gilbert et al. (2000) y Pereira et al. (2007), estudiaron la estabilidad de los asfaltenos en el crudo y concluyeron que se debe a las moléculas de resina.

Otros autores (Ali y Al-Ghannam, 1981; Fuhr et al., 1991; Joshi et al., 2001) coinciden en que los factores de desestabilización también incluyen los cambios en temperatura y presión.

Evdokimov et al. (2006), entre otros, encontraron que en presencia de hidrocarburos aromáticos los asfaltenos tienen libre asociación por la formación de agregados coloidales, que pueden permanecer estables o eventualmente ser desestabilizados por diversos

factores. Además, estos autores demostraron que la concentración umbral para la asociación de "monómeros" de asfaltenos está por debajo de 10 mg/L. Estos resultados sugieren la existencia de una subfracción de asfaltenos solvofóbicos. Así, la agregación parece estar controlada por una atracción determinada por el efecto solvofóbico, como fuera sugerido Acevedo et al (2004).

Oh et al. (2002) investigaron el efecto del número de átomos de carbonos por molécula del solvente sobre la precipitación de asfaltenos, y observaron que con n-pentano el inicio de la precipitación es más rápido que con n-hexano o n-heptano. Por lo tanto concluyen que, en el rango de número de átomos de carbono de los solventes estudiados (5 a 7), a medida que éste aumenta, se requiere mayor cantidad de solvente para iniciar la precipitación. También investigaron el efecto de la adición de sólidos orgánicos al crudo sobre el inicio de la precipitación de los asfaltenos, utilizando n-heptano como agente precipitante. Concluyeron que cuando se agregan sólidos aromáticos (como fenantreno y naftaleno), el inicio de la precipitación se demora, mientras que en el caso de agregar alcanos sólidos (eicosano y tetracosano), el inicio de la precipitación se acelera.

La capacidad del solvente para precipitar asfaltenos se incrementa en el siguiente orden (Centeno, 2004):

Olefina terminal < n-parafina < iso-parafina

1.2.3 CATALIZADORES PARA RESIDUOS Y REACTIVIDAD

Como se mencionara, Yung et al. (2003) indicaron que las mejoras en el diseño y la operación de unidades de RFCC se han combinado con los avances en el diseño de catalizadores para mantener los beneficios del craqueo catalítico convencional en términos de conversión, craqueo de fondos y selectividad de productos. La superficie externa del catalizador (matriz o zeolita) contiene los sitios activos que interactúan en primera instancia con las moléculas de alimentación; el precraqueo de las moléculas voluminosas de la alimentación y la deposición de los metales contaminantes se produce entonces sobre esta superficie.

En general se acepta que la zeolita más apta para procesar residuos es la tipo RE-USY, es decir, zeolita ultraestable intercambiada con tierras raras. Respecto a la matriz, la mayoría de los catalizadores para residuos tienen matrices con actividad alta o media, y su formulación depende fuertemente de las características de la alimentación, tales como aromaticidad, carbón Conradson, nitrógeno y metales.

Purnell (2003) sostiene que otra consideración importante en el diseño de un catalizador para residuos es la minimización de las limitaciones difusionales para las

moléculas voluminosas. En el caso de unidades alimentadas con residuos, afectadas por metales contaminantes y carbón Conradson elevado, la selectividad a coque del catalizador es muy importante.

He (2002) analizó el efecto del catalizador sobre la producción de LCO y la reducción de la cantidad de olefinas y de azufre en gasolina en el craqueo de residuos. Este autor señala que para mejorar la producción de LCO se deben ajustar las propiedades ácidas de la zeolita y los componentes de la matriz. Confirmó que para lograr mayor producción de LCO los sitios ácidos fuertes se deben reducir y los débiles se deben mantener.

Arandes et al. (2008) estudiaron el efecto de la incorporación de residuos en VGO sobre los productos generados. Observaron que el agregado de residuos disminuye la producción de gasolina y de LCO y aumenta la de gases, LPG y coque, respecto a lo que ocurre con VGO solo, y lo asignan a la alta concentración de poliaromáticos y asfaltenos en los residuos. Como consecuencia, la relación entre hidrocarburos craqueables y catalizador sería mayor que para el VGO solo, por lo que el sobrecraqueo es más severo y da lugar a la formación de LPG y gases.

Corma y Sauvnaud (2007) discutieron las vías de craqueo y las selectividades obtenidas con diferentes alimentaciones de FCC sobre distintos catalizadores. En general, observaron que las alimentaciones parafínicas permiten obtener altas conversiones con altas selectividades a gasolina, mientras que la producción de LCO es menor. Por otra parte, las alimentaciones aromáticas tienen bajas conversiones y altas selectividades a LCO. Por último, las alimentaciones nafténicas presentan un comportamiento intermedio. Sugieren similitud entre residuos y VGO, por lo que creen que se podrían considerar las mismas vías de craqueo.

Por su parte, Rahimi y Gentsis (2003) realizaron experiencias de craqueo térmico de asfaltenos y analizaron el efecto del solvente. Establecieron que la formación de coque se produce vía un mecanismo de radicales libres. La reactividad de los asfaltenos es dependiente del tipo de solvente usado; por ejemplo, si se usa decalina en vez de hexadecano, la formación de coque se reduce.

Singh et al. (2004) realizaron un estudio del craqueo térmico de diferentes residuos en un reactor batch. Los productos se agruparon en gases, gasolina (IBP – 150 °C), gas oil liviano LGO (150 – 350 °C) y gas oil de vacío VGO (350 – 500 °C). Observaron que la selectividad a gases es mayor para las alimentaciones más aromáticas y nafténicas, comparadas con las parafínicas. Establecieron además que el LGO y el VGO se forman mayormente como resultado de la ruptura de cadenas lineales contenidas en compuestos saturados, mientras que los gases y la gasolina se forman como resultado de la ruptura de cadenas laterales de moléculas aromáticas.

1.2.4 **EVALUACIÓN EN LABORATORIO DE CATALIZADORES Y ALIMENTACIONES DE FCC**

Dados los enormes volúmenes procesados en el FCC, las pequeñas diferencias en las conversiones o las distribuciones de productos obtenidas, son decisivas en términos económicos. Ése es uno de los aspectos que hacen necesario contar con una evaluación realista de la performance de los catalizadores en laboratorio. Sin embargo, es imposible reproducir unidades comerciales de FCC en pequeña escala, debido a la magnitud del proceso y a las particularidades tecnológicas asociadas. Los estudios en laboratorio sobre FCC enfrentan serias dificultades, ya que están condicionados por los medios disponibles, y se han basado principalmente en reactores de lecho fijo. Dichos estudios incluyen la evaluación y selección de catalizadores y alimentaciones, el modelado cinético y adsorptivo, y la optimización de parámetros operativos. En este contexto, la selección del catalizador es una etapa clave en el proceso de FCC (Young, 1993).

El catalizador fresco, tal cual es comercializado, sufre continuos cambios en su estructura debido a las permanentes variaciones en las condiciones operativas en las distintas secciones de una unidad de FCC, desde el momento en que ingresa hasta alcanzar lo que se denomina estado de "equilibrio". Para una adecuada evaluación y selección de los catalizadores, los mismos deben equilibrarse en laboratorio mediante un método adecuado, previo a su evaluación catalítica. Este proceso suele denominarse "desactivación". Una extensa revisión de los métodos de desactivación desarrollados para catalizadores de FCC es presentada por Wallenstein et al. (2007).

Para equilibrar los catalizadores frescos, hay diferentes métodos de laboratorio, como tratamiento hidrotérmico ("steaming"), tratamiento químico (desaluminización con o sin inserción de silicio) o la combinación de ambos. Aún si se emplea la misma técnica de desaluminización hay distintos factores operativos (por ejemplo, para el caso de la desaluminización hidrotérmica: temperatura, tiempo de contacto, porcentaje de vapor) que afectan el resultado final del procedimiento, aunque las propiedades de los mismos sean similares. Por otro lado, se ha comprobado que la desaluminización por diferentes técnicas, como por ejemplo tratamiento hidrotérmico frente a tratamiento químico, genera diferentes perfiles de concentración de aluminio en la zeolita o diferentes interacciones entre la zeolita y la matriz, que impactan luego de diferente manera en las propiedades catalíticas (Humphries et al., 1991; Beyerlein et al., 1994; de la Puente y Sedran, 1998-a; de la Puente et al., 2003).

Además, existen técnicas que tratan de simular la desactivación y el envenenamiento que producen los metales presentes en la alimentación, como níquel y vanadio (Mitchell, 1980). Sin embargo, las técnicas desarrolladas evidencian serios problemas al comparar el

catalizador obtenido con el equilibrado en planta (Young, 1993; Rawet et al., 2001; Corma et al., 2002; Dean et al., 2003). Es por esto que se admite que la probabilidad de obtener mediante técnicas de laboratorio un catalizador con las mismas propiedades y performance catalítica que aquel equilibrado en planta, es virtualmente nula.

Las variables a tener en cuenta al elegir o comparar catalizadores de FCC a ser empleados en una refinería son muchas y, como es de suponer, implementarlas en planta es inviable. En este sentido, surge la necesidad de evaluarlos de la mejor manera posible en reactores de laboratorio, a fin de medir su actividad y selectividad a diferentes grupos y/o compuestos específicos. Existen para este propósito diferentes metodologías desarrolladas, las cuales incluyen variadas configuraciones de reactores y condiciones de operación.

Conceptualmente, los diferentes diseños de reactores de laboratorio tienen que afrontar distintas restricciones experimentales, no sólo por factores propios del FCC, sino también por las características intrínsecas del catalizador. Algunos factores son:

- El tipo de contacto entre catalizador y reactivo.
- La composición de las alimentaciones, usualmente muy compleja.
- La competencia entre adsorción y reacción.
- Los efectos difusivos.
- La rápida desactivación.

Estos aspectos tienen una importante influencia sobre la interpretación y/o extrapolación de los resultados experimentales.

En la actualidad, muchos de los laboratorios involucrados en actividades en el área de FCC han desarrollado sus propias técnicas experimentales, incluso combinando resultados de diferentes tipos de reactores, con las ventajas y desventajas que cada uno de ellos implica.

A continuación se describen las alternativas empleadas para la evaluación de catalizadores y alimentaciones en laboratorio.

1.2.4.1 Reactores de lecho fijo con flujo continuo - Test de Micro Actividad (MAT)

Los reactores de lecho fijo convencionales (Froment y Bischoff, 1979; Satterfield, 1980) han sido ampliamente utilizados tanto para la evaluación de catalizadores de FCC como para la determinación de parámetros cinéticos (Forissier y Bernard, 1989), e incluso para el estudio de distintos mecanismos de reacción (Corma et al., 1991). Las principales ventajas relativas de este tipo de reactores residen en su bajo costo y simplicidad. Sin embargo poseen dificultades para reproducir las condiciones reales del proceso de craqueo.

El principal ejemplo de utilización de este tipo de reactores en aspectos relacionados al FCC es la técnica conocida como test de microactividad MAT. Esta técnica de laboratorio, que está definida por la norma ASTM D 3907-03, pretende aproximarse al reactor de lecho

fluidizado continuo riser a través de un reactor de lecho fijo, continuo (Figura 1.12.a). Las ventajas que presenta son su simpleza y bajo costo de fabricación y operación, al igual que la posibilidad de automatización. Es el reactor que más se emplea para caracterizar la performance de catalizadores de FCC. En general los fabricantes de catalizadores informan la actividad MAT de cada uno de sus productos a fin de generar comparaciones con otros catalizadores, de la misma empresa o de la competencia. A pesar de que la fluidodinámica en estos reactores no es acorde al proceso industrial, los datos de conversión y algunos de selectividad son similares a los datos de planta. Sin embargo, las desventajas que origina su diseño y operación no son pocas y tienen gran importancia. Las limitaciones más importantes son:

- Se generan perfiles de temperatura, conversión y actividad debido a la deposición heterogénea de coque sobre el catalizador, siendo ésta función de la posición axial y del tiempo de operación.
- Se generan problemas en el balance de energía (que no es constante en el tiempo) y de materia para bajos tiempos de contacto (Rawet, 1998).

La evaluación de catalizadores comerciales tiende a estar basada no sólo en datos obtenidos en reactores MAT; cada laboratorio suele emplear además técnicas experimentales y de análisis de resultados propias. Cuando el objetivo de los ensayos es la determinación de parámetros cinéticos, el análisis de los datos obtenidos con reactores de lecho fijo del tipo MAT se ve complicado por las limitaciones indicadas y las dificultades del modelado matemático.

1.2.4.2 Reactor Short Contact Time Resid Test (SCT-RT)

Desarrollado recientemente (Baas, 2003) por Akzo Nobel Catalysts (actualmente Albemarle Catalysts), esta técnica pone énfasis en que el tiempo de contacto entre el reactivo y el catalizador en las unidades industriales es muy reducido. Se trata de un reactor de lecho fluidizado de bajo tiempo de contacto (Figura 1.12.b), en el que se cumplen todas las fases de operación de una unidad de FCC comercial, aunque en forma adiabática. A diferencia del reactor MAT y de otros reactores de lecho fluidizado, la alimentación es precalentada a 80 °C y se pone en contacto con el catalizador a 700 °C, de forma de mejorar el mezclado de ambos y se reduce el tiempo de contacto y de craqueo.

La inyección, vaporización, mezclado y aceleración insumen de 0,5 a 2 s, las reacciones de craqueo de 1 a 3 s, y la separación del catalizador y posterior stripping de 4 a 20 segundos.

Este reactor se ha utilizado para estudiar los efectos de la presión sobre la distribución de productos para diferentes relaciones catalizador/alimentación (C/O), y también la selectividad a coque en función de la relación zeolita/matriz del catalizador usado, dado que

existe una mayor sensibilidad para bajas relaciones zeolita/matriz respecto de datos obtenidos en unidades comerciales.

1.2.4.3 Reactor microriser (Dupain et al., 2005)

Este es un reactor que opera isotérmicamente y con circulación en flujo pistón (Figura 1.12.c). La alimentación ingresa por un conducto cuyo diámetro interno es de 4,55 mm y con una longitud variable (de 0,2 a 33,2 m), y se desplaza a través de éste. Esto permite variar el tiempo de reacción entre 50 ms y 8 s.

Tanto la alimentación como el catalizador son precalentados antes de ingresar al reactor. El flujo dentro del reactor se logra por arrastre con nitrógeno. Los productos gaseosos y líquidos se acumulan en diferentes recipientes a 25, -60 y -80 °C, mientras que los productos adsorbidos en el catalizador se separan por stripping con nitrógeno. Dichas fases líquidas, junto con la gaseosa no condensable, son analizadas por cromatografía gaseosa.

1.2.4.4 Reactor de lecho fijo fluidizado FFB (Fixed Fluid Bed) (Biswas y Maxwell, 1990).

En este caso la alimentación ingresa en forma continua con un flujo de 1,5 cm³/min, durante un período de entre 10 y 300 s (Figura 1.12.d) y la masa de catalizador es de hasta 10 g. La alimentación ingresa a una temperatura de 65 °C, mientras que la de regeneración del catalizador es 700 °C. La fluidización del lecho se logra mediante una corriente de nitrógeno de 750 cm³/min.

La mayor ventaja de este reactor es el excelente control de temperatura y, en consecuencia, la seguridad de trabajar en condiciones isotérmicas. Sin embargo, existen dispersiones axiales que complican el análisis de los datos experimentales o enmascaran resultados. En este sentido, la conversión obtenida en este reactor, comparada con la obtenida en otros reactores, es sistemáticamente diferente. Por ejemplo, la conversión para un catalizador USY en el reactor FFB es mayor que la obtenida en el reactor MAT, mientras que para catalizadores REY (zeolita Y con tierras raras) se obtienen conversiones menores. (Sapre y Leib, 1991).

1.2.4.5 Reactores de lecho fijo con técnica de pulsos

Estos reactores se utilizan con el propósito de evitar algunas de las dificultades encontradas en los reactores de lecho fijo con flujo continuo. En los reactores de pulso, una pequeña cantidad de reactivos se inyecta en una corriente de gas inerte que circula a través de un lecho fijo formado por una pequeña cantidad de catalizador, el cual a su vez puede encontrarse diluido con material inerte. De esta manera se pueden controlar los efectos térmicos. Además, la actividad del catalizador durante el corto tiempo en que los reactivos

son puestos en contacto con el mismo puede considerarse constante. Si bien la operación del reactor es en estado no estacionario, esta técnica ha sido indicada como apropiada para estudios cinéticos y de desactivación de catalizadores de FCC (Dean y Dadyburjor, 1989; Larocca et al., 1990-a, 1990-b).

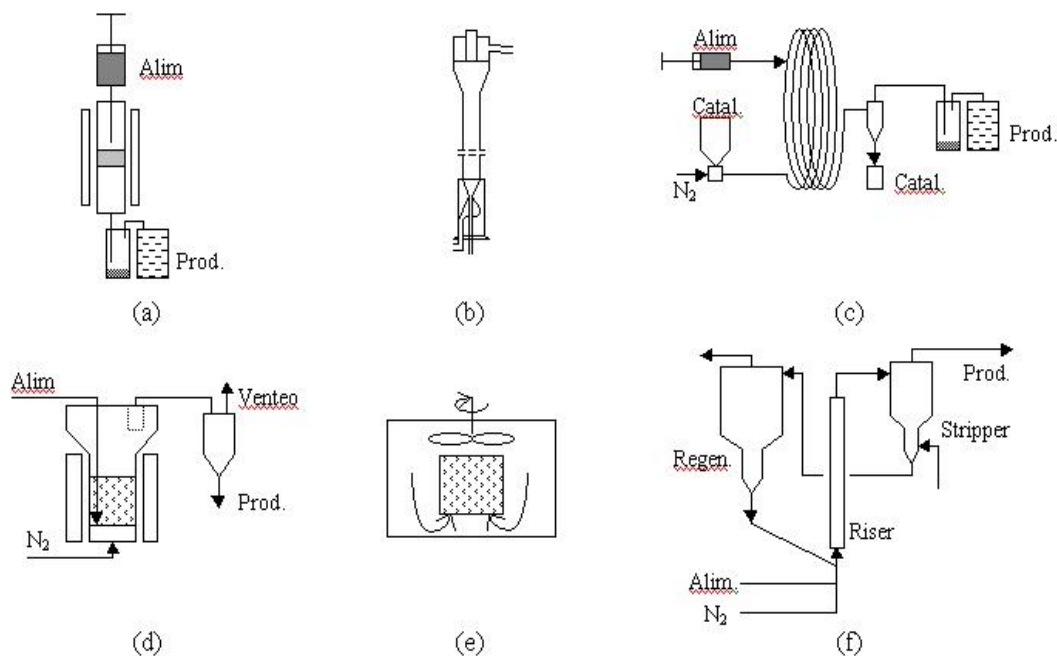


Figura 1.12. Diagramas de reactores de laboratorio y planta piloto: (a) MAT; (b) SCT-RC; (c) MicroRiser; (d) FFB; (e) Simulador de Riser CREC; (f) Planta piloto Grace DCR.

1.2.4.6 Reactor de lecho fluidizado con recirculación de reactivos - Reactor Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992)

El reactor discontinuo con recirculación interna denominado Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992; Pekediz et al., 1992) ha sido específicamente diseñado para estudios de FCC y pretende representar idealmente al reactor riser industrial (Figura 1.12.e). El catalizador se encuentra confinado entre placas porosas y es fluidizado por medio de una turbina que hace recircular la alimentación junto con los productos de reacción generando condiciones homogéneas de temperatura y concentraciones. Al ser un reactor discontinuo, la evolución del tiempo de contacto en el mismo representa el traslado de catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser.

El concepto básico de diseño de esta unidad se basa en un modelo de flujo ideal del tipo pistón para el reactor comercial, suponiendo que la masa de catalizador y los hidrocarburos reaccionantes se “ven” mutuamente desde que son puestos en contacto y viajan a lo largo del riser; así, el desplazamiento de un pequeño volumen de control del riser

puede asimilarse al tiempo transcurrido en la unidad de laboratorio. Las características de diseño de la unidad posibilitan alcanzar las mismas condiciones operativas (temperatura, tiempo de contacto, relaciones catalizador-reactivos, fluidización, mezclado, etc.) que en las unidades comerciales.

Un problema en este reactor es lograr hermeticidad en el eje de la turbina. Ésta, dado que gira a una velocidad de aproximadamente 7500 rpm, debe tener una perfecta alineación para evitar pérdidas. Además, por ser un sistema cerrado donde se conducen reacciones con aumento del número de moles, la presión dentro del mismo no es constante, a diferencia de las unidades industriales. Este reactor no está estandarizado por norma; no obstante, se destaca frente a los demás reactores por lograr en cierta forma reproducir la fluidodinámica del reactor industrial a escala laboratorio. Esto se ve reflejado en las selectividades de grupos y/o compuestos particulares, los cuales son perfectamente comparables con datos comerciales, aún en la selectividad a coque. A pesar de ello, los valores de conversión para un dado tiempo de contacto son menores a los reportados por las refinerías, lo que indicaría que el tiempo de reacción en laboratorio no sería directamente comparable con el tiempo de residencia en el riser industrial.

El reactor Simulador de Riser CREC ha sido utilizado para la evaluación de catalizadores (Kramer y de Lasa, 1988) y estudios cinéticos (Kramer et al., 1990). En el grupo de investigación donde se desarrolló esta tesis se lo ha utilizado ampliamente para el estudio de diferentes temas dentro de la problemática del FCC, y algunos ejemplos se citan a continuación:

- Evaluación de catalizadores y alimentaciones comerciales de FCC (Sedran, 1994; de la Puente et al., 1998; Passamonti, 2008). Se evalúan catalizadores comerciales de características diferenciadas, con alimentaciones comerciales y en condiciones cercanas a las de proceso.
- Estudios particulares sobre reacciones de transferencia de hidrógeno: desarrollo de reacciones test con ciclohexeno (de la Puente y Sedran, 2000), impacto de las tierras raras (de la Puente et al., 2000), influencia del tipo de matriz (de la Puente et al., 2003).
- Incidencia de la desaluminización sobre los mecanismos de craqueo: se efectuó el análisis de la distribución de productos en la conversión de n-hexadecano sobre catalizadores comerciales desaluminizados en laboratorio y equilibrados, lo que permitió evaluar la relación entre los mecanismos de craqueo más importantes, protolítico (monomolecular) y craqueo (de la Puente y Sedran 1998-a).
- Análisis de la contribución específica de plásticos reciclados en las alimentaciones de FCC: se estudió la factibilidad de la incorporación de residuos plásticos, poliestireno y poliestireno-polibutadieno (de la Puente et al., 1997; de la Puente y Sedran, 1998-b) y polietileno (de la Puente et al., 2002) a alimentaciones comerciales de FCC. La

técnica de disolución de los polímeros en solventes adecuados permitió determinar la incidencia específica de los mismos en la distribución y calidad de los productos del FCC.

➤ Análisis de opciones alternativas de operación de unidades de FCC: inyecciones múltiples a diferentes alturas del riser (de la Puente et al. 1999), reciclo de catalizador desactivado (Spretz y Sedran, 2001), reconversión de cortes de bajo valor (Tiscornia et al., 2002; Fernández et al., 2002; Passamonti et al., 2004) como parte de la alimentación del FCC.

➤ Análisis de la estabilidad química de los productos del FCC usando catalizadores y alimentaciones comerciales (de la Puente y Sedran, 2004).

➤ Estudios cinéticos: desarrollo de modelos cinéticos y determinación de parámetros en la conversión de ciclohexeno para la evaluación de reacciones de transferencia de hidrógeno (de la Puente y Sedran, 2000).

➤ Modelado de difusión - adsorción - reacción simultáneas en mezclas complejas de FCC (Bidabehere y Sedran, 2001, 2006).

➤ Modelado de la adsorción en FCC (de la Puente et al., 2005): se desarrolló un método que permite estimar las constantes de adsorción aparentes de algunos hidrocarburos en el craqueo de n-hexadecano sobre catalizadores comerciales en condiciones de proceso.

➤ Análisis de las propiedades de transporte de hidrocarburos en mezclas multicomponentes: se estudió el transporte de hidrocarburos puros hexano, decano y tolueno (Avila et al., 2007-a) y de su mezcla (Avila et al., 2007-b) en el componente zeolítico de los catalizadores de FCC.

➤ Estudios comparativos de la conversión de VGO y producciones en un reactor Ssimulador de Riser CREC y en un MAT (Passamonti et al, 2009-a), y de composición de la gasolina resultante (Passamonti et al., 2009-b).

Otro recurso importante para reproducir el comportamiento de unidades comerciales en menor escala es el de las plantas piloto de FCC. En este sentido merece destacarse una oferta comercial de Grace W.R. Co., el Davison Circulating Reactor (DCR, Young, 1993). Dicha unidad (Figura 1.9f) es una versión pequeña del riser comercial (con una altura máxima de 3,6 m), vertical, que puede ser operada bajo condiciones isotérmicas, adiabáticas o balanceadas térmicamente (heat balanced operation). El rango de condiciones de trabajo es similar al comercial: presión de 2 a 2,8 bar; temperaturas de 510 a 540 °C en el reactor, 690 a 750 °C en el regenerador, 480 a 540 °C en el stripper y 120 a 400 °C para la alimentación; la carga de catalizador es típicamente de 3000 g.

1.2.5. REACCIONES TEST – ACCESIBILIDAD

En general, la evaluación de catalizadores comerciales de FCC de cualquier tipo ignora la influencia de las restricciones a la transferencia de masa, dado que típicamente se ha asumido que la reacción sobre los sitios activos es la etapa controlante. Pero es obvio que al procesar residuos la difusión a través del sistema poroso puede ser un factor importante en la determinación de la velocidad de reacción global. El procesamiento de residuos induce a reconsiderar cuál es la etapa controlante de la velocidad global de reacción para este sistema (Kuehler et al., 2000). El problema de accesibilidad a los sitios activos puede verse agravado por la presencia de contaminantes propios de la alimentación. En una alternativa comercial se ha tratado de caracterizar el problema mediante el Índice Akzo de Accesibilidad (AAI), ahora denominado Índice Albemarle de Accesibilidad, que mide la difusión de moléculas de hidrocarburos en catalizadores comerciales. Es una prueba de detección rápida, basada principalmente en la difusión en fase líquida de grandes moléculas orgánicas en el catalizador. No hay reacción involucrada, y sólo se determinan las características difusivas de un catalizador (Hakuli, et al. 2001). Es claro que estas condiciones están muy alejadas de las del proceso comercial.

Alternativamente podría desarrollarse un enfoque basado en la interacción, no sólo en términos difusivos sino también reactivos, de una molécula test de características adecuadas. Contar con una herramienta adecuada para la comprensión más fundamental de los procesos mencionados, a la que habría que agregar el conocimiento sobre el rol principal que juegan otros parámetros, como los metales contaminantes (Tu et al., 1994), podría representar un verdadero punto de inflexión en el diseño de catalizadores de FCC para residuos.

Para determinar accesibilidad mediante una reacción test se podría realizar el craqueo de moléculas voluminosas, de características asimilables a las de una determinada alimentación. Algunos reactivos test podrían ser: 1,3-di-iso-propilbenceno (1,3-DIPB), 1,3,5-tri-iso-propilbenceno (TIPB) o cumeno (Al-Khattaf y de Lasa, 2002).

Falco et al. (2006), considerando que las alúminas son representativas de matrices usadas en catalizadores residuales de FCC, realizaron experiencias de craqueo de TIPB sobre alúminas comerciales y sobre catalizadores comerciales de equilibrio y estudiaron la accesibilidad. Observaron que la distribución de productos es similar a la obtenida con catalizadores equilibrados comerciales de FCC pero la actividad de las alúminas es menor. Encontraron que cuanto mayor es el tamaño medio de poro, mayor es la actividad catalítica, lo que se puede asociar a la mayor accesibilidad en alúminas con tamaño de poros grande. De ésta forma se podría determinar accesibilidad real de los sitios activos del catalizador y caracterizar las propiedades de matrices de un dado tipo en catalizadores residuales.

López-Linares et al. (2006) han reportado el uso de moléculas estructuralmente bien conocidas y comercialmente disponibles que, dados su peso molecular, aromaticidad, naftenicidad, contenido de heteroátomos y naturaleza de los grupos funcionales, pueden generar información sobre el comportamiento adsorptivo de superficies sólidas caoliníticas hacia fracciones asfálticas obtenidas de diferentes residuos. Estas moléculas son quinolina-65 (Q 65), derivado de 2,3,7,8-dibenzopireno que contiene nitrógeno, oxígeno y azufre, y violantrona-79 (VO 79), que es una dibenzantrona que contiene oxígeno. Ambas moléculas son ligeramente solubles en n-heptano y solubles en aromáticos como el tolueno, y sus pesos moleculares son 467,62 para la Q 65 y 712,91 para la VO 79. En la Figura 1.13 se representan esquemáticamente dichas moléculas.

Gonzalez et al. (2007) demostraron que se pueden modelar las propiedades de adsorción de asfaltenos en base al tamaño molecular y la funcionalidad química de estas moléculas modelo. Poseen grupos funcionales que pueden formar puentes de hidrógeno en la superficie, grupos polares y un esqueleto con aromáticos policíclicos y cadenas laterales alquílicas, que también están presentes en las estructuras propuestas para asfaltenos. Dada estas características, se estima que estos compuestos podrían ser usados como reactivos test para estudiar el comportamiento catalítico de matrices o catalizadores para residuos.

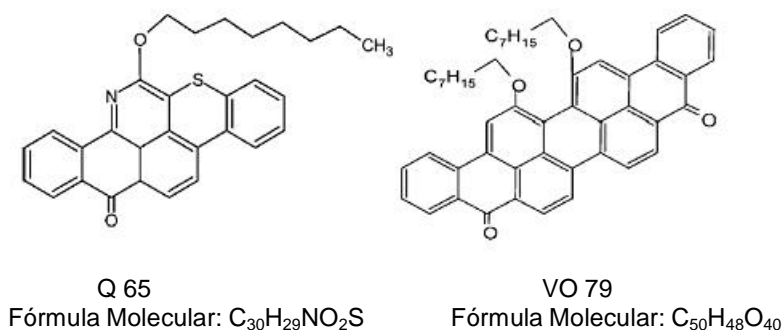


Figura 1.13. Representación esquemática de Q 65 y VO 79.

1.3 **OBJETIVOS**

Dados los cambios en la operación de refinerías y del proceso FCC en particular, originados por el creciente procesamiento de alimentaciones residuales y la mayor demanda de materias primas petroquímicas, el objetivo de esta tesis es contribuir al conocimiento fundamental de la factibilidad de la incorporación de tales residuos a las alimentaciones de FCC y de las consecuencias de tal acción, mediante:

La determinación de la reactividad de dichos cortes y de su contribución específica a la distribución de productos del FCC, tanto en términos globales como derivados del comportamiento particular de sus principales componentes (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos).

La determinación de su comportamiento al ser incorporados a cortes complejos de hidrocarburos, y particularmente a alimentaciones típicas del proceso.

La determinación del impacto de las propiedades de los catalizadores comerciales, tanto convencionales como de residuos, sobre la operación con incorporación de residuos.

Complementariamente se espera contribuir al conocimiento detallado de las consecuencias del uso de residuos sobre el proceso de evaluación y selección en laboratorio de catalizadores comerciales.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2 EXPERIMENTAL

2.1 EQUIPAMIENTO Y METODOS

En el presente capítulo se hará una descripción de la principal herramienta experimental utilizada en esta tesis, el reactor Simulador de Riser CREC, y de todos los métodos y accesorios empleados.

2.1.1 REACTOR SIMULADOR DE RISER CREC

Cómo se mencionara en el Capítulo 1, el reactor Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992) fue diseñado específicamente para la evaluación de reacciones de craqueo catalítico, reproduciendo las condiciones ideales del reactor riser industrial.

Su diseño se basa en que el comportamiento de un elemento de control del reactor riser ideal, en el cual el catalizador y los reactivos viajan juntos desde que se ponen en contacto en la base del mismo, puede considerarse dentro de un reactor discontinuo en el que se conservan las mismas condiciones. De este modo, el desplazamiento y el contacto del catalizador y los hidrocarburos a lo largo del riser comercial son representados por la evolución del tiempo de contacto en el Simulador de Riser CREC (Figura 2.1).

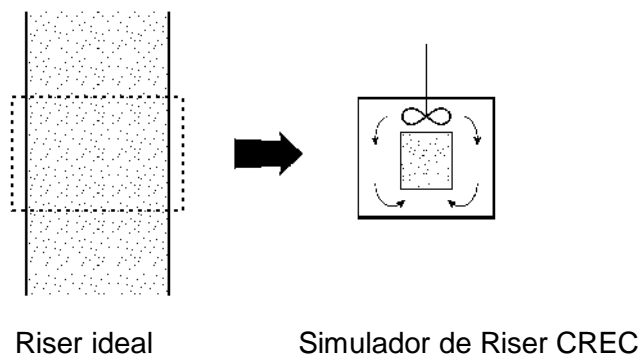


Figura 2.1. Analogía entre desplazamiento en un reactor riser ideal y tiempo de contacto en el Simulador de Riser CREC.

El reactor posee una turbina sobre la cámara que contiene el catalizador entre dos placas porosas. La misma gira a una velocidad de 7500 rpm, produciendo una succión en la zona central superior. Esto genera una recirculación de los gases, la cual es ascendente en el centro a través de la cámara, fluidizando de este modo el lecho catalítico, y descendente por el ánulo exterior (ver Figuras 2.1 y 2.2). La temperatura deseada en el reactor se logra

por medio de tres resistencias calefactoras eléctricas de 500 W cada una, reguladas por un controlador de temperatura estándar. El reactor puede ser operado a temperaturas de hasta 600 °C. Un esquema simplificado de la unidad de laboratorio que incluye el reactor y sus accesorios se presenta en la Figura 2.3.

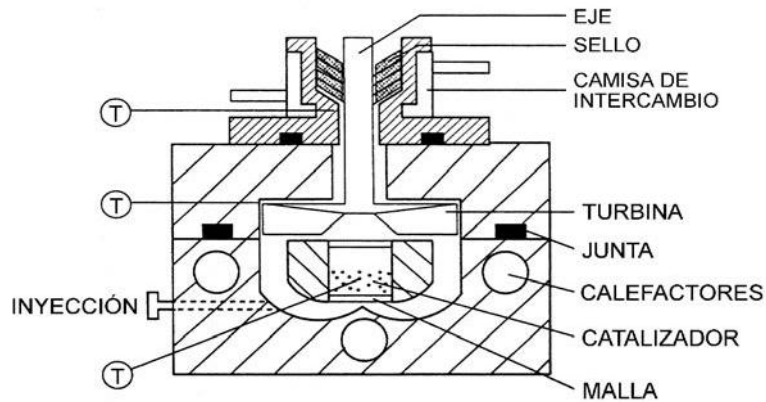


Figura 2.2. Reactor Simulador de Riser CREC.

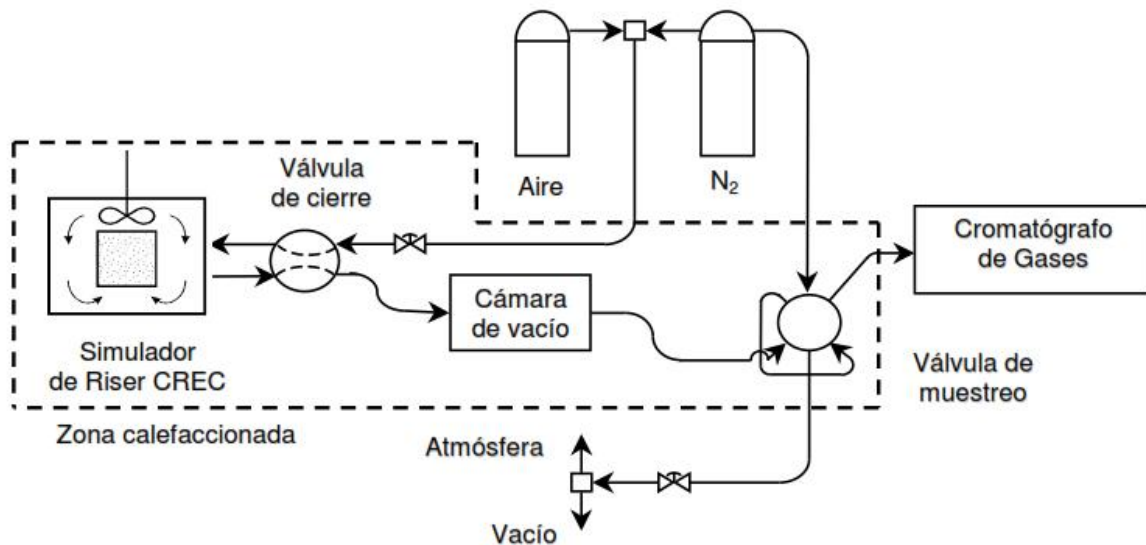


Figura 2.3. Esquema de una unidad de laboratorio Simulador de Riser CREC y sus accesorios.

La operación del reactor consta de los siguientes pasos:

- Carga del reactor con el catalizador a utilizar.
- Acondicionamiento del catalizador para su uso en las experiencias. Si es necesario regenerarlo se lo hace a 570 °C y con pasaje de aire durante 35 minutos. De estar fresco o regenerado se lo acondiciona mediante calentamiento en corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción.

➤ Una vez que se alcanza la temperatura de reacción previamente fijada, se procede a generar en el reactor una atmósfera inerte mediante sucesivas evacuaciones y pasajes de nitrógeno para barrido del sistema. Logrado esto, se deja el reactor a presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno y se cierra la válvula de cierre, de modo de aislarlo del sistema. Luego se realiza vacío en el resto del sistema (en particular la cámara de vacío) a un valor aproximado de 0.8 psi para que una vez finalizada la experiencia se logre la evacuación de la mayor parte de los productos del reactor.

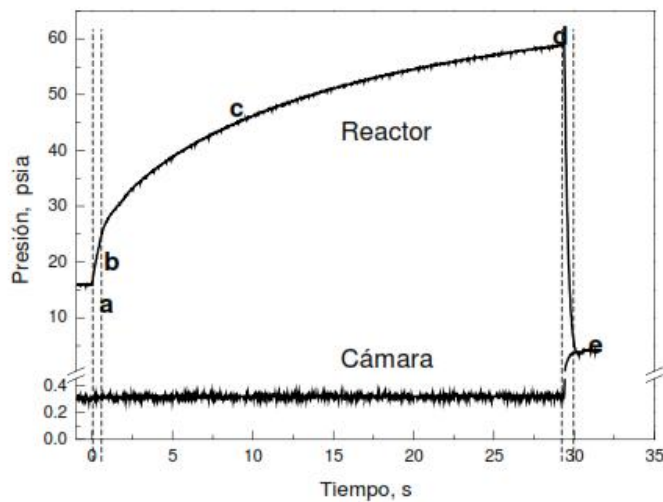
➤ Luego se pone en marcha la turbina agitadora hasta alcanzar las 7500 rpm, logrando la fluidización del lecho catalítico. En estas condiciones se realiza la inyección de la alimentación por medio de una jeringa. Al vaciarse la jeringa, el émbolo de la misma acciona un interruptor que activa el control del tiempo de reacción (timer).

➤ En las condiciones de reacción, es decir, a elevada temperatura y con agitación muy intensa, el líquido inyectado es vaporizado de modo prácticamente instantáneo y comienzan a producirse las reacciones. Una vez cumplido el tiempo de reacción prefijado, el timer activado previamente abre la válvula de cierre, dando por concluida la experiencia y evacuando en forma casi instantánea aproximadamente el 95 % de la mezcla de alimentación sin reaccionar y productos formados. En el reactor queda el catalizador desactivado por la deposición de coque sobre su superficie, el cual es cuantificado según la técnica que se describirá mas adelante. Concluida la evacuación, se activa nuevamente la válvula de cierre para aislar el reactor.

➤ Los productos y la alimentación sin convertir se almacenan en estado gaseoso en la cámara de vacío, calefaccionada a aproximadamente 350°C. Luego, por medio de una válvula de muestreo, se toma una muestra de dicha cámara para ser analizada por cromatografía gaseosa.

➤ Los perfiles de presión instantánea obtenidos durante las experiencias en el Simulador de Riser CREC acumulan información importante, ya que se pueden utilizar en estudios cinéticos y de modelado. En la Figura 2.4 se muestra una evolución típica de la presión dentro del reactor Simulador de Riser CREC, y también en la cámara de vacío, donde se pueden distinguir diferentes etapas:

- Etapa a: a tiempo cero, se produce la inyección de la carga líquida.
- Etapa b: la carga inyectada se vaporiza instantáneamente.
- Etapa c: se produce reacciones y aumenta la presión progresivamente.
- Punto d: a tiempo final se produce la apertura de la válvula de cierre y se evacúa el contenido del reactor.
- Punto e: finalmente, se establece el equilibrio de las presiones entre el reactor



y la cámara de vacío.

Figura 2.4. Evolución de presiones en el sistema durante una experiencia.

Los valores de temperatura y presión, tanto en el reactor como en la cámara de vacío, son registrados por medio de sensores digitales de precisión. Los datos de presión son tomados en intervalos de 0,025 s y registrados en una computadora, siendo la apreciación de 0,1 psi, mientras que la lectura de la temperatura tiene una apreciación de 1 °C.

El reactor Simulador de Riser CREC puede reproducir las condiciones operativas de unidades comerciales, tanto en temperatura (hasta 600 °C), relación C/O (de 1,5 a 15), tiempos de contactos reducidos (desde 0,5 s hasta minutos) y, lo que constituye un aspecto muy importante, en presencia de un lecho catalítico fluidizado. Este reactor presenta excelentes performances y balances de masas a bajos tiempos de operación, lo que lo diferencia significativamente de otros reactores de laboratorio utilizados en trabajos de FCC, especialmente de las unidades MAT (Passamonti, 2008).

Dado que las reacciones de craqueo son endotérmicas, y que es preferible que las experiencias se lleven a cabo en condiciones isotérmicas, el reactor está confinado en una masa importante de acero inoxidable, lo que le otorga una muy buena inercia térmica y permite la operación isotérmica.

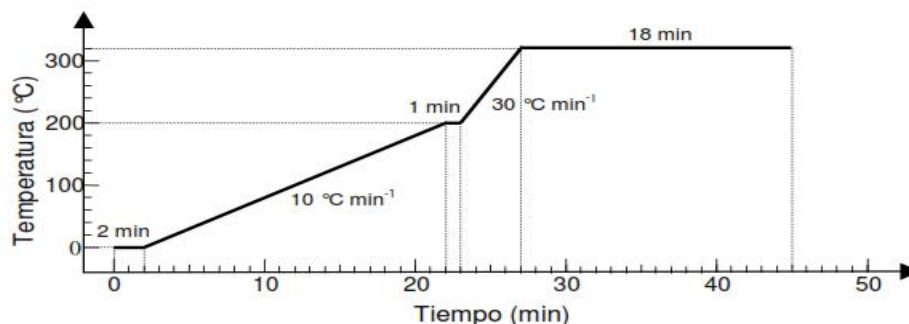
Experiencias anteriores en atmósfera de nitrógeno permitieron verificar que para lograr una correcta y rápida vaporización de alimentaciones comerciales la velocidad de agitación de la turbina debía ser del orden de 7500 rpm (Passamonti, 2008). Por otra parte, mediante el uso de fibras ópticas en ambiente de nitrógeno (a 1 atm y 25 °C), Pedekiz et al. (1992) concluyeron que para lograr una correcta fluidización del lecho la turbina debía girar a no menos de 6000 rpm. Empleando alimentaciones que una vez vaporizadas hacen que el sistema gaseoso tenga mayor densidad que el nitrógeno, una agitación de 7500 rpm asegura entonces la correcta fluidización.

2.1.2 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE PRODUCTOS

La identificación de los productos de reacción se realizó mediante análisis por cromatografía gaseosa (GC), por comparación de los tiempos de retención de los compuestos con referencias existentes en el grupo de investigación, para las mismas condiciones de análisis. La identificación realizada previamente (de la Puente, 1999, Passamonti, 2008) involucró el uso de patrones y, en algunos casos, se contó con el auxilio de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas e infrarrojo. Además, en los casos en que no se dispone de patrones, y teniendo en cuenta que se utiliza una columna completamente no-polar, es posible relacionar los puntos de ebullición de distintos compuestos con sus tiempos de retención. Con toda esta información previa, se cuenta con un cromatograma “base” donde los compuestos más importantes están identificados por su tiempo de retención.

Se utilizó un cromatógrafo HP 6890 Plus, con puerto de inyección split-splitless, columna capilar, detector de ionización de llama (FID) y con auxilio de gas criogénico (CO₂) para lograr temperaturas iniciales por debajo de la ambiente. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Columna:
 - Columna: HP-1 (Agilent Technologies)
 - Largo columna: 30 m.
 - Diámetro interno: 250 µm.
 - Fase estacionaria: Cross-linked methyl silicone gum (no polar).
 - Espesor de fase estacionaria: 0,25 µm.
- Gas carrier (N₂): Caudal, 0,5 cm³ min⁻¹, constante.
- Inyector:
 - Temperatura: 300 °C
 - Relación split: 50:1
- Horno:
 - Programa de temperatura:





perimental

➤ Detector:

- Temperatura: 330 °C
- Caudal aire: 350 cm³ min⁻¹
- Caudal hidrógeno: 30 cm³ min⁻¹
- Caudal de make-up (N₂): 30 cm³ min⁻¹

Mediante este análisis es posible lograr una separación de productos adecuada a los fines de esta tesis, y que también ha sido utilizada en otros trabajos del grupo de investigación; en ese sentido pueden citarse aquellos mencionados en el Capítulo 1: estudios cinéticos (de la Puente y Sedran, 2000), modelado de difusión-adsorción-reacción simultáneas en mezclas complejas de FCC (Bidabehere y Sedran, 2001, 2006), modelado de la adsorción en FCC (de la Puente et al., 2005), análisis de las propiedades de transporte de hidrocarburos en mezclas multicomponentes (Avila et al., 2007-a, 2007-b), estudios comparativos de la conversión de VGO y producciones (Passamonti et al, 2009-a), y de composición de gasolina (Passamonti et al., 2009-b), en un reactor Simulador de Riser CREC y en un MAT.

En la Figura 2.5 se muestra un cromatograma típico, donde se indican algunos de los productos más importantes de la conversión de un corte de hidrocarburos (DO) similar al LCO, Los productos se agruparon en los siguientes cortes:

- Gases secos: C1-C2
- LPG: C3-C4
- Gasolina: C5-C12
- LCO: C12-C20
- HCO, o slurry: C20+

En las Figuras 2.6 a 2.8 se muestran secciones ampliadas del cromatograma de Figura 2.5, y en la Tabla 2.1 se muestra una planilla de productos identificados, con la que se administró la información generada en cada experiencia.

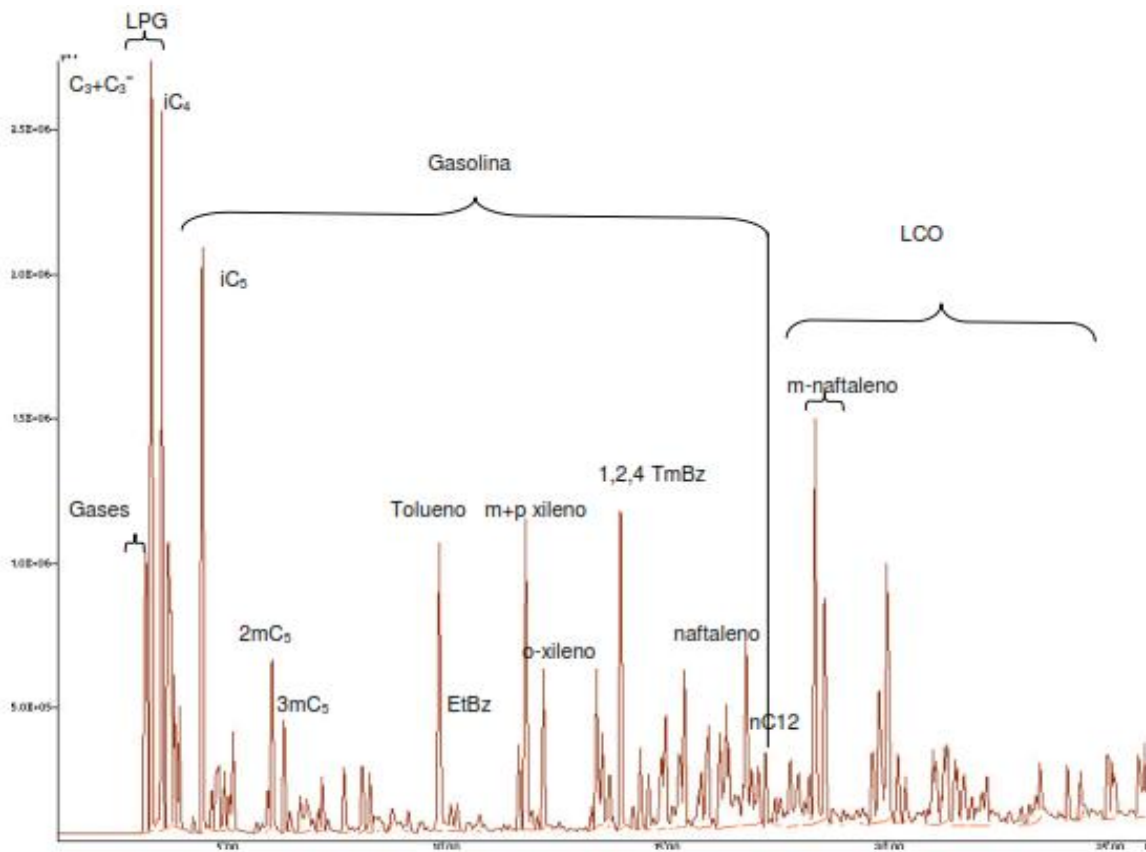


Figura 2.5. Cromatograma de productos de craqueo

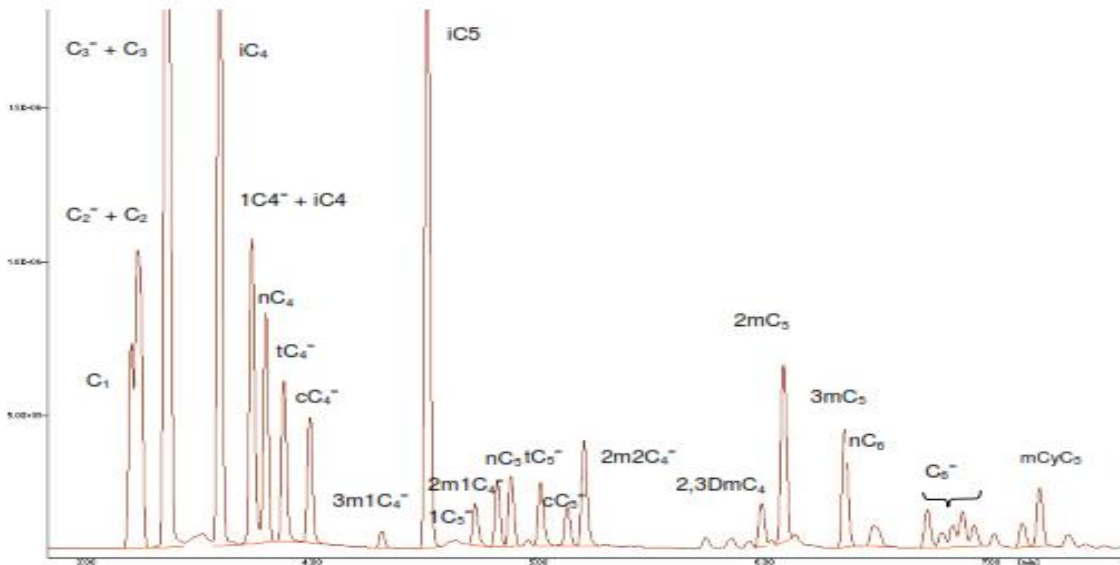


Figura 2.6. Fraccion del cromatograma de Figura 2.5

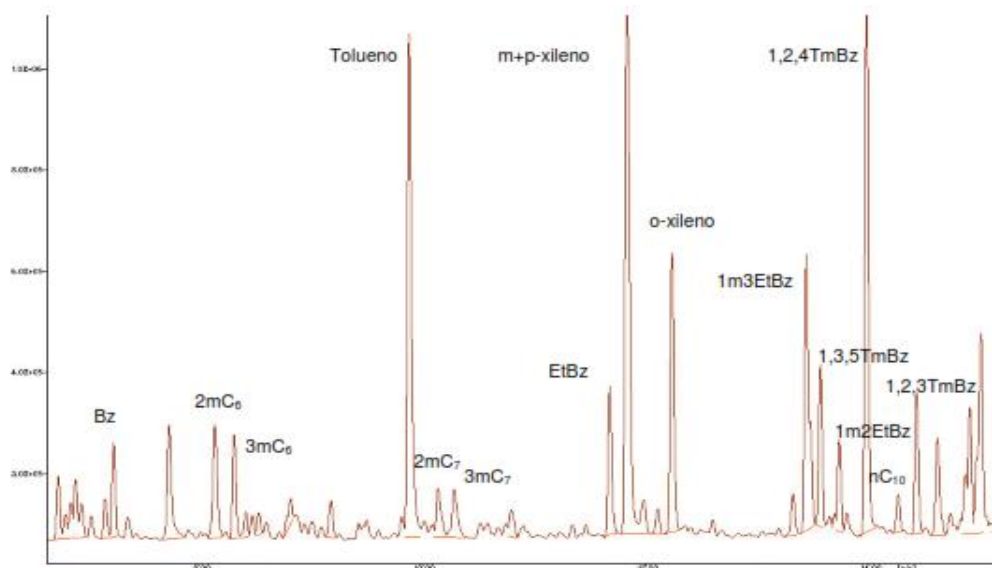


Figura 2.7. Fracción del cromatograma de Figura 2.5.

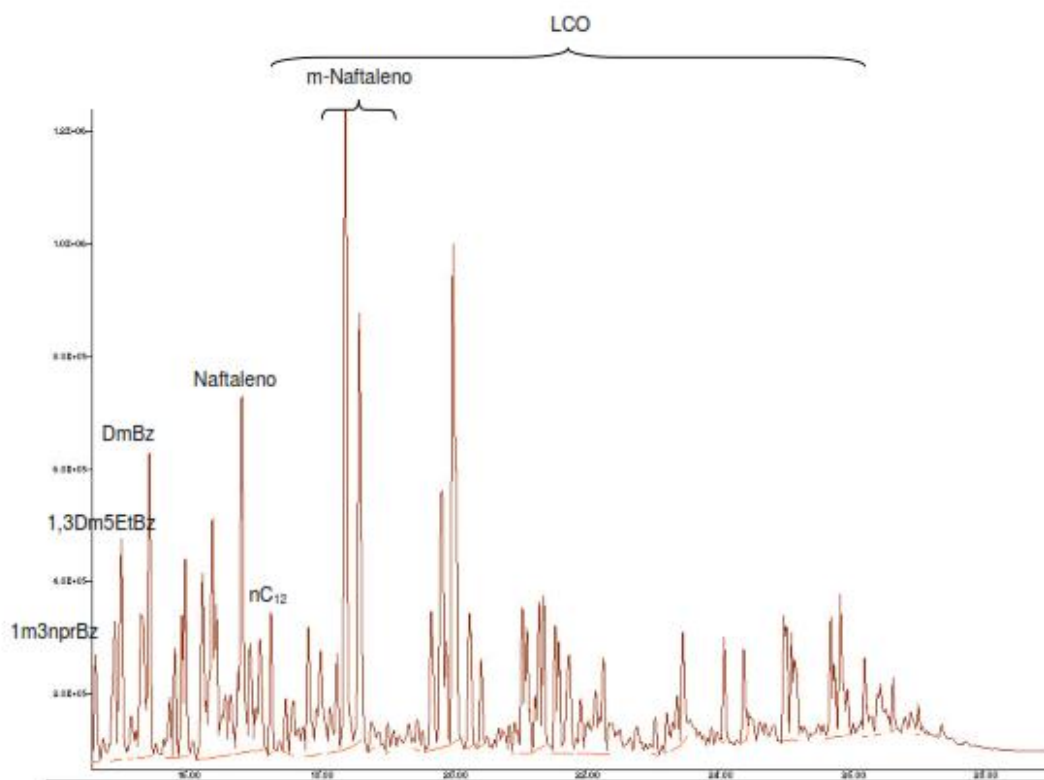


Figura 2.8. Fracción del cromatograma de Figura 2.5.

Tabla 2.1. Planilla de productos identificados. Experiencia de conversión de residuo en tolueno, con un catalizador equilibrado y para un tiempo de reacción de 15 segundos. Temperatura: 550 °C.

RetTime [min]	Area [pA*s]	Identificación (Nombre)
3.21	277196	C1
3.237	757179	C2+=C2
3.366	1470818	C3+=C3
3.601	876658	i-C4
3.743	541734	i-C4= + 1-C4=
3.805	275952	n-C4
3.885	227253	t-C4=
3.999	178659	c-C4=
4.317	24980	3m1-C4=
4.519	665486	i-C5
4.728	83518	1-C5=
4.827	106587	2m1-C4=
4.886	99725	n-C5
5.011	221257	t-C5=
5.133	70146	c-C5=
5.208	199436	2m2C4=
5.748	26579	CyC5=
5.859	24576	3m(?) + 4m1-C5=
5.941	11268	CyC5
5.998	47750	2,3DmC4
6.04	11409	3m1-C5= (?)
6.096	193401	2mC5
6.143	21032	DmC4=
6.367	126204	2m1-C5=
6.508	99596	1-C6=
6.732	70079	n-C6
6.796	24942	3-C6=
6.845	34560	t-2-C6=
6.886	69162	2m2-C5=
6.938	42380	3m2-C5=
7.027	25459	c-2-C6=
7.15	43191	3m2-C5=
7.227	74133	mCyC5
7.358	21603	2,4DmC5
7.71	2673639	Bz
7.891	37591	CyC6
8.14	81497	2mC6
8.311	48107	3mC6
8.413	20078	c-1,3DmCyC5
8.47	13577	t-1,3DmCyC5
8.533	23248	t-1,2DmCyC5
8.596	45240	1-C7=
8.816	66079	n-C7
8.864	37873	mC6=
8.941	19196	t-2-C7=
9.003	23986	mC6=
9.089	13694	c-2-C7=
9.176	31859	mCyC6
9.424	11505	EtCyC5
9.488	24494	1,2,4TmCyC5

9.938	89862042	Tolueno
10.09	66086	DmC6
10.14	78310	2mC7
10.289	55614	3mC7
10.515	12561	mEtCyC5
10.586	33646	1-C8=
10.752	11612	TmCyC5=(?) + DmCyC6
10.798	37703	4-C8=
10.897	20183	n-C8
11.342	11686	EtCyC6
11.668	553625	EtBz
11.824	4114207	m + p-xil
12.112	22583	2+4-mC8
12.228	1272775	o-xil
12.607	14358	n-C9
12.831	7540	iPrBz(?)
13.329	38838	nPrBz
13.443	276102	1m3EtBz
13.478	194316	1m4EtBz
13.571	170616	1,3,5-TmBz (+ 4mC9?)
13.739	92759	DmC8
13.99	393288	1,2,4-TmBz
14.279	57834	Arom C9 o naft C10
14.445	109835	1,2,3-TmBz
14.509	25798	1m4iPrBz
14.63	35101	Indeno
14.895	754	1,3DEtBz
14.937	39454	1m3nPrBz
15.027	69971	1,3Dm5EtBz
15.176	15839	1m2nPrBz
15.328	18753	DmEtBz
15.362	34549	DmEtBz
15.448	52667	DmEtBz
15.754	35000	DmEtBz
15.835	40120	n-C11
15.942	18596	TetramBz
15.991	26676	TetramBz
16.257	36301	AromC11
16.397	47555	AromC11
16.461	31499	AromC11
16.851	242593	naftaleno
16.956	46388	uk
17.145	26273	n-C12 (?)
18.424	436876	m-naftaleno
	486133	LCO (C13-C20)
	55290	VGO - RES
4.931	2715114	Eter

2.1.3 CUANTIFICACIÓN DE COQUE

El coque es otro de los productos de las reacciones de FCC y es el principal causante de la desactivación que sufren los catalizadores. Además incide fuertemente en el balance

térmico de las unidades, dado que su combustión genera la energía que luego es transportada por el catalizador y entregada en el reactor riser para mantener la temperatura a pesar de las reacciones endotérmicas presentes.

Para la determinación del coque formado sobre el catalizador se utiliza la técnica desarrollada por Fung y Querini (1992). Dicha técnica se basa en la oxidación progresiva del coque mediante una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (en relación 1:100), con un programa de temperatura. De la combustión se obtienen como productos CO y CO₂, los cuales luego se convierten en metano por medio de un catalizador a base de níquel en presencia de hidrógeno para poder ser cuantificados con un detector FID. El equipo empleado se esquematiza en la Figura 2.9.

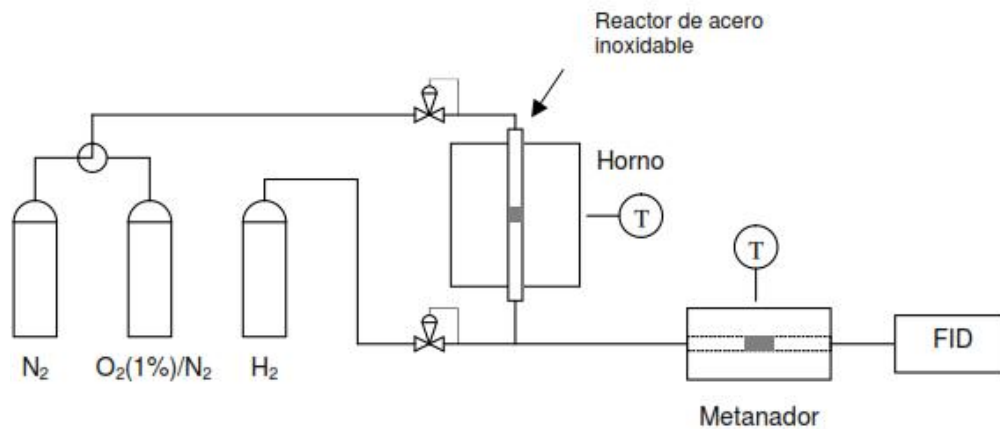


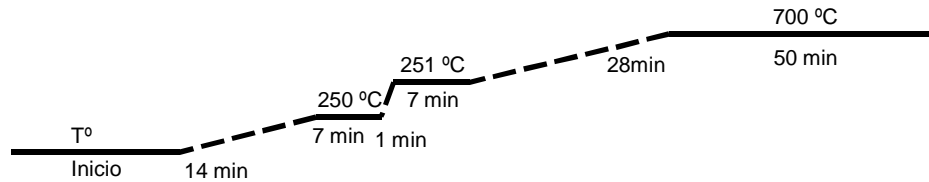
Figura 2.9. Esquema del equipo para determinación de coque.

La operación del equipo requiere los siguientes pasos:

- Se pesan aproximadamente 10 mg de catalizador coqueado y se lo coloca en un reactor de acero inoxidable entre dos tapones de lana de cuarzo. Este reactor se coloca en un horno al que se aplica el programa de temperatura deseado mediante el uso de un programador - controlador de temperatura.
 - Se debe asegurar que esté circulando nitrógeno por el reactor, con un caudal de 60 cm³/min, para comenzar el calentamiento.
 - La rampa de calentamiento utilizada comienza a temperatura ambiente (T^o) y en 14 minutos alcanza una temperatura de 250°C (16°C/minuto).
 - Una vez que alcanza los 250°C permanece 7 minutos a esa temperatura y luego en 1 minuto aumenta a 251°C. Alcanzada esta temperatura, se hace circular la mezcla de oxígeno y nitrógeno, posteriormente permanece en esa temperatura por otros 7 minutos.

➤ Finalmente la temperatura aumenta a 700°C en 28 minutos, lo que equivale a una rampa de 16°C por minuto y permanece en ese valor durante 50 minutos.

El programa completo del calentamiento es el siguiente:



Los efluentes del reactor, conteniendo los productos de la reacción, CO y CO₂, se unen con una corriente de hidrógeno de 30 cm³/min para ser convertidos en metano sobre un catalizador de níquel con granulometría 45-80 mesh. El metano se cuantifica en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A.

Para poder transformar la señal obtenida (área) en una cantidad equivalente a la masa de coque depositada sobre el catalizador, se calibra previamente con pulsos de metano de masa conocida. Se dispone de muestras con cantidades de metano conocidas, con las que se realizan las experiencias y se obtienen las áreas correspondientes. Con estos resultados se construye una curva de masas de coque en función de las áreas medidas y haciendo una regresión lineal se obtiene un factor f. Una gráfica de calibración se muestra en la Figura 2.10, donde f=4,075E-10

$$m_{\text{coque}} = f \times \text{Área} \quad (2.1)$$

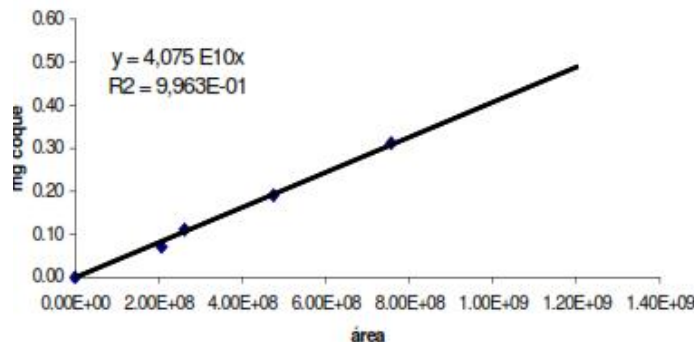


Figura 2.10. Ejemplo de calibración para la determinación del coque.

Una vez lograda la calibración, y utilizando el factor determinado, con las áreas obtenidas de las experiencias de determinación de coque se calcula la masa de coque aplicando la ecuación (2.1).

Un perfil típico de una experiencia de determinación de coque se muestra en la Figura 2.11.

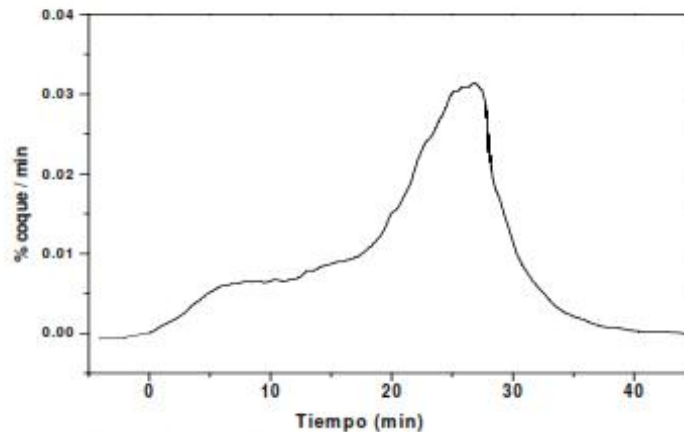


Figura 2.11. Perfil típico de quemado de coque.

2.1.4 SEPARACIÓN DEL RESIDUO EN SUS FRACCIONES CONSTITUYENTES

Como se comentara en el Capítulo 1, la separación de fracciones del residuo utilizado como alimentación de FCC, se realizó mediante la técnica ASTM D 2007-91.

2.1.4.1 Características y prueba de actividad de la arcilla

Las columnas utilizadas para separar las distintas fracciones de un residuo están empacadas con sílica gel y con un tipo especial de arcilla denominada arcilla de Attapulgis o attapulgita, también conocida como sepiolita. Ésta es un sílico aluminato que lleva ese nombre por el lugar donde se la estudió por primera vez, Attapulgis, Georgia, Estados Unidos. Posee una estructura de cadena tridimensional que crea partículas en forma de aguja que no se aglomeran al exponerse a la humedad. Por su estructura fibrosa actualmente encuentra numerosas aplicaciones, como por ejemplo adsorbente, decolorante, soporte para catalizadores, etc. Posee canales intracristalinos cuyas dimensiones son $3.6 \times 10.8 \text{ \AA}$, que se extienden a lo largo de las fibras. Tratamientos térmicos y ácidos adecuados pueden modificar considerablemente tales canales, produciendo cambios notables en la porosidad y estructura de las sepiolitas, y por lo tanto sensibles modificaciones en la actividad superficial de la misma.

Según indica la norma ASTM D 2007-91, la arcilla debe tener un tamaño de partícula de 250 a 500 μm (30-60 mesh) y su calidad se determina mediante la *prueba de equivalencia de azobenceno*. Esta prueba mide las características de adsorción de la arcilla y permite determinar lo que se conoce como *equivalente de azobenceno*. Un valor aceptable de este equivalente es entre 30 y 35.

La prueba consiste en cargar una columna de vidrio, cuyas dimensiones se especifican en la norma, con una determinada masa de la muestra de arcilla y hacerle pasar un volumen de solución de azobenceno en iso-octano al 1%. Se toman volúmenes medidos de eluyente y sobre éste se determina la concentración de azobenceno mediante un espectrofotómetro a una longitud de onda de 446 nm. Con los valores de volumen tomado y concentración medida se traza una curva de volumen versus concentración de azobenceno. El volumen que resulta de la observación gráfica cuando la concentración de azobenceno es la mitad de la inicial, se corresponde con el valor del equivalente de azobenceno. Dicho valor se considera en términos adimensionales (ver ejemplo en la Figura 2.12).

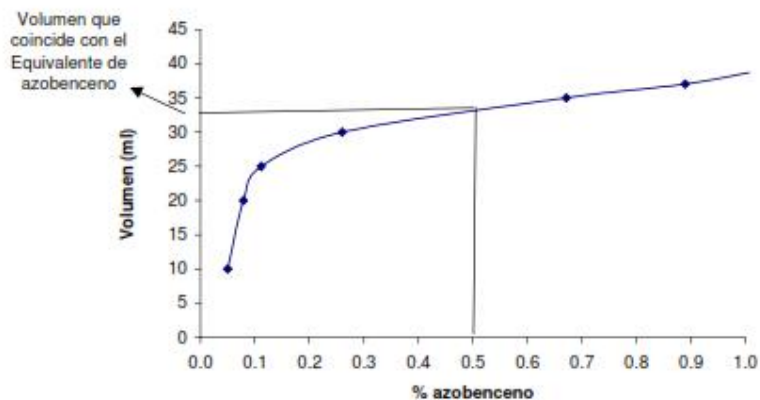


Figura 2.12. Determinación del equivalente de azobenceno.

Para poder lograr este valor de equivalente de azobenceno fue necesario previamente secar la muestra en estufa a 100 -110°C durante 2,5 hs y dejarla en desecador hasta que se enfríe.

2.1.4.2 Fraccionamiento del residuo

Para el fraccionamiento del residuo se requieren dos columnas que van ensambladas una sobre la otra, de 44 mm de diámetro y 310 mm de largo cada una. La columna superior está rellena con 100 g arcilla de Attapulgus y la inferior tiene dos lechos, uno de arcilla (50 g) y otro de sílica gel (200 g), como se indica en la Figura 2.13.

Se requiere previamente separar los asfaltenos que contenga el residuo. Para esto una cierta masa de residuo se disuelve en un exceso de n-pentano, se calienta y se agita. De este modo los asfaltenos precipitan y se separan por filtración. El filtrado resultante es una solución del residuo en n-pentano que se somete a evaporación para eliminar el exceso de solvente y posteriormente se utiliza para su separación en las columnas.

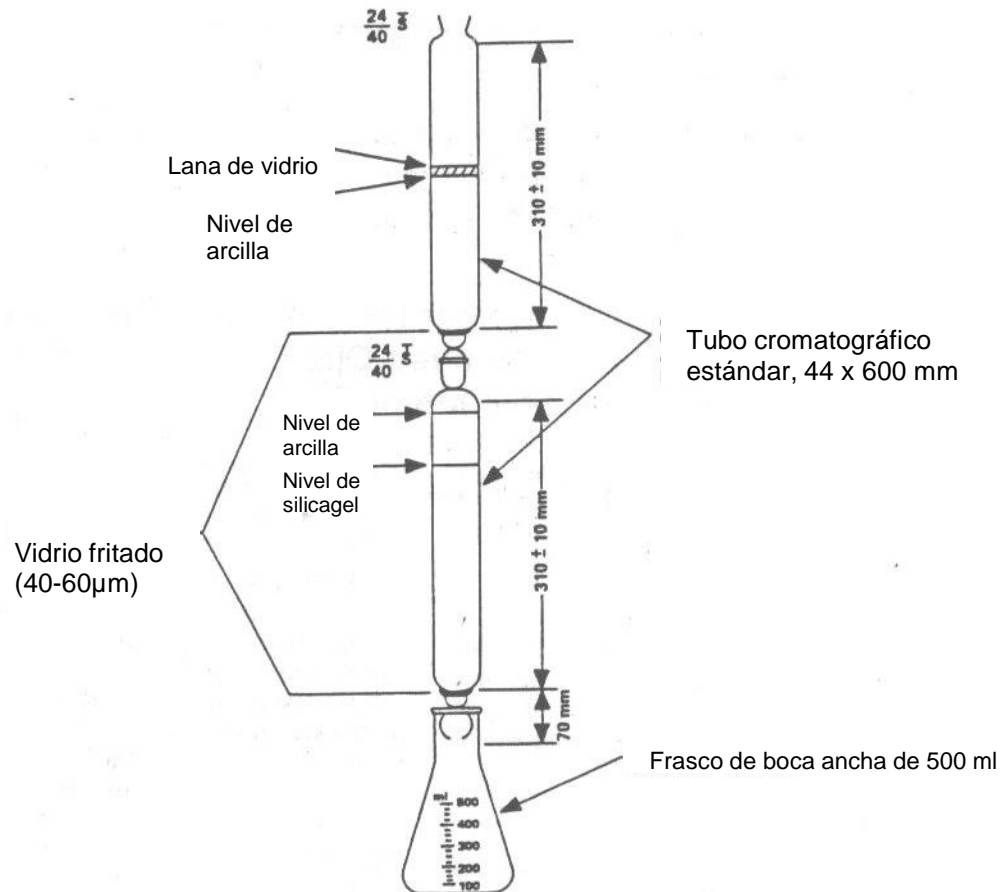


Figura 2.13. Esquema del equipo de separación de residuo (ASTM D 2007-91).

Los pasos para la separación son los siguientes:

- Dejar percolar 25 ml de n-pentano por las columnas para humedecer el lecho de arcilla.
- Pasar la muestra sin asfaltenos disuelta en n-pentano y lavar con n-pentano. Se recogen 280 ml de eluyente y esto constituye la *fracción saturados*.
- Separar las columnas y dejar drenando la inferior en un recipiente.
- Continuar lavando la columna superior con n-pentano y recoger 200 ml; ésto, junto con lo que drenó de la columna inferior, constituye la *fracción aromáticos*.

- Cargar una mezcla 50:50 de acetona/tolueno a la columna y recoger 250 ml de lo que eluye.
- Lo recogido en el paso anterior se pasa a una ampolla de decantación conteniendo 10 g de CaCl₂ anhidro, se agita y se elimina la parte acuosa. Finalmente se filtra y ésto constituye la *fracción polares*.

Las tres fracciones se obtienen disueltas en los solventes utilizados, por lo que es necesario someterlas a evaporación antes de reservarlas para otros usos.

2.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS Y BALANCES DE MASAS

2.2.1 CONVERSIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS PARA EL CASO DE ALIMENTACIONES CONVENCIONALES

La conversión porcentual de reactivos se define como:

$$X = \frac{m_{Alim}^0 - m_{Alim}^f}{m_{Alim}^0} \times 100 \quad (2.2)$$

donde:

m_{Alim}^0 : masa de alimentación inyectada, calculada en base al volumen inyectado y la densidad de la alimentación, y

m_{Alim}^f : masa de alimentación al finalizar la reacción.

En el caso particular del FCC, las alimentaciones son mezclas muy complejas de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de ebullición. En general, algunos productos coinciden con compuestos que se encuentra inicialmente en la alimentación, por lo que definir en particular qué compuestos y en qué proporción son reactivos, y cuáles productos, se hace imposible. Así, en el análisis de la mezcla reaccionante los productos y reactivos se definen de manera arbitraria, por lo que la conversión también resulta definida arbitrariamente. Por ejemplo, algunos autores definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 216 °C, correspondiente al nC₁₂, (Rawet et al., 2001; Vieira et al., 2004), lo que abarcaría como productos a gases y gasolina. Otros autores, por su parte, definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 344 °C, correspondiente a nC₂₀ (Dupain et al., 2005), de modo que en este caso los productos incluirían a gases, LPG, gasolina y LCO. En esta tesis se consideró

al LCO como producto. También es común encontrar quienes definen la conversión en función de las producciones de compuestos particulares (Verstraete et al., 2005).

En general, la fracción másica de un compuesto o grupo de compuestos i , o producción, será:

$$y_i = \frac{m_i}{m_{Alim}^0} \times 100 \quad (2.3)$$

En el caso de mezclas de hidrocarburos cuyos componentes tienen la misma respuesta cromatográfica, la producción de cada hidrocarburo o grupo de hidrocarburos puede calcularse directamente a partir del análisis cromatográfico. La relación entre las masas de compuestos es equivalente a la relación de sus áreas cromatográficas, es decir

$$y_i = \frac{A_i}{A_T} (1 - y_{coque}) \quad (2.4)$$

donde

A_i : área cromatográfica del compuesto o grupo de compuestos i

A_T : área cromatográfica total de la muestra analizada.

y_{coque} : producción de coque, que se calcula según la ecuación 2.3, habiendo previamente determinado la masa de coque depositada sobre el catalizador.

Se debe recordar que todos los productos y reactivos del sistema, con excepción del coque, se encuentran en fase gas. Debido a que en algunos casos los compuestos pesados de más de aproximadamente 30-34 átomos de carbono por molécula, constituyentes de las alimentaciones empleadas, no tienen la misma respuesta cromatográfica que los hidrocarburos más livianos, sus producciones no pueden cuantificarse directamente por cromatografía gaseosa basándose solamente en los porcentajes de áreas (ecuación 2.4). Este inconveniente puede resolverse agregando un estándar interno a la muestra para cuantificar la masa de todos los productos generados en la conversión de la alimentación y, de esta manera, calcular las producciones como el cociente entre dicha masa y la masa conocida de reactivo, según la ecuación 2.3.

Respecto de la incorporación del estándar, una alternativa sería agregarlo a la alimentación antes de su inyección al reactor, para lo cual debería ser totalmente inerte en las condiciones de reacción y además cumplir ciertos requisitos en cuanto a su identificación por cromatografía gaseosa. Dado que es prácticamente imposible contar con algún compuesto de estas características, se estudió otra alternativa para la incorporación del estándar al sistema, luego de la reacción. En consecuencia, teniendo como viable esta última alternativa, la selección del estándar debía tener en cuenta que el mismo cumpla con las siguientes características:

- Ser estable a la temperatura del sistema (350 °C, en la cámara de vacío).
- No reaccionar con los productos de la reacción.
- Ser detectado por cromatografía gaseosa, con un detector de ionización de llama (FID)
- Eluir de la columna cromatográfica sin superposición con ninguno de los productos analizados, de modo de ser fácilmente identificable en el cromatograma.
- Ser gaseoso a 350 °C y bajo vacío, para facilitar su correcto mezclado con los productos de reacción en la cámara de vacío, pero líquido a temperatura ambiente para facilitar su agregado al sistema.

Dentro de las alternativas disponibles, el éter dietílico se presentó como el más conveniente debido a que, si bien coeluye con la diolefina 2m-1,3-C₄, la respuesta del detector FID a este compuesto es muy buena y su posición en el cromatograma es acorde a los requisitos buscados. En la Figura 2.14 se presenta parte de un cromatograma típico y se indica la posición del éter dietílico en el mismo. Además, la diolefina mencionada se encuentra en proporción sumamente reducida entre los productos, por lo que se puede despreciar.

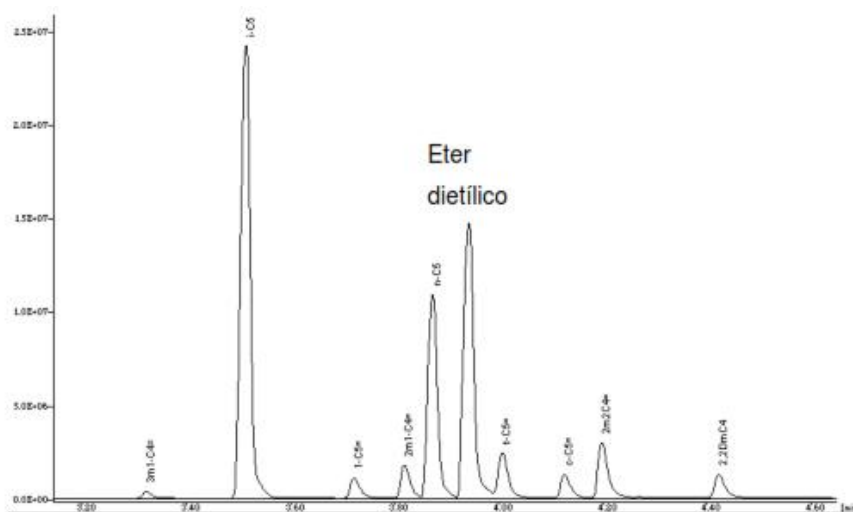


Figura 2.14. Fracción de un cromatograma de una muestra de gasolina comercial con 5% de éter.

Para poder llevar a cabo las experiencias con éter, se agregó al sistema un dispositivo experimental conformado por un puerto de inyección con septum y un conducto que lo une

con la cámara de vacío a través del cual se puede inyectar un volumen conocido del estándar mediante una jeringa.

Al producirse la apertura de la válvula de cierre una vez finalizada la reacción, se pone en contacto el reactor con la cámara de vacío, y los productos gaseosos originalmente presentes en el reactor se distribuyen entre ambos recipientes en función de sus temperaturas, volúmenes y presiones. Por lo tanto es posible calcular el número de moles presentes en reactor y cámara en ese momento de la siguiente forma:

$$n_{\text{riser}}^f = \frac{P_{\text{riser}}^f V_{\text{riser}}}{R T_{\text{riser}}} \quad (2.5)$$

$$n_{\text{cámara}}^f = \frac{P_{\text{cámara}}^f V_{\text{cámara}}}{R T_{\text{cámara}}} \quad (2.6)$$

donde

n_{riser}^f : número de moles presentes en el reactor luego de su evacuación.

$n_{\text{cámara}}^f$: número de moles presentes en la cámara de vacío luego de la evacuación del reactor.

P_{riser}^f : presión en el reactor luego de la evacuación.

$P_{\text{cámara}}^f$: presión en la cámara de vacío luego de la evacuación.

R : constante de los gases ideales, $0,082 \text{ atm lt K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$T_{\text{cámara}}$: temperatura de la cámara de vacío.

T_{riser} : temperatura del reactor.

$V_{\text{cámara}}$: volumen de la cámara de vacío.

V_{riser} : volumen del reactor.

Al tiempo final de reacción en el reactor hay nitrógeno y los hidrocarburos reactivos y productos, mientras que en la cámara hay nitrógeno. Dado que al producirse la evacuación se deja evolucionar el sistema hasta el equilibrio, las presiones finales en el reactor y la cámara son iguales, y tanto el reactor como la cámara tienen nitrógeno y la mezcla de hidrocarburos. Es posible definir una relación molar “r” entre los moles gaseosos (nitrógeno e hidrocarburos) que quedan en el reactor y los que hay en la cámara de vacío:

$$\frac{n_{\text{riser}}^f R T_{\text{riser}}}{V_{\text{riser}}} = \frac{n_{\text{cámara}}^f R T_{\text{cámara}}}{V_{\text{cámara}}} \quad (2.7)$$

$$r = \frac{n_{\text{riser}}^f}{n_{\text{cámara}}^f} = \frac{T_{\text{cámara}}}{V_{\text{cámara}}} \frac{V_{\text{riser}}}{T_{\text{riser}}} \quad (2.8)$$

Considerando que la composición de la mezcla gaseosa, y consecuentemente su peso molecular promedio, es la misma en el reactor y en la cámara, la relación r definida anteriormente es válida también para las relaciones másicas entre el reactor y la cámara para cualquier producto o grupo de productos, sin contemplar el nitrógeno:

$$r = \frac{m_{i,\text{riser}}^f}{m_{i,\text{cámara}}^f} = \frac{n_{\text{HC},\text{riser}}^f}{n_{\text{HC},\text{cámara}}^f} = \frac{T_{\text{cámara}}}{V_{\text{cámara}}} \frac{V_{\text{riser}}}{T_{\text{riser}}} \quad (2.9)$$

De este modo, la masa total de los productos de reacción con punto de ebullición menor o igual a 344 °C, m_{prod} , o de cualquier producto particular i , m_i , se puede calcular fácilmente a partir de la masa de dichos productos presentes en la cámara y de la relación r :

$$m_{\text{prod}} = m_{\text{prod,riser}}^f + m_{\text{prod,cámara}}^f = r m_{\text{prod,cámara}}^f + m_{\text{prod,cámara}}^f = (r+1) m_{\text{prod,cámara}}^f$$

$$m_i = (r+1) m_{i,\text{cámara}}^f \quad (2.10)$$

La masa de productos, $m_{\text{prod,cámara}}^f$, o de cualquier producto particular, $m_{i,\text{cámara}}^f$, en la cámara de vacío, se calcula a partir de la masa de estándar agregado:

$$m_{\text{prod,cámara}}^f = \frac{f_{\text{prod}} A_{\text{prod}}}{f_{\text{std}} A_{\text{std}}} m_{\text{std}} \quad (2.11)$$

$$m_{i,\text{cámara}}^f = \frac{f_{\text{prod}} A_i}{f_{\text{std}} A_{\text{std}}} m_{\text{std}} \quad (2.12)$$

siendo

f_{prod} : factor de respuesta cromatográfico del detector FID para todos los hidrocarburos con punto de ebullición menor a 344 °C, que se asume igual a 1,00.

A_{prod} : área cromatográfica de la totalidad de productos, compuestos con punto de ebullición menor a 344 °C.

f_{std} : factor de respuesta cromatográfico del detector FID para el estándar interno (para el éter dietílico igual a 1,72).

A_{std} : área cromatográfica del estándar interno.

m_{std} : masa de estándar incorporada a la cámara de vacío.

Finalmente, con las masas calculadas es posible calcular las producciones individuales o de grupos de productos según la ecuación (2.3), y la conversión según la ecuación (2.13):

$$X = y_{Gases} + y_{LPG} + y_{Gasolina} + y_{LCO} + y_{Coque} \quad (2.13)$$

La masa de éter dietílico a inyectar en el equipo se determinó de modo de lograr una concentración másica final del orden del 5 % en la cámara de vacío. Considerando que una conversión del 70 % implica una masa de productos en la cámara de aproximadamente 0,1 gr, la masa a inyectar sería aproximadamente 0,005 g, equivalente a un volumen de 7 μ l.

Así, por medio de esta implementación sencilla es posible determinar la masa de los productos sin modificar el método cromatográfico.

Resumiendo todo lo anterior, es posible evaluar la conversión por dos maneras diferentes en función de la respuesta cromatográfica de la alimentación:

Incorporando un estándar interno: por análisis de áreas cromatográficas de los hidrocarburos menores a nC_{20} , para muestras donde la respuesta cromatográfica de todos los componentes de la alimentación no es la misma. Se utiliza la ecuación (2.3) para el cálculo de las producciones, y el estándar interno para el cálculo de las masas de productos (ecuaciones 2.9 a 2.12).

Sin estándar interno: por análisis de las áreas cromatográficas de la totalidad de la muestra, para muestras donde la respuesta cromatográfica de todos los componentes de la alimentación es la misma, por lo que la relación de sus masas es la misma que la de sus áreas cromatográficas. Se utiliza la ecuación (2.4) para el cálculo de las producciones.

2.2.2 CONVERSIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS PARA EL CASO DE ALIMENTACIONES RESIDUALES

El manejo en laboratorio de alimentaciones pesadas genera numerosos inconvenientes, tanto desde el punto de vista analítico, como también respecto de su inyección al reactor. En el caso de los residuos, que son sumamente viscosos, es prácticamente imposible inyectarlos a temperatura ambiente al reactor para evaluar su reactividad, por lo que la disolución de los mismos en un solvente inerte o de reactividad conocida facilitaría su manejo. Como ya se mencionara, dada la presencia de compuestos con más de 40 átomos de carbono por molécula, que no pueden cuantificarse

adecuadamente con técnicas analíticas cromatográficas convencionales, la incorporación de un estándar permite la determinación del residuo sin convertir. Dado que se utilizó un residuo atmosférico, en adelante se lo simbolizará como ATR en las ecuaciones y en el texto.

Para este trabajo se seleccionaron dos solventes en los que previamente se verificó la adecuada solubilidad del residuo, que son tolueno y metil-naftaleno.

Para el caso del tolueno, su conversión genera como productos principales benceno y xilenos, y muy poca cantidad de hidrocarburos con seis o menos átomos de carbono (C6-), aromáticos con nueve átomos de carbono por molécula, naftaleno y metil-naftaleno como productos secundarios.

Por su parte, el metil-naftaleno genera como productos principales naftaleno, productos en el rango del LCO y una pequeña cantidad de C6-. Además, este solvente genera muy pocos compuestos aromáticos en el rango C6-C9 (benceno, tolueno y xilenos).

Por lo tanto la conversión se define como:

$$X = \frac{m_{Alim}^0 - m_{Alim}^f}{m_{Alim}^0} \times 100 \quad (2.14)$$

donde m_{Alim}^0 : masa inicial de alimentación, inyectada al reactor.

m_{Alim}^f : masa de alimentación sin convertir al finalizar la reacción.

Teniendo en cuenta que la masa total inyectada al reactor (residuo más solvente) debe ser igual a la masa de hidrocarburos al final de la reacción, es posible escribir:

$$m_{ATR}^0 + m_{Ste}^0 = m_{Total}^0 = m_{C20-} + m_{ATR}^f + m_{coque} \quad (2.15)$$

donde m_{Ste}^0 : masa inicial de solvente inyectada al reactor.

m_{C20-} : incluye hidrocarburos con puntos de ebullición hasta 344°C (gases secos, LPG, gasolina y LCO), la masa de solvente sin reaccionar y sus productos, así como también los productos del residuo, dado que todos ellos son hidrocarburos con 20 o menos átomos de carbono por molécula.

m_{coque} : es la masa de coque depositada sobre el catalizador al finalizar la reacción.

De este modo se tiene:

$$m_{ATR}^0 + m_{Ste}^0 = m_{Total}^0 = m_{C20-} + m_{ATR}^f + m_{coque} \quad (2.16)$$

$$x_{ATR} = \left(\frac{m_{ATR}^0 - m_{ATR}^f}{m_{ATR}^0} \right) 100 \quad (2-17)$$

m_{C20} - se calcula mediante el agregado de un estándar interno a los efluentes del reactor.

Si se considera que no hay interacción entre el residuo y el solvente (por ejemplo, que no existe competencia por los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador), la masa de un producto i que es generada exclusivamente por el residuo ($m_{i,ATR}$), se puede calcular como la diferencia entre la masa total del producto y la masa de producto generada por el solvente, es decir

$$m_{i,ATR} = m_i - m_{i,Ste} \quad (2.18)$$

donde

m_i : masa total del compuesto i producida en la conversión de la mezcla residuo-solvente, que se calcula a partir del agregado de una masa conocida de estándar interno.

$m_{i,ATR}$: masa del compuesto i producida por el residuo.

$m_{i,Ste}$: masa del compuesto i producida por el solvente, calculada a partir de la experiencia de conversión del solvente puro sobre el mismo catalizador y bajo las mismas condiciones experimentales, según

$$m_{i,Ste} = y_{i,Ste} m_{Ste}^0 \quad (2.19)$$

donde: $y_{i,Ste}$: fracción másica del compuesto i producido en la conversión del solvente puro.

En el caso de que el solvente se convierta en menor medida cuando está presente el residuo, la suposición de inexistencia de interacción solvente-residuo no es válida y los cálculos cambiarían. Esto puede ser consecuencia de la competencia entre solvente y residuo por los sitios activos, en la que éste estaría favorecido por su mayor afinidad por los mismos.

Si se conoce la conversión real del solvente en presencia del residuo, es decir, la que implica la existencia de interacción entre ambos, se pueden calcular las masas individuales reales de los productos generados por el solvente por interpolación de datos en las curvas de producción vs. conversión del solvente puro, para descontarlas según la ecuación (2.18) a la masa total de cada producto, y obtener así la masa de producto generada sólo por el residuo. Es decir, para los productos principales de los solventes, obtenidos de las

experiencias con solventes puros, se grafican las producciones individuales en función de la conversión y estas curvas se ajustan a un polinomio según la ecuación 2.20.

$$y_{i,ste} = a_1 x_{Ste} + a_2 x_{Ste}^2 \quad (2.20)$$

donde

a_i : constantes.

x_{Ste} : conversión del solvente puro.

La ecuación (2.20) permite predecir las fracciones másicas de los principales productos generados por el solvente, para cualquier valor de conversión. Con estas constantes a_1 y a_2 , en las experiencias de residuo disuelto en solventes, se calcula la masa de producto aportada sólo por el solvente en la mezcla, según la ecuación (2.21)

$$m_{i,Ste} = [a_1 x_{Ste}^{real} + a_2 (x_{Ste}^{real})^2] m_{Ste}^0 \quad (2.21)$$

donde

x_{Ste}^{real} : conversión real del solvente en la mezcla (tiene en cuenta la interacción).

En el caso de utilizar tolueno como solvente, su conversión real podría estimarse conociendo cuánto tolueno proviene del residuo. Las experiencias en iguales condiciones con mezclas de residuo y metil-naftaleno permitirían conocerlo, dado que éste no genera tolueno, y por lo tanto todo el tolueno observado sería producto de la conversión del residuo. De éste modo, conociendo la masa total de solvente (tolueno) y la masa de tolueno proveniente del residuo, se puede calcular por diferencia la masa de tolueno remanente de la reacción del solvente y, consecuentemente, la conversión real del mismo.

Es decir:

$$x_{real}^T = 100 - w_{T, Ste} \quad (2.22)$$

donde :

x_{real}^T : conversión real del tolueno en las experiencias con la mezcla de residuo y tolueno.

porcentaje de tolueno aportado sólo por el solvente.

$$w_{T, Ste} = \frac{m_{T, Ste}}{m_{Ste}^0} 100$$

$$w_{T, Ste} = \frac{m_{T, Ste}}{m_{Ste}^0} 100 \quad (2-23)$$

$m_{T, Ste}$: masa de tolueno aportada por el solvente. Se calcula con (2.24), teniendo en cuenta el tolueno generado en las experiencias con m-naftaleno, que es exclusivamente proveniente del residuo ($m_{T,ATR}$) y la masa de tolueno generada por la mezcla de tolueno y residuo ($m_{T,T-ATR}$)

m_{ste}^0 : masa inicial de tolueno en las experiencias con la mezcla de tolueno y residuo

$$m_{T,Ste} = m_{T,T-ATR} - m_{T,ATR} \quad (2.24)$$

Análogamente, en el caso de utilizar metil-naftaleno como solvente, su conversión real podría estimarse conociendo cuánto metil-naftaleno proviene del residuo. Para ello puede aplicarse un procedimiento equivalente al usado para el caso del tolueno como solvente. Ahora, dado que el tolueno no genera metil-naftaleno, las experiencias con mezclas de residuo y tolueno permitirían conocer la masa de metil-naftaleno generada por el residuo.

Teniendo en cuenta la reactividad de ambos solventes se consideró más adecuado calcular las distribuciones de productos a partir de las experiencias del residuo con tolueno como solvente. Dado que el m-naftaleno no produce compuestos aromáticos de seis a ocho átomos de carbono (C6-C8), las experiencias del residuo disuelto en m-naftaleno generaron la información válida de selectividad para estos compuestos aromáticos dentro del grupo gasolina. Así, se combinan las observaciones de residuo en tolueno (para todos los productos excepto aromáticos C6-C8), y de residuo en metil-naftaleno (para aromáticos C6-C8), utilizando como nexo para los cálculos el grupo de compuestos C6- (es decir, con seis o menos átomos de carbono), que son productos generados de manera importante por el residuo y en muy baja proporción por ambos solventes.

Para los cálculos se definen entonces ocho grupos de compuestos (en algunos casos son compuestos individuales) que cubren todos los productos de la conversión del residuo: C6-, benceno, tolueno, xilenos, naftaleno, metil-naftaleno, LCO (compuestos C12-C20) y otros (compuestos no incluidos en ninguno de los grupos anteriores). Para cada grupo se determina experimentalmente la relación R, a partir de las experiencias del residuo disuelto en tolueno (TOL) o metil-naftaleno (M NAFT), según las siguientes expresiones:

$$R_i = \frac{w_{i,ATR}^{M NAFT}}{w_{C6-,ATR}^{M NAFT}} \quad i: \text{ benceno, tolueno, xilenos} \quad (2.25)$$

$$R_j = \frac{w_{j,ATR}^T}{w_{C6-,ATR}^T} \quad j: \text{naftaleno, m-naftaleno, LCO, otros} \quad (2.26)$$

donde:

$$w_{k,ATR} = \frac{m_{k,ATR}}{m_{\text{prod,ATR}}} \quad k: i, j, C6-$$

$w_{j,ATR}^{\text{TOL}}$: fracción másica de j (naftaleno, metil-naftaleno, LCO, otros), obtenida en las experiencias del residuo disuelto en tolueno.

$w_{i,ATR}^{\text{MNAFT}}$: fracción másica de i (benceno, tolueno, xilenos), obtenida en las experiencias del residuo disuelto en m-naftaleno.

$m_{\text{prod,ATR}}$: masa total de productos de la conversión del residuo.

Combinando la información anterior es posible calcular las fracciones másicas de la conversión del residuo, correspondientes a cada uno de los ocho grupos de compuestos definidos anteriormente (es decir, $w_{k,ATR}$, donde k es la forma genérica de indicar el grupo i o grupo j), resolviendo el siguiente sistema (ecuaciones 2.27 a 2.29):

$$\frac{w_{i,ATR}}{w_{C6-,ATR}} = R_i = \frac{w_{i,ATR}^{\text{MNAFT}}}{w_{C6-,ATR}^{\text{MNAFT}}} \quad i: \text{benceno, tolueno, xilenos.} \quad (2.27)$$

$$\frac{w_{j,ATR}}{w_{C6-,ATR}} = R_j = \frac{w_{j,ATR}^{\text{TOL}}}{w_{C6-,ATR}^{\text{TOL}}} \quad j: \text{naft., m-naft., LCO, otros.} \quad (2.28)$$

$$w_k = 1 \quad (2.29)$$

Por otro lado, dado que se conocen las distribuciones de productos individuales dentro de los grupos definidos como C6- y otros (con el detalle proporcionado por el análisis cromatográfico), es posible calcular, para un dado tiempo de contacto y sobre un dado catalizador, a partir de las experiencias con mezclas de residuo en tolueno, todas las producciones y selectividades individuales de los compuestos generados exclusivamente por el residuo, excepto para el benceno, tolueno y xilenos, para lo cual, como se indicó previamente, se hace uso de la información de selectividades brindada por las experiencias de mezclas de residuo en m-naftaleno.

Un ejemplo detallado de aplicación de éste método de cálculo se presenta en el Capítulo 3.

2.2.3 BALANCES DE MASAS

El balance de masas para cada experimento implica comparar la masa de reactivos inyectada inicialmente al reactor con las masas de productos y de reactivos sin reaccionar recuperadas al final del experimento:

$$\%Rec = \frac{m_{\text{prod}} + m_{\text{coque}} + m_{\text{Alim}}^f}{m_{\text{Alim}}^0} \times 100 \quad (2.30)$$

donde:

%Rec : porcentaje de recuperación.

m_{prod} : masa de productos de reacción (punto ebullición menor a 344 °C).

m_{coque} : masa de coque depositada en el catalizador.

m_{Alim}^f : masa de alimentación al finalizar la evacuación (sin reaccionar).

La masa de hidrocarburos existente en la fase gas, m_{HC} , luego de la evacuación posterior a la reacción, incluye los hidrocarburos remanentes en la cámara y en el reactor, es decir:

$$m_{\text{HC}} = m_{\text{prod}} + m_{\text{Alim}}^f = m_{\text{HC,riser}}^f + m_{\text{HC,cámara}}^f \quad (2.31)$$

donde:

$m_{\text{HC,cámara}}^f$: masa de hidrocarburos evacuada luego de la reacción (en la cámara).

$m_{\text{HC,riser}}^f$: masa de hidrocarburos remanentes en el reactor luego de la evacuación.

Dadas las condiciones de reacción, que incluyen altas temperaturas (superiores a 500 °C) y bajas presiones (menores a 3 atm), se puede considerar que:

$$n_{\text{HC,cámara}}^f = y_{\text{HC}} \frac{(P_{\text{cámara}}^f - P_{\text{cámara}}^0) V_{\text{cámara}}}{R T_{\text{cámara}}} \quad (2.32)$$

$$n_{\text{HC,riser}}^f = y_{\text{HC}} \frac{P_{\text{riser}}^f V_{\text{riser}}}{R T_{\text{riser}}} \quad (2.33)$$

siendo:

$n_{\text{HC,cámara}}^f$: moles de hidrocarburos en la cámara de vacío.

$n_{\text{HC,riser}}^f$: moles de hidrocarburos remanentes en el reactor.

y_{HC} : fracción molar de hidrocarburos en el reactor antes de la evacuación.

$P_{\text{cámara}}^0$: presión en la cámara de vacío antes de la evacuación.

P_{riser}^f : presión en el reactor luego de la evacuación.

$P_{\text{cámara}}^f$: presión en la cámara de vacío después de la evacuación.

Considerando que antes de la reacción se presuriza el reactor con gas inerte (N_2) hasta la presión de una atmósfera, se puede expresar la fracción molar de hidrocarburos en el reactor al finalizar la reacción, y_{HC} , como:

$$y_{\text{HC}} = \frac{(P_{\text{riser}}^R - P_{\text{riser}}^0)}{P_{\text{riser}}^R} \quad (2.34)$$

donde

P_{riser}^0 : presión inicial en el riser.

P_{riser}^R : presión máxima alcanzada en el reactor al finalizar la reacción, antes de la evacuación.

Finalmente, la masa de hidrocarburos en la fase gas en el sistema puede calcularse según

$$m_{\text{HC}} = \overline{\text{PM}}(n_{\text{HC,riser}}^f + n_{\text{HC,cámara}}^f) \quad (2.35)$$

El peso molecular promedio de la fase gaseosa, $\overline{\text{PM}}$, incluye reactivo sin convertir y productos gaseosos. Su cálculo se efectúa a partir del análisis cromatográfico con la siguiente expresión:

$$\overline{\text{PM}} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\text{PM}_i}} = \frac{1}{\sum \frac{A_i}{A_T} \frac{1}{\text{PM}_i}} \quad (2.36)$$

siendo:

y_i : fracción másica del compuesto o grupo de compuestos i .

PM_i : peso molecular del compuesto o grupo de compuestos i .

Como se comentara, en algunas ocasiones la alimentación no tiene la misma respuesta cromatográfica para todos sus componentes, lo que impide calcular el peso molecular promedio (que incluye al reactivo) a partir de las áreas correspondientes (ecuación 2.36, donde no se puede conocer el valor de la fracción másica de cada compuesto) y consecuentemente realizar un correcto balance de masas. El agregado del estándar interno permite calcular la conversión, aunque no el balance de masas. El empleo del estándar permite cuantificar la masa de productos pero no la de reactivo sin convertir individualmente. Para calcular dicha masa a partir del estándar se debe suponer que el balance de masas es del 100 %, es decir que $m_{\text{Alim}}^f = m_{\text{Alim}}^0 - (m_{\text{prod}} + m_{\text{coque}})$.

A modo de ejemplo, la Figura 2.15 presenta una planilla resumen típica del resultado de procesamiento de los datos de una experiencia.

Todas las experiencias de conversión se realizaron con las siguientes condiciones:

- C/O: 5,8.
- Temperatura: 550 °C.
- Tiempos de reacción: desde 5 hasta 25 segundos.

Total 0.895

Suma Global
Total 100

Capítulo 2 - Experimental

NCAPE - Grupo FCC

RECAP, 15s, C/O 5.8, Tol+Res 25%

Condiciones generales			
Catalizador	RECAP	Densidad alim	0.87 g/cm ³
Masa catal	0.80 g	Vol alim	0.16 cm ³
Alimentación	Tol+Res 25 %	Masa alim	137.5 mg
		Cat/Oil	5.82
		Temperatura	550 °C
		Tpo reacción, t _r	15.00 s

Cámara vacío		Patron		Reactor	
Temperatura	332.2 °C	V eter	7 ul	Volumen	0.0469 lt
Volumen	0.54 lt	Dens eter	0.71 g/cm ³	Presión inicial	15.28 psig
Presión inicial	0.303 psig	f_eter	1.7214	Presión a tr	46.99 psig
Presión final	3.067 psig	Masa eter	4.97 mg	Presión final	2.7 psig

Coque		Masa ste		CG Area h/C20	
Coque sobre el	0.54 %	Masa Residuo	34.4 mg	CG Area Patrón	2.72E+06

PRODUCCIÓN (%w)		RESULTADOS	
Aromáticos		ANÁLISIS DE OLEFINAS	
Bz	-7.992	iC4=	1.57
Tol	34.558	iC5=s	0.98
AromC8	-1.968	iC6=s	1.002
AromC9	2.060	nC4=s	2.774
AromC10-11	1.888	nC5=s	1.112
Total C6-C9	26.658	nC6=s	0.547
		CyC5=	0.079
		CyC6=s	0.000
		DiOlefC4	0.000
		DiOlefC5	0.000
		DiOlefC6	0.000
		UK/compuestos no ident	
		Total	0.138
		Total por atomos de C	
		C1	0.717
		C2s	2.164
		C3s	4.191
		C4s	6.136
		C5s	4.445
		C6s	-5.188
		C7s	35.915
		C8s	-0.924
		C9s	2.169
		C10s	1.821
		Selectividad	
		C2 ⁼ /C2 ^{tot}	1.0000
		C3 ⁼ /C3 ^{tot}	1.0000
		C4 ⁼ /C4 ^{tot}	0.4521
		C5 ⁼ /C5 ^{tot}	0.4886
		C6 ⁼ /C6 ^{tot}	-0.2986
		(C3 ⁼ +C4 ⁼)/(C3+C4)	0.6745
		iC4/C4 ^{tot}	0.4145
		iC5/C5 ^{tot}	0.4373
		nC5/C5 ^{tot}	0.0665
		C2/C4	0.3527
		BALANCE DE MASAS	
		moles de hidrocarburos	
		moles	1.50E-03 mol
		Cámara, final	1.38E-03 mol
		Reactor, final	8.62E-05 mol
		Masas de hidrocarburos	
		Cámara, final	1.32E-01 g
		Reactor, final	8.20E-03 g
		Total in fase gas	1.40E-01 g
		Coquee	4.35E-03 g
		Masa recuperad	1.44E-01 g
		% Recuperació	98.6 %
		CONVERSION	60.44
		GASOLINE RON	107.21
		Peso molec pr	95.182
		Resumen (%w)	
		Gases (C1-C2)	2.88
		LPG (C3-C4)	10.33
		Gasolina (C5-C1)	38.91
		LCO (C13-C20)	2.58
		RES (C20+)	35.63
		Coque	10.73
		Patrón	
		rw (wr/wc)	0.0639
		rw (b) Pr ≠ Pc	0.0624
		M _{prod cam} (h/C)	116.43 mg
		M _{prod} (h/C20)	123.87 mg
		M _{Res final}	13.594 mg
		M _{coque_res}	3.68609188 mg
		m _{coque_ste}	0.66754013 mg
		Aromáticos	
		Bz	-7.992
		Tol	34.558
		AromC8	-1.968
		AromC9	2.060
		AromC10-11	1.888
		Total C6-C9	26.658
		n-Parafinas	
		C2	0.000
		C3	0.000
		C4	0.818
		C5	0.296
		C6	0.208
		C7	0.196
		C8	0.060
		C9	0.043
		C10	0.000
		C11-12	0.197
		Total	1.817
		i-Parafinas	
		iC4	2.543
		iC5	1.944
		iC6s	0.715
		iC7s	0.448
		iC8s	0.593
		iC9s	0.067
		iC10s	0.275
		Total	6.586
		Olefinas	
		C2=	2.164
		C3=	4.191
		C4=	2.774
		C5=	2.172
		C6=	1.549
		C7=	0.415
		C8=	0.246
		C9=	0.000
		C10=	0.000
		Total	13.512
		Nafténicos	
		Total	0.895
		Suma Global	
		Total	100

Suma Global
Total 100

Figura 2.15. Planilla resumen de resultados.

2.3 ALIMENTACIONES Y CATALIZADORES EMPLEADOS

2.3.1 ALIMENTACIONES

2.3.1.1 Experiencias de conversión

Se utilizaron tres alimentaciones con diferentes características:

- **Alimentación residual:** es la corriente de fondo de una torre de destilación atmosférica, obtenida de un crudo nafténico. En adelante se le llamará residuo atmosférico, ATR.
- **VGO, gas oil de vacío:** alimentación convencional en las unidades de FCC, provisto por una empresa refinadora mexicana.
- **DO, Diesel Oil:** es un corte que abarca un rango de puntos de ebullición similar al del LCO de FCC. El DO fue seleccionado oportunamente como aproximadamente representativo de las alimentaciones convencionales de FCC, ya que, al igual que éstas, es una mezcla sumamente compleja de hidrocarburos. Tiene la ventaja de ser menos reactivo, dado su mayor contenido de compuestos aromáticos, lo que permitiría diferenciar el efecto del residuo, cuando se los empleó mezclados, sobre la conversión y selectividad global.

Las características de cada alimentación se muestran en la Tabla 2.2.

2.3.1.2 Experiencias con reactivo test

Muchos de los problemas que se encuentran en el procesamiento de alimentaciones residuales se deben a la presencia de asfaltenos. Debido a la complejidad de dichas estructuras, los estudios sobre su comportamiento presentan varias limitaciones. Una de ellas es su separación, ya que las técnicas experimentales involucran el consumo de cantidades altas de solvente y de tiempo.

Cómo se mencionara en el Capítulo 1, para la determinación de accesibilidad mediante una reacción test se podría realizar el craqueo de moléculas voluminosas, de características asimilables a las de una determinada alimentación. Es por esto que se buscó alguna molécula que fuera representativa de los residuos, más específicamente de los asfaltenos y con base en la información disponible en bibliografía (López-Linares et al., 2005, 2006) se seleccionó la quinolina-65 (Q-65). Esta molécula además de estar disponible comercialmente, presenta heteroátomos y una cadena lateral alquílica, lo que le asigna algunas propiedades estructurales asemejables a los asfaltenos. Con dicha molécula se buscó analizar el comportamiento de tales estructuras sobre superficies catalíticas comerciales y en experiencias realizadas en condiciones cercanas a las del proceso comercial de FCC.

En la Tabla 2.3 se presentan las características de Q 65, cuya representación esquemático se presenta en la Figura 1.13 (ver Capítulo 1, Sección 1.2.5).

Tabla 2.2. Propiedades de las alimentaciones utilizadas

	DO		VGO		ATR	
Densidad (g cm ⁻³)	0.90		0.92		0.95	
°API	25.50		22.30		16.20	
Azufre (%)	0.3		2.03		1.40	
CCR (%)	0.0997		0.11		8.11	
Nitrógeno total (ppm)			1441		1650	
Hierro (ppm)			2.36		28	
Niquel (ppm)			0.10		13	
Vanadio (ppm)			0.73		30	
Destilación (°C)	Inicial	162.8	Inicial	226	Inicial	295
	10%	198.5	10%	361	10%	411
	30%	222.9	30%	408	20%	449
	50%	254.1	50%	432	30%	473
	70%	294.9	70%	456	40%	500
	90%	341.7	90%	494	Final	514
	Final	365.1	Final	539		

Tabla 2.3. Propiedades de la Q-65

Formula Molecular	C ₃₀ H ₂₉ NO ₂ S
Peso Molecular	467.62
Número CAS ¹	834884-59-2
Punto de Fusión (°C)	178-193
% Carbono	73.16
% Nitrógeno	3.63

¹ Identificación numérica única para compuestos químicos de la *Chemical Abstracts Service* (CAS), división de la Sociedad Química Americana.

2.3.2 CATALIZADORES

Se utilizaron dos catalizadores equilibrados en planta provistos por empresas refinadoras. Sus principales características se resumen en la Tabla 2.4. Parte de esta información fue proporcionada por las refinerías que proveyeron los catalizadores:

Tabla 2.4. Propiedades de los catalizadores

Catalizador	E-CAT R	E-CAT D
Fabricante	FCC SA	FCC SA
TCU (Å) ⁽¹⁾	24.27	24.23
REO (%)	2.940	1.260
Zeolita (%) ⁽²⁾	14.8	18.1
Sg (m ² g ⁻¹) ⁽³⁾	125	139
Vol. Microporos (cm ³ g ⁻¹) ⁽⁴⁾	0.043	0.051
Fe (%)	0.420	n.d.
Ni (%)	0.510	0.400
V (%)	0.580	0.270
Aplicaciones	Residuos	Alimentación convencional

⁽¹⁾ Norma ASTM D-3942/85.

⁽²⁾ Método de Johnson (Johnson, 1978) con adsorción de N₂.

⁽³⁾ Método BET con adsorción de N₂.

⁽⁴⁾ Método t plot.

2.4 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Como podrá apreciarse en la lectura de esta Tesis, su estructura incluye la presentación de resultados en capítulos que constituyen, en sí mismos, unidades a las que en el marco insoslayable de unidad y consistencia general, se trató de asignar la mayor independencia posible. De este modo, algunas cuestiones introductorias, o de respaldo al análisis presentado, puede también estar presente en otros capítulos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

REACTIVIDAD DE RESIDUOS.

CONVERSIÓN DE MEZCLAS

RESIDUO - SOLVENTE

3 RESULTADOS EXPERIMENTALES. REACTIVIDAD DE RESIDUOS. CONVERSIÓN DE MEZCLAS RESIDUO - SOLVENTE

3.1 EXPERIENCIAS CON SOLVENTES PUROS

Como se comentara en el Capítulo 2, para las experiencias de determinación de reactividad, se disolvió el residuo (ATR) en dos solventes de baja reactividad, tolueno (TOL) y metil-naftaleno (M NAFT). Con estos solventes puros se hicieron experiencias sobre dos catalizadores para observar su comportamiento bajo las condiciones de reacción del proceso comercial, de modo de generar información de referencia.

En la Figura 3.1 se muestran las conversiones en función del tiempo de ambos solventes con ambos catalizadores. Se puede observar que la conversión de TOL presenta valores hasta aproximadamente 20 %. Por su parte, el M NAFT muestra una mayor conversión, hasta aproximadamente 40 %.

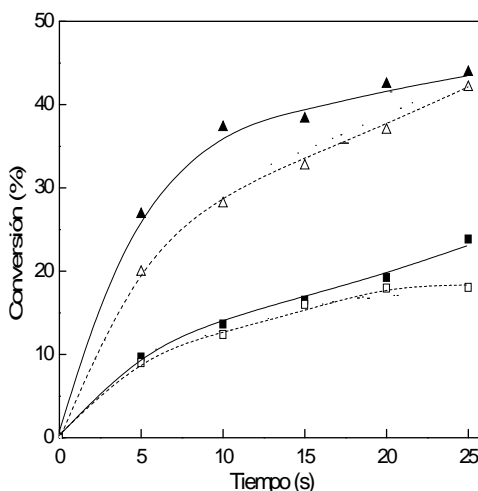


Figura 3.1. Conversión de solventes (%) sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de puntos). Símbolos: TOL (), M NAFT ().

Analizando la distribución de productos, que se presentan en las Tablas 3.1 y 3.2, puede observarse que el TOL genera benceno y xilenos como productos principales, y muy pocos compuestos no aromáticos con seis o menos átomos de carbono por molécula (C6-), aromáticos de nueve átomos de carbono por molécula (C9), naftaleno y m-naftaleno como productos secundarios. El M NAFT genera como productos principales naftaleno, LCO* (compuestos en el rango del LCO, es decir, C13-C20, excluyendo el m-naftaleno) y pequeñas proporciones de compuestos C6-. Este solvente genera muy baja proporción de compuestos aromáticos con seis a nueve átomos de carbono por molécula (rango C6-C9: benceno, tolueno, xilenos o aromáticos C8 y aromáticos C9).

Tabla 3.1. Distribución de productos (%) de la conversión de TOL y M NAFT sobre el catalizador E-Cat R.

Tiempo (s)	5		10		15		20		25	
Solvente	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT
C6-	0,13	0,17	0,17	0,25	0,22	0,33	0,25	0,39	0,39	0,44
Benceno	2,52	0,09	4,11	0,11	5,89	0,14	6,63	0,15	0,15	0,18
Tolueno	91,14	0,43	87,61	0,35	83,99	0,57	82,05	0,45	0,45	0,56
Arom C8	4,03	0,13	5,58	0,16	6,95	0,23	7,85	0,25	0,25	0,33
Arom C9	0,24	0,00	0,41	0,04	0,59	0,05	0,70	0,06	0,06	0,13
Naftaleno	0,02	7,38	0,05	10,71	0,11	12,81	0,12	14,68	14,68	16,84
m-naftaleno	0,00	80,12	0,00	71,89	0,06	67,36	0,07	63,06	63,06	57,94
LCO*	0,00	7,29	0,00	10,80	0,00	11,83	0,00	13,56	13,56	15,52
Otros	0,06	0,05	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06
Coque	1,86	4,35	2,02	5,67	2,14	6,67	2,30	7,39	7,39	8,00

Tabla 3.2. Distribución de productos (%) de la conversión de TOL y M NAFT sobre el catalizador E-Cat D.

Tiempo (s)	5		10		15		20		25	
Solvente	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT
C6-	0,21	0,50	0,29	0,77	0,32	0,83	0,37	0,94	0,45	1,01
Benceno	3,02	0,29	4,80	0,38	6,07	0,45	7,21	0,47	9,35	0,55
Tolueno	90,31	1,1	86,35	1,06	83,49	1,14	80,76	1,18	76,14	1,25
Arom C8	4,58	0,49	6,26	0,67	7,45	0,74	8,7	0,79	10,58	0,81
Arom C9	0,34	0,15	0,57	0,25	0,71	0,27	0,89	0,28	1,15	0,27
Naftaleno	0,03	11,16	0,08	15,67	0,13	15,78	0,15	16,96	0,22	17,49
m-naftaleno	0,00	67,88	0,02	57,37	0,09	55,34	0,11	50,85	0,17	49,15
LCO*	0,00	11,01	0,00	15,00	0,00	14,90	0,00	16,65	0,00	16,85
Otros	0,05	0,17	0,02	0,26	0,03	0,23	0,02	0,24	0,01	0,21
Coque	1,46	7,25	1,61	8,54	1,71	10,32	1,79	11,65	1,91	12,41

El TOL no sólo presenta menor conversión que el M NAFT, sino que también genera una menor cantidad de productos, por lo que resulta más adecuado para el cálculo de la conversión y de la distribución de productos del ATR, como se discutiera en el Capítulo 2.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se presenta la producción de los grupos principales de hidrocarburos generados por la conversión del TOL (gases secos, LPG, gasolina, LCO y coque).

Tabla 3.3. Producción (%) de grupos principales en la conversión de TOL y M NAFT sobre el catalizador E-Cat R.

Tiempo (s)	5		10		15		20		25	
	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT
Solvente										
Gases	0,02	0,07	0,04	0,12	0,07	0,17	0,08	0,22	0,09	0,25
LPG	0,06	0,09	0,08	0,12	0,10	0,15	0,13	0,16	0,13	0,18
Gasolina	98,06	8,03	97,86	11,39	97,63	13,82	97,42	15,61	97,14	18,11
LCO	0,00	87,46	0,00	82,7	0,06	79,19	0,07	76,62	0,09	73,46
Coque	1,86	4,35	2,02	5,67	2,14	6,67	2,30	7,39	2,55	8,00

Tabla 3.4. Producción (%) de grupos principales de la conversión de TOL y M NAFT sobre el catalizador E-Cat D.

Tiempo (s)	5		10		15		20		25	
	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT	TOL	M NAFT
Solvente										
Gases	0,05	0,15	0,07	0,27	0,09	0,34	0,10	0,40	0,15	0,45
LPG	0,11	0,32	0,16	0,45	0,17	0,45	0,21	0,49	0,25	0,51
Gasolina	98,38	13,39	98,13	18,36	97,94	18,64	97,79	19,96	97,51	20,63
LCO	0,00	79,06	0,02	72,37	0,09	70,24	0,11	67,50	0,17	66,00
Coque	1,46	7,08	1,61	8,54	1,71	10,32	1,79	11,65	1,91	12,41

3.2 EXPERIENCIAS CON MEZCLAS DE RESIDUO Y TOLUENO

3.2.1 TÉCNICA DE DISOLUCIÓN EN SOLVENTES. GENERACIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 3.5 se muestra parte de los resultados obtenidos en una de las experiencias de conversión de la mezcla TOL-ATR a fin de clarificar el método experimental para determinar la reactividad de ATR, descrito en el Capítulo 2, Sección 2.2.2.

Tabla 3.5. Fragmento de una planilla de cálculo usada en las experiencias de conversión de la mezcla TOL-ATR.

Tpo. Ret. (min)	Area (pA*s) ⁽¹⁾	Identificación	m _i (mg) ⁽²⁾	m _i ^{STE} (mg) ⁽³⁾	m _i ^{ATR} (mg) ⁽⁴⁾	w _i ^{TOL} (%) ⁽⁵⁾
3,257	394045	C1	0,355	0,001	0,354	1,179
3,286	847453	C2=	0,763	0,001	0,761	2,536
		C2	0,000	0,000	0,000	0,000
3,421	2468996	C3=	2,222	0,005	2,216	7,382
		C3	0,000	0,000	0,000	0,000
3,672	1535873	i-C4	1,382	0,001	1,381	4,600
3,821	1038254	i-C4= + 1-C4=	0,934	0,002	0,933	3,106
		1,3C4=	0,000	0,000	0,000	0,000
3,887	421978	n-C4	0,380	0,000	0,380	1,265

⁽¹⁾ área cromatográfica obtenida en las experiencias de conversión de la mezcla TOL-ATR.

⁽²⁾ masa de productos generada por la mezcla TOL-ATR.

⁽³⁾ masa de productos generada por el TOL.

⁽⁴⁾ masa de productos generada por el ATR solo, calculada por diferencia entre las masas informadas en las columnas anteriores.

⁽⁵⁾ concentración másica de productos generados sólo por el ATR.

De esta forma se obtiene la distribución de productos generados por el ATR solo en la conversión de las mezclas TOL-ATR (w_i^{TOL}) y M NAFT-ATR (w_i^{MNAFT}), teniendo en cuenta la posible interacción con el solvente.

Luego es necesario combinar los resultados obtenidos en las experiencias de ATR en TOL (para todos los productos excepto aromáticos C6-C8) y de ATR en M NAFT (para aromáticos C6-C8), utilizando como nexo para los cálculos el grupo de compuestos C6-, que son productos generados de manera importante por el ATR y en muy baja proporción por ambos solventes. Para esto, con los resultados anteriores de w_i^{TOL} y de w_i^{MNAFT} , se calculan las relaciones experimentales R_i , (relación entre la concentración másica

experimental de un determinado grupo de productos y la de compuestos C6-) para cada grupo de productos proveniente de la conversión del ATR, según las ecuaciones presentadas en el Capítulo 2, Sección 2.2.2. Un ejemplo de tales cálculos se muestra en la Tabla 3.6. Con estas relaciones R_i calculadas se determina la distribución real de grupos de productos del ATR (w_i) mediante la aplicación del sistema de ecuaciones (2.22) a (2.24).

Tabla 3.6. Ejemplo de planilla de cálculo de distribución de grupos de productos de la conversión del ATR.

Grupos	Distribución de Productos (%)					$R_i^{(5)}$
	Solventes ⁽¹⁾		Solventes-ATR			
	$w_{i,TOL}$	$w_{i, M NAFT}$	$w_{i,ATR}^{TOL (2)}$	$w_{i,ATR}^{M NAFT (3)}$	$w_i^{(4)}$	
C6-	0,17	0,25	26,4	21,7	49,7	
Bz	4,11	0,11	6,32	0,86	1,98	0,04
Tol	87,61	0,35	20,09	2,71	6,22	0,12
Arom C8	5,58	0,16	18,19	3,37	7,73	0,15
Arom C9	0,41	0,04	7,65	2,73	6,26	0,13
Naftaleno	0,05	10,71	0,86	4,74	1,63	0,03
m-naftaleno	0,00	71,89	2,65	2,04	4,98	0,10
LCO*	0,00	10,82	3,42	26,67	6,44	0,13
Otros	0,04	0,01	7,95	8,32	15,01	0,30
Coque	2,03	5,66	7,65	26,85		

⁽¹⁾ distribución de grupos de productos (en algunos casos son productos individuales) provenientes de la conversión de los solventes puros.

⁽²⁾ distribución de grupos de productos (en algunos casos son productos individuales) generados por el ATR solo en las experiencias de conversión de TOL-ATR (se determina sumando los $w_{i,ATR}^{TOL}$ de los compuestos dentro de cada grupo).

⁽³⁾ distribución de grupos de productos generados por el ATR solo en las experiencias de conversión de M NAFT-ATR (se determina sumando los $w_{i,ATR}^{M NAFT}$ de los compuestos dentro de cada grupo).

⁽⁴⁾ distribución real de grupos de productos generados por el ATR solo.

⁽⁵⁾ relación experimental entre fracciones másicas.

Teniendo la distribución real de cada grupo de productos ($w_{k,Res}$) se puede estimar la distribución real de productos individuales dentro de los grupos, es decir, de aquellos productos derivados del ATR. En la Tabla 3.7 se muestran a modo de ejemplo los resultados

obtenidos en la conversión del ATR con el catalizador E-Cat D y para 10 segundos de tiempo de reacción a 550 °C.

Como se mencionara en el Capítulo 2, Sección 2.1.3, el coque generado en las experiencias de conversión es cuantificado mediante una técnica de oxidación a temperatura programada. Cabe aclarar que todas las producciones que se calculan a partir de planillas como la que se muestran en las tablas anteriores tienen incluida la producción de coque de cada conjunto de experiencias realizadas (TOL, M NAFT, TOL-ATR, M NAFT-ATR). De esta manera, el análisis es completo, dado que se tiene en cuenta todos los productos de reacción.

Luego la conversión se calcula a partir de los experimentos con TOL como solvente y de la manera que se explicó en el Capítulo 2, Sección 2.2.2.

Tabla 3.7. Distribución de productos de la conversión del ATR sobre el catalizador E-Cat D, tiempo de reacción: 10 s, temperatura: 550 °C

Productos	w _i ^c					
		3,3DmC5	0,00		3mC8	0,10
		CyC6	0,16		uk	0,00
		olef C7	0,07		uk	0,00
		4m1-C6=	0,05		uk	0,00
		2mC6	0,60		o-xil	1,59
		2,3DmC5	0,06		1-C9=	0,11
		3mC6	0,33		n-C9	0,09
		uk	0,00		C9=	0,00
		uk	0,00		C9=	0,00
		uk	0,00		C9=	0,00
		c-1,3DmCyC5	0,15		iPrBz(?)	0,00
		t-1,3DmCyC5	0,11		ButCyC5	0,00
		t-1,2DmCyC5	0,18		3mC9(?)	0,00
		1-C7=	0,12		uk	0,00
		3-C7=	0,24		uk	0,00
		n-C7	0,26		nPrBz	0,36
		mC6=	0,30		uk	0,00
		t-2-C7=	0,14		1m3EtBz	1,61
					1m4EtBz	0,43
					1 (+)	
		c-2-C7=	0,10		uk	0,00
		uk	0,00		C10=?	0,00
		uk	0,00		DmC8	0,00
					1m2EtBz	0,52
		DmCyC5	0,00		C10= (3mC9?)	0,00
		uk	0,00		1,2,4-TmBz	1,46
		EtCyC5	0,08		1-C10=	0,05
		DmC6	0,15		Arom C9 o naft	0,00
		1,2,4TmCyC5	0,00		nC10	0,33
					uk	0,00
					uk	0,00
					uk	0,00
		DmC6	0,04		uk	0,00
		TmCyC5 + TmC5	0,05		uk	0,00
		Tolueno	6,95		1,2,3-TmBz	0,42
		DmC6	0,00		1m4iPrBz	0,23
		naft C8	0,22		Indeno	0,30
					1,3DEtBz	0,05
		2mC7	0,29		1m3nPrBz	0,46
		4mC7	0,00		1,4DEtBz + C11=	0,23
		DmC6	0,06		1,3Dm5EtBz	0,36
		3mC7	0,30		DEtBz	0,00
		uk	0,00		1m2nPrBz	0,17
					DmEtBz	0,17
		mEtCyC5	0,00		DmEtBz	0,25
		1-C8=	0,12		DmEtBz	0,41
		naft C8	0,00		DmEtBz	0,00
		TmCyC5=(?) +	0,11		m-iBuBz + C11=	0,03
		4-C8=	0,10		DmEtBz	0,26
					n-C11	0,25
		C8=	0,18		uk	0,00
		C8=	0,00		TetramBz	0,15
		uk	0,00		TetramBz	0,21
		naft C8	0,00		uk	0,00
		DmC7	0,05		AromC11	0,26
					AromC11	0,04
		PrCyC5 + i-C9	0,00		AromC11	0,39
		EtCyC6	0,07		AromC11 + C11=	0,00
		TmCyC6	0,03		AromC11	0,19
		DmC7=	0,00		AromC11	0,26
		uk	0,00		naftaleno	1,45
					uk	0,65
		EtBz	1,30		n-C12 (?)	0,05
		2,3-DmC7	0,00		AromC11	0,00
		uk	0,00		m-naftaleno	3,88
		m + p-xil	4,52		LCO (C13-C20)	5,24

3.2.2 ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DEL RESIDUO

3.2.2.1 Conversión

En la Figura 3.2 se presentan los resultados de conversión del ATR en función del tiempo de reacción y sobre los dos catalizadores. Dado que el reactor Simulador de Riser CREC es un sistema cerrado, se puede observar que la conversión aumenta en forma sostenida con el tiempo de contacto. Además, ambos catalizadores muestran poseer actividades similares para este reactivo, ya que las conversiones obtenidas fueron muy similares.

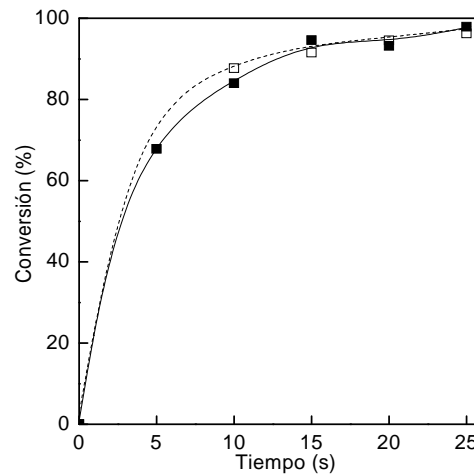


Figura 3.2. Conversión del ATR (%) sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de puntos).

Otra observación que se puede hacer es que los valores de conversiones alcanzados por el ATR sobre ambos catalizadores es alto, lo que se puede deber a la elevada relación efectiva catalizador/reactivo del ATR y a los tiempos de contacto utilizados, los cuales son algo mayores a los de la operación comercial. De todos modos, aunque estas conversiones pueden ser mayores a las comerciales, la técnica propuesta permite determinar diferencias específicas en cuanto a selectividad. Esto se verá en las secciones siguientes al analizar la distribución de productos generados por el ATR.

3.2.2.2 Distribución de productos

Con las producciones individuales obtenidas es posible determinar las producciones de los grupos principales de hidrocarburos generados por la conversión del ATR. Como ya se mencionó en el Capítulo 2, estos grupos son gases secos (C1-C2), LPG (C3-C4),

gasolina (C5-C12), LCO (C13-C20) y coque. En la Figura 3.3 se muestran dichas producciones sobre el catalizador E-Cat R, pudiéndose mencionar que para el catalizador E-Cat D las tendencias fueron similares. Se puede observar que la conversión del ATR genera como productos mayoritarios aquellos que se encuentran en el rango de la gasolina y el LPG, mientras los gases se generan en menor proporción. En las secciones siguientes se presenta un análisis detallado de cada grupo.

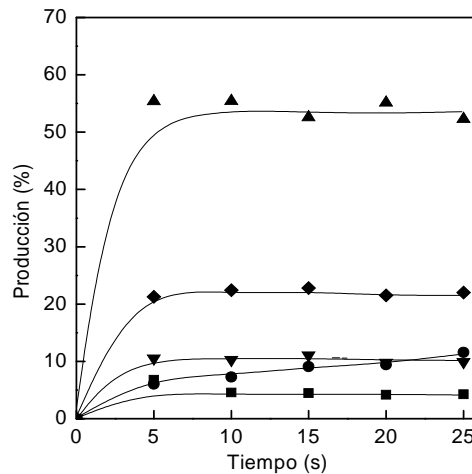


Figura 3.3. Distribución de productos en la conversión del ATR. Símbolos: gases (▲), LPG (◆), gasolina (▼), LCO (●) y coque (■). Catalizador: E-Cat R.

3.2.2.2.a Gases Secos

La producción de gases secos a partir de la conversión del ATR sobre ambos catalizadores se presenta en la Figura 3.4. Estos productos provienen principalmente de reacciones de craqueo térmico, que no se espera que afecten mucho a las alimentaciones residuales, dada la composición que presentan. Esto es consistente con que el catalizador E-Cat D, que se observó en trabajos anteriores presenta mayor actividad (de la Puente et al., 2006; Passamonti, 2008), presenta una producción de gases similar a la obtenida con el catalizador E-Cat R.

Respecto a la distribución de productos dentro del grupo, con ambos catalizadores se obtiene mayor cantidad de etano y etileno (cuya producción es de alrededor de 3 a 3,5 %) que de metano (cuya producción es de aproximadamente 1,5 %).

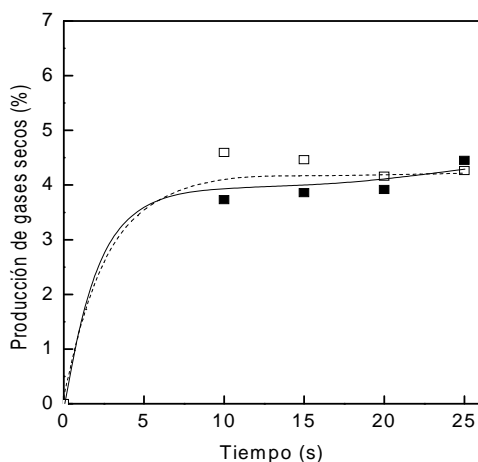


Figura 3.4. Producción de gases secos (%) en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.2.b LPG

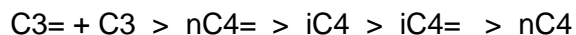
El corte LPG incluye compuestos que son importantes como materias primas para la industria petroquímica. Por ejemplo, el propileno, de muy alta y creciente demanda como materia prima para polipropileno (O'Connor, 2005), el isobutileno, como materia prima para la síntesis de MTBE (de Jong, 1996) y alquilación, o el isobutano, como materia prima para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Además, en algunos países con escasa o nula producción de gas natural, el LPG constituye un combustible importante (Ferreira et al., 2002).

En la Figura 3.5 se presentan los resultados de producción de LPG provenientes de la conversión del ATR sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción.

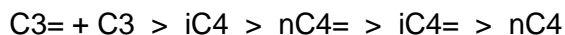
El orden de producción de LPG entre los catalizadores sigue la tendencia de la actividad catalítica de los mismos; el catalizador E-Cat D, más activo, muestra una mayor producción que el catalizador E-Cat R.

Analizando la distribución de productos dentro del grupo, se puede decir que con el catalizador E-Cat R se observa mayor producción de compuestos de tres átomos de carbono por molécula, es decir, propano (C3) y propileno (C3=). También se observa mayor producción de olefinas normales de cuatro átomos de carbonos por molécula (1, cis- y trans-buteno; nC4=) que de n-butano (nC4).

El orden de producción observado para los compuestos de este rango es:



Con el catalizador E-Cat D la tendencia es similar a la del E-Cat R pero el orden de producción es:



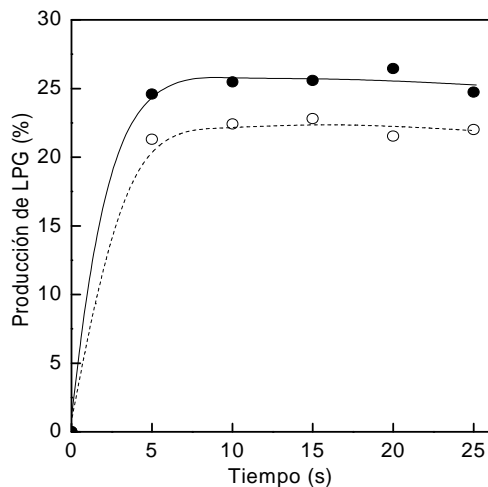


Figura 3.5. Producción de LPG (%) en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.2.c Gasolina

Como se discutió en el Capítulo 1, el FCC es el principal contribuyente al pool de gasolina en refinerías, y dados los grandes volúmenes que se procesan en las mismas, aún pequeñas variaciones en su producción o calidad pueden representar grandes beneficios económicos.

En la Figura 3.6 se presenta la producción de gasolina generada en la conversión del ATR sobre ambos catalizadores. Se puede observar que los valores (50 % - 55 %) se encuentran dentro de los usualmente reportados en las refinerías para alimentaciones convencionales (los cuales son del orden de 45 % a 55 %), dependiendo del nivel de conversión (Mandal et al., 1994; Nalbandian et al., 1994). El catalizador E-Cat D también insinúa su mayor actividad en estos resultados, en los que la producción de gasolina es menor dado que se produciría conversión de parte del corte hacia productos más livianos.

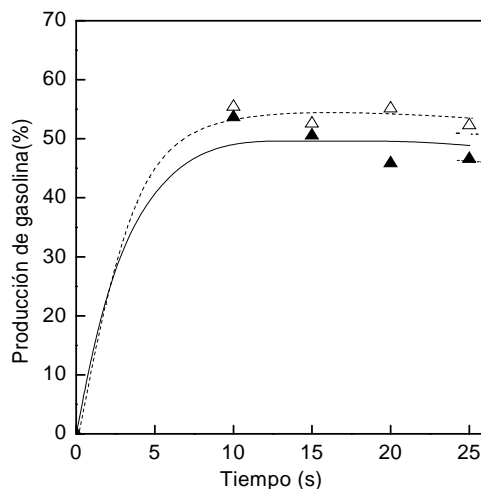


Figura 3.6. Producción de gasolina (%) en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.2.d LCO

En la Figura 3.7 se presenta la producción de LCO en la conversión del ATR, sobre ambos catalizadores. Se puede observar que los valores alcanzados se encuentran aproximadamente entre 9 % y 10 %.

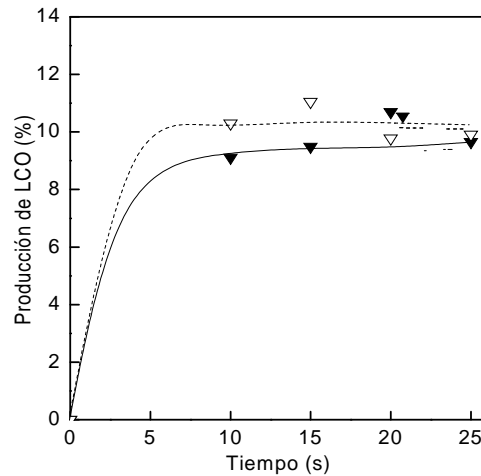


Figura 3.7. Producción de LCO (%) en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.2.e Coque

La producción de coque en el proceso FCC es fundamental para la refinería, ya que su quemado en el regenerador es la fuente de calor que sustenta las reacciones de craqueo en el reactor riser. Una producción excesiva de coque generaría, además de la disminución en la selectividad a cortes y/o productos de interés, la necesidad de eliminar un exceso de calor en el sistema que, de no emplearse en otro proceso en la refinería, se perdería.

En la Figura 3.8 se presenta la producción de coque en la conversión del ATR sobre ambos catalizadores. Se puede observar que en ambos casos muestra un comportamiento creciente con el tiempo y, por lo tanto, con la conversión. Además, con ambos catalizadores se obtienen valores superiores a los comúnmente observados en refinerías con alimentaciones convencionales. Las producciones en planta suelen ser de 4 a 8 % (Mandal et al., 1994; Nalbandian et al., 1994), mientras que para el ATR es de alrededor de 8 % a bajos tiempos de reacción y llega a 11 % o 14 %, dependiendo del catalizador, lo cual puede asignarse a la fuerte tendencia a la formación de coque por parte de los ATRs.

Con el catalizador más activo, E-Cat D, se genera alrededor de un 10 % a 20% más de coque que con el catalizador E-Cat R. Esta menor producción de coque observada con este último catalizador, específicamente diseñado para procesar alimentaciones residuales, es una característica tecnológica importante y positiva a tales fines.

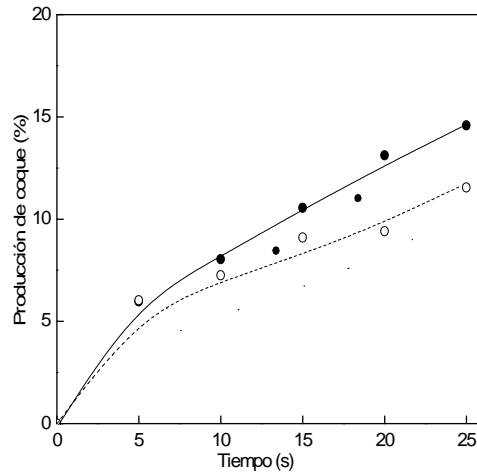


Figura 3.8. Producción de coque (%) en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.3 Composición de la gasolina

En función de la legislación vigente y del cuidado medioambiental, la gasolina debe contener cada vez menos compuestos aromáticos, y en particular benceno. Por otro lado es deseable un bajo contenido de olefinas, las cuales inciden en la formación del smog fotoquímico. Por lo tanto, el análisis de la composición de la gasolina resulta de gran interés.

En la Figura 3.9 se muestra la composición de la gasolina en la conversión del ATR sobre ambos catalizadores en función del tiempo de reacción.

Se puede observar que en la conversión del ATR se obtiene gasolina con un contenido de aromáticos que alcanza un 60 % al tiempo de reacción más prolongado (25 segundos), alrededor de un 20% de i-parafinas, entre 20 % y 10 % de olefinas y un 5% de n-parafinas y de nafténicos. A continuación se hará un análisis detallado de cada uno de los grupos que componen la gasolina.

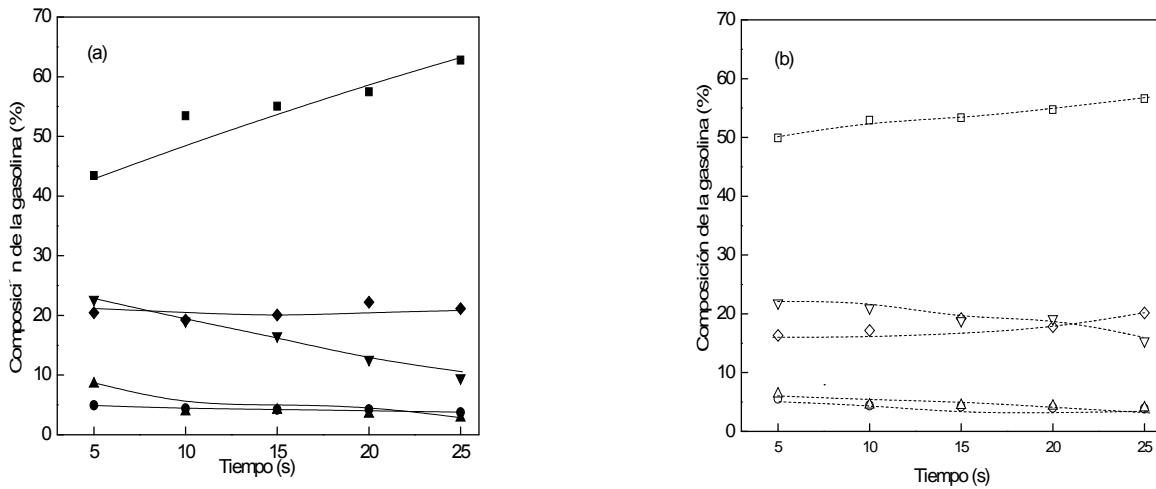


Figura 3.9. Composición de la gasolina proveniente de la conversión del ATR sobre (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R. Símbolos: n-parafinas (), i-parafinas (), olefinas (), nafténicos () y aromáticos ().

3.2.2.3.a Parafinas

En la Figura 3.10 se muestra el contenido de n-parafinas y de i-parafinas en gasolina, sobre ambos catalizadores, provenientes de la conversión del ATR.

Se puede observar que la gasolina presenta menor contenido de n-parafinas que de i-parafinas, como era de esperar, y que la concentración de i-parafinas aumenta al ir creciendo la conversión, mientras que la de n-parafinas tiende a disminuir. Cabe recordar que las parafinas se consumen por reacciones de craqueo y se producen por reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno.

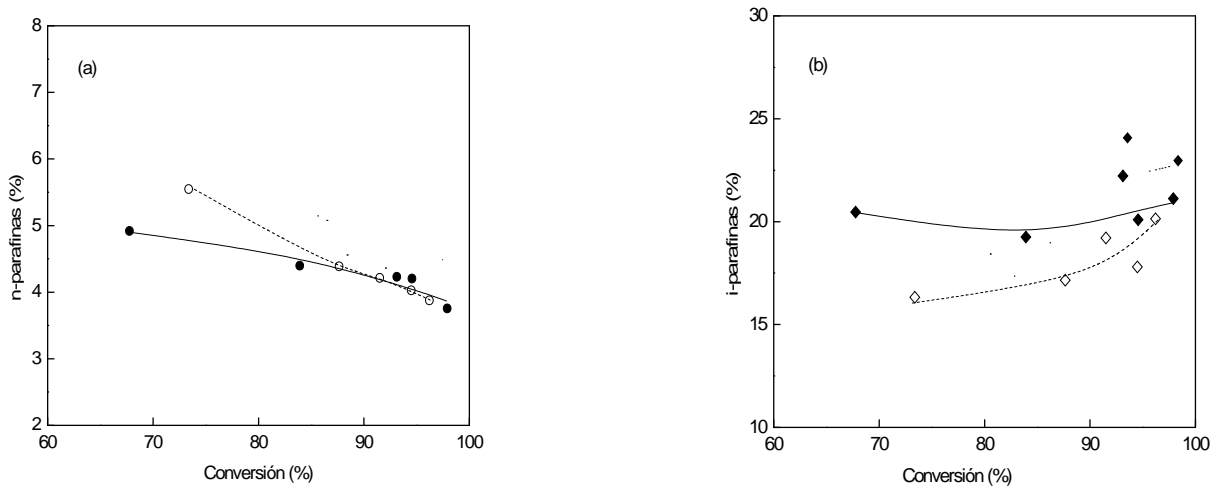


Figura 3.10. Parafinas (%) en gasolina en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) n-parafinas, (b) i-parafinas.

3.2.2.3.b Olefinas

Como se mencionara anteriormente, el contenido de olefinas en la gasolina es en gran medida responsable de la formación de smog fotoquímico a nivel terrestre, aunque contribuye positivamente al octanaje. Además, es indicativo de la tendencia a la formación de gomas que dificultan el almacenamiento prolongado del combustible (de la Puente y Sedran, 2004).

En la Figura 3.11 se presenta el contenido de olefinas en la gasolina generada en la conversión del ATR sobre ambos catalizadores. Se puede observar que las olefinas disminuyen con la conversión. Esto se debe principalmente a que estos compuestos se forman en gran medida al comienzo de la reacción, pero su proporción va disminuyendo como consecuencia de la mayor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que son secundarias. Según Mota y Rawet (1995) las olefinas, de alta reactividad, son buenas aceptoras de hidruros, y por lo tanto se consumen como reactivos intermediarios junto con los naftenos, para generar parafinas y aromáticos mediante las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Comparando los catalizadores, y como resultado de sus distintas propiedades de transferencia de hidrógeno, con el E-Cat R se obtiene una gasolina más olefínica que con el E-Cat D. Estas observaciones son consistentes también con aquellas obtenidas en experiencias realizadas con n-hexadecano como reactivo test y sobre los mismos catalizadores (de la Puente y Sedran, 2004; de la Puente et al., 2005).

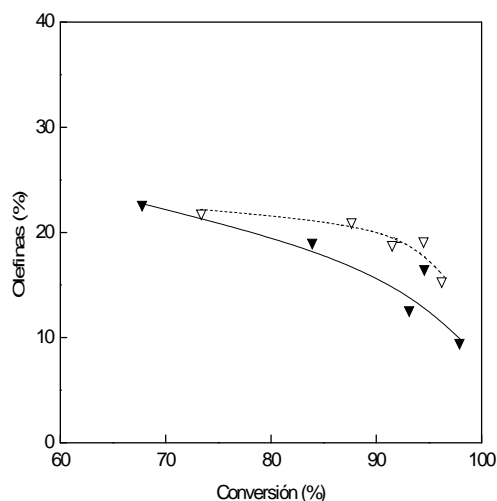


Figura 3.11. Olefinas (%) en gasolina en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.3.c Nafténicos

En la Figura 3.12 se muestra el contenido de nafténicos en la gasolina producida por la conversión del ATR sobre ambos catalizadores. La tendencia es similar para ambos catalizadores, disminuyendo la proporción de tales compuestos con la conversión del ATR. Como ya se mencionó, el consumo de nafténicos también puede ser indicativo de reacciones de transferencia de hidrógeno. Con el catalizador E-Cat D la disminución es más marcada, coincidiendo con la mayor actividad de transferencia de hidrógeno observada para este catalizador al analizar los otros componentes de la gasolina.

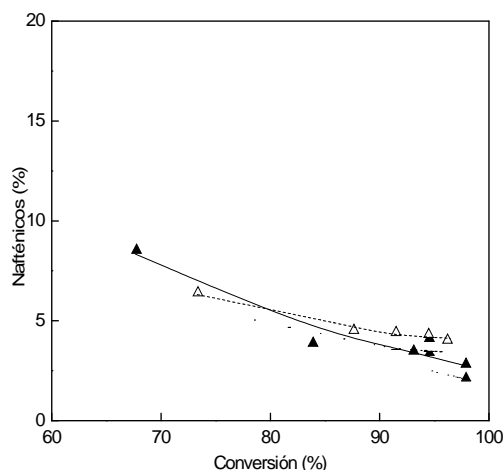


Figura 3.12. Nafténicos (%) en gasolina en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.3.d Aromáticos

Desde el punto de vista de su contribución al octanaje de la gasolina, los aromáticos también son importantes. No obstante, debido a su impacto sobre el medioambiente y la salud, el contenido máximo en la gasolina está actualmente regulado por la legislación vigente, y en nuestro país no debe ser superior al 40 %v (Resolución 1283/06 de la Secretaría de Energía). La tendencia mundial es disminuir paulatinamente aún más este valor. En los países centrales se tiende a niveles de aromáticos inferiores al 30 %v, con valores máximos de benceno del 1 %v.

En la Figura 3.13 se presenta el contenido de aromáticos en la gasolina generada en la conversión del ATR. Se puede observar que es siempre creciente con la conversión, sobre ambos catalizadores. Esto se puede deber a que, a bajas conversiones, la fuente principal de aromáticos en gasolina es la desalquilación de moléculas aromáticas presentes en la alimentación, las cuales al craquearse forman compuestos con peso molecular en el rango de la gasolina (Mota y Rawet, 1995). A medida que progresa la reacción, la proporción de aromáticos en gasolina aumenta en mayor medida, dado que se suma la contribución de las reacciones de transferencia de hidrógeno.

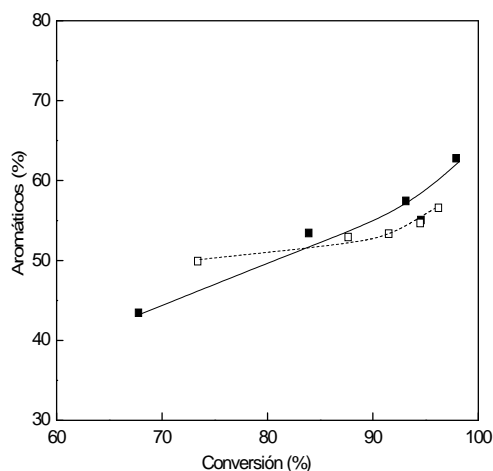


Figura 3.13. Producción de aromáticos (%) en gasolina en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.2.2.4 Transferencia de hidrógeno

Si bien ya se ha discutido en las secciones anteriores esta importante propiedad de los catalizadores de FCC, los conceptos pueden reforzarse con la cuantificación de un índice de transferencia de hidrógeno. Considerando que globalmente las reacciones de transferencia de hidrógeno consumen olefinas para dar parafinas, con tal intención se puede utilizar la relación de iso-alcanos a iso-alquenos, ya que se ha demostrado que tales parafinas se obtienen principalmente de las olefinas análogas (Bonetto et al, 1992; Mavrovouniotis et al., 1994). Por su parte, Cheng et al. (1992) demostraron que el cociente de isobutano a isobutileno ($iC4/iC4^=$) y el cociente de isopentano a isoamilenos ($iC5/iC5^=$) pueden tomarse como índices de transferencia de hidrógeno, debido a que sus mecanismos de reacción son análogos.

Para poder analizar la capacidad de transferencia de hidrógeno de los catalizadores empleados se analizó la relación $iC5/iC5^=$, que se muestra en la Figura 3.14.

Con ambos catalizadores se observa un aumento de la relación con el tiempo de reacción, y por lo tanto con la conversión del ATR. Como se dijo antes, las olefinas se forman por craqueo (reacciones primarias) para luego consumirse, entre otros mecanismos, por reacciones de transferencia de hidrógeno (reacciones secundarias) generando la parafina correspondiente. Es por esto que con un catalizador con mayor actividad de transferencia de hidrógeno se esperaría que se observe un valor mayor para la relación $iC5/iC5^=$; en este caso, el catalizador E-Cat D presenta valores más altos que el catalizador E-Cat R.

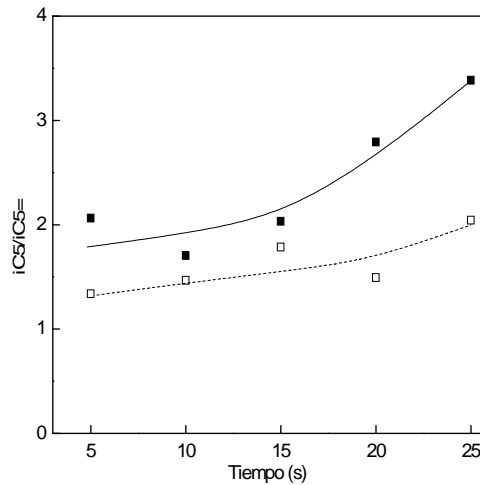


Figura 3.14. Relación $iC5/iC5^-$ observada en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

En particular, con el catalizador E-Cat D y a tiempos mayores a 10 segundos, el consumo de olefinas por transferencia de hidrógeno se hace más marcado, por lo que la relación aumenta abruptamente. Este comportamiento ya fue observado en trabajos anteriores (Passamonti, 2008).

En función de la relación $iC5/iC5^-$ adoptada, se puede concluir que en la conversión del ATR analizado, el catalizador E-Cat D presenta mayor capacidad de transferencia de hidrógeno respecto al catalizador E-Cat R.

Aplicando lo mostrado por Chen et al. (1992), en la Figura 3.15 se presenta la relación $iC4/iC4^-$, a fin de comparar con la Figura 3.14. Se puede ver que los resultados obtenidos son muy similares a los de la relación $iC5/iC5^-$, manteniéndose la tendencia entre los catalizadores.

de la Puente y Sedran (2000) observaron una relación lineal entre la transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria en el componente zeolítico de los catalizadores de FCC, en el rango de valores entre 24,2 y 24,3 Å. Haciendo un análisis similar, se observó la relación entre el valor de $iC5/iC5^-$ y el tamaño de celda unitaria de los catalizadores evaluados. En este caso, el catalizador E-Cat D presenta una mayor relación $iC5/iC5^-$ que la del catalizador E-Cat R, pero tiene menor tamaño de celda unitaria. Esta diferencia se puede deber a la cantidad de tierras raras presente en los mismos. El catalizador E-Cat D presenta un porcentaje de óxidos de tierras raras (REO) de 1,26 %, mientras que en el catalizador E-Cat R es de 2,94 %. De acuerdo con lo estudiado por Lemos et al. (1988), el contenido de tierras raras generaría un efecto positivo en la actividad catalítica y en la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Sin embargo, estos autores sugieren que si la carga de estos aditivos es demasiado alta, por encima de 2,3 % como óxidos, su efecto es negativo dado que en cantidades superiores a 2,3 % los cationes lantánidos interaccionarían

entre sí formando puentes hidroxilos entre ellos (Mauge et al., 1986), disminuyendo la actividad del catalizador, ya que se produce una disminución en la densidad de sitios ácidos que desfavorece la capacidad de transferencia de hidrógeno. Además, según lo postulado por Foskett (2007), un catalizador con alta accesibilidad como el E-Cat R, con un índice de accesibilidad Akzo (ahora Albermale) de 8.3, podría mostrar menor actividad de transferencia de hidrógeno que un catalizador con menor accesibilidad. El catalizador E-Cat R, dada su alta accesibilidad, podría adsorber más los componentes del ATR que el catalizador E-Cat D, y, en consecuencia, la reducción de la densidad de sitios sería más importante, y por lo tanto el impacto sobre la transferencia de hidrógeno podría ser más significativo.

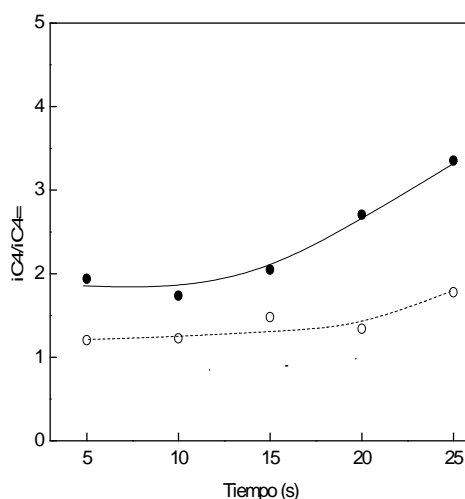


Figura 3.15. Relación $iC4/iC4=$ observada en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

Continuando con el estudio de la propiedad de transferencia de hidrógeno en los catalizadores se analizará específicamente el comportamiento de isobutano como producto principal del craqueo catalítico. Además de las aplicaciones mencionadas antes, el isobutano actualmente también ha adquirido gran importancia como sustituto de los gases clorofluorcarbonados e hidroc fluorcarbonados en refrigeración (Canadá Wordmark, 2007), y en la producción de poliestireno expandido y espumas de poliolefinas (Canadá Wordmark, 2007). También es importante su empleo como propelente en aerosoles.

El isobutano ha sido considerado por algunos autores como un producto propio de las reacciones de craqueo catalítico (Wielers et al., 1991). Es sabido que tanto las reacciones convencionales de craqueo de iones carbenio en la posición β , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, tienen un importante rol en el control de las cantidades relativas de isobutano y olefinas livianas (C3–C4) (Cumming y Wojciechowski, 1996). Por lo tanto, algunas propiedades de los catalizadores, como el tamaño de celda unitaria de la zeolita, el

contenido de tierras raras y la cantidad de zeolita, además de las condiciones de reacción, pueden tener una influencia significativa. En este sentido, la incidencia de los parámetros operativos o del tipo de catalizador empleado puede resultar decisiva en la selección de catalizadores cuando se desea incrementar la producción de isobutano.

Para este compuesto de interés particular es interesante contar con información respecto de producciones o selectividades derivadas de la conversión de residuos. En la Figura 3.16 se presenta la producción de isobutano en función de la conversión de ATR sobre ambos catalizadores. Como se puede observar, el catalizador E-Cat D muestra mayor producción de isobutano, lo que coincide con la mayor actividad intrínseca y de transferencia de hidrógeno observada para este catalizador en los análisis anteriores.

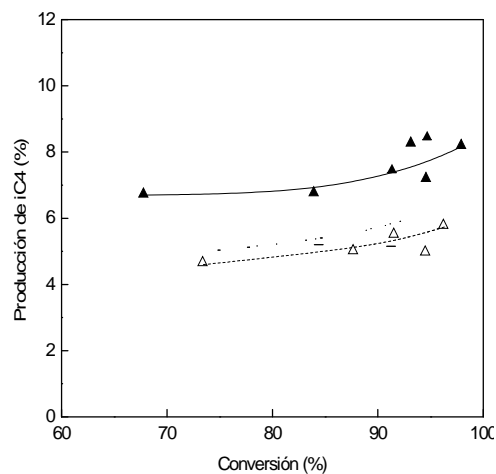


Figura 3.16. Producción de iC4 observada en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

En relación a las observaciones acerca de la producción de isobutano y su selectividad en el corte LPG, tienen que ser analizados diferentes factores, en particular considerando que la principal fuente de isobutano son las reacciones de transferencia de hidrógeno al isobutileno (Mavrovouniotis et al., 1994) o a cationes isobutilo adsorbidos. En la Figura 3.17 se muestra la selectividad a isobutano en el corte LPG, donde se observa que el catalizador E-Cat R, menos activo en el craqueo de alimentaciones convencionales y con menor capacidad de transferencia de hidrógeno, presenta menor selectividad en comparación con el E-Cat D.

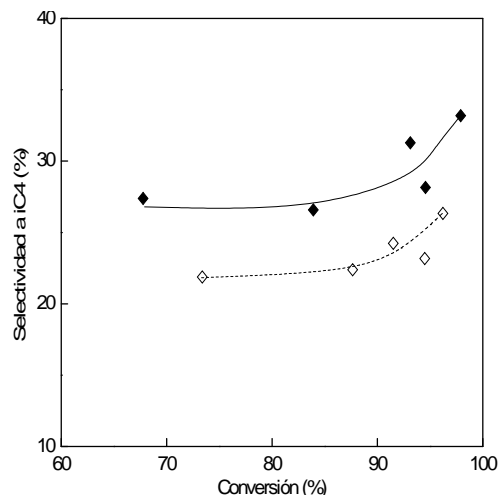


Figura 3.17. Selectividad a iC4 observada en la conversión del ATR sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

3.4 CONCLUSIONES PARCIALES

La técnica de disolución en solventes presentada en este capítulo permite evaluar en laboratorio la reactividad intrínseca de alimentaciones residuales sobre catalizadores de FCC en un reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial, y constituye un enfoque novedoso, simple y poco costoso. Mediante balances de masas cuidadosos y con las distribuciones de productos observadas en las experiencias de conversión empleando dos solventes diferentes, es posible determinar cuáles son los productos generados por la conversión del ATR, y también sus producciones. Los resultados observados permitieron distinguir claramente los efectos de las propiedades de cada catalizador, otorgando confiabilidad a la metodología analítica propuesta.

Con ambos catalizadores se obtuvieron valores de conversión del ATR similares y considerablemente altos, cercanos al 100%.

Además, se pudieron apreciar diferencias entre los catalizadores en la producción de los grupos principales de hidrocarburos.

La calidad de la gasolina obtenida en la conversión del ATR, en términos de composición, es para cada catalizador notablemente distinta, reflejando sus propiedades. Con el catalizador E-Cat D, la gasolina que se obtiene es más aromática y menos olefínica que la obtenida en la conversión del ATR sobre el catalizador E-Cat R.

Mediante el estudio de las relaciones $iC4/iC4^=$ e $iC5/iC5^=$ en la conversión del ATR se pudo observar que el catalizador E-Cat D presenta mayor capacidad de transferencia de hidrógeno que el catalizador E-Cat R.

La técnica propuesta permite prever en laboratorio, a diferencia de las metodologías empíricas que suelen utilizarse en las refinerías, que implican pruebas “a planta”, las consecuencias de la incorporación de un dado residuo a las alimentaciones convencionales.

CAPÍTULO 4

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN

DE ALIMENTACIONES

RESIDUALES EN FCC.

CONVERSIÓN DE MEZCLAS

DIESEL OIL- RESIDUO

4 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALIMENTACIONES RESIDUALES EN FCC. CONVERSIÓN DE MEZCLAS DIESEL OIL-RESIDUO

Como se comentara en el Capítulo 2, uno de los puntos más importantes en la toma de decisiones sobre el procesamiento de alimentaciones residuales es el análisis del efecto que produce su incorporación a alimentaciones convencionales de FCC. En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos con mezclas de ATR y un corte de destilados medios que se denomina diesel oil (DO). El corte DO (cuyas propiedades se informan en el Capítulo 2, Sección 2.3.1.1, Tabla 2.2) es similar al corte “aceite de ciclo ligero”, LCO (rango aproximado C8-C27), obtenido en una unidad de FCC.

Este corte DO fue seleccionado asumiéndolo representativo de las alimentaciones convencionales de FCC, debido a que, al igual que éstas, es una mezcla de hidrocarburos sumamente compleja. Una de las ventajas operativas de esta alimentación frente a las convencionales, en términos de experimentos en laboratorio, es su baja reactividad, dado su alto contenido de aromáticos, lo que permitiría diferenciar con más claridad el efecto del ATR en la conversión y selectividad global. El contenido de aromáticos del corte DO es relativamente mayor al de las alimentaciones convencionales de FCC, específicamente el VGO.

4.1 EXPERIENCIAS CON DO PURO

4.1.1 CONVERSIÓN

Se realizaron experiencias de conversión del corte DO solo en el reactor Simulador de Riser CREC para observar su comportamiento bajo las condiciones de reacción y generar información de referencia. En la Figura 4.1 se presentan estos resultados sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción.

Las conversiones para el corte DO sobre el catalizador E-Cat R alcanzan al 64 %, y sobre el catalizador E-Cat D al 67 %, para el mayor tiempo de reacción utilizado. Se puede apreciar que inicialmente ambos catalizadores presentan conversiones similares, pero en los tiempos de reacción más elevados se aprecia una diferencia, siendo levemente más activo el catalizador E-Cat D. Estos niveles de conversión son menores a los obtenidos en otros trabajos (Passamonti, 2008) con los mismos catalizadores al utilizar las alimentaciones usuales de FCC (gas oil de vacío, VGO). Este comportamiento se debe al carácter netamente aromático del corte DO, que lo hace refractario. Es importante destacar que en la Figura 4.1 las conversiones iniciales del corte DO no son cero, ya que el corte incluye una cierta cantidad de compuestos con punto de ebullición en el rango de la gasolina, aproximadamente 21% (Ver Capítulo 2, Sección 2.3.1.1, Tabla 2.2).

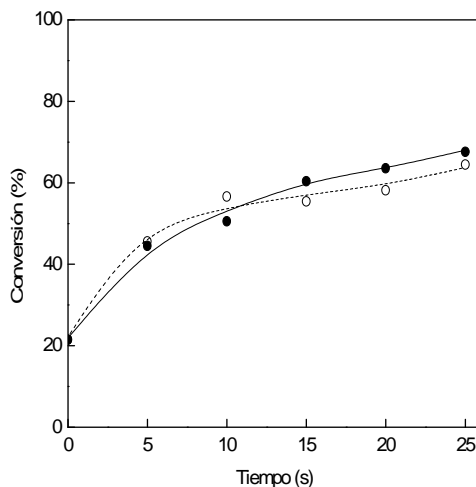


Figura 4.1. Conversión para el corte DO puro sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

4.1.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

La producción de los grupos principales de hidrocarburos generados en la conversión del corte DO se muestra en la Figura 4.2. Se puede observar que los valores de producción iniciales, tanto para la gasolina como para los compuestos con más de 20 átomos de carbono (C20+), son diferentes de cero, lo que se debe al rango de puntos de ebullición que presenta el corte DO utilizado como reactivo, como se comentara en la sección anterior. Según se observa en la Tabla 2.2 presentada en el Capítulo 2, aproximadamente 20% corresponde al rango C20+ ($T > 344^{\circ}\text{C}$). Si bien originalmente el corte DO contiene una fracción de gasolina, durante su conversión se generan de 15 a 20 puntos porcentuales más, mientras que la producción de los compuestos C20+ disminuye.

Con ambos catalizadores la producción de gasolina sigue la misma tendencia, siendo la del catalizador E-Cat R ligeramente superior. Por su parte, con el catalizador E-Cat D la producción de LPG es mayor que con el catalizador E-Cat R.

En términos aproximados, en ambos casos, la producción máxima de gasolina es de 40 %, la de LPG de 10%, la de los gases secos 5%, y el coque llega hasta 5%. Además se observa que los compuestos C20+ disminuyen alrededor de 15 puntos porcentuales, mientras que para el corte LCO se observa una disminución de 25 puntos porcentuales.

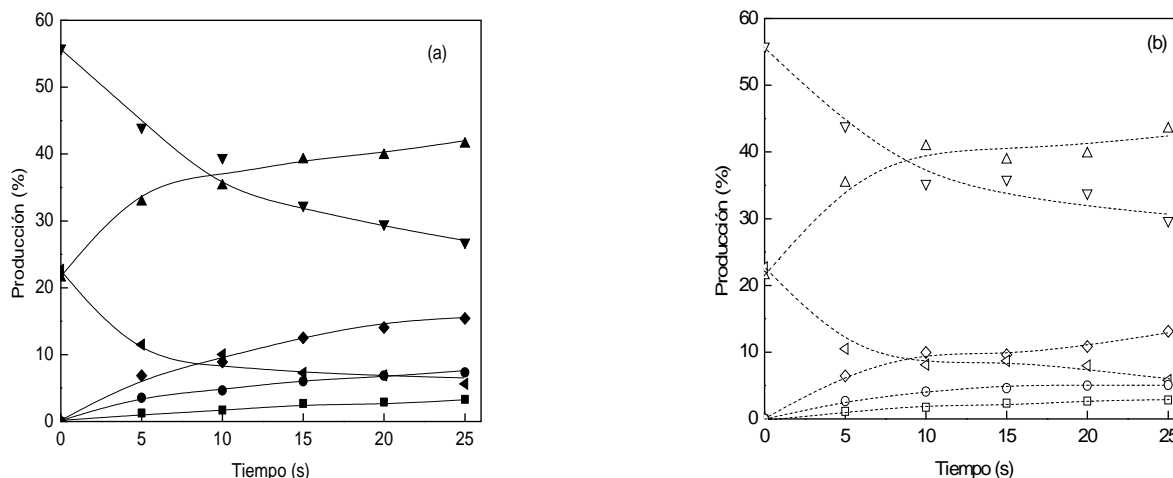


Figura 4.2. Producción de grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte DO puro sobre (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R. Símbolos: gases secos (∇), LPG (\triangle), gasolina (\diamond), LCO (\square), C20+ (\circ) y coque (\blacktriangle).

4.2 EXPERIENCIAS CON LA MEZCLA DIESEL OIL-RESIDUO (DO-ATR)

4.2.1 CONVERSIÓN

Como se describiera en el Capítulo 2, las experiencias se realizaron agregando 10 % de ATR al corte DO.

En la Figura 4.3 se muestran los resultados de conversión en función del tiempo obtenidos en las experiencias con la mezcla DO-ATR sobre ambos catalizadores, calculada como suma de producciones (ver Capítulo 2, Ecuación 2.13). Como se puede observar al comparar la Figura 4.3 con la Figura 4.1, los valores de conversión de DO-ATR difieren en pequeña medida de los obtenidos con el corte DO puro, por lo que puede afirmarse que el agregado del ATR no produce cambios significativos sobre la conversión.

Las mismas observaciones que fueran formuladas al comparar los catalizadores en la conversión del corte DO puro son esencialmente aplicables al caso del craqueo de la mezcla DO-ATR. En efecto, se observa una mayor actividad para el E-Cat D, aunque las diferencias entre ambos catalizadores son algo mayores (entre 10 % y 20 %) que en el caso de utilizar el corte DO puro.

Es de notar que al agregar el ATR al corte DO, el comportamiento de los catalizadores es claramente diferente. Mientras sobre el catalizador E-Cat R la conversión de la mezcla DO-ATR es levemente menor respecto a la del corte DO puro, sobre el catalizador E-Cat D la conversión es siempre mayor. El aumento en la conversión observado al utilizar el

catalizador E-Cat D se puede deber a la contribución del ATR. Algunas moléculas presentes en el ATR, con alto peso molecular, pueden tener cadenas laterales alifáticas largas en los anillos aromáticos. Estas moléculas son más fáciles de craquear en las condiciones experimentales utilizadas y conducen a hidrocarburos en el rango C1 a C4. Por su parte el E-Cat R no muestra este comportamiento.

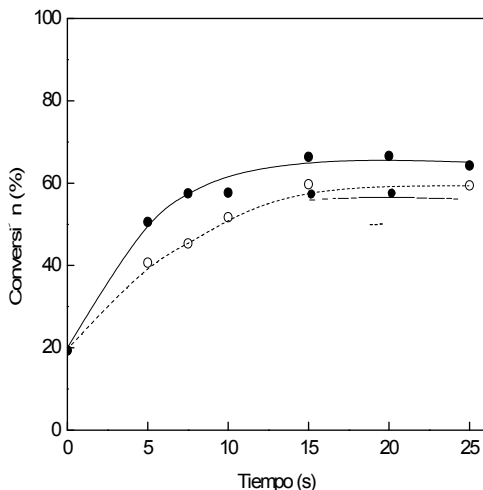


Figura 4.3. Conversión (%) de DO-ATR sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

4.2.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

4.2.2.1 Producción de grupos principales de hidrocarburos

En la Figura 4.4 se presenta la producción de los grupos principales de hidrocarburos en la conversión de la mezcla DO-ATR sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción.

Al igual que con el corte DO puro, la producción de gasolina aumenta hasta 20 puntos porcentuales respecto al contenido de gasolina inicial del corte DO, que es aproximadamente 21 %. En términos generales, para el rango de tiempos de contacto estudiado, los valores de producción máximos observados son: 5% de gases secos, 15% de LPG, 40% de gasolina y 6 % de coque, mientras que los compuestos C20+ disminuyen alrededor de 25 puntos porcentuales y el LCO se reduce en 20 puntos porcentuales.

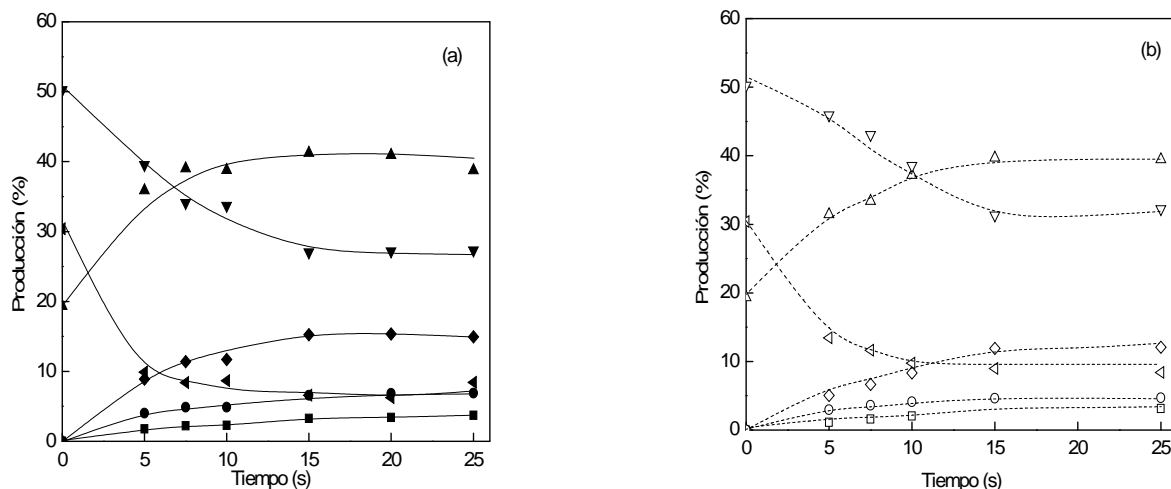


Figura 4.4. Producción de grupos principales de hidrocarburos en la conversión de DO-ATR sobre (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R. Símbolos: gases secos (), LPG (), gasolina (), LCO (), C20+ () y coque ().

Los cambios que se observan al incorporar el ATR al corte DO son moderados, pero cada catalizador muestra un comportamiento distinto en términos de conversión. Esto se puede observar en la Tabla 4.1, donde se comparan resultados de conversión y producciones de grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte DO, del ATR y de la mezcla de ambos, para ambos catalizadores y para un tiempo de reacción de 15 segundos. Es evidente que la presencia del ATR altera la distribución de productos global, debido a que los productos que genera tienen una distribución diferente a la de los generados por el corte DO.

Tabla 4.1. Conversión y distribución de grupos principales de hidrocarburos. Cargas: DO, ATR y mezcla DO-ATR. Temperatura 500 °C, tiempo de reacción 15 s.

Catalizador	E-Cat D			E-Cat R			
	Alimentación	DO	DO-ATR	ATR	DO	DO-ATR	ATR
Conversión (%)		60,2	63,9	94,6	56,7	55,5	91,5
Producción de LPG (%)		14,7	13,0	25,6	11,1	10,6	22,8
Producción de gasolina (%)		39,7	40,9	50,5	41,5	38,0	52,6
Producción de coque (%)		5,9	6,7	10,6	4,5	4,5	9,1
Selectividad a gasolina (%)		65,9	64,0	53,4	73,2	68,5	57,5
Selectividad a coque (%)		9,8	10,5	11,2	7,9	8,1	9,9

Para poder apreciar mejor la influencia de la incorporación del ATR al corte DO se presenta la Figura 4.5, en la cual se muestran las producciones de los grupos principales de

hidrocarburos en la conversión del corte DO puro, de la mezcla DO-ATR y también del ATR, en función de la conversión.

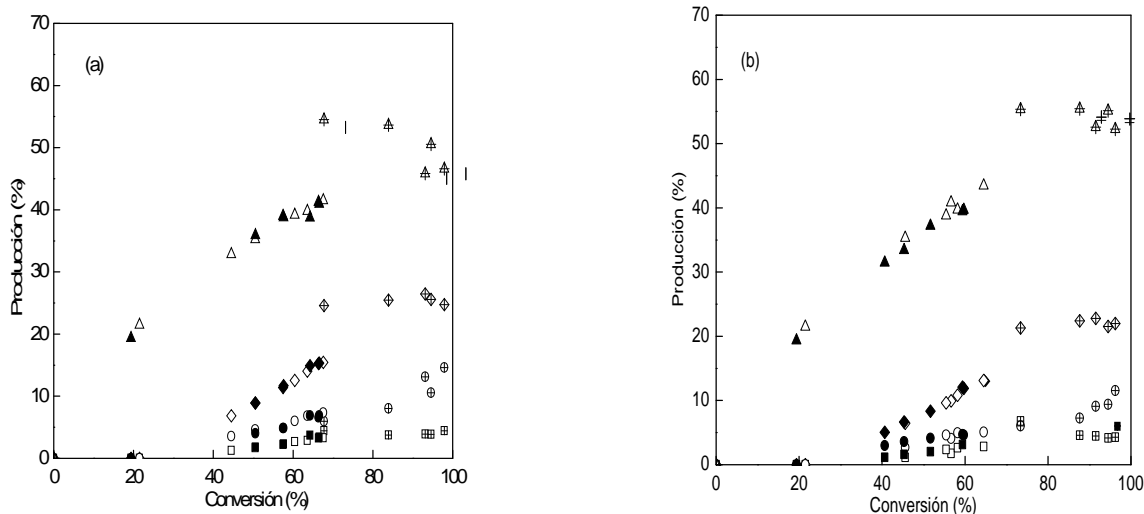


Figura 4.5. Producción de grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte DO (símbolos abiertos, línea de trazos), mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena), y ATR (símbolos con cruz, línea de puntos). Símbolos: gases secos (○), LPG (△), gasolina (□), coque (◇). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

Analizando la Figura 4.5 se puede observar el leve efecto de la presencia del ATR en el corte DO sobre la distribución de productos. Para ambos catalizadores, las curvas de producción de grupos principales de hidrocarburos generados en la conversión de ambas alimentaciones y de su mezcla siguen una tendencia similar en función de la conversión. Este comportamiento parece indicar que las producciones sólo dependen de la conversión lograda. Sin embargo, existen algunas diferencias en las producciones entre ambos catalizadores, que pueden asignarse fundamentalmente a la conversión del ATR.

En el Capítulo 3, aplicando el método de disolución en solventes para determinar la distribución de productos generados por el ATR, se mostró que bajo las mismas condiciones que las empleadas en la conversión del corte DO puro y de la mezcla DO-ATR, se obtenía mayor producción de gasolina utilizando el catalizador E-Cat R que utilizando el catalizador E-Cat D. En el caso de la mezcla DO-ATR (ver selectividad a gasolina en Tabla 4.1) se observa la misma tendencia. Por lo tanto, puede concluirse que cuando se agrega un corte residual a una alimentación convencional, el catalizador específico para alimentaciones residuales, E-Cat R, podría ser conveniente si se busca maximizar la selectividad a gasolina.

Para poder analizar en detalle el efecto de la incorporación del ATR en la distribución de productos, en la sección siguiente se presentan los resultados por grupos, comparando entre el corte DO puro y DO-ATR.

4.2.2.1.a Gases Secos

En la Figura 4.6 se presenta la producción de gases secos en la conversión de la mezcla DO-ATR frente a la del corte DO puro y también se incluyen los resultados obtenidos para el ATR, a fin de establecer comparaciones. Se puede observar que en la conversión de la mezcla DO-ATR, sobre ambos catalizadores, se generan más gases secos que con el corte DO puro. Además, con el catalizador E-Cat D la diferencia entre las producciones de ambas alimentaciones es similar para todos los tiempos de reacción, mientras que con el catalizador E-Cat R la diferencia aumenta con el tiempo. La mayor producción de gases secos observada al incorporar el ATR se debe a la contribución de la conversión de éste, mencionada anteriormente.

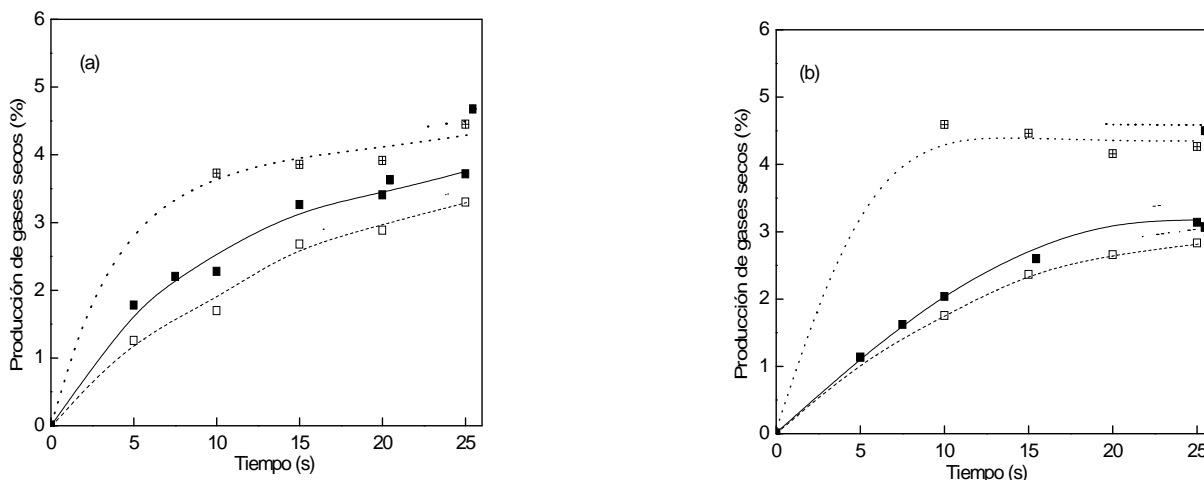


Figura 4.6. Producción (%) de gases secos en la conversión de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena), del corte DO (símbolos abiertos, línea de trazos) y del ATR (símbolos con un cruz, línea de puntos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) catalizador E-Cat R.

Con ambos catalizadores la producción de gases secos obtenida con el ATR puro, que fuera presentada en el Capítulo 3, es mayor que la del corte DO y la de su mezcla con ATR.

Con el catalizador más activo, E-Cat D, la producción de gases secos en la conversión de la mezcla DO-ATR es mayor que con el catalizador E-Cat R. La misma tendencia fue observada en la conversión del corte DO puro.

Respecto a la distribución de productos dentro del grupo, se observa mayor producción de compuestos con dos átomos de carbono por molécula (etano y etileno) que de metano.

4.2.2.1.b LPG

Los resultados de producción de LPG obtenidos en las experiencias de conversión de DO-ATR se muestran en la Figura 4.7, frente a los resultados del corte DO puro, a fin de continuar con el análisis del efecto de la incorporación del ATR. En dicha figura se incluyen además los resultados obtenidos para ATR.

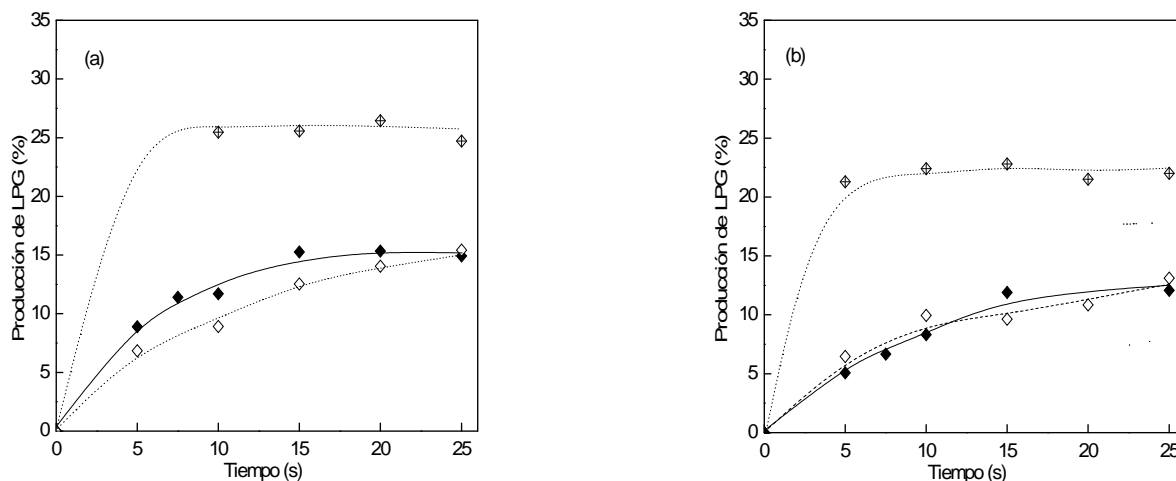


Figura 4.7. Producción (%) de LPG en la conversión de DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos) y del ATR (símbolos con un cruz. línea de puntos). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

Se puede observar que la mezcla DO-ATR produce más LPG que el corte DO puro cuando se utiliza el catalizador E-Cat D, mientras que con el catalizador E-Cat R no se observa esta tendencia. Además, con ambos catalizadores, en la conversión del ATR puro se genera más LPG que con el corte DO puro y la mezcla DO-ATR.

Esta diferencia en las producciones podría deberse a la mayor conversión del ATR. Como se comentara en el Capítulo 1, los residuos contienen naftenos, aromáticos polinucleares, resinas y asfaltenos. No obstante, dentro de esa compleja composición contiene moléculas con cadenas laterales alquílicas, cuyo craqueo es factible en las condiciones experimentales utilizadas, conduciendo a hidrocarburos en el rango C1 - C4.

Analizando la distribución de productos dentro del grupo LPG en la conversión del DO-ATR, con ambos catalizadores se obtiene menor producción de compuestos con tres átomos de carbono por molécula, C3 (propano y propileno), que de compuestos con cuatro átomos de carbono por molécula, C4 (n-butano, i-butano y butenos). Dentro de los compuestos de C4, la producción de olefinas es menor que la de parafinas. Entre las olefinas de C4, la producción de olefinas normales (1, cis y trans-buteno) es mayor que la de iso-olefinas, mientras que dentro de las parafinas de C4, el iso-butano es el hidrocarburo mayoritario. Esta tendencia coincide con la observada en la conversión del corte DO puro y de ATR (ver Capítulo 3, Sección 3.2.2.2.b).

Las propiedades de cada catalizador también se manifiestan al comparar las producciones dentro del grupo LPG. Con el catalizador convencional, E-Cat D, se observa mayor producción de parafinas de C4, en comparación con las obtenidas al utilizar el catalizador E-Cat R. Como se sabe, en las reacciones de transferencia de hidrógeno se generan parafinas a expensas del consumo de olefinas. Por lo tanto, este aumento en las parafinas de C4 podría deberse a que el catalizador E-Cat D posee una mayor capacidad de transferencia de hidrógeno.

4.2.2.1.c Gasolina

En la Figura 4.8 se presenta la producción de gasolina en la conversión de la mezcla DO-ATR y del corte DO puro, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo. Para mostrar las diferencias que surgen de la conversión de cada alimentación, en la mencionada figura se incluye la producción de gasolina en función del tiempo para el ATR. Se puede observar que los valores obtenidos tanto para DO-ATR como para el corte DO puro son menores que los presentados en el Capítulo 3 para el ATR solo.

Como se puede observar, en la conversión del ATR la producción de gasolina es mucho mayor que la obtenida con las otras alimentaciones analizadas en este capítulo. Mientras que el ATR inicialmente no contiene gasolina y a los 25 segundos de reacción alcanza una producción de aproximadamente 50 %, el DO contiene inicialmente alrededor de 21 % de gasolina en su composición y al tiempo final de reacción alcanza entre 35 y 40 %. Este comportamiento se observa sobre ambos catalizadores.

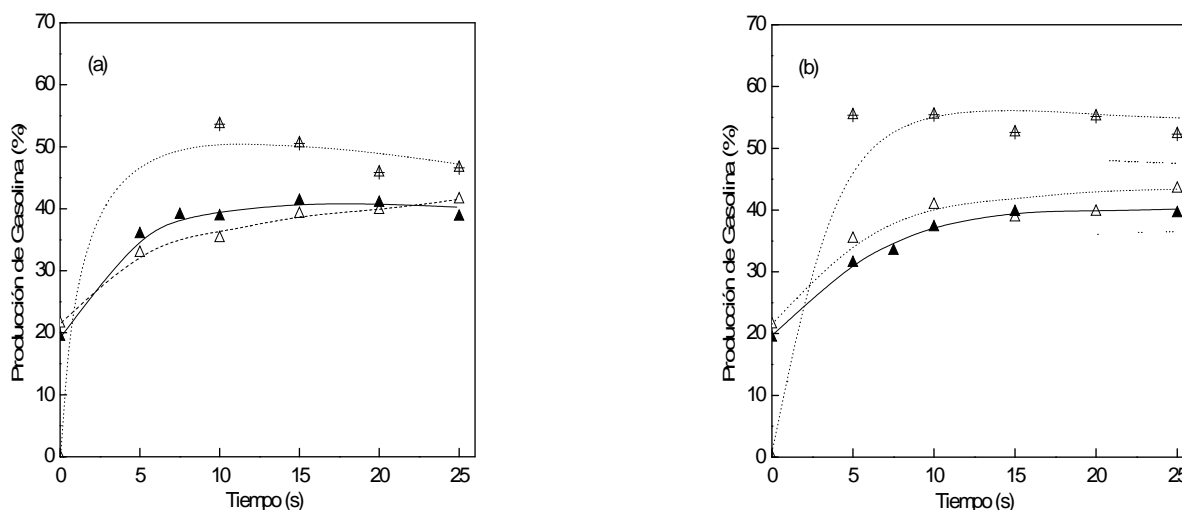


Figura 4.8. Producción (%) de gasolina en la conversión de DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena), del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos) y del ATR (símbolos con cruz, línea de puntos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Sobre el catalizador E-Cat R, a igual conversión, la mezcla DO-ATR muestra una producción menor de gasolina que la obtenida con el corte DO puro, mientras que sobre el catalizador E-Cat D no se observan diferencias significativas en función de la conversión.

4.2.2.1.d LCO

En la Figura 4.9 se muestra la evolución de la producción de LCO con la conversión para la mezcla DO-ATR y para el corte DO puro, sobre ambos catalizadores. Además se incluyen los resultados obtenidos para ATR solo, presentados en el Capítulo 3, a fin de clarificar las diferencias.

Se puede observar que si bien inicialmente el corte DO muestra mayor producción que la mezcla DO-ATR, al ir avanzando la reacción la diferencia deja de ser significativa.

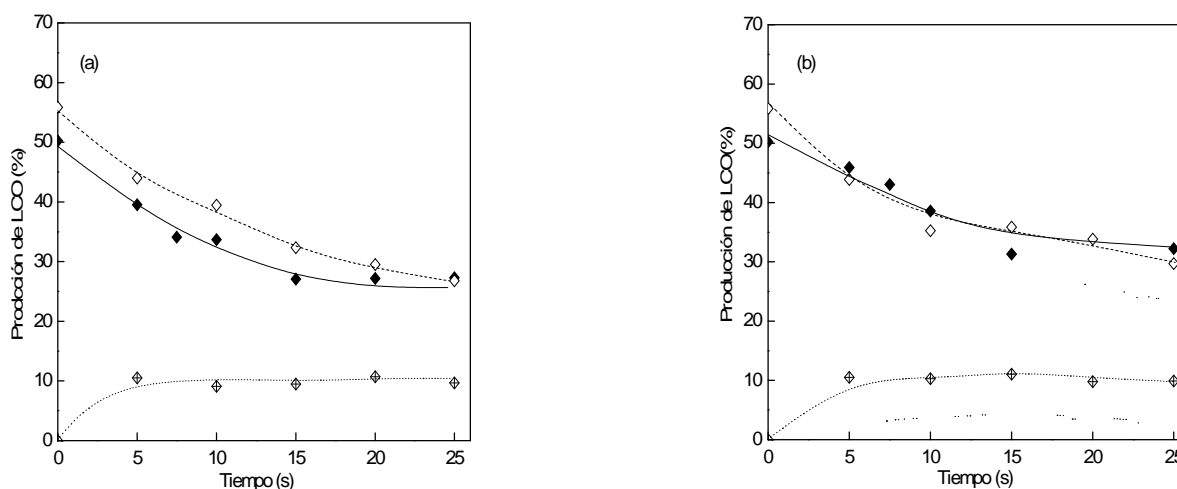


Figura 4.9. Producción (%) de LCO en la conversión de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena), del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos) y del ATR (símbolos con cruz, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Es interesante comparar las producciones de LCO para las alimentaciones informadas en esta sección, con las del ATR, mencionadas en el Capítulo 3. La diferencia fundamental surge de la composición de cada corte; el ATR inicialmente no contiene LCO, como sí lo hace el corte DO, y por lo tanto la producción a tiempo inicial es cero y llega a 10 %, valor que se mantiene sin variaciones apreciables con el transcurso del tiempo de reacción. Este hecho se aprecia en la Figura 4.9, observándose la misma tendencia sobre ambos catalizadores.

4.2.2.1.e Coque

Debido a la importancia que tiene el coque en el balance térmico de las unidades de FCC, es interesante analizar el efecto que tiene la incorporación del ATR al corte DO sobre

la producción de este producto, lo que se muestra en la Figura 4.10, en la cual también se incluyen los resultados para ATR. Tanto para el corte DO puro como al agregar el ATR, la producción de coque aumenta con el tiempo de reacción.

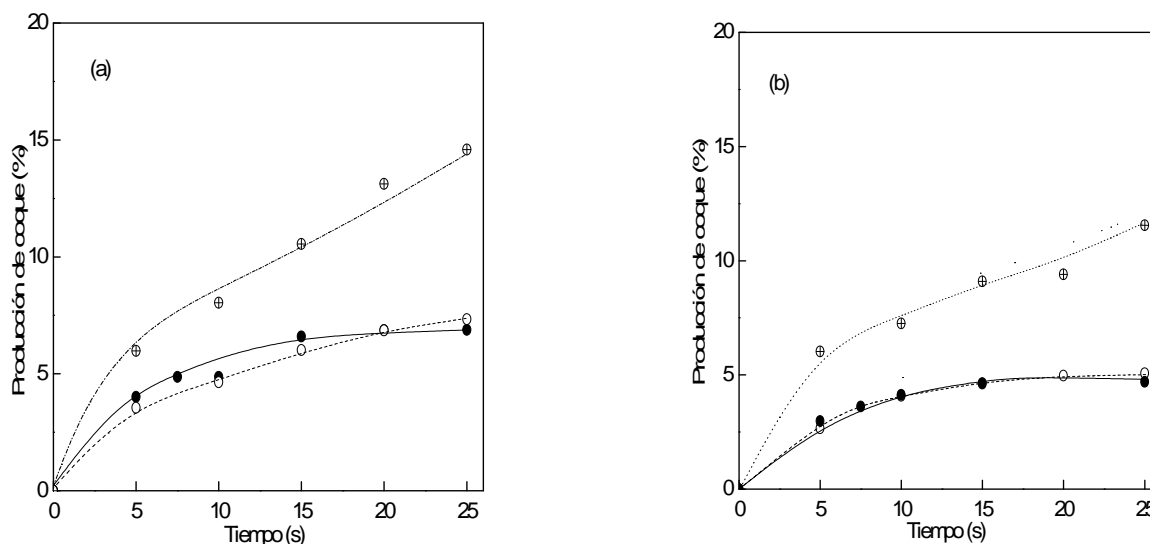


Figura 4.10. Producción (%) de coque en la conversión de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena), del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos) y del ATR (símbolos con cruz, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Si se comparan ambos catalizadores en la conversión de la mezcla DO-ATR, con el catalizador E-Cat D la producción de coque es mucho mayor que al utilizar el catalizador específico para alimentaciones residuales, E-Cat R. Además, con el catalizador E-Cat D se obtienen valores de producción cercanos a los comúnmente observados en refinerías con alimentaciones convencionales, 4 a 8 % (Mandal et al., 1994; Nalbandian et al., 1994), pero con el catalizador E-Cat R, se obtienen valores inferiores. Al igual que para el ATR, con el catalizador más activo, E-Cat D, se genera mayor cantidad de coque (alrededor de un 20 % a 30 % más) que con el catalizador formulado específicamente para residuos, E-Cat R. Este comportamiento manifiesta las ventajas de tal catalizador para procesar alimentaciones residuales.

Con el ATR la producción es mucho mayor que con las otras dos alimentaciones. El agregado del ATR al DO produce un pequeño aumento de la producción de coque pero esto probablemente se deba a la baja proporción agregada a la mezcla; si se incorporaran mayores cantidades, las producciones de coque probablemente serían más elevadas.

4.2.2.2 Composición de la gasolina

Como se discutiera, en lo que respecta a la composición de la gasolina obtenida a partir de la conversión del ATR, la misma dependerá, al igual que en el craqueo de VGO, no sólo de las condiciones del proceso, sino también de las propiedades del catalizador. Para un dado catalizador, si se quiere incorporar una fracción de residuo en la carga, cuya composición es seguramente distinta a la de la alimentación convencional, se debe tener en cuenta que la gasolina final se verá alterada en su composición por la diferente distribución de productos que genera el residuo. En la Figura 4.11 se observa este hecho al comparar la gasolina resultante de la conversión del corte DO puro con aquella que resulta al incorporar el ATR (DO-ATR), para cada uno de los catalizadores utilizados.

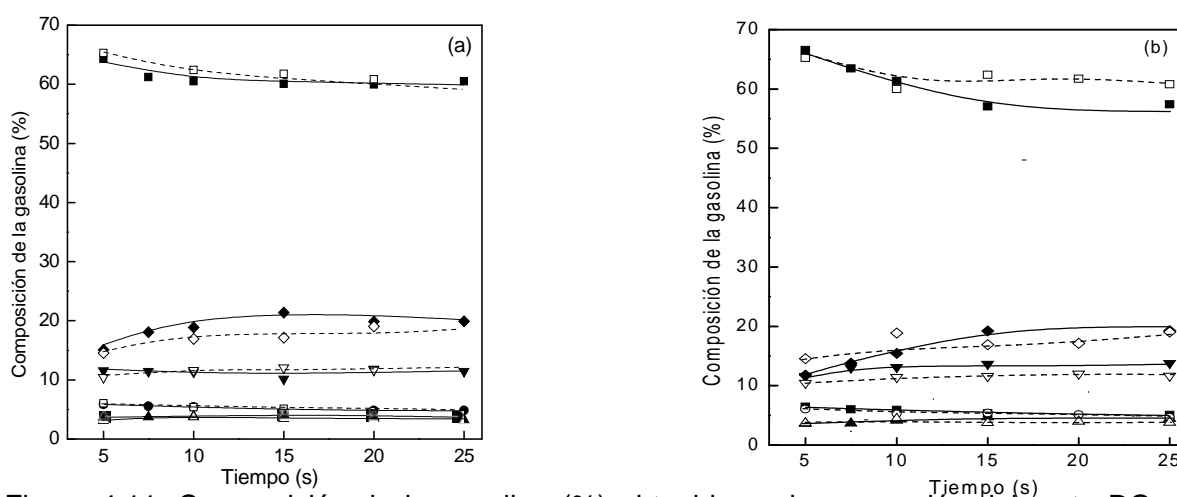


Figura 4.11. Composición de la gasolina (%) obtenida en la conversión del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos) y de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena). Símbolos: n-parafinas (), i-parafinas (), olefinas (), nafténicos () y aromáticos (). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Una de las diferencias más destacables es el contenido de olefinas. Con el catalizador E-Cat R la gasolina obtenida en la conversión de DO-ATR tiene mayor contenido de olefinas que la obtenida con el corte DO puro, mientras que con el catalizador E-Cat D no se observan estas diferencias. Además, con el catalizador E-Cat R se observa una disminución en el contenido de aromáticos respecto al que se obtiene con el corte DO puro.

Estos resultados indican que, a pesar de que el porcentaje de ATR incorporado al DO es relativamente bajo, se puede observar la incidencia del mismo en la composición de la gasolina, y es de esperar que mayores cantidades acrecienten este efecto. Por otro lado, las pequeñas diferencias en cuanto al contenido de aromáticos se pueden deber principalmente al carácter aromático del DO de FCC, que lo hace más propenso a la producción de estos compuestos que una alimentación convencional de FCC (VGO); en este sentido, podría decirse que el corte DO posee una característica similar al ATR.

En la Figura 4.12 se muestra la composición de la gasolina en función de la conversión de DO-ATR sobre ambos catalizadores, de modo de apreciar diferencias entre los mismos. Se puede apreciar que con el catalizador E-Cat R se obtiene una gasolina con un mayor contenido de olefinas y menor proporción de compuestos aromáticos que con el catalizador E-Cat D. Esto estaría indicando una menor actividad de transferencia de hidrógeno del catalizador E-Cat R, en coincidencia con lo observado al analizar la producción de LPG (ver Sección 4.2.2.1.b). Las observaciones que se hicieron en el Capítulo 3 para el caso del ATR como alimentación son coincidentes con éstas.

Debe tenerse presente que el DO contiene inicialmente una alta proporción de compuestos aromáticos en el rango C10-C12, que en cierta medida se convierten a compuestos de menor peso molecular. A continuación se hará un análisis más detallado de cada grupo que compone la gasolina.

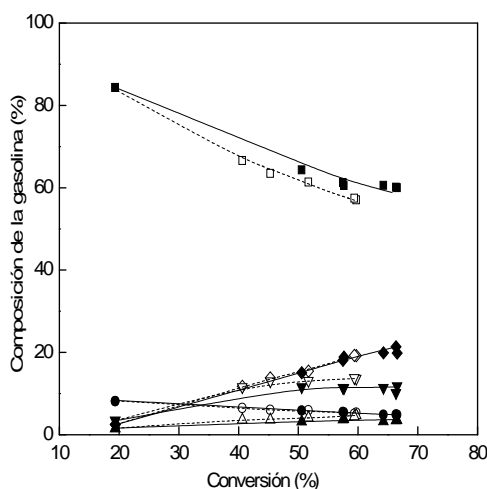


Figura 4.12. Composición de la gasolina (%) en la conversión de DO-ATR. Símbolos: n-parafinas (), i-parafinas (), olefinas (), nafténicos () y aromáticos (). Catalizador E-Cat D. (símbolos cerrados, línea llena) y Catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

4.2.2.2.a Parafinas

En la Figura 4.13 se muestra el contenido de n-parafinas y de i-parafinas en gasolina en la conversión de la mezcla DO-ATR y del corte DO puro sobre el catalizador E-Cat R, a fin de poder analizar el efecto del agregado del ATR sobre el mecanismo de formación de las mismas. Al igual que lo observado para el ATR solo en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.3.a, las n-parafinas disminuyen con la conversión mientras que la i-parafinas aumentan. Puede apreciarse que la incorporación del ATR no produce cambios significativos en los mecanismos de formación de parafinas en gasolina. La misma tendencia se observó con el catalizador E-Cat D.

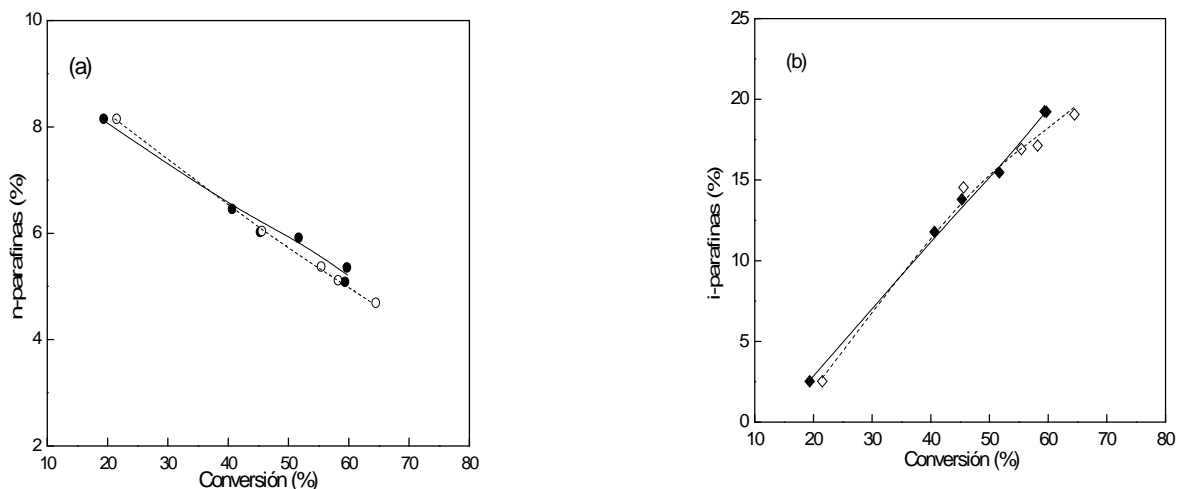


Figura 4.13. Contenido de (a) n-parafinas y (b) i-parafinas en gasolina en la conversión de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). Catalizador E-Cat R.

Para analizar el efecto de cada catalizador, en la Figura 4.14 se muestra el contenido de parafinas en gasolina, obtenida con la mezcla DO-ATR, en función del tiempo sobre ambos catalizadores. Con el catalizador específico para residuos, E-Cat R, la producción de n-parafinas es mayor que la observada con el catalizador E-Cat D, mientras que la producción de i-parafinas es menor.

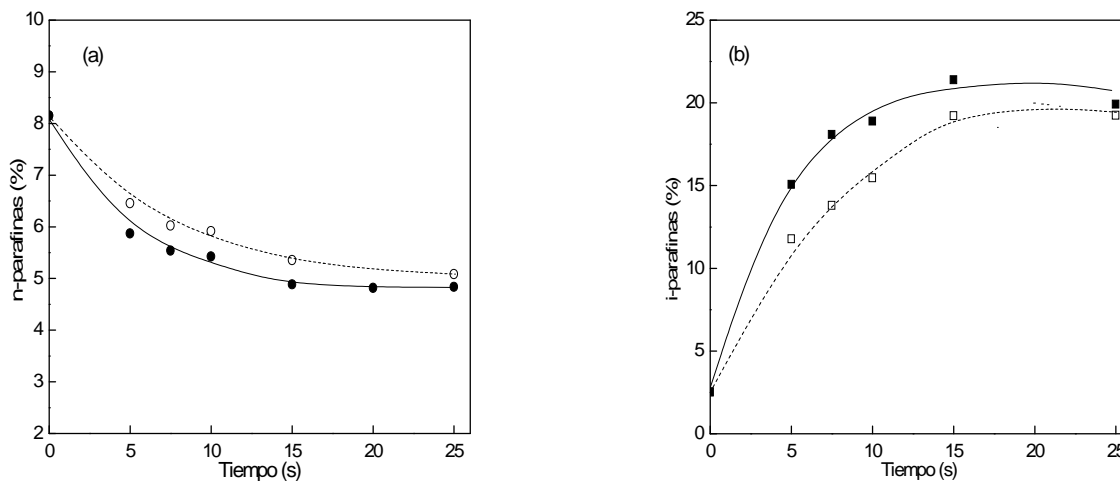


Figura 4.14. Parafinas en gasolina provenientes de la conversión de DO-ATR. Catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y Catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) n-parafinas, (b) i-parafinas.

4.2.2.2.b Olefinas

En la Figura 4.15 se presenta el contenido de olefinas en gasolina en la conversión del corte DO puro y de su mezcla con ATR, sobre el catalizador E-Cat R.

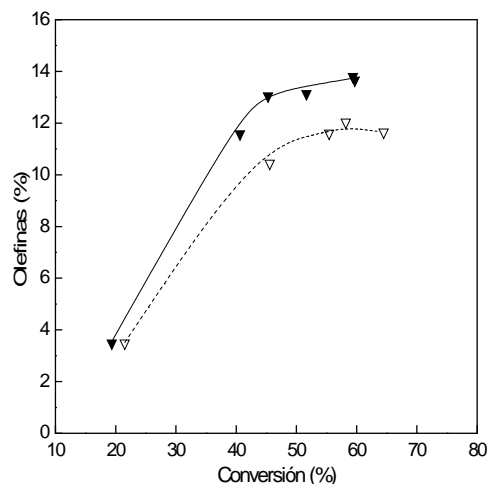


Figura 4.15. Olefinas en gasolina en la conversión de la mezcla DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). Catalizador E-Cat R.

Claramente se puede ver que la incorporación del ATR al corte DO da como resultado un importante aumento en el contenido de olefinas en gasolina, obteniéndose a igual conversión una gasolina con más olefinas que la obtenida en la conversión del corte DO puro. Inicialmente, el contenido de olefinas en gasolina aumenta y a conversiones mayores este crecimiento se atenúa. Tal disminución en la velocidad de formación de olefinas podría asignarse al crecimiento relativo de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que las consumen. Las mismas observaciones se pueden hacer para el caso de usar E-Cat D como catalizador.

La disminución de las olefinas en gasolina que se observara en la conversión del ATR solo, de hasta 10 puntos porcentuales podría indicar (como se explicó en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.3.b) un mayor impacto de las reacciones de transferencia de hidrógeno que el observado con el corte DO y DO-ATR, favorecido por la naturaleza del ATR, ya que una alimentación de características nafténicas favorece las reacciones de transferencia de hidrógeno frente a una alimentación de tipo aromática.

La incidencia de las propiedades de los catalizadores en la composición de la gasolina se evidencia en la Figura 4.16, donde se muestra el contenido de olefinas en gasolina para la mezcla DO-ATR sobre ambos catalizadores. La misma tendencia se observa para el caso del corte DO puro. Esto permite apreciar que, tanto en el caso del corte DO como al

incorporar el ATR, con el catalizador E-Cat R genera una gasolina más olefínica que con el catalizador E-Cat D, lo que es consistente con lo observado en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.3.b, para el ATR solo.

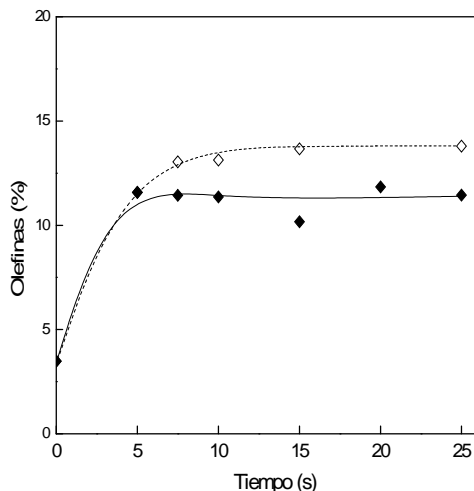


Figura 4.16. Olefinas en gasolina en la conversión de DO-ATR. Catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y Catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

Con ambos catalizadores se puede observar que el contenido de olefinas en gasolina no sufre una variación considerable en función del tiempo de reacción. Esto podría deberse a la competencia entre las reacciones de craqueo y las de transferencia de hidrógeno, por lo que el consumo de olefinas por estas últimas competiría con su producción mediante craqueo.

4.2.2.2.c Nafténicos

En la Figura 4.17 se presenta el contenido de nafténicos en gasolina provenientes de la conversión del DO y de DO-ATR, para ambos catalizadores. Con el catalizador E-Cat D no se observan diferencias significativas al agregar el ATR. Por su parte, con el catalizador E-Cat R la incorporación del ATR produce un leve aumento en el contenido de nafténicos en gasolina en función de la conversión, a valores elevados de la misma, que podría deberse a su menor capacidad de transferencia de hidrógeno y consecuente mayor conservación de nafténicos.

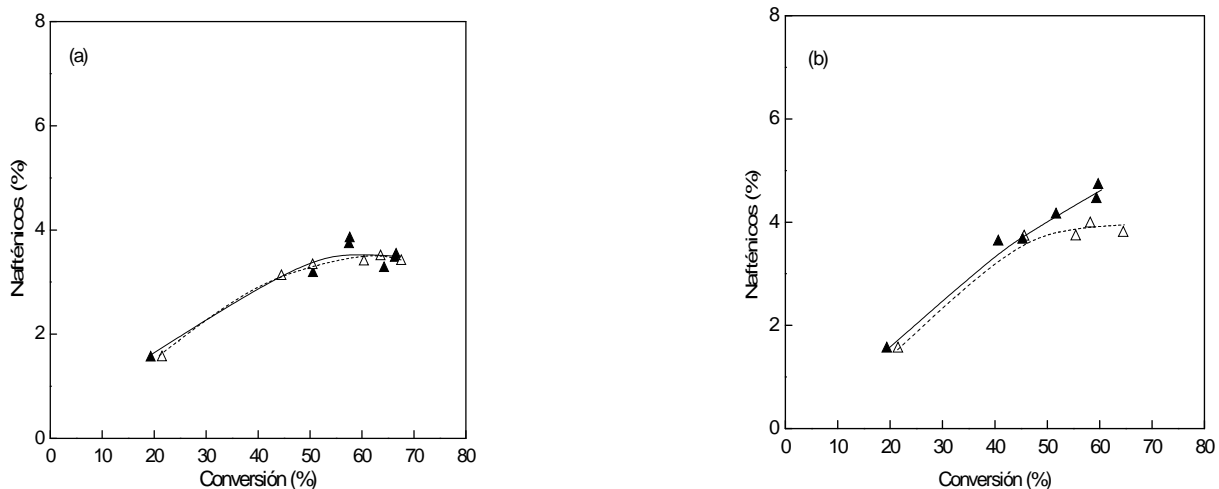


Figura 4.17. Nafténicos en gasolina en la conversión de DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R.

4.2.2.d Aromáticos

Como se comentara, el corte DO puro contiene una alta concentración de compuestos aromáticos de diez o más átomos de carbono, los cuales se convierten en cierta medida durante la reacción a compuestos de menor peso molecular. Por tal motivo, el análisis del contenido de aromáticos en gasolina se efectúa produciendo una separación en dos grupos:

- *Aromáticos C6-C9*: compuestos aromáticos que tienen entre seis y nueve átomos de carbono. En la Figura 4.18 se muestra el contenido de aromáticos C6-C9 en gasolina, en la conversión de DO-ATR y del corte DO puro, sobre el catalizador E-Cat D.

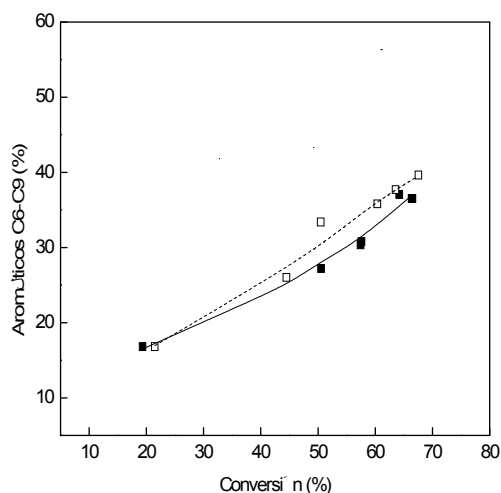


Figura 4.18. Aromáticos C6-C9 en gasolina en la conversión de DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de puntos). Catalizador E-Cat D.

Como se puede observar, la producción de compuestos aromáticos C6-C9 aumenta con la conversión, tendencia que también se observa para el catalizador E-Cat R.

Tanto en el caso del corte DO como al incorporar el ATR, el catalizador E-Cat R, que como se vio en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.4, presenta una menor actividad de transferencia de hidrógeno, produce una gasolina con una significativamente menor proporción de compuestos aromáticos en el rango C6-C9, respecto del catalizador E-Cat D. Esto se puede observar en la Figura 4.19.

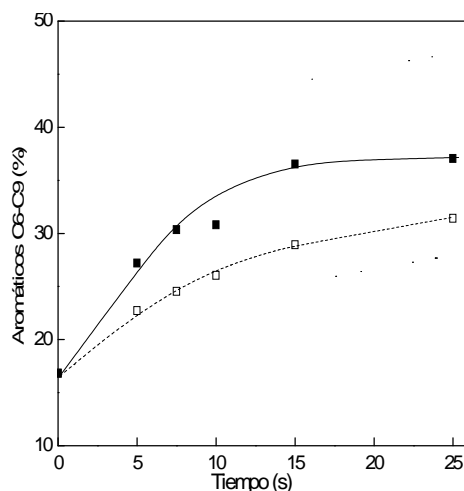


Figura 4.19. Producción de aromáticos C6-C9 en gasolina en la conversión de DO-ATR sobre E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

- *Aromáticos C10-C12*: compuestos aromáticos que contienen entre 10 y 12 átomos de carbono. El contenido de aromáticos de este rango en gasolina en la conversión de DO-ATR y del corte DO puro se muestra en la Figura 4.20.

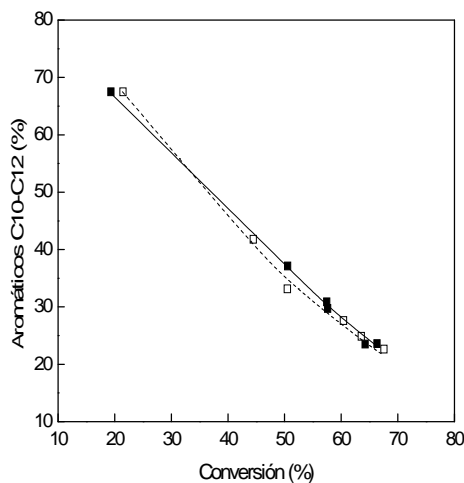


Figura 4.20. Aromáticos C10-C12 en gasolina en la conversión de DO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte DO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). Catalizador E-Cat D.

Se puede observar que tanto para el corte DO como para la mezcla DO-ATR, la cantidad de aromáticos C10-C12 disminuye fuertemente con la conversión y que, además, el agregado del ATR al DO no produce cambios significativos.

4.2.2 PRODUCCIÓN DE ISOBUTANO Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Como se mencionara en el Capítulo 1, el FCC es un importante productor de materias primas para la industria petroquímica y procesos asociados. Un ejemplo de esto es el isobutano para procesos de alquilación, y olefinas de tres a cinco átomos de carbono para el mismo proceso o para la producción de éteres tales como MTBE o TAME. Es importante para una refinería contar con información respecto de cambios en las producciones o selectividades de este tipo de compuestos, derivados de la incorporación de una alimentación residual.

La producción de isobutano es muy dependiente de la actividad y de la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador (Passamonti et al., 2007), como también de las características de la alimentación y de los parámetros operativos. La principal fuente de isobutano son las reacciones de transferencia de hidrógeno al isobutileno (Mavrovouniotis et al., 1994) o a un cation isobutilo (iC_4^+) adsorbido. De acuerdo a esto, el ranking que pueda establecerse para varios catalizadores en función de la producción y selectividad a isobutano observadas se puede relacionar con la capacidad de transferencia de hidrógeno de los mismos. No obstante, hay que tener en cuenta que la transferencia de hidrógeno de un dado catalizador no es el único parámetro que controla la selectividad a isobutano.

Por todo lo expuesto, en la Figura 4.21 se presenta la selectividad a isobutano en el corte LPG, en la conversión del corte DO y de la mezcla DO-ATR sobre ambos catalizadores. Se puede observar que la incorporación del ATR genera una disminución en la selectividad a iC_4 , respecto a los resultados obtenidos con el corte DO puro, la cual es más marcada en el caso del catalizador E-Cat D.

Las diferencias de selectividades observadas para cada uno de los catalizadores son notables y reflejan las propiedades de los mismos, tanto en el caso del corte DO como al incorporar el ATR. Con el catalizador E-Cat R, menos activo en el craqueo de alimentaciones convencionales y con menor capacidad de transferencia de hidrógeno, se observa en ambos casos menor selectividad a iC_4 , en comparación con el E-Cat D.

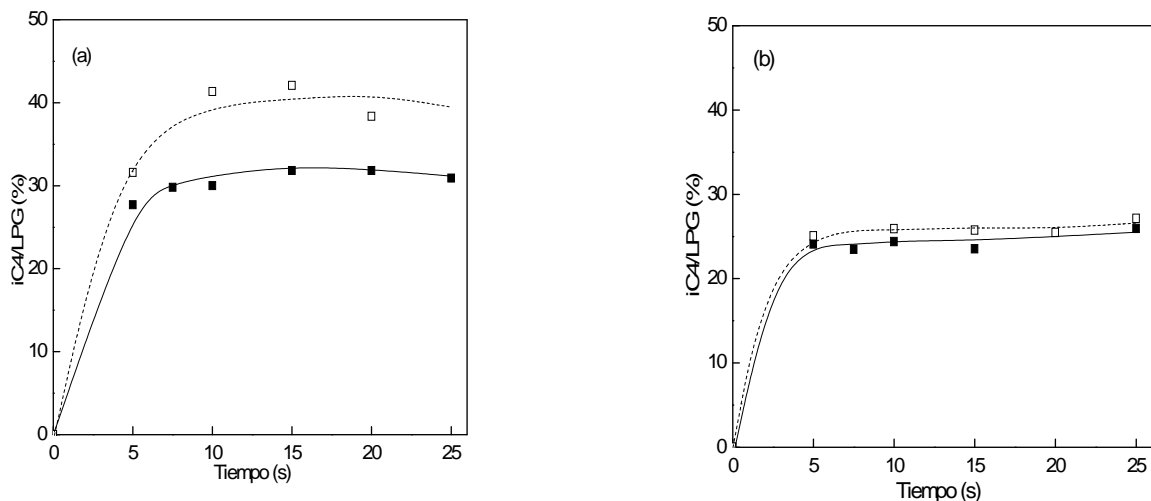


Figura 4.21. Selectividad a iC4 en el corte LPG en la conversión del corte DO puro (símbolos abiertos, línea llena) y de su mezcla con ATR (símbolos cerrados, línea de trazos) (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

En la Figura 4.22 se muestran las relaciones $iC4/C4$ total y $C4=/C4$ total para DO-ATR sobre ambos catalizadores. Se puede observar que el catalizador convencional, E-Cat D, muestra una mayor relación $iC4/C4$ total pero una disminución más pronunciada de la relación $C4=/C4$ total. Estas observaciones coinciden con las vistas anteriormente y evidencian la mayor actividad de transferencia de hidrógeno de este catalizador con respecto al E-Cat R. Como se discutió en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.4, el catalizador E-Cat R contiene un contenido alto de tierras raras que se traduce en un efecto negativo sobre la capacidad de transferencia de hidrógeno. Además presenta un índice de accesibilidad Akzo (ahora Albermale) de 8,3, relativamente elevado, lo que también podría justificar menor actividad de transferencia de hidrógeno que un catalizador con menor accesibilidad.

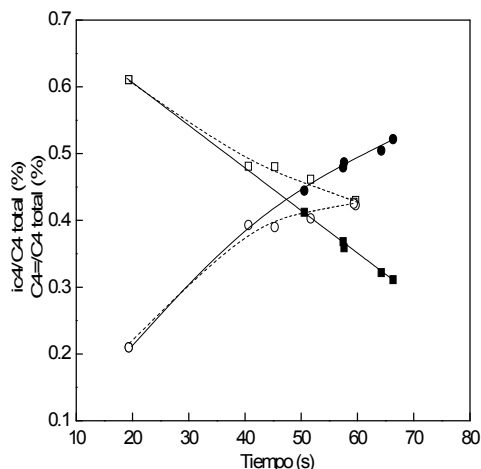


Figura 4.22. Relaciones de interés para evaluar transferencia de hidrógeno para DO-ATR sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y el catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos). Símbolos: iC4/C4 total (), C4=/C4 total ().

4.3 CONCLUSIONES PARCIALES

En el presente capítulo se presentaron resultados obtenidos en las experiencias con mezclas de DO-ATR y con el corte DO puro.

La conversión de la mezcla DO-ATR permitió distinguir el efecto de la presencia del ATR en la distribución y selectividad global de productos. Los resultados fueron consistentes con las observaciones hechas en el Capítulo 3, respecto de la distribución de productos intrínseca del ATR.

Al incorporar el ATR se observa un aumento de la producción de LPG y gases secos, disminuyendo la de gasolina y LCO. También existen diferencias en la calidad de la gasolina obtenida al agregar el ATR y, dependiendo del catalizador utilizado, a igual conversión se observa una disminución en el contenido de aromáticos C6-C9, y un aumento en el contenido de olefinas y nafténicos, respecto a lo obtenido con el corte DO puro.

Con la mezcla DO-ATR se observa sobre el catalizador E-Cat R una menor producción de gases secos y de LPG, y una muy menor producción de coque que sobre el catalizador E-Cat D. Además, la composición de la gasolina obtenida con la mezcla difiere de un catalizador a otro: sobre el catalizador E-Cat R, la gasolina obtenida en la conversión de la mezcla DO-ATR es menos parafínica y aromática y más olefínica y nafténica que sobre el E-Cat D.

Estas observaciones indican una menor actividad de transferencia de hidrógeno del catalizador E-Cat R, que puede resultar favorable según lo que se busque obtener al momento de agregar una alimentación residual a una convencional.

En el análisis de la incorporación de residuos, el hecho de mejorar la selectividad a coque es un factor muy importante; lo cual se visualiza muy específicamente para el catalizador E-Cat R, formulado con tal fin.

Por lo anterior, se concluye que el comportamiento del catalizador E-Cat R podría considerarse más apropiado para craquear la mezcla DO-ATR, que el catalizador E-Cat D.

Es de esperar que el efecto sea distinto en el caso de incorporar una alimentación residual a una alimentación base de características parafínicas, por lo que la evaluación de la performance final debe realizarse considerando conjuntamente catalizador, alimentación base y ATR.

El reactor de laboratorio Simulador de Riser CREC, específicamente diseñado para estudios de FCC, y las condiciones experimentales utilizadas próximas a las de la operación industrial, otorgan confiabilidad a los resultados obtenidos y hacen más fácilmente extrapolables los mismos.

CAPÍTULO 5

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN

DE ALIMENTACIONES

RESIDUALES EN FCC.

CONVERSIÓN DE MEZCLAS VGO-

RESIDUO

5 EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALIMENTACIONES RESIDUALES EN FCC. CONVERSIÓN DE MEZCLAS VGO-RESIDUO

En el presente capítulo se analiza el efecto de la incorporación de ATR en alimentaciones comerciales convencionales, en términos de conversión y distribución de productos, al agregar 10 % de ATR a un VGO comercial de características parafínicas, cuyas propiedades fueron presentadas en el Capítulo 2. Éste constituye uno de los objetivos centrales de esta Tesis, y sus conclusiones podrían contribuir a un tema de sensible importancia en la problemática actual de la refinación de petróleo.

Al igual que con las experiencias de DO-ATR presentadas en el Capítulo 4, se requiere disponer de información obtenida al procesar VGO puro, es decir, la alimentación base, en las mismas condiciones que se usan para las experiencias de la mezcla VGO-ATR (Passamonti et al., 2008) a fin de poder comparar resultados y discriminar consecuencias.

5.1 EXPERIENCIAS CON VGO PURO

5.1.1 CONVERSIÓN

Se realizaron experiencias de conversión del corte VGO puro en el reactor Simulador de Riser CREC para generar información de referencia. En la Figura 5.1 se presentan estos resultados, en función del tiempo de reacción y para los dos catalizadores utilizados. Como se discutiera anteriormente, la conversión aumenta con el tiempo de reacción debido a que el reactor Simulador de Riser CREC es un sistema cerrado.

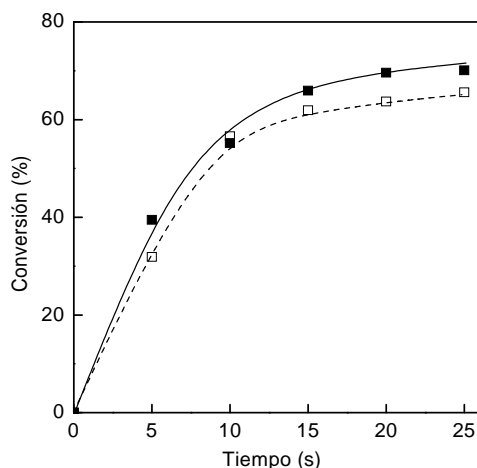


Figura 5.1. Conversión (%) para el corte VGO puro sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

Se puede observar que sobre el catalizador convencional E-Cat D, los valores de conversión son mayores a los obtenidos sobre el catalizador E-Cat R. En efecto, mientras sobre el catalizador E-Cat D las conversiones alcanzan un valor de 70 %, sobre el catalizador E-Cat R este valor llega hasta un 65 % a los tiempos de contactos más prolongados. La diferencia entre las conversiones obtenidas sobre cada catalizador, a un mismo tiempo de contacto, es de 5 a 8 puntos porcentuales.

Estos resultados evidencian la mayor actividad del catalizador E-Cat D observada en trabajos anteriores (Passamonti, 2008), y en los Capítulos 3 y 4 de esta Tesis. Esta mayor actividad puede deberse fundamentalmente a su mayor contenido de zeolita, mayor superficie específica y menor contenido de metales contaminantes. Es interesante observar que aunque el tamaño de celda unitaria del catalizador E-Cat D, que usualmente está relacionado con la actividad catalítica, es menor que el del catalizador E-Cat R, la mayor carga de zeolita y el contenido de tierras raras moderado podrían justificar su mayor actividad (ver discusión en Capítulo 1, Secciones 1.1.7.3 y 1.1.8).

5.1.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

En esta sección se presentará en términos generales la producción de los grupos principales de hidrocarburos obtenidos en la conversión del corte VGO puro, y en las siguientes secciones se analizará cómo se ve afectado cada grupo en particular por la incorporación del ATR. En la Figura 5.2 se muestra la producción de los grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte VGO puro, en función del tiempo y sobre ambos catalizadores.

En términos generales, dependiendo del catalizador utilizado, las máximas producciones alcanzadas al tiempo de contacto más prolongado son: 5 % para gases secos, 18 % para LPG, 40 % para gasolina, 10 % para LCO y 10 % para coque, mientras que los compuestos C₂₀₊ (compuestos con más de 20 átomos de carbono por molécula, que componen la mayor parte de la alimentación) disminuyen alrededor de 70 puntos porcentuales, y culminan con una producción de alrededor de 20 a 22 %.

Además se puede observar que sobre el catalizador E-Cat D se obtiene mayor producción de gases secos, LPG y coque, pero menor de gasolina, LCO y C₂₀₊, que sobre el catalizador E-Cat R.

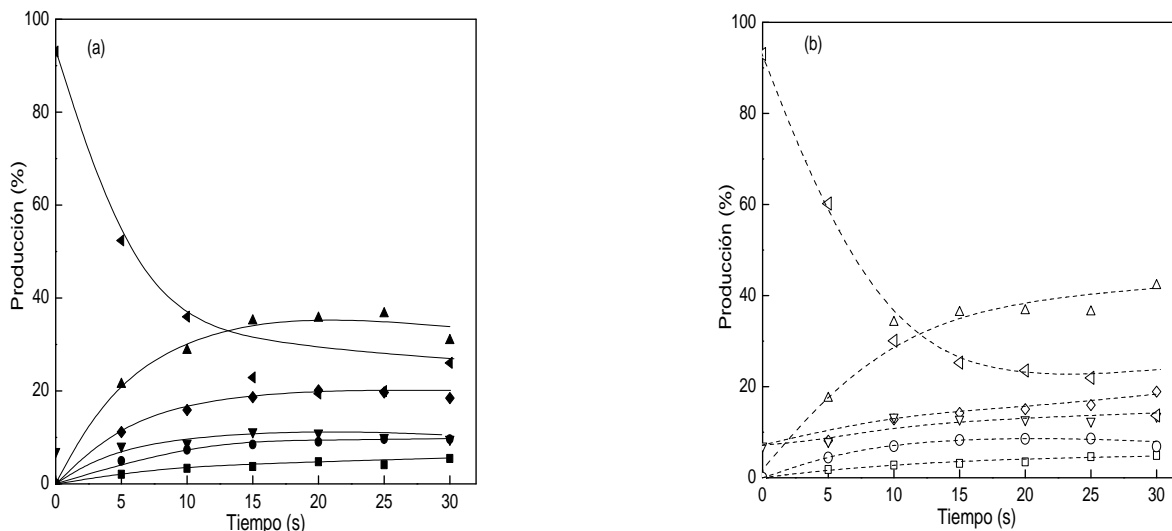


Figura 5.2. Producción (%) de grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte VGO puro. Símbolos: gases secos (○), LPG (□), gasolina (△), LCO (◇), C20+ (▽) y coque (■). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

5.2 EXPERIENCIAS CON LA MEZCLA VGO-ATR

5.2.1 CONVERSIÓN

En la Figura 5.3 se presentan los resultados de conversión obtenidos en las experiencias con la mezcla VGO-ATR, en función del tiempo y sobre ambos catalizadores. Sobre el catalizador E-Cat R se alcanza un valor máximo de conversión de 60 % al tiempo de contacto más prolongado (25 segundos), mientras que sobre el catalizador E-Cat D, el valor máximo de conversión alcanzado a dicho tiempo de contacto es de 80 %. En dicha figura se incluyen los resultados para VGO mostrados en la Sección 5.1.1 a fin de establecer comparaciones.

Es de notar que al agregar el ATR al corte VGO, el comportamiento de los catalizadores es claramente diferente. Mientras sobre el catalizador E-Cat R la conversión de la mezcla VGO-ATR decae levemente a tiempos mayores a 10 segundos, respecto a la del corte VGO puro, sobre el catalizador E-Cat D la conversión aumenta en este rango de tiempos de contacto. Este aumento en la conversión sobre el catalizador E-Cat D se puede deber a una mayor reactividad de una fracción del ATR, con relación al VGO utilizado, que se manifiesta en el caso particular del catalizador E-Cat D dada su mayor actividad de craqueo. Algunas moléculas de hidrocarburos presentes en el ATR podrían contener, en los anillos aromáticos, cadenas alifáticas de mayor longitud que en el VGO, que se comportarían en el FCC de manera similar a alimentaciones más parafínicas, de menor

peso molecular (Gilbert et al., 2007). La actividad que presenta el catalizador E-Cat R, menor que la del E-cat D, al convertir la mezcla VGO-ATR pareciera no ser suficiente para superar la conversión del corte VGO puro, pese a enfrentar una alimentación algo más craqueable. Este valor máximo de conversión se alcanzaría, en función de lo observado en la Figura 5.3, aproximadamente a los aproximadamente 15 segundos de tiempo de reacción.

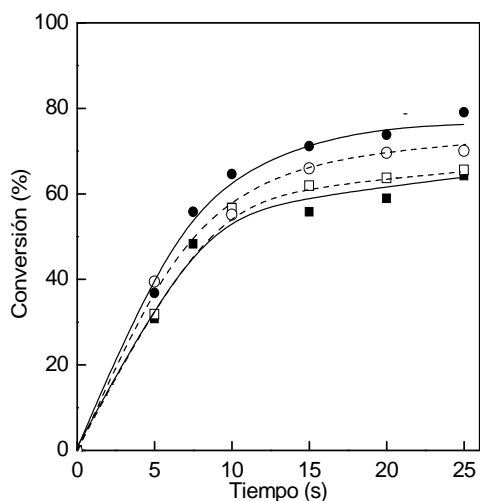


Figura 5.3. Conversión (%) de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO (símbolos abiertos, línea de trazos) sobre los catalizadores E-Cat D () y E-Cat R ().

Las conversiones alcanzadas tanto con el corte VGO puro como con su mezcla con ATR son mayores que las mostradas en el Capítulo 4, Sección 4.1.1 para el corte DO. Este comportamiento puede ser debido a que el corte VGO es de características parafínicas, mientras que el corte DO es aromático. En la comparación de reactividad con moléculas parafínicas se deben tener en cuenta otros factores además de la menor reactividad intrínseca de las moléculas aromáticas, como lo son las propiedades difusivas y adsorptivas en la zeolita Y (Ávila et al., 2007). En general, las moléculas parafínicas presentan menores restricciones estéricas y pueden difundir más fácilmente en los canales de 7,4 Å propios de la zeolita Y.

Como era de esperar, sobre ambos catalizadores la mezcla VGO-ATR alcanza valores de conversión menores a los observados para el ATR, presentados en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.1.

5.2.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

5.2.2.1 Producción de grupos principales de hidrocarburos

En la Figura 5.4 se presentan las producciones de los grupos principales de hidrocarburos en la conversión de la mezcla VGO-ATR sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción.

En términos generales, y dependiendo del catalizador utilizado, en la conversión de la mezcla VGO-ATR se alcanza una producción máxima de 6 % para gases secos, 20 % para LPG, 35 % para gasolina, 13 % para LCO y 10 % para coque, al máximo tiempo de contacto empleado (25 segundos), mientras que los hidrocarburos C20+ disminuyen 80 puntos porcentuales y su producción es de aproximadamente 10 % a 20 %. Estas producciones no presentan variaciones significativas frente a las obtenidas en la conversión del corte VGO puro.

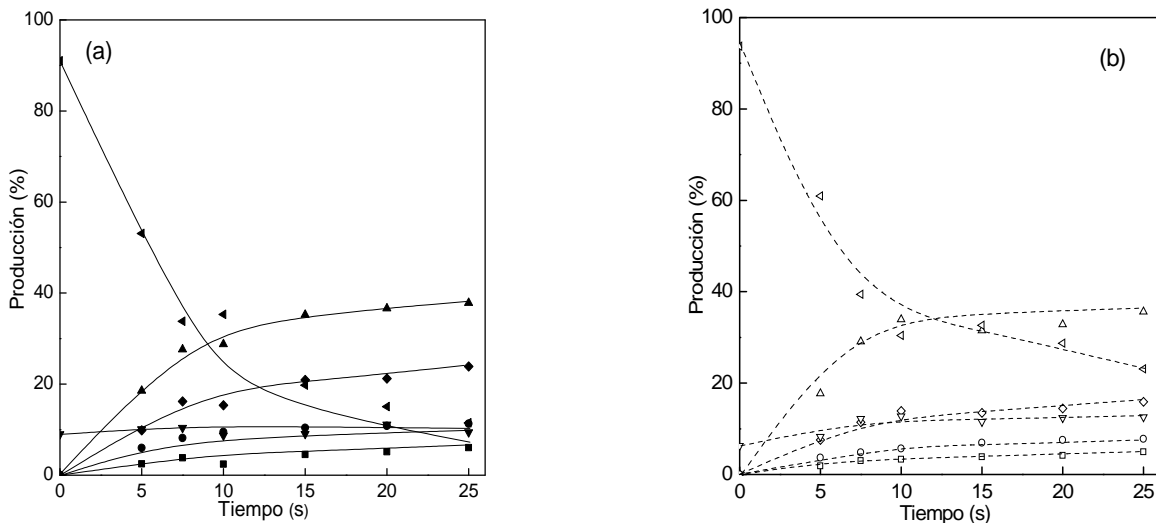


Figura 5.4. Producción (%) de grupos principales de hidrocarburos en la conversión de VGO-ATR. Símbolos: gases secos (○), LPG (□), gasolina (△), LCO (◇), C20+ (▽) y coque (◻). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

En lo que respecta a la incidencia de las propiedades de los catalizadores en la distribución de productos, se puede observar que sobre el catalizador que mostrara mayor actividad (E-Cat D) se obtienen más gases secos y LPG además de una mayor reducción en la producción de los compuestos C20+, que sobre el catalizador E-Cat R. Por otra parte, el catalizador E-Cat R, específicamente diseñado para el procesamiento de alimentaciones residuales, tiene una mejor selectividad a coque. Estas observaciones coinciden con las que fueron hechas en los Capítulos 3 y 4.

La producción de los grupos principales obtenidos en la conversión del corte VGO puro, del ATR y de la mezcla de ambos, en función de la conversión y sobre ambos catalizadores, se presenta en la Figura 5.5.

Bajo estas condiciones y sobre estos catalizadores, la incorporación del ATR a la alimentación convencional no genera diferencias significativas en las producciones y selectividades de los grupos principales. Las diferencias son las que surgen directamente de los distintos valores de conversión logrados.

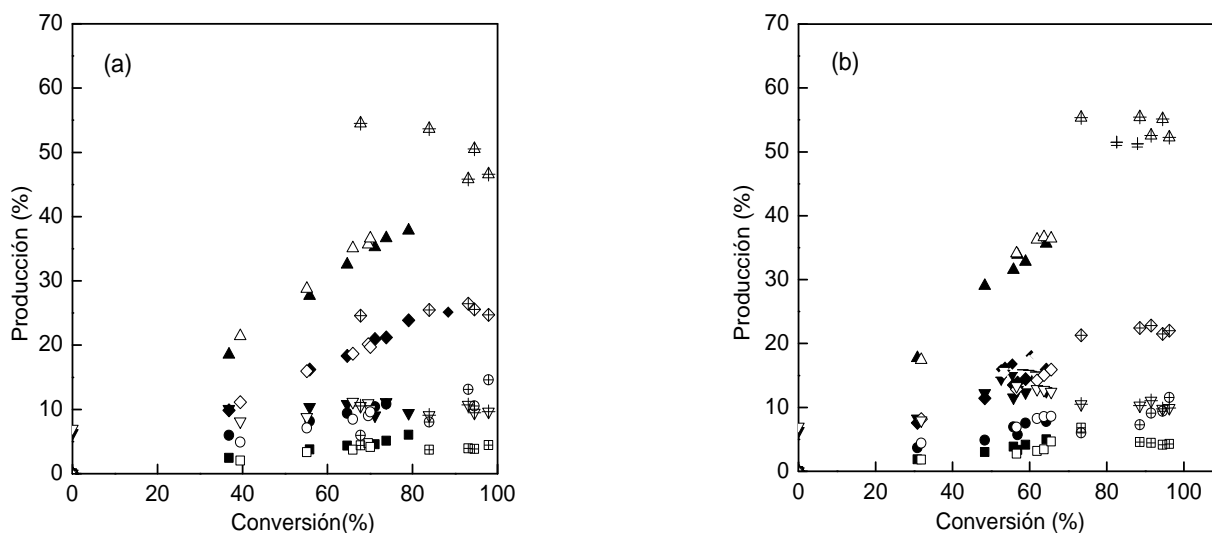


Figura 5.5. Producción (%) de grupos principales de hidrocarburos en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos), VGO-ATR (símbolos cerrados) y ATR puro (símbolos con una cruz). Símbolos: gases secos (), LPG (), gasolina (), LCO () y coque (). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

En el caso particular del catalizador más activo, E-Cat D, se observa una muy leve disminución de la selectividad a gasolina cuando se agrega ATR. La gran tendencia a la formación de coque del ATR se percibe a través de un aumento muy leve en la producción de tal producto. Estos resultados son consistentes con las observaciones de reactividad del ATR puro, realizadas en el Capítulo 3, sobre los mismos catalizadores y con iguales condiciones de operación.

Las curvas presentadas en la Figura 5.5 muestran que en este caso particular, con el ATR y el corte VGO proveniente de diferentes fuentes (diferentes crudos), las producciones siguen esencialmente las mismas tendencias, con la única excepción del grupo LCO, que está originalmente presente en el VGO, pero no en el ATR.

En el Capítulo 3 se demostró que mediante la aplicación de la técnica de disolución en un solvente adecuado, el ATR puro presenta valores de conversiones superiores a 75 %, y además genera una distribución de productos que muestra las mismas tendencias que las

obtenidas con VGO solo y con la mezcla VGO-ATR, como se observa en la Figura 5.5 para las curvas de producción.

En las siguientes secciones se efectúa un análisis de cada grupo de hidrocarburos por separado, tanto para el corte VGO como para la mezcla VGO-ATR, y se compara además con los resultados obtenidos para el ATR solo.

5.2.2.1.a Gases secos

En la Figura 5.6 se presenta la producción de gases secos en la conversión del corte VGO y de su mezcla con ATR, en función del tiempo de reacción y sobre ambos catalizadores, comparadas con la producción obtenida con el ATR puro (ver Sección 3.2.2.3.a). Se puede observar que el efecto del agregado del ATR se manifiesta en un aumento de la producción de gases secos, sobre ambos catalizadores y para todo el rango de tiempos de reacción analizado. Como se anticipara, en el caso de utilizar el catalizador E-Cat D, la producción de gases secos es mayor que la obtenida sobre el catalizador E-Cat R, mientras que la tendencia observada sobre ambos catalizadores y alimentaciones es similar, o sea, las producciones son crecientes con el tiempo de reacción.

El aumento en la producción de gases secos al incorporar el ATR, respecto a la obtenida con el corte VGO, se puede atribuir a la mayor craqueabilidad que presenta el ATR, como se discutiera previamente. Las figuras indican que el ATR solo produce más gases secos que el VGO, por lo que es de esperar que la mezcla también lo haga.

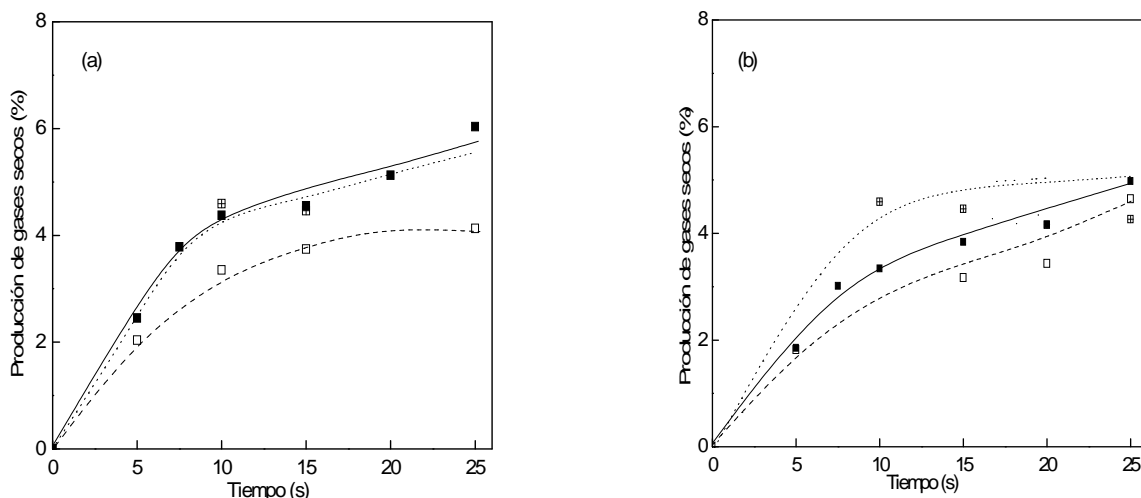


Figura 5.6. Producción (%) de gases secos en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos), de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del ATR (símbolos con cruz, línea de puntos). (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R.

En el Capítulo 1 se mencionó que el craqueo térmico, en particular en el caso de hidrocarburos parafínicos lineales de alto peso molecular, produce la ruptura de enlaces C-C. Al ocurrir este proceso, la cantidad de átomos de hidrógeno es insuficiente para mantener la saturación, originando moléculas de compuestos insaturados. El craqueo térmico favorece la formación de gases, y también es indeseable para la composición del corte gasolina (Schipper et al., 1992), dado que se favorecen reacciones de formación de hidrocarburos lineales en lugar de ramificados, principalmente olefinas con doble enlace terminal (de Lasa y Kraemer, 1992), lo cual aumenta la inestabilidad de la gasolina.

Las alimentaciones empleadas en estas experiencias comprenden diferentes familias de hidrocarburos, siendo los principales componentes hidrocarburos aromáticos o nafténicos de alto peso molecular, con cadenas laterales parafínicas; la ruptura se lleva a cabo principalmente en dichas cadenas y no en los anillos. En el caso del corte VGO y del ATR, ambos contienen en su estructura cadenas laterales que sufrirían craqueo térmico, pero en el caso del ATR estas podrían estar presentes en mayor cantidad.

Respecto a la distribución de productos dentro de los gases secos, con ambos catalizadores se obtiene mayor proporción de compuestos de dos átomos de carbono ($C_2+C_2=$), etano y etileno, que de metano (C_1), tanto para el corte VGO como para su mezcla con ATR. Se destaca que las mismas observaciones fueron hechas en el Capítulo 3 para el caso del ATR solo.

5.2.2.1.b LPG

Como se comentara en capítulos anteriores, el corte LPG incluye compuestos de sumo interés, tanto por sus aplicaciones petroquímicas (caso del propileno y butenos lineales), como para síntesis de MTBE (caso del isobuteno) o alquilación (caso de las olefinas y del isobutano), por lo que es importante analizar el efecto de la incorporación del ATR al VGO sobre la producción y selectividad de este corte.

En la Figura 5.7 se presentan las producciones de LPG en función del tiempo, para ambos catalizadores y las tres alimentaciones.

En el caso del catalizador E-Cat R, la incorporación del ATR al VGO no produce cambios significativos en la producción de LPG.

Por otra parte, sobre el catalizador E-Cat D la producción de LPG es mayor para la mezcla VGO-ATR, respecto a la del corte VGO, en aproximadamente 3 puntos porcentuales prácticamente para todo el rango de tiempos de reacción. Además, es notablemente mayor a la del catalizador E-Cat R. Por su parte, con el ATR solo las producciones son las mayores sobre ambos catalizadores, lo que podría deberse a su mayor reactividad, al igual que lo observado para los gases secos.

Como se mostró previamente, la conversión para la mezcla VGO-ATR sobre el catalizador E-Cat R es ligeramente menor que para el corte VGO y se explicó oportunamente que éste estaría relacionado con la menor actividad de este catalizador. Este hecho se corresponde con estos resultados de producción de LPG.

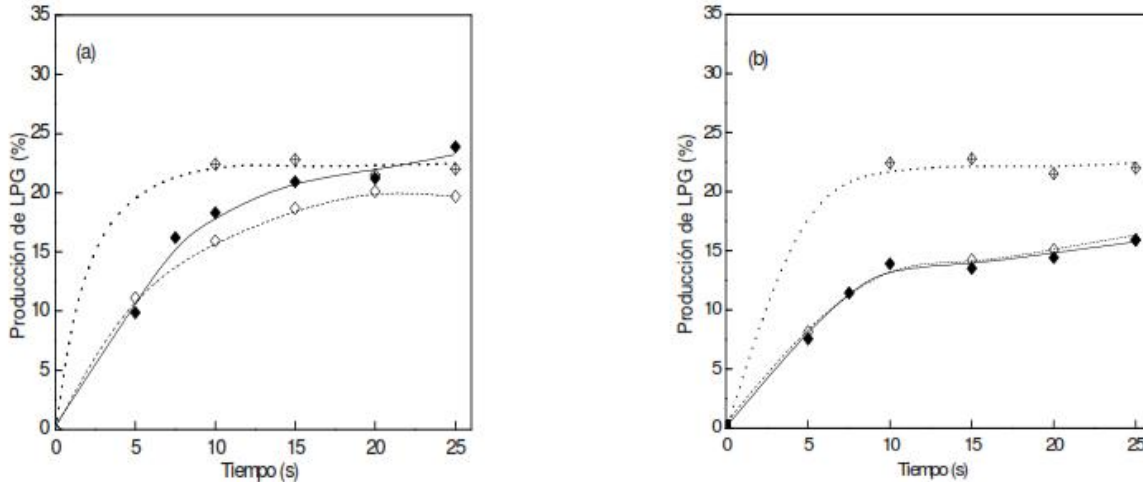


Figura 5.7. Producción (%) de LPG en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos), del ATR (símbolos con cruz, línea de puntos) y de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena). (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R.

En la Tabla 5.1 se presentan las selectividades a LPG, definidas como el cociente entre su producción y la conversión, sobre ambos catalizadores y para las tres alimentaciones. Se puede observar que no hay variaciones apreciables al agregar el ATR al corte VGO, pero se aprecia el efecto de las propiedades de cada catalizador, dado que sobre el más activo, E-Cat D, la selectividad a LPG es mayor que sobre el E-Cat R. Las mismas observaciones se hicieron al analizar la conversión del ATR en el Capítulo 3.

Tabla 5.1. Selectividad (%) a LPG en la conversión del corte VGO, de la mezcla VGO-ATR y del ATR puro sobre ambos catalizadores.

Tiempo de reacción (s)	E-Cat D			E-Cat R		
	VGO	VGO-ATR	ATR	VGO	VGO-ATR	ATR
10	28,9	28,3	30,3	22,6	24,4	25,3
15	28,3	29,4	27,0	23	24,2	24,9
20	28,9	28,7	28,4	23,7	24,5	22,8
25	28,1	30,2	25,2	24,3	24,7	22,9

Analizando la distribución de productos dentro del grupo LPG para el corte VGO y la mezcla VGO-ATR, los compuestos de cuatro átomos de carbono (C4) se encuentran en

mayor proporción que los de tres (C3). Sobre el catalizador E-Cat R, dentro de los compuestos de C4, la cantidad de parafinas es similar a la de olefinas, siendo el i-butano el mayoritario entre las parafinas de C4 y el i-butileno el mayoritario entre las olefinas de C4. Por otra parte, sobre el catalizador E-Cat D, la producción de parafinas de C4 (mayormente i-butano) es mayor que la de olefinas (mayormente i-butileno). Debido a la importancia del isobutano, luego se hace un análisis más detallado de su producción.

5.2.2.1.c Gasolina

Como se discutiera en el Capítulo 1, el FCC es el principal contribuyente al pool de gasolina en las refinerías, y las variaciones positivas en su producción o calidad pueden representar importantes beneficios económicos. Por tal motivo resulta importante analizar el efecto sobre la producción y la composición de la gasolina que produce el agregado de una alimentación residual a una convencional. En la Figura 5.8 se presenta la producción de gasolina en función de la conversión para las tres alimentaciones (VGO, ATR y su mezcla) sobre ambos catalizadores.

Se puede observar que sobre ambos catalizadores la adición de ATR no produce cambios significativos en la producción de gasolina, respecto a lo que se obtiene con el corte VGO puro.

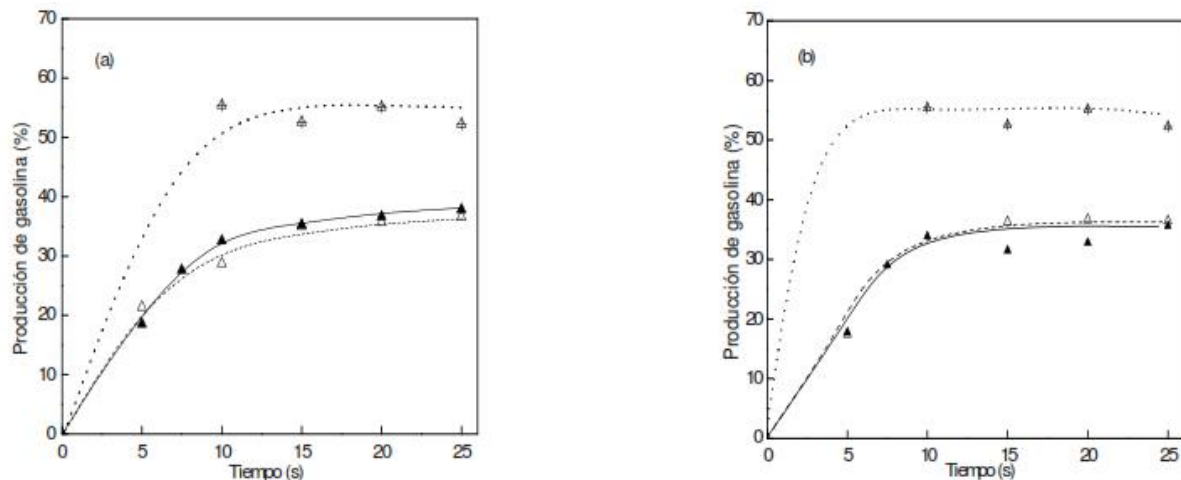


Figura 5.8. Producción (%) de gasolina en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos), del ATR puro (símbolos con cruz, línea de puntos) y de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Por otra parte, las producciones obtenidas en todos los casos corresponden a valores algo menores a los usuales en las refinerías, que son del orden de 45 % a 55 %, dependiendo del nivel de conversión (Mandal et al., 1994; Nalbandian et al., 1994). Sobre el catalizador E-Cat R se observa una producción similar a la obtenida sobre el E-Cat D.

Sobre ambos catalizadores el ATR muestra mayor producción que el corte VGO y la mezcla VGO-ATR.

La Tabla 5.2 compara las selectividades a gasolina en la conversión del corte VGO, la mezcla VGO-ATR y el ATR sobre ambos catalizadores, definidas como el cociente entre la producción de gasolina y la conversión. Las diferencias que se observan surgen de la naturaleza de los catalizadores; sobre el catalizador específico para alimentaciones residuales, E-Cat R, la selectividad a gasolina es mayor que sobre el catalizador E-Cat D. Esta mayor selectividad a gasolina que se observa con este catalizador podría ser consecuencia de su menor actividad, que no permite que la reacción avance hacia productos más livianos por lo que se denomina actividad de sobrecraqueo. Esta característica es propia de un catalizador moderno, diseñado para procesar alimentaciones residuales, pero que debe maximizar la producción de los productos más valiosos.

Tabla 5.2. Selectividad (%) a gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR, VGO y ATR sobre ambos catalizadores.

Tiempo de reacción (s)	E-Cat D			E-Cat R		
	VGO	VGO-ATR	ATR	VGO	VGO-ATR	ATR
10	52,1	53,2	63,9	60,3	59,7	62,6
15	53,2	51,3	53,4	58,6	56,5	57,5
20	51,3	52,3	49,2	57,5	55,7	58,4
25	52,3	47,6	47,6	55,5	55,4	54,3

5.2.2.1.d LCO

La evolución de la producción del LCO con el tiempo de contacto, para el corte VGO puro y para la mezcla VGO-ATR, sobre ambos catalizadores se presenta en la Figura 5.9, junto con los valores obtenidos con ATR solo, presentados en el Capítulo 3. Se puede observar que la producción de LCO inicialmente no es cero, ya que el VGO contiene una cierta proporción de dicho corte.

Sobre ambos catalizadores y a tiempos de contacto menores a 15 segundos, la producción de LCO para la mezcla VGO-ATR es mayor que la del corte VGO. A tiempos superiores no se observan diferencias significativas entre alimentaciones.

Por otra parte, con respecto a las producciones obtenidas con ATR solo, sobre el catalizador E-Cat D no se observan diferencias apreciables respecto a las otras dos alimentaciones, a tiempos de contacto superiores a 5 segundos. Por debajo de ese tiempo, la diferencia es debida a que el ATR inicialmente no contiene LCO, pero al ir evolucionando la reacción llega a valores cercanos a los del corte VGO. En el caso del catalizador E-Cat R, la producción de LCO obtenida con el ATR es siempre menor que la observada para el VGO y la mezcla VGO-ATR

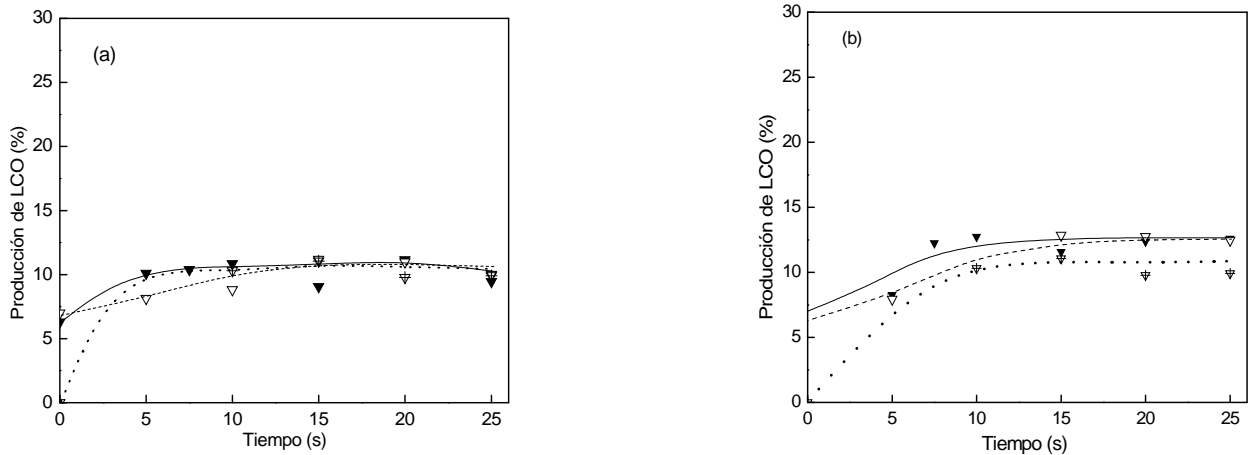


Figura 5.9. Producción (%) de LCO en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos), de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del ATR solo (símbolos con cruz, líneas de puntos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

5.2.2.1.e Coque

El coque es otro producto que se genera en las reacciones de FCC, siendo el principal causante de la desactivación de los catalizadores. Como se comentó en el Capítulo 1, tiene un rol importante en la refinería, ya que su combustión genera la energía que luego es transportada y entregada por las partículas de catalizador en el reactor riser para sostener las reacciones de craqueo, que son endotérmicas. De este modo el balance térmico de la unidad es crítico, y debido a la importancia del coque en el mismo, resulta importante analizar el efecto sobre su producción de la incorporación de residuos a una alimentación convencional. En la Figura 5.10 se presenta la producción de coque en la conversión del corte VGO puro y de su mezcla con ATR, sobre ambos catalizadores, que se compara con la obtenida en la conversión del ATR solo, presentada en el Capítulo 3.

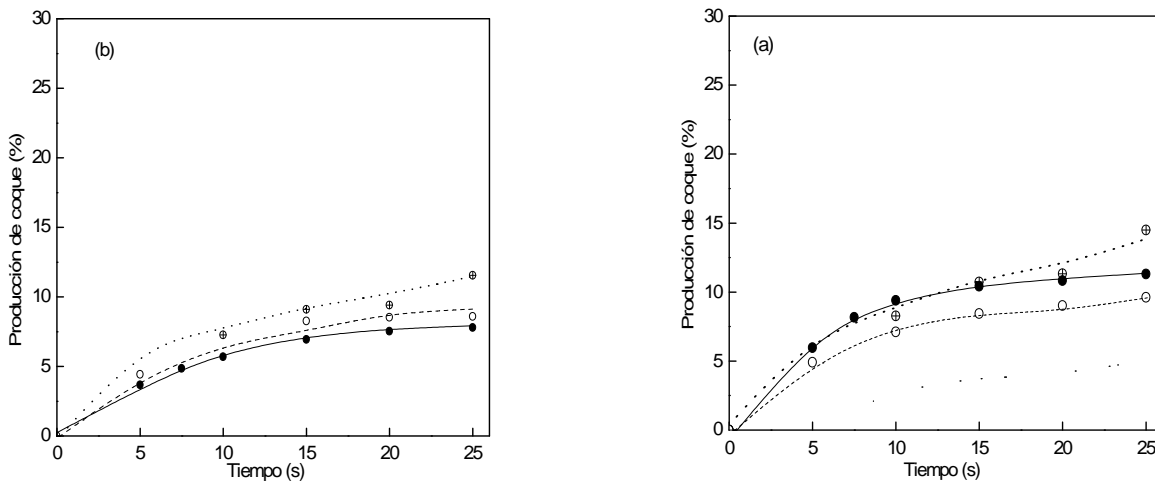


Figura 5.10. Producción (%) de coque en la conversión del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos), del ATR (símbolos con cruz, línea de puntos) y de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena). (a) Catalizador E-Cat D y (b) Catalizador E-Cat R.

Se puede observar que sobre el catalizador E-Cat D, el agregado de ATR se traduce en un aumento importante en la producción de coque, respecto a la obtenida con el corte VGO puro, mientras que sobre el catalizador E-Cat R no se observan diferencias significativas.

Estas diferencias en las producciones de coque al incorporar el ATR pueden justificarse en las propiedades de cada catalizador. En las secciones previas se mostró que el catalizador convencional E-Cat D tendría mayor actividad y mayor capacidad de transferencia de hidrógeno que el catalizador E-Cat R, y en consecuencia favorecería la producción de coque. Por otro lado es de esperar que el catalizador E-Cat R, que fuera diseñado para procesar residuos dentro de las cargas de FCC, muestre una mejor selectividad a coque.

Al igual que lo presentado en los Capítulos 3 y 4, se observa que sobre el catalizador para alimentaciones residuales E-Cat R, la mezcla VGO-ATR presenta una menor producción de coque frente al catalizador convencional E-Cat D, mientras que con el corte VGO puro no hay diferencias significativas. Además, con este último catalizador se obtienen valores de producción de coque superiores a los comúnmente observados en refinerías con alimentaciones convencionales (4 % a 8 %, Mandal et al., 1994; Nalbandian et al., 1994).

Cabe destacar que la tendencia a formar coque que presenta el ATR, propia de su composición, queda evidenciada también al craquear la mezcla con VGO en el caso del catalizador E-Cat D.

5.2.2.2 Composición de la gasolina

Como se comentara en el Capítulo 3, en función del cuidado medioambiental, y en consecuencia de la legislación vigente, la gasolina debe cumplir requisitos cada vez más severos en su composición. Por lo tanto, es muy importante en todo proceso de evaluación de catalizadores de FCC el análisis de composición de la gasolina y el efecto que produce sobre su calidad el agregado de un residuo a las alimentaciones convencionales. En la Figura 5.11 se presenta la composición de la gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR y del corte VGO puro, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción.

Analizando la Figura 5.11, en términos generales, se puede ver que sobre el catalizador E-Cat R los cambios en la composición de la gasolina al agregar el ATR son diferentes a los que se presentan sobre el catalizador E-Cat D. En efecto, sobre el catalizador E-Cat D, con la mezcla VGO-ATR se obtiene una gasolina con mayor proporción de aromáticos, pero algo menor de i-parafinas y de olefinas que la obtenida con el corte VGO puro. Por su parte, sobre el catalizador E-Cat R, la gasolina obtenida con la mezcla

VGO-ATR presenta mayor proporción de olefinas pero menor de aromáticos y de i-parafinas, respecto al corte VGO puro.

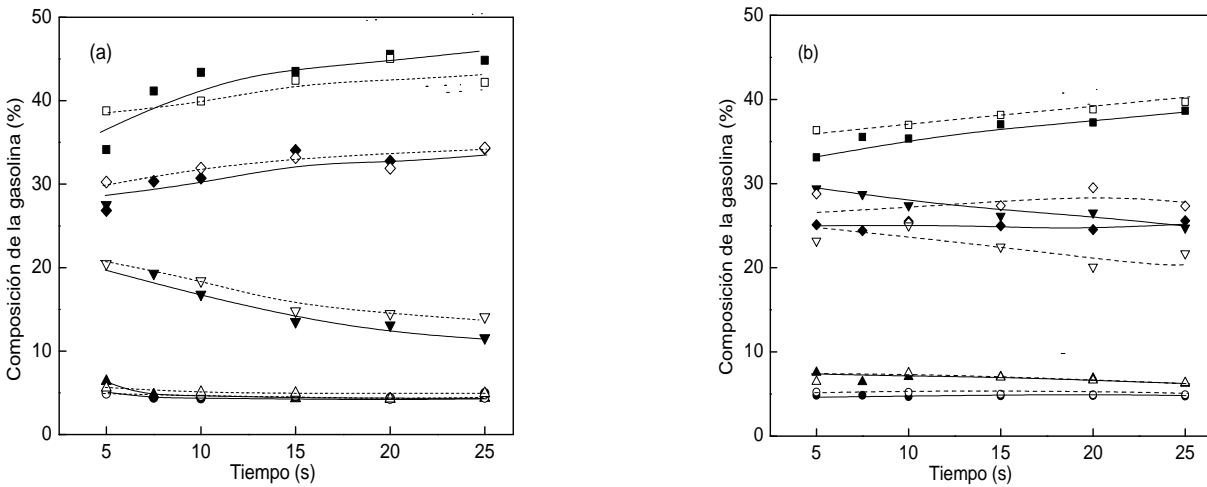


Figura 5.11. Composición de la gasolina (%) en la conversión de VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). Símbolos: n-parafinas (■), i-parafinas (◆), olefinas (▼), nafténicos (●) y aromáticos (▽). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Con ambas alimentaciones, sobre el catalizador E-Cat D el contenido de aromáticos y de i-parafinas en gasolina es mayor que el observado sobre el catalizador E-Cat R, mientras que el de olefinas es menor. En la sección siguiente se analiza en detalle la composición de la gasolina.

5.2.2.2.a Parafinas

En la Figura 5.12 se presenta el contenido de n-parafinas y de i-parafinas en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR y del corte VGO puro.

Se puede apreciar que los mecanismos de formación de n-parafinas en gasolina no se ven afectados al incorporar el ATR, pero las i-parafinas disminuyen apreciablemente en el rango de conversiones analizado, sobre ambos catalizadores. Comparando entre catalizadores, a una determinada conversión, sobre el E-Cat D el contenido de i-parafinas en gasolina es algo mayor que sobre el E-Cat R, pero con las n-parafinas no se observan diferencias significativas.

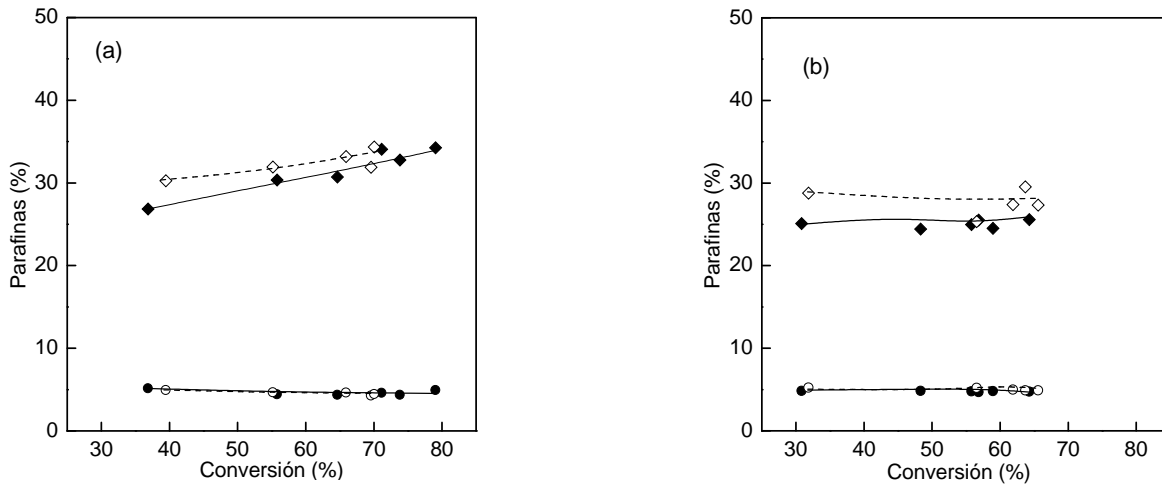


Figura 5.12. Parafinas (%) en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R. Símbolos: n-parafinas (●), i-parafinas (◇).

Cabe recordar que las parafinas se consumen por reacciones de craqueo y se producen por reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno. Según esto, y en consistencia con las observaciones que fueran hechas en secciones anteriores, el catalizador E-Cat D estaría mostrando mayor actividad de transferencia de hidrógeno, reafirmada en este caso con un mayor contenido de parafinas en gasolina.

5.2.2.2.b Olefinas

En la Figura 5.13 se presenta el contenido de olefinas en gasolina en la conversión del corte VGO puro y de su mezcla con ATR, sobre ambos catalizadores y en función de la conversión.

Se puede observar claramente que la incorporación del ATR al corte VGO produce un aumento en el contenido de olefinas en gasolina, pero sobre el catalizador E-Cat R y para un mismo valor de conversión por encima de aproximadamente 50 %, este aumento es mayor que el observado sobre el catalizador E-Cat D.

Sobre ambos catalizadores y alimentaciones, el contenido de olefinas en gasolina disminuye con la conversión. En el caso del catalizador E-Cat D la disminución es más marcada que la que se observa sobre el E-Cat R.

Tanto en el caso del VGO como al incorporar el ATR, el catalizador E-Cat R, que como se indicara presenta una menor actividad de transferencia de hidrógeno, produce una gasolina con un mayor contenido de olefinas que el catalizador E-Cat D. La menor actividad de transferencia de hidrógeno del catalizador E-Cat R también se observó en trabajos anteriores (Passamonti et al., 2007) y se podría deber, según lo postulado por Foskett (2007)

a la mayor accesibilidad que presenta este catalizador. Un catalizador con alta accesibilidad como el E-Cat R, con un índice de accesibilidad Akzo (ahora Albermale) de 8.3, podría mostrar menor actividad de transferencia de hidrógeno que un catalizador con menor accesibilidad. El catalizador E-Cat R, dada su alta accesibilidad, podría adsorber más los componentes del ATR que el catalizador E-Cat D, y, en consecuencia, la reducción de la densidad de sitios sería más importante, y por lo tanto el impacto sobre la transferencia de hidrógeno podría ser más significativo. Además, el catalizador E-Cat R presenta un alto contenido de tierras raras y esto también resulta negativo para la actividad de transferencia de hidrógeno, como se explicó en el Capítulo 1, Sección 1.1.8.

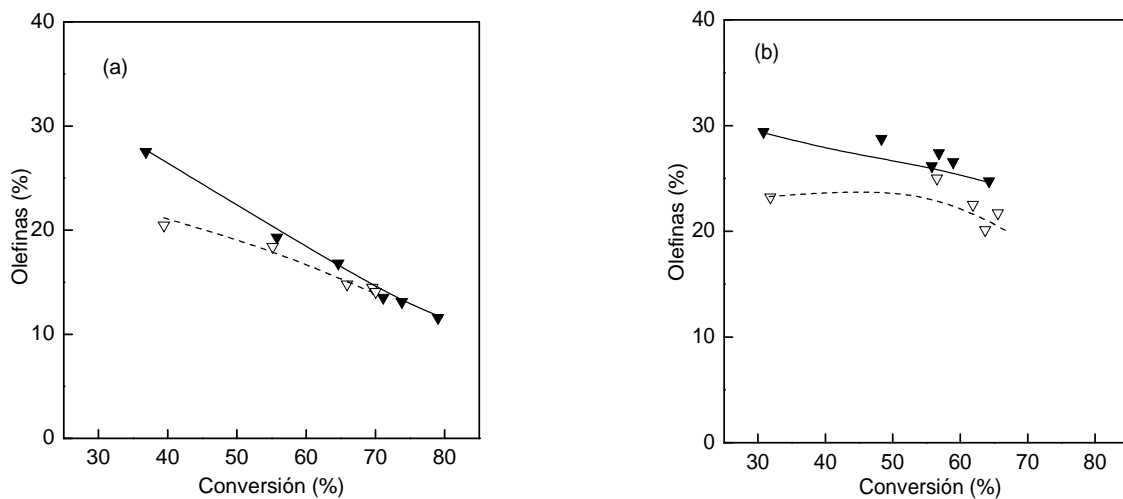


Figura 5.13. Olefinas (%) en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

5.2.2.2.c Nafténicos

En la Figura 5.14 se muestra el contenido de nafténicos en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR y del corte VGO puro, para ambos catalizadores y en función de la conversión.

Se puede observar que el corte VGO puro genera un contenido de nafténicos en gasolina similar al obtenido con la mezcla VGO-ATR, para un mismo valor de conversión y sobre ambos catalizadores.

Respecto a la comparación de catalizadores, sobre el E-Cat R se obtiene mayor contenido de nafténicos que sobre el E-Cat D, coincidiendo con la menor actividad de transferencia de hidrógeno observada para este catalizador.

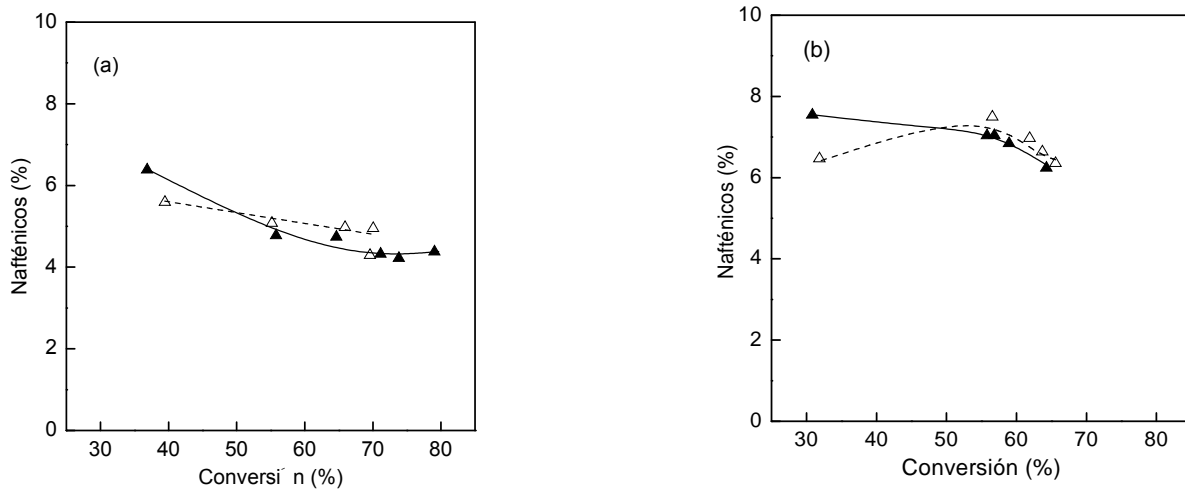


Figura 5.14. Nafténicos (%) en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

5.2.2.2.d Aromáticos

Los compuestos aromáticos en el rango de la gasolina tienen un gran impacto sobre el medioambiente y la salud, por lo que su contenido máximo está regulado particularmente.

La proporción de aromáticos en gasolina está fuertemente influenciada por las características de la alimentación (Passamonti, 2008) y, al igual que lo observado para las parafinas y olefinas, las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción son también parámetros importantes.

En la Figura 5.15 se presenta el contenido de aromáticos en gasolina en la conversión del corte VGO puro y de su mezcla con ATR, en función de la conversión y sobre ambos catalizadores. Para un mismo valor de conversión, a bajas conversiones, el efecto de la incorporación del ATR se manifiesta en una leve reducción del contenido de aromáticos en gasolina, con respecto al obtenido con el corte VGO puro. Sin embargo, a altas conversiones, la mezcla VGO-ATR y el corte VGO puro presentan contenidos similares de aromáticos en gasolina.

Estos resultados son coincidentes con los obtenidos en unidades comerciales y de laboratorio (reactor ACE, Gilbert et al., 2007) para la conversión de dos mezclas de residuo atmosférico y VGO provenientes de crudos similares. En dicho trabajo se confirma que la gasolina obtenida con el residuo es menos aromática que la obtenida con el VGO de características similares, es decir, originado en un crudo de tipo aromático. Este hecho podría ser consecuencia de la presencia de sustituyentes alifáticos de cadena larga en los residuos, como se discutiera anteriormente. Por otro lado, los hidrocarburos poliaromáticos en el ATR se convertirían a coque, y esto no afectaría los productos aromáticos en la

gasolina, pero producen una rápida desactivación del catalizador que afectaría selectivamente las reacciones de transferencia de hidrógeno.

La comparación entre catalizadores muestra que sobre el E-Cat R y a conversiones elevadas, la gasolina generada por ambas alimentaciones contiene alrededor de 15 % más de aromáticos que la obtenida sobre el catalizador E-Cat D. Para conversiones menores, las diferencias entre catalizadores no son significativas.

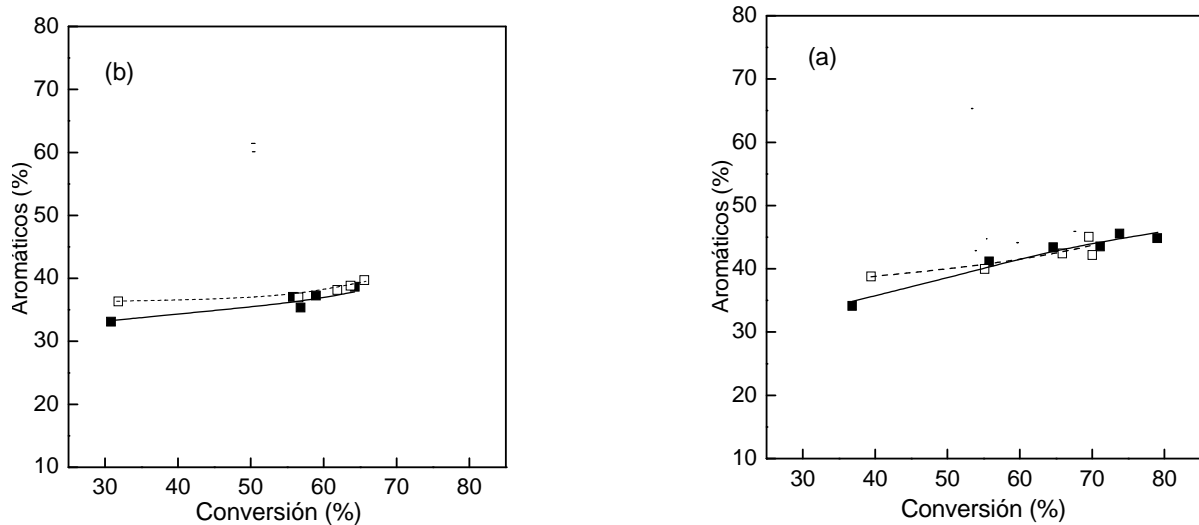


Figura 5.15. Aromáticos en gasolina en la conversión de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D. (b) Catalizador E-Cat R.

5.2.3 PRODUCTOS DE INTERÉS PARTICULAR Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Como se comentara en capítulos anteriores, es interesante analizar la producción de hidrocarburos de interés particular, como el i-butano o las olefinas de cuatro o cinco átomos de carbono por molécula. En la Tabla 5.4 se muestra la selectividad a i-butano y la olefinicidad de los grupos de cuatro (C4) y cinco átomos de carbono (C5) observada para las distintas alimentaciones.

Con las tres alimentaciones se observa que al utilizar el catalizador E-Cat D las selectividades a isobutano (iC4) son mayores que las obtenidas sobre el catalizador E-Cat R. Además, disminuye considerablemente la olefinicidad de los grupos C4 y C5, respecto a los resultados obtenidos sobre el catalizador E-Cat R.

La relación entre la producción de isobutano y la actividad catalítica no es directa. Passamonti et al. (2007) realizaron un estudio sobre diversos catalizadores, alimentaciones y condiciones de reacción, concluyendo que la producción de isobutano es dependiente de las propiedades del catalizador, la temperatura de reacción y el nivel de conversión. Como

se observa en la Tabla 5.4, el catalizador E-Cat D es el que muestra una mayor selectividad a isobutano, con las tres alimentaciones, y esto estaría asociado a la mayor actividad y transferencia de hidrógeno que le fuera asignada.

Tabla 5.4. Selectividad a iC4 y olefinicidad (%) de los grupos C4 y C5 para el corte VGO puro, el ATR y su mezcla. Tiempo de reacción: 25 segundos

	E-Cat D			E-Cat R		
	VGO	VGO-ATR	ATR	VGO	VGO-ATR	ATR
Selectividad a iC4	9,0	9,9	8,4	5,6	5,3	6,0
iC4/LPG C4=/C4	31,9	32,7	33,2	23,2	21,4	26,3
total	33,7	28,5	31,2	47,6	50,4	46,1
C5=/C5 total	27,4	23,2	30,8	41,1	46,8	43,3

A fin de evaluar la capacidad de transferencia de hidrógeno de los catalizadores empleados y su incidencia en la performance de los mismos, se utilizó como índice la relación iC4/C4=. Dicha relación se muestra en la Figura 5.16 para ambos catalizadores y alimentaciones.

Se puede observar que sobre ambos catalizadores, a bajas conversiones, el agregado del ATR al corte VGO produce una disminución de la relación iC4/C4, pero para el resto del rango estudiado no se observan diferencias entre las alimentaciones.

Comparando catalizadores se puede observar que, para todo el rango de conversiones analizado y para ambas alimentaciones, el catalizador E-Cat D muestra mayor relación iC4/C4=. Esto coincidiría con la mayor actividad de transferencia de hidrógeno mostrada al analizar la composición de la gasolina sobre este catalizador.

Sobre el catalizador E-Cat D se observa que la relación iC4/C4= crece con la conversión pero sobre el catalizador E-Cat R este comportamiento no es apreciable. Como se discutió en otros capítulos, las olefinas se forman por craqueo (reacciones primarias) para luego consumirse, entre otros mecanismos, por reacciones de transferencia de hidrógeno (reacciones secundarias) generando la parafina correspondiente. Sobre el catalizador E-Cat D y para las dos alimentaciones empleadas, el consumo de olefinas por transferencia de hidrógeno es muy marcado en todo el rango de conversiones (ver Figura 5.13 (a)), por lo que la relación iC4/C4= aumenta significativamente en función de la conversión.

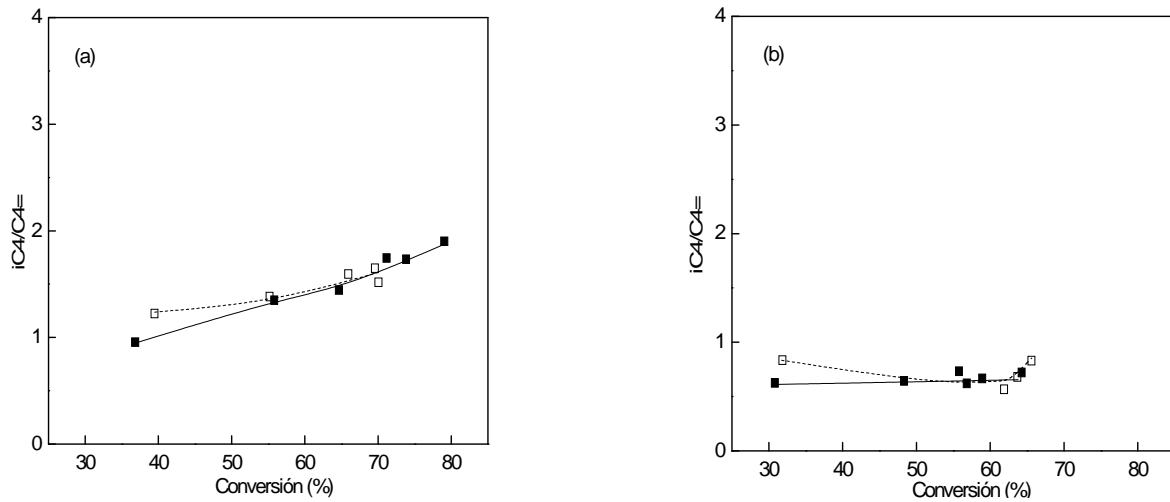


Figura 5.16. Relación $iC4/iC4=$ en la conversión de la mezcla VGO-ATR (símbolos cerrados, línea llena) y del corte VGO puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Se ha demostrado (Cheng et al., 1992) que otras relaciones entre producciones, por ejemplo de isobutano a isobutileno, o de isopentano a isoamilenos ($iC5/iC5=$) se pueden tomar como índices de transferencia de hidrógeno, ya que sus mecanismos de reacción son análogos. En la Figura 5.17 se presenta la relación $iC5/iC5=$ para la mezcla VGO-ATR sobre ambos catalizadores, que puede compararse con la Figura 5.16 y definir como similares a las conclusiones que se pueden obtener de cada índice.

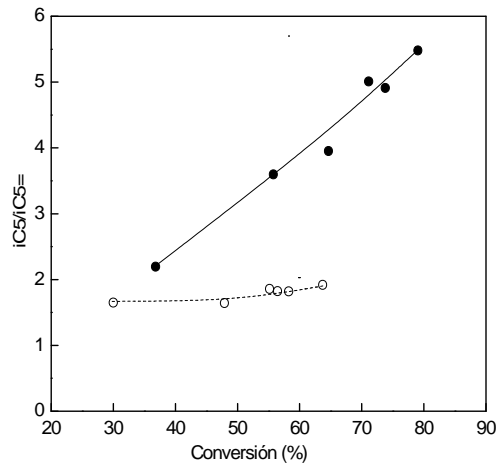


Figura 5.17. Relación $iC5/iC5=$ en la conversión de la mezcla VGO-ATR sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y el catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

La diferencia entre los catalizadores se puede deber en parte a la cantidad de tierras raras presente en los mismos, aunque la transferencia de hidrógeno es dependiente también de otras propiedades (Bonetto et al., 199). El catalizador E-Cat D presenta mayor actividad

de transferencia de hidrógeno, probablemente debido al porcentaje moderados de óxidos de tierras raras (REO) y a la accesibilidad, tal como se explicó en la Sección 5.2.2.2.b.

4.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Bajo condiciones experimentales propias del proceso comercial, se pudo evaluar el impacto de la incorporación de un residuo atmosférico ATR a una alimentación convencional de FCC en un reactor de laboratorio Simulador de Riser CREC, con base en la comparación de los resultados obtenidos con la mezcla VGO-ATR y con el corte VGO puro en condiciones idénticas. Con esta metodología también se pueden observar las diferencias que se generan en función de las propiedades de los catalizadores equilibrados. Estos resultados confirman que el enfoque propuesto puede concretarse sin inconvenientes, y de este modo estimarse en laboratorio las consecuencias de tal incorporación, sin recurrir a costosas pruebas en planta.

Al agregar el ATR al corte VGO, sobre el catalizador convencional, E-Cat D, se observaron conversiones y algunas producciones mayores a las obtenidas con el corte VGO puro. Por otra parte, sobre el catalizador específico para alimentaciones residuales, E-Cat R, la mezcla VGO-ATR muestra conversiones ligeramente menores a las del corte VGO puro. Estas observaciones se asocian a las diferencias de composición entre el ATR y el corte VGO, y con la relación que existe entre las propiedades de cada catalizador y su performance catalítica. Además, el comportamiento global de los catalizadores frente a la mezcla VGO-ATR también fue observado para la mezcla DO-ATR. Puede afirmarse que existe una marcada diferencia en las conversiones obtenidas sobre un catalizador u otro cuando se incorpora el residuo al VGO (alimentación comercial) o al DO (alimentación usada como test).

La comparación de las curvas de producción (producción versus conversión) obtenidas con el ATR y el VGO puros y con su mezcla, permitió observar que los mecanismos de producción de los cortes principales son esencialmente los mismos para las tres alimentaciones, lo cual también fue observado para el DO y su mezcla con residuo (ver Capítulo 4).

El impacto de la presencia del ATR es marcado sobre la composición de la gasolina. Al incorporar el ATR, el contenido de aromáticos y de isoparafinas en gasolina disminuye notablemente, mientras aumenta el de olefinas.

Mediante la comparación de las diferentes relaciones entre parafinas/olefinas y el análisis de selectividad a isobutano se pudo verificar la mayor actividad de transferencia de

hidrógeno del catalizador E-Cat D observada en trabajos anteriores, y verificada también en los Capítulos 3 (con el ATR), y 4 (con el corte DO y la mezcla DO-ATR). Las reacciones de transferencia de hidrógeno son las que influyen de manera más importante sobre la calidad de los productos formados, por ejemplo para los del rango de la gasolina, y sobre la estabilidad de los catalizadores.

Pudo confirmarse que el catalizador para alimentaciones residuales, E-Cat R, muestra frente al ATR o a la mezcla VGO-ATR un comportamiento mejor que el convencional, ya que si bien sobre el mismo se obtiene una producción algo menor de gasolina, es el que muestra mejor selectividad a coque, que constituye un aspecto crítico en la operación comercial del FCC convencional (alimentaciones de VGO), y especialmente en el FCC de residuos, RFCC. El efecto del catalizador para alimentaciones residuales también se observó en el caso del estudio de la mezcla DO-ATR (Capítulo 4).

CAPÍTULO 6

SEPARACIÓN DEL RESIDUO EN

FRACCIONES. REACTIVIDAD DE

LAS MISMAS

6 SEPARACIÓN DE UN RESIDUO EN FRACCIONES. REACTIVIDAD DE LAS MISMAS

6.1 SEPARACIÓN DEL RESIDUO

De acuerdo a lo descrito en el Capítulo 2, el ATR fue separado en sus fracciones constitutivas mediante la técnica ASTM D 2007-91. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.1, donde se puede observar que la fracción de saturados, FS, es la mayoritaria en este ATR, que proviene de un crudo nafténico. La fracción FS esta integrada por compuestos no polares que incluyen hidrocarburos lineales, cíclicos y ramificados.

La fracción de aromáticos, FA, comprende compuestos más polarizables, que contienen uno o más anillos aromáticos.

A la fracción de resinas, FR, se la asocia con la estabilización de los asfaltenos en el ATR, dado que las moléculas de resina se adsorben en la superficie de las partículas coloidales de asfalto y actúan como dispersante estérico (Nalwaya et al., 1999; Pereira et al., 2007).

Finalmente los asfaltenos constituyen la fracción más polar de los residuos, estando formados por anillos poliaromáticos condensados, con cadenas alifáticas cortas y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales.

Tabla 6.1. Producciones de las diversas fracciones en la separación.

Fracción	Rendimiento (%)
FS	43,7
FR	31,2
FA	16,6
Asfaltenos	8,3

La muy pequeña diferencia respecto a 100% que se observa en los resultados mostrados en la Tabla 6.1 se atribuye a compuestos volátiles que se pierden durante la separación.

6.2 EXPERIENCIAS DE CONVERSIÓN DE CADA FRACCIÓN DEL RESIDUO EN MEZCLAS CON TOLUENO

Para ser alimentada al reactor cada fracción fue disuelta en tolueno, TOL, con una concentración másica de 20 %. Esta técnica de disolución de reactivos sólidos o muy viscosos en un solvente de baja reactividad permite su procesamiento adecuado en laboratorio, y fue descrita en detalle en el Capítulo 2, y empleada también en el Capítulo 3. Al igual que en los capítulos anteriores, las experiencias se realizaron en condiciones experimentales cercanas a las del proceso, en el reactor Simulador de Riser .

Si bien se obtienen cuatro fracciones constitutivas del ATR, con la de asfaltenos no se realizaron experiencias de conversión, dadas las características fisicoquímicas de la misma.

6.2.1 CONVERSIÓN

Como se comentara en el Capítulo 2, las alimentaciones usuales de FCC son mezclas muy complejas de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de ebullición. En general, algunos productos coinciden con compuestos que se encuentra inicialmente en la alimentación, por lo que definir en particular qué compuestos y en qué proporción son reactivos, y cuáles productos, se hace imposible. Así, en el análisis de la mezcla reaccionante, los productos y reactivos se definen de manera arbitraria, por lo que la conversión también resulta definida arbitrariamente. En esta Tesis, y en particular para estas experiencias con fracciones de residuos, se consideraron “reactivos” o alimentación a todos aquellos hidrocarburos con punto de ebullición mayor a 344 °C (corresponde al nC20), y como productos a todos aquellos con punto de ebullición menor a 344 °C y al coque.

En la conversión de las mezclas TOL-FS, TOL-FA y TOL-FR no se observaron compuestos con más de veinte átomos de carbono, y por lo tanto, con base en lo explicado previamente, se puede decir que la conversión de las mismas fue completa, sobre ambos catalizadores.

6.2.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

6.2.2.1 Producción de los grupos principales

En el análisis de la reactividad de cada fracción, las producciones de cada grupo se calcularon como se describe a continuación. Para aquellos grupos en los que la contribución del solvente es muy reducida o despreciable (gases, LPG, LCO), la masa del grupo

generada por la fracción se calcula restando a la masa total del grupo la contribuida por el solvente en las mismas condiciones experimentales (conocida a partir de las curvas de producción del solvente solo, ver Capítulo 3 y Anexo). La ecuación utilizada es la 6.2. El coque formado por el TOL se considera despreciable frente al formado por las distintas fracciones, de modo que la producción observada se adjudica enteramente a la fracción.

En el rango de la gasolina se presenta el inconveniente de no poder discriminar los productos exclusivos del TOL y de cada fracción, ya que ambos generan productos en este rango de pesos moleculares; por lo tanto, y teniendo en cuenta que la conversión de las fracciones es total, la producción de compuestos en el rango C5-C12 derivada de las fracciones se estima por diferencia, mediante la ecuación 6.1:

$$y_{C5-C12}\% = 100 - (y_{GS}\% + y_{LPG}\% + y_{LCO}\% + y_{coque}\%) \quad 6.1$$

donde:

$y_{C5-C12}\%$: producción de compuestos en el rango C5-C12.

$y_{GS}\%$: producción de gases secos.

$y_{LPG}\%$: producción de LPG.

$y_{LCO}\%$: producción de LCO.

$y_{coque}\%$: producción de coque.

Las producciones de cada grupo se determinan mediante la ecuación 6.2:

$$y_i\% = \frac{m_{i,fracc}}{m_{prod,frac}} 100 \quad (\text{Para todos los productos excepto para C5-C12}) \quad 6.2$$

donde:

$m_{i, fracc}$: masa de productos del grupo i, generados por la fracción y calculada por diferencia para los grupos distintos de la gasolina $m_{i, fracc} = m_i - m_{i,Ste}$

$m_{prod,frac}$: masa total de productos de la conversión de la fracción analizada.

En las Figura 6.1 y 6.2 se presenta la producción de los grupos principales de hidrocarburos en la conversión de las tres fracciones en función del tiempo de reacción para ambos catalizadores.

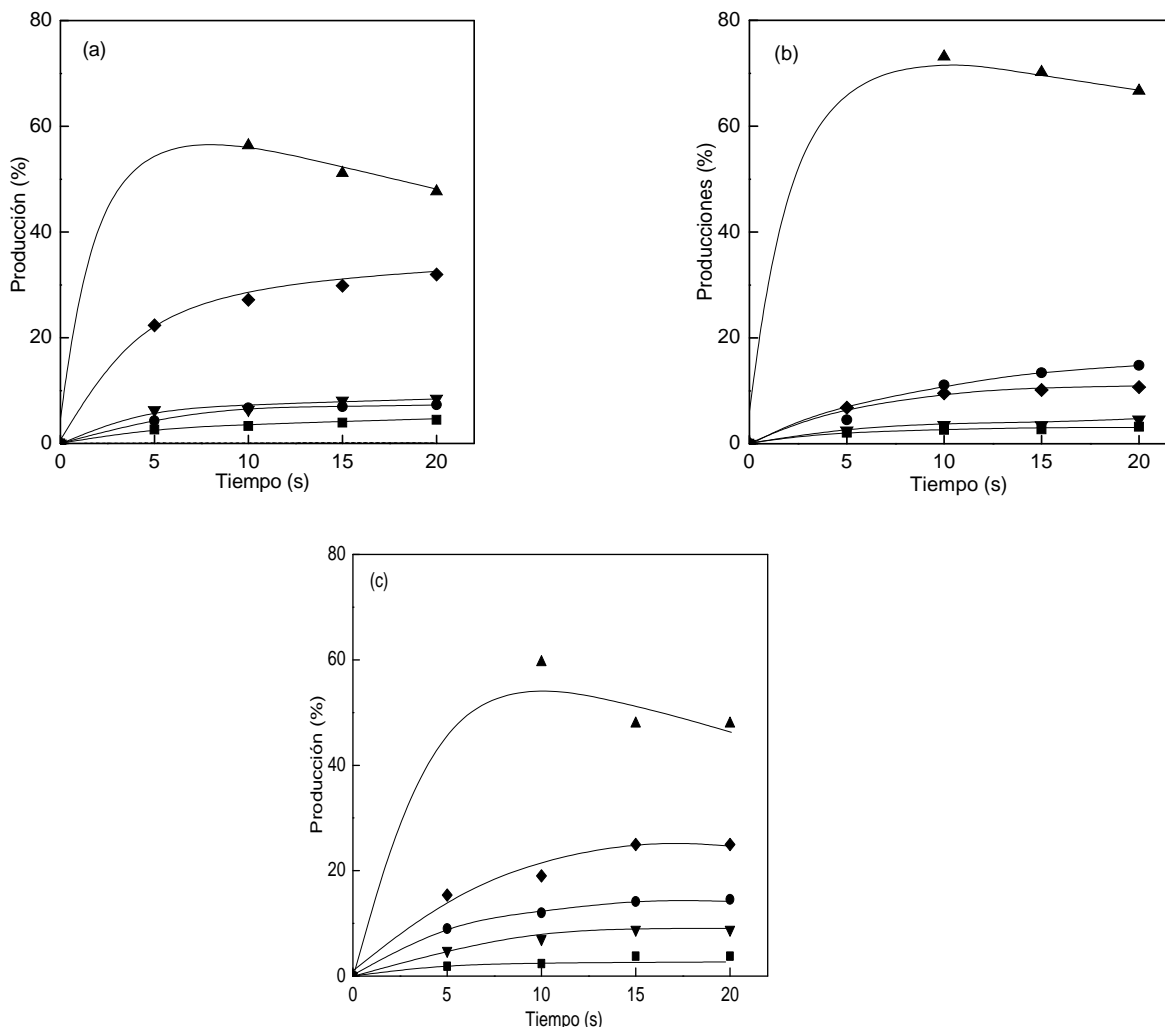


Figura 6.1. Producción (%) de grupos principales en la conversión de las tres fracciones sobre el catalizador E-Cat D. Símbolos: Gases secos (○), LPG (□), corte C5-C12 (△), LCO (◇), coque (▽). (a) fracción FS, (b) fracción FR, (c) fracción FA.

Se debe tener en cuenta que, como se mostró en el Capítulo 3, la conversión de TOL genera principalmente benceno y xilenos (productos de la reacción de desproporción), y muy pocos compuestos no aromáticos con seis o menos átomos de carbono, aromáticos de C9, naftaleno y m-naftaleno. Por lo tanto, se puede considerar que los gases secos, LPG, LCO y coque provienen sólo de la conversión de las respectivas fracciones.

Comparando entre las fracciones, sobre ambos catalizadores la FS es la que muestra mayor producción de LPG y gases secos, mientras que la FR muestra mayor producción de compuestos en el rango de la gasolina (corte C5-C12), sobre ambos catalizadores. Esto es coherente con la composición de tal fracción FS, dado que está constituida por naftenos y parafinas. Según Xu et al. (2005), esta fracción generaría principalmente compuestos en el rango de la gasolina, LPG, gases secos y sólo una pequeña cantidad de coque.

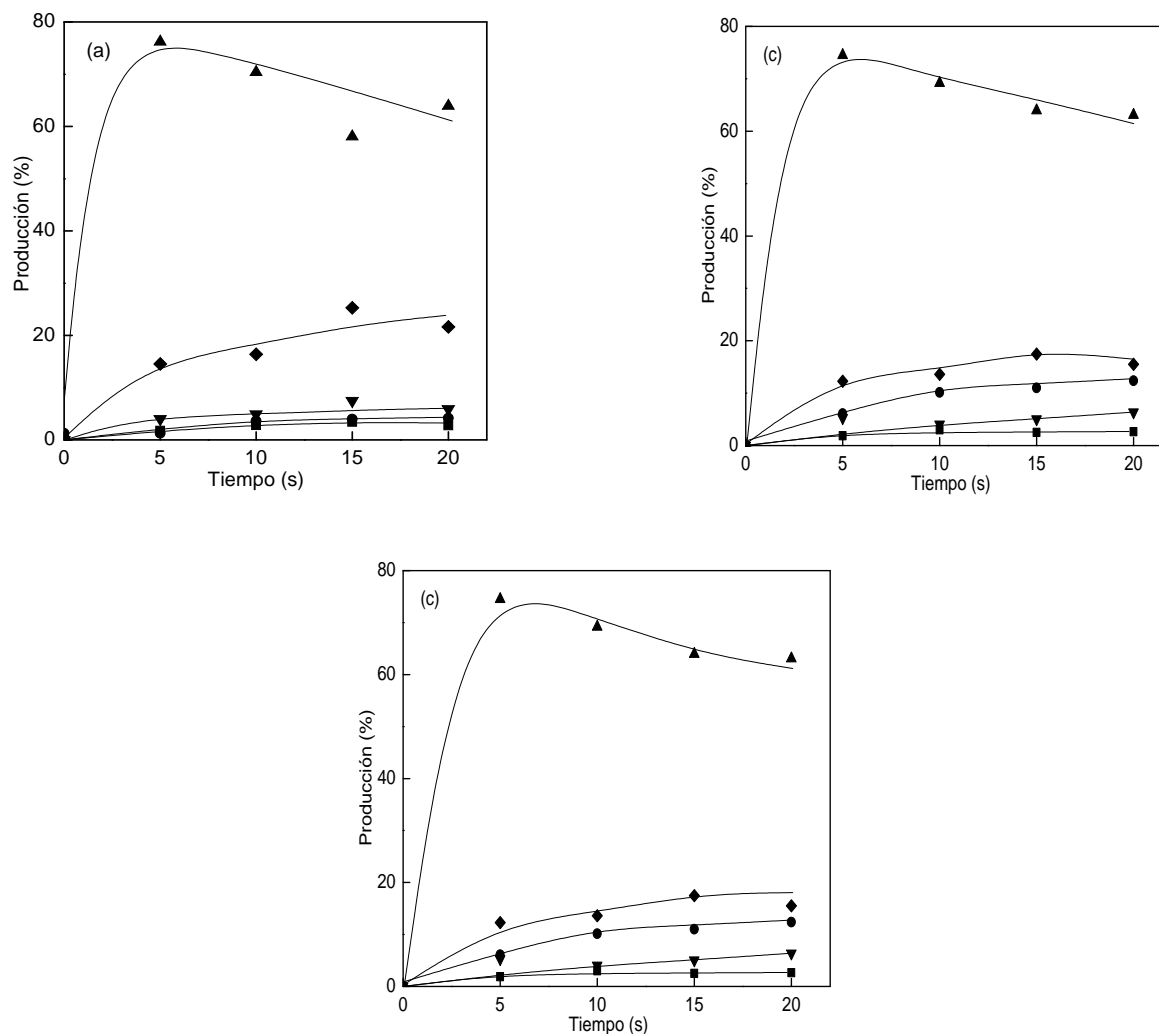


Figura 6.2. Producción (%) de grupos principales en la conversión de las tres fracciones, sobre el catalizador E-Cat R. Símbolos: gases secos (▲), LPG (◆), corte C5-C12 (▼), LCO (●), coque (■). (a) fracción FS, (b) fracción FR, (c) fracción FA.

En las siguientes secciones se efectúa un análisis detallado de cada grupo por separado. En todos los casos se incluyen las producciones obtenidas con el ATR solo, a fin de establecer comparaciones con las fracciones individuales.

6.2.2.1.a Gases secos

En la Figura 6.3 se presenta la producción de gases secos en la conversión de las fracciones, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción, frente a la del ATR solo.

Se puede observar claramente que, tal como se adelantara, la fracción FS muestra una mayor producción de gases secos, sobre el catalizador E-Cat D, que las otras fracciones. Sobre el catalizador E-Cat R se observa una producción similar con las fracciones FS y FA, siendo la FR la de menor producción.

Con las tres fracciones la producción de gases secos sobre el catalizador E-Cat D es mayor que sobre E-Cat R.

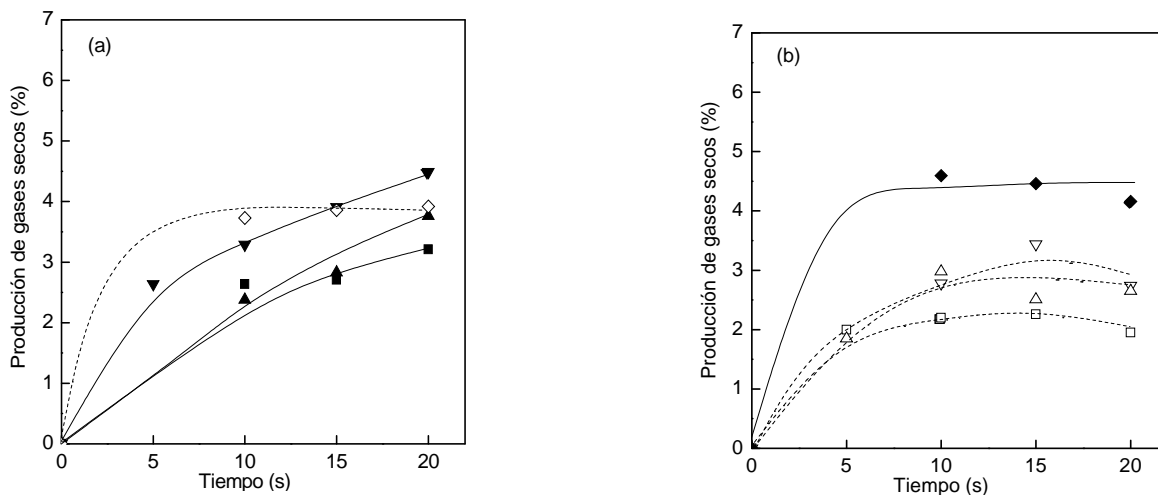


Figura 6.3. Producción de gases secos (%) en la conversión de las fracción FR (), fracción FA (), fracción FS (), ATR (). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Analizando dentro del grupo de los gases secos, las fracciones FS y FA generan una cantidad ligeramente mayor de etileno que de metano y etano, sobre ambos catalizadores, mientras que la fracción FR genera metano y etano en cantidades similares, y que son mayores que las de etileno.

Se debe tener en cuenta que, como se discutió en el Capítulo 1, Sección 1.1.7.3, los gases secos son productos que provienen mayormente de reacciones de craqueo térmico y es esperable que afecten más a la fracción FS por la composición que presenta. La fracción FS contiene hidrocarburos lineales o sustituciones en anillos nafténicos, en los que es más factible la ruptura del enlace C-C por craqueo térmico y la formación de gases secos (Schipper et al., 1992).

6.2.2.1.b LPG

En la Figura 6.4 se presenta la producción de LPG obtenida con las mezclas de cada fracción con TOL, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo, frente a la del ATR solo.

Comparando entre las fracciones, puede observarse que la mayor producción de LPG se obtiene con la fracción FS, sobre ambos catalizadores, y que la menor es la de la fracción FR.

En la fracción FA pueden encontrarse moléculas con algún grado de sustitución con cadenas laterales, las cuales podrían craquearse de manera relativamente fácil. Por el contrario, los anillos aromáticos no se pueden abrir en las condiciones de las reacciones del

FCC, aunque pueden seguir otros caminos, como condensarse para formar coque, o los compuestos aromáticos con menos de dos anillos convertirse directamente a gasolina (Xu et al., 2005). Esto explicaría el hecho de que con la mezcla TOL-FA la producción de LPG sea menor que la de TOL-FS, ya que el aporte al LPG en este caso podría provenir solamente del craqueo de las cadenas laterales que contenga la fracción FA.

Finalmente, en la fracción FR existen estructuras similares a las de la fracción FA, pero con una alta concentración de moléculas que tienen un gran número de anillos aromáticos.

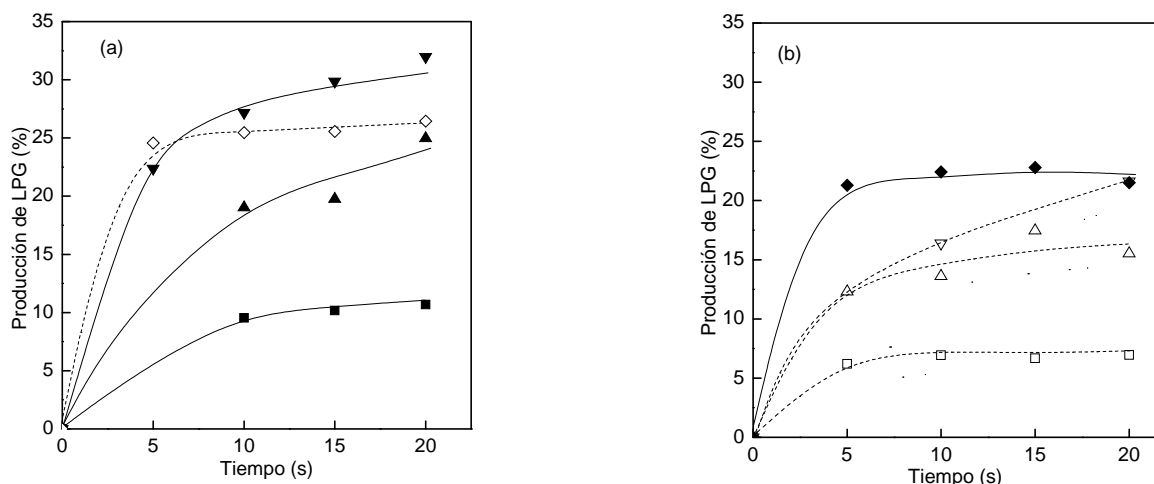


Figura 6.4. Producción de LPG (%) en la conversión de la fracción FR (▲), fracción FA (◆) y fracción FS (▲), ATR (■). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Respecto a las particularidades de los catalizadores, sobre el E-Cat D las producciones de LPG son superiores a las obtenidas sobre el E-Cat R. Coincidentemente, con el ATR solo también se observó mayor producción de LPG sobre el catalizador E-Cat D. Además se puede ver que los valores de producción alcanzados por la FS son superiores a los del ATR sobre dicho catalizador, lo que indica que cuando las fracciones se alimentan juntas, es decir, formando parte del ATR, existen interacciones entre las mismas que afectan especialmente esta producción.

Dentro del grupo del LPG también se analizaron los productos individuales que se obtienen en la conversión de cada fracción. En términos de selectividad (definida como el cociente entre producción de cada compuesto y la del grupo LPG, ver Tabla 6.2), los hechos más notables son la mayor refractoriedad de la fracción FR, mostrada por la menor selectividad a isobutano, que es un producto típico del craqueo catalítico, y la probable existencia de interacciones entre los componentes de cada fracción cuando forman parte del ATR, indicada por los cambios observados en las selectividades. La fracción que presentó un comportamiento más parecido al del ATR en referencia a estas selectividades fue la FR.

Tabla 6.2. Selectividad (%) de compuestos en el LPG para las tres fracciones y para ATR solo y sobre ambos catalizadores. Tiempo de reacción: 20 segundos.

	E-Cat D				E-Cat R			
	FS	FA	FR	ATR	FS	FA	FR	ATR
C3+C3=	40,3	39,1	44,0	38,8	38,9	40,4	44,0	38,5
nC4	11,5	10,8	10,7	8,1	8,7	8,6	9,0	6,2
iC4	36,7	39,0	30,4	31,3	30,6	30,8	24,3	23,2
nC4=	5,5	5,3	7,0	10,2	10,5	9,6	10,9	14,8
iC4=	6,0	5,8	7,9	11,6	11,3	10,5	11,8	17,3

6.2.2.1.c Compuestos en el rango de la gasolina (rango C5-C12)

Se debe tener en cuenta que en la conversión de las mezclas de cada fracción con TOL, tanto las fracciones como el solvente generan productos en el rango de la gasolina. En el caso de las fracciones, dado que no se dispone de experiencias en otro solvente a fin de determinar los productos dentro de este rango aportados por ellas, como se hiciera en el Capítulo 3 con el ATR, se estima la producción del grupo por diferencia entre la conversión y las producciones de los otros grupos (ver Ecuación 6.1).

En la Figura 6.5 se presenta la producción de compuestos en el rango de la gasolina en la conversión de las tres fracciones que componen el ATR, frente a la de ATR. El análisis de producción de gasolina en la conversión del ATR ya fue discutido en el Capítulo 3, en el que se mostró que sobre el catalizador E-Cat D se obtenía menor producción que sobre el E-Cat R.

Comparando entre fracciones, la FR es la que genera mayor cantidad de compuestos en el rango de la gasolina, sobre ambos catalizadores.

Los valores de producción de gasolina obtenidos con cada fracción (entre 50 % y 70 %) son superiores a los obtenidos con el ATR solo (entre 50 % y 55 %).

Además de los aromáticos, sobre los que en este caso no se puede discriminar el origen, el TOL genera cantidades despreciables de compuestos no aromáticos en el rango de la gasolina, por lo tanto, las cantidades observadas en la conversión de las mezclas provienen de las diferentes fracciones. De esta forma, es posible analizar cuál es el aporte de cada fracción a los compuestos parafínicos y oléfinicos en el rango de la gasolina. Las tres fracciones generan parafinas ramificadas de 5 a 9 átomos de carbono (mayormente iso-pentano, 2- y 3-metilpentano,) y parafinas normales de 5 a 12 átomos de carbono (mayormente n-pentano). También, aunque en menor cantidad, se generan olefinas normales (mayormente de 5 y 6 átomos de carbono), iso olefinas (mayormente 2- y 3-metil-

1-buteno, y 2-metil-2-buteno) y nafténicos (ciclopentanos,). De las tres fracciones, la FS es la de mayor producción de compuestos no aromáticos en el rango de la gasolina.

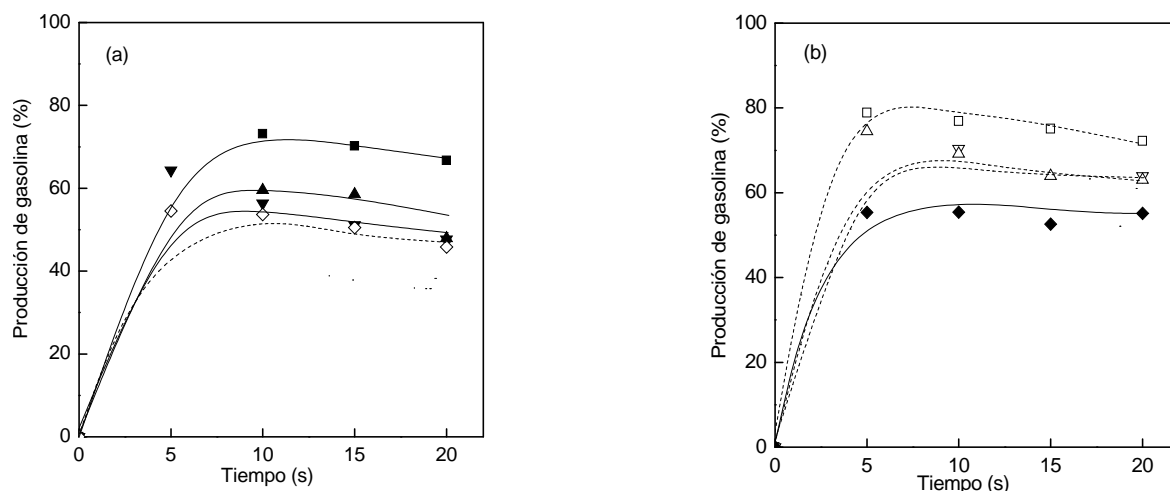


Figura 6.5. Producción (%) de gasolina en la conversión de la fracción FR (), fracción FA (), fracción FS (), ATR () (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

6.2.2.1.d LCO

En la Figura 6.6 se presenta la producción de LCO obtenida con cada una de las tres fracciones sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción, frente a la obtenida con ATR.

Se puede observar que sobre ambos catalizadores las fracciones FS y FA muestran una producción de LCO similar, mientras que la FR es la de menor producción.

Con las tres fracciones se observa una producción algo mayor sobre el catalizador E-Cat D que sobre el E-Cat R, mientras que el ATR no presenta diferencias significativas en las producciones sobre ambos catalizadores.

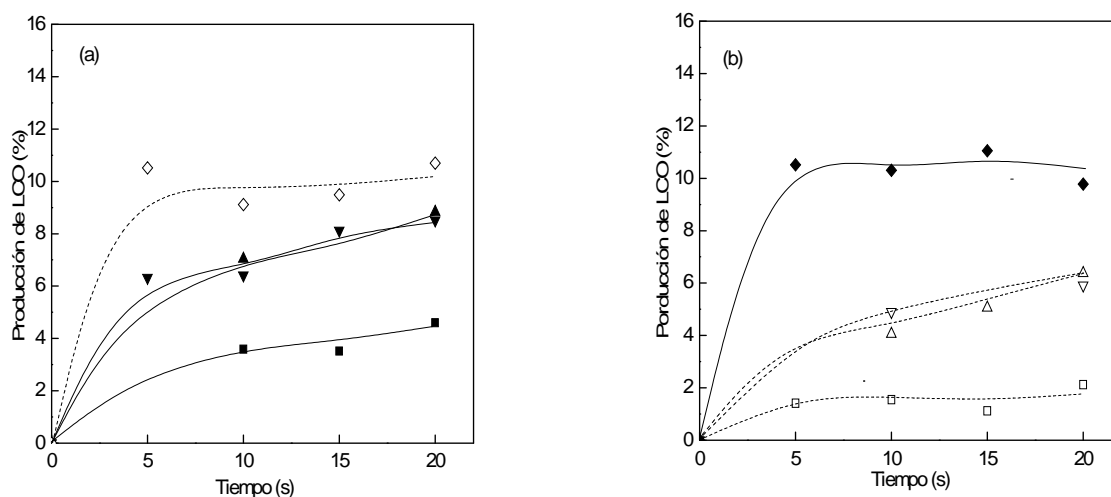


Figura 6.6. Producción (%) de LCO en la conversión de la fracción FR (), fracción FA (), fracción FS (), ATR (). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

6.2.2.1.e Coque

En el Capítulo 3 se mostró la mayor tendencia que presenta el ATR a generar coque comparado con alimentaciones convencionales, y además se pudo evidenciar el efecto positivo del catalizador especialmente diseñado para alimentaciones residuales, el E-Cat R. En esta sección se presenta la producción de coque en la conversión de cada una de las fracciones que componen el ATR a fin de estudiar el comportamiento de éstas y el efecto que tienen los catalizadores. Los resultados alcanzados sobre ambos catalizadores se muestran en la Figura 6.7.

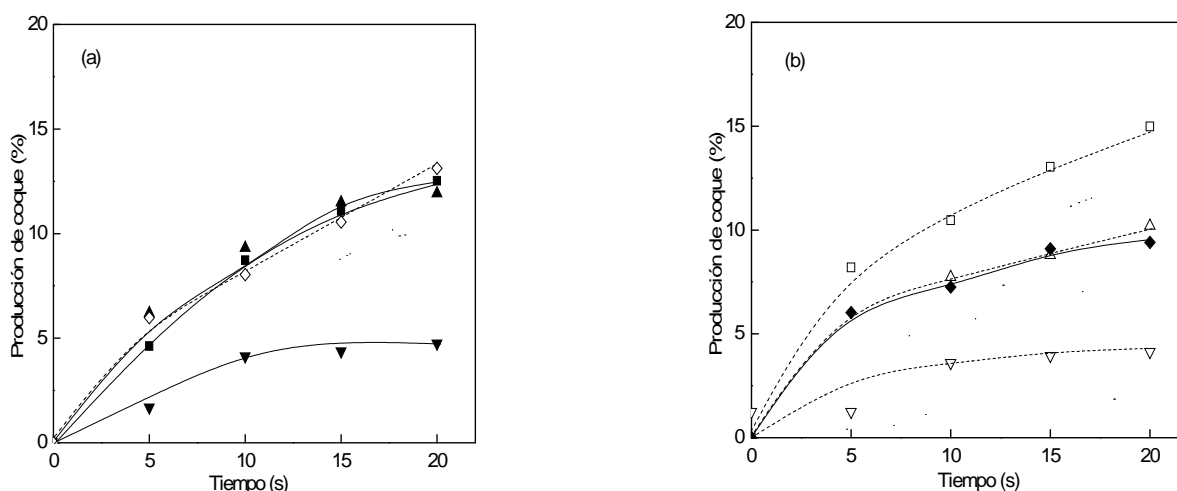


Figura 6.7. Producción (%) de coque en la conversión de la fracción FR (◇), fracción FA (□), fracción FS (▽), ATR (●). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

Sobre el catalizador E-Cat R, la mayor producción de coque se obtiene con la fracción FR, siendo incluso superior al valor obtenido con ATR. Como se comentara previamente, aquellos anillos aromáticos que componen la fracción FR y cuyas cadenas laterales hayan sido removidas, pueden condensar para formar coque con mayor facilidad. Por su parte, sobre el catalizador E-Cat D, con las fracciones FA y FR se obtienen valores de producción de coque similares a los de ATR. Estas diferencias pueden atribuirse a las distintas composiciones de cada fracción.

Como se comentara en el Capítulo 3, el catalizador E-Cat R, específicamente diseñado para alimentaciones residuales, muestra una mejor selectividad a coque en la conversión del ATR, pero en el caso de las fracciones no es posible observar este hecho, y esto probablemente sea consecuencia de la existencia de interacciones entre fracciones cuando están juntas en el ATR, que le permiten al catalizador tener un efecto positivo en su conversión.

Estos resultados confirman la importancia del análisis del conjunto catalizador-alimentación-condiciones operativas. Passamonti (2008), trabajando con alimentaciones

convencionales y catalizadores de diferente naturaleza y a dos temperaturas de reacción, observó que la producción de coque no es proporcional a la actividad del catalizador, dado que no necesariamente un catalizador más activo genera más coque.

6.2.3 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO DE LOS CATALIZADORES

En capítulos anteriores se han mencionado las diversas aplicaciones del isobutano y la importancia de su producción como producto del craqueo catalítico. Además, analizar su comportamiento permite estudiar en cierta forma las reacciones de transferencia de hidrógeno. Algunas propiedades de los catalizadores, como el tamaño de celda unitaria de la zeolita, el contenido de tierras raras y la cantidad de zeolita, además de las condiciones de reacción, pueden tener una importante influencia en el control de las cantidades relativas de isobutano y olefinas livianas (C3– C4) (Cumming y Wojciechowski, 1996).

En la Figura 6.8 se presenta la producción de isobutano en función del tiempo para las distintas fracciones del ATR, sobre ambos catalizadores. Como se puede observar sobre el catalizador E-Cat D, para cada fracción es mayor la producción de isobutano que sobre el catalizador E-Cat R. Este comportamiento, que también puede apreciarse en términos de selectividades dentro del grupo LPG (ver Tabla 6.2 y discusión correspondiente), coincide con la mayor actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno observada para dicho catalizador en secciones anteriores, y se manifiesta para las tres fracciones. Como se discutió en capítulos anteriores, este comportamiento estaría relacionado al contenido de tierras raras que presenta este catalizador y además a la accesibilidad (ver Capítulo 3, Sección 3.2.2.4).

Por otra parte, sobre ambos catalizadores, la fracción FS es la de mayor producción de isobutano, siendo la FR la de menor producción. Esto está relacionado con la composición de las fracciones, dado que, por ejemplo, en la FS existen compuestos más craqueables que en las otras.

Para analizar la producción de isobutano y su selectividad en el corte LPG, se debe tener en cuenta que este producto proviene fundamentalmente de las reacciones de transferencia de hidrógeno al isobutileno (Mavrovouniotis et al., 1994) o a cationes isobutilo adsorbidos.

Las diferencias de selectividades observadas para cada uno de los catalizadores son notables, y reflejan las propiedades de los mismos frente a las tres fracciones analizadas; además, también se observa la influencia de la naturaleza de la alimentación.

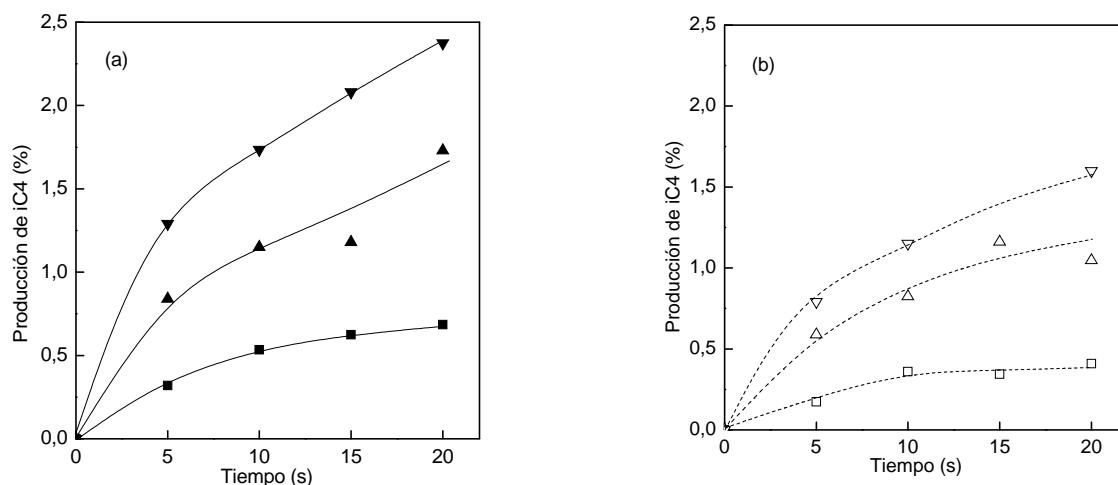


Figura 6.8. Producción (%) de isobutano en la conversión de la fracción FA (∇), fracción FS (\triangle), fracción FR (\square). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

También se puede evaluar la capacidad de transferencia de hidrógeno de los catalizadores mediante un índice apropiado de transferencia de hidrógeno (Cheng et al., 1992). En la Figura 6.9 se presenta la relación $iC4/iC4=$, como índice de transferencia de hidrógeno. En todos los casos se puede observar que el catalizador que presenta la mayor relación $iC4/iC4=$ es el E-Cat D, confirmando su mayor actividad de transferencia de hidrógeno frente a todas las alimentaciones analizadas.

Respecto a las fracciones, sobre el catalizador E-Cat R es notable la diferencia entre los valores del índice de transferencia de hidrógeno obtenido con la fracción FS y los obtenidos con las otras fracciones, dadas las diferencias en composición ya mencionadas.

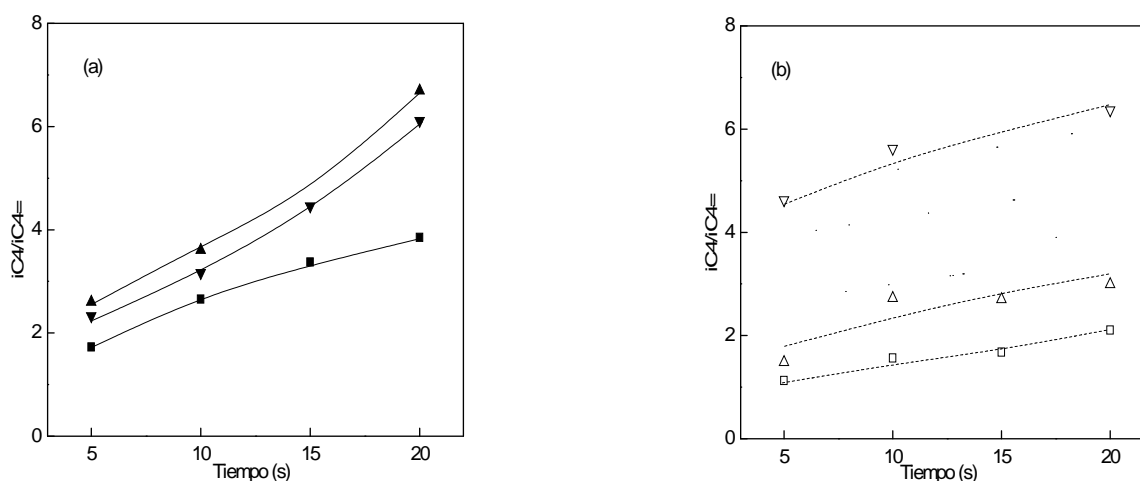


Figura 6.9. Relación $iC4/iC4=$ en la conversión de la fracción FA (∇), fracción FS (\triangle), fracción FR (\square). (a) Catalizador E-Cat D, (b) Catalizador E-Cat R.

6.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante la aplicación de la técnica ASTM D 2007-91 se logró la separación de un residuo atmosférico proveniente de un crudo nafténico en sus fracciones constituyentes, y se pudo determinar que la mayoritaria es la fracción de saturados, FS.

La metodología propuesta para las experiencias de conversión de tales fracciones sobre catalizadores de FCC en un reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial, mediante disolución en un solvente adecuado, de baja reactividad (tolueno), permitió evaluar en laboratorio la reactividad de cada una de dichas fracciones. En todos los casos se observaron conversiones totales.

Sobre ambos catalizadores, las diferencias en las producciones de los grupos principales son notables entre las tres fracciones, y evidencian la naturaleza de cada una de ellas. Por ejemplo, la producción del importante grupo LPG que se obtiene con la fracción saturada FS es superior a la de la fracción aromática FA y a su vez a la de la fracción de resinas, FR. Sin embargo con la gasolina, la producción derivada de la fracción de resinas es superior a las de la saturada y de la aromática.

Respecto al coque, tal como se esperaba, la fracción FR es la que genera mayor cantidad, mientras la fracción FS produce la menor cantidad.

Estos resultados son sumamente interesantes, porque permitirían predecir la contribución de un residuo agregado a una alimentación convencional conociendo su distribución de fracciones constitutivas.

Estas experiencias permitieron comparar los dos catalizadores y analizar la dependencia de la distribución de productos con la naturaleza de los mismos y de las fracciones, es decir de la alimentación. Se pudieron apreciar diferencias en las producciones, ya que el catalizador E-Cat D produce más gases secos, LPG y gasolina que el E-Cat R.

En el análisis de la conversión de las fracciones que componen el residuo se pudo observar que el comportamiento individual de las mismas no coincide plenamente con el del conjunto, es decir, el ATR. Ello sugiere que existe interacción entre las distintas fracciones cuando componen el ATR, y que el comportamiento global no podría predecirse totalmente de manera aditiva a partir del comportamiento de cada fracción. Un ejemplo es el caso del coque, donde el catalizador E-Cat R ejerce un efecto positivo sobre su producción al convertir el ATR, generando menor selectividad a coque que el catalizador convencional; en cambio, cuando se convierten individualmente las fracciones ya no se aprecia claramente el mismo efecto.

CAPÍTULO 7

REACTIVIDAD DE Q65 COMO

REACTIVO TEST (ASFALTENOS O

RESIDUOS) EN EL FCC

7 REACTIVIDAD DE Q65 COMO REACTIVO TEST (ASFALTENOS O RESIDUOS) EN EL FCC

7.1 CONVERSION DE TOL-Q65

Como se describiera en el Capítulo 2, se realizaron experiencias con una molécula que potencialmente podría ser utilizada como representativa de residuos, o más específicamente de asfaltenos, denominada quinolina 65 (Q65). Esta molécula presenta heteroátomos y una cadena lateral alquílica, lo que le asigna algunas propiedades estructurales que podrían ser asemejables a los asfaltenos. López-Linares et al. (2006) han reportado el uso de esta molécula, que es estructuralmente bien conocida y comercialmente disponible; dados su peso molecular, aromaticidad, naftenicidad, contenido de heteroátomos y naturaleza de los grupos funcionales, la utilizaron para generar información sobre el comportamiento adsorptivo de superficies sólidas caoliníticas hacia fracciones asfálticas obtenidas a partir de diferentes residuos. La estructura molecular de la Q65 se representa en la Figura 7.1. Para definir la factibilidad de su empleo como reactivo test era necesario evaluar su reactividad y la distribución de productos obtenidos en su conversión sobre catalizadores de FCC.

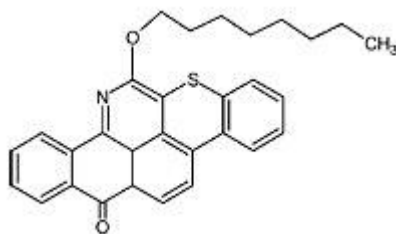


Figura 7.1. Representación esquemática de Q65

Para las experiencias se utilizó una solución al 5 % en tolueno (TOL-Q65), los dos catalizadores comerciales de FCC equilibrados en planta que se usaron en capítulos anteriores, E-Cat R y E-Cat D y a una temperatura de reacción de 550 °C.

Como se comentara en el Capítulo 2, en el FCC se emplean como alimentaciones mezclas muy complejas de hidrocarburos, con un amplio rango de puntos de ebullición. Algunos de los productos suelen coincidir con compuestos que a su vez se encuentran en la alimentación. En esta Tesis, y en particular para las experiencias con TOL-Q65, se consideraron productos a todos aquellos compuestos con puntos de ebullición menor a 344 °C (que es el punto de ebullición del nC20, y que usualmente define el punto de corte final del LCO) y al coque. En el caso de la solución TOL-Q65, su conversión no evidenció la presencia de compuestos con más de veinte átomos de carbono por molécula, y por lo tanto

se puede decir que, sobre ambos catalizadores, se alcanza conversión completa del reactivo test.

7.2 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

7.2.1 PRODUCCIÓN DE GRUPOS PRINCIPALES

En la Figura 7.1 se muestran las producciones de los grupos principales de hidrocarburos en las experiencias de conversión de la solución TOL-Q65, los que se comparan con las obtenidas en el caso alimentar tolueno solo.

En todos los casos, la presencia de Q65 produce un aumento en la producción de los grupos principales respecto a las obtenidas en la conversión de TOL puro, excepto en el caso de los compuestos en el rango de la gasolina, en los que no se observan diferencias significativas en las producciones de la conversión de TOL y de la solución TOL-Q65.

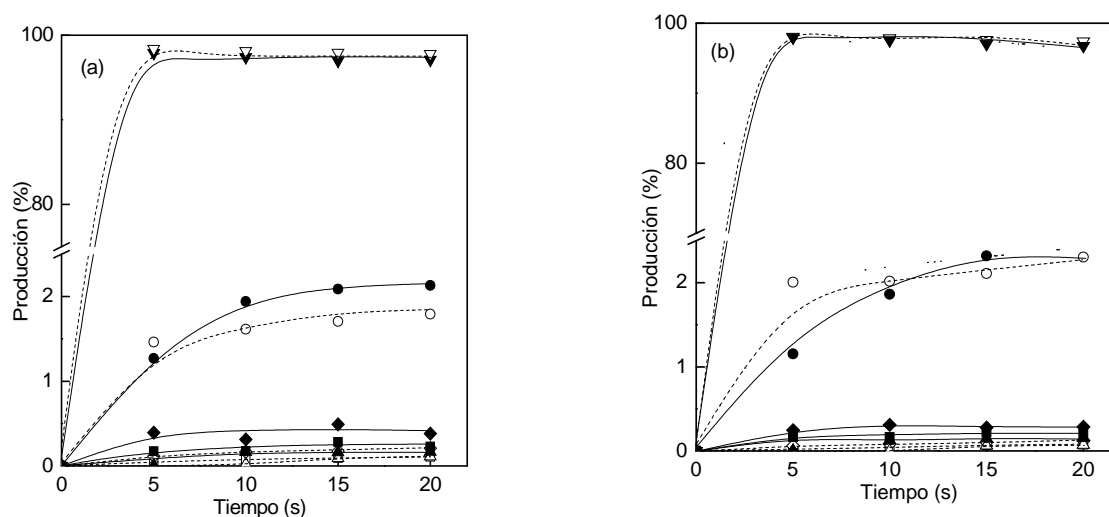


Figura 7.1. Producción (%) de grupos principales en la conversión de TOL-Q65 (símbolos cerrados, línea llena) y de TOL puro (símbolos abiertos, línea de trazos). (a) Catalizador E-Cat D, (b) catalizador E-Cat R. Símbolos: gases secos (○), LPG (□), C5-C12 (△), LCO (◇) y coque (▽).

En el Capítulo 3 se observó que la conversión de TOL genera principalmente benceno y xilenos (productos de la reacción de desproporción), y muy pocos compuestos no aromáticos con seis o menos átomos de carbono, aromáticos de nueve átomos de carbono, naftaleno y m-naftaleno. Esto podría justificar que el aumento en la producción de gases secos, LPG, LCO y coque que se observa al comparar el TOL con la solución TOL-Q65 se asigne solamente a la conversión de Q65. Esta aseveración no puede extenderse al caso de

Capítulo 7 – reactividad de Q65 como reactivo test (asfaltenos o residuos) en el FCC los compuestos en el rango de la gasolina, dado que el solvente TOL también genera productos en dicho intervalo de puntos de ebullición.

En la sección siguiente se analiza con más detalle la producción de cada grupo generado en la en la conversión de Q65 exclusivamente, incluyendo resultados para ATR solo, a fin de clarificar las diferencias. En este estudio de la Q65 como reactivo test se procedió de la misma manera que en el Capítulo 6. Es decir, para aquellos grupos en los que la contribución del solvente es muy reducida o despreciable (gases, LPG, LCO), la masa del grupo generada por la Q65 se calcula restando a la masa total del grupo la contribuida por el solvente en las mismas condiciones experimentales (conocida a partir de las curvas de producción del solvente solo, ver Capítulo 3 y Anexo). La ecuación utilizada es la 7.2. El coque formado por el solvente es despreciable frente al formado por la Q65, de modo que la producción observada corresponde al reactivo test.

Este procedimiento asume que no hay interferencias entre los componentes del sistema TOL-Q65 y que las diferencias reales entre las otras condiciones en uno y otro tipo de experimento (por ejemplo, la presión parcial de tolueno) son despreciables. Por otra parte, para los productos en el rango de la gasolina, donde existen aportes tanto del solvente TOL como de la Q65, y debido a que no se disponen de experiencias en otro solvente para determinar qué compuestos son aportados exclusivamente por la Q65, las producciones de tal corte se calcularon por diferencia, teniendo en cuenta que la conversión de Q65 es completa. Para mayor claridad, la fórmula empleada es la siguiente:

$$y_{C5-C12}\% = 100 - (y_{GS}\% + y_{LPG}\% + y_{LCO}\% + y_{coque}\%) \quad 7.1$$

donde:

$y_{C5-C12}\%$: producción de compuestos en el rango C5-C12.

$y_{GS}\%$: producción de gases seco.

$y_{LPG}\%$: producción de LPG.

$y_{LCO}\%$: producción de LCO.

$y_{coque}\%$: producción de coque.

Las producciones de cada grupo se determinan, al igual que para las experiencias con las fracciones separadas del ATR (Capítulo 6) mediante la ecuación 6.2, que aquí se reproduce:

$$y_i\% = \frac{m_{i,Q65}}{m_{prod,Q65}} 100 \quad (\text{Para todos los productos excepto para C5-C12}) \quad 7.2$$

donde:

$m_{i, Q65}$: masa de productos del grupo i , generados por la Q65 y calculada por diferencia para los grupos distintos de la gasolina $m_{i, fracc} = m_i - m_{i, Ste}$

$m_{prod, Q65}$: masa total de productos de la conversión de la Q65.

7.2.1.1 Gases secos

La producción de gases secos proveniente de la Q65, obtenida en la conversión de la solución TOL-Q65 sobre ambos catalizadores, se presenta en la Figura 7.2 frente a la de ATR.

Los gases secos provienen esencialmente de reacciones de craqueo térmico, y es de esperar que tanto la molécula de Q65 como algunas de las que componen el ATR sean afectadas, debido a que en sus estructuras presentan cadenas alifáticas cuyo craqueo es factible en las condiciones experimentales utilizadas, conduciendo a hidrocarburos en el rango C1–C2. En el caso de la Q65 es claramente observable en la molécula una cadena de ocho átomos de carbono. La diferencia en la producción de gases secos (el ATR produce más) observada con ambas alimentaciones podría tener relación con las proporciones de este tipo de cadenas existente en cada reactivo (ATR y Q65).

Respecto a los catalizadores, con la Q65 sobre el E-Cat D se obtienen producciones ligeramente superiores a las obtenidas sobre E-Cat R.

Dentro del grupo de los gases secos, tanto la Q65 como el TOL puro generan mayor cantidad de etileno y de etano que metano.

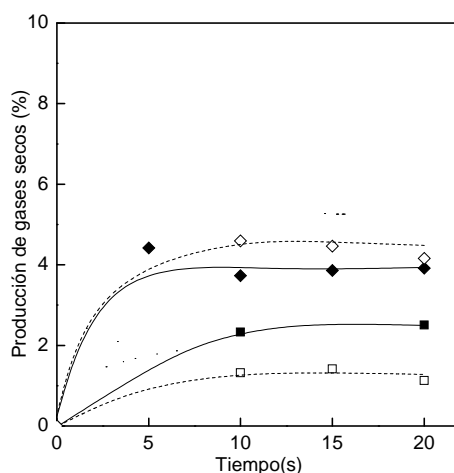


Figura 7.2. Producción (%) de gases secos en la conversión de ATR () y de Q65 () sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

7.2.1.2 LPG

Como se comentara en capítulos anteriores, debido a la importancia de algunos compuestos del corte LPG como materia prima para la industria petroquímica, resulta interesante analizar lo que ocurre en este corte al craquear la solución TOL-Q65.

En la Figura 7.3 se presentan los resultados de producción de LPG derivada de la conversión de Q65 sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción, frente a los obtenidos con ATR.

Los valores de producción obtenidos con Q65 son menores que los de ATR. El orden de producción de LPG entre los catalizadores sigue la tendencia de la actividad catalítica observada en los capítulos anteriores, es decir, el catalizador E-Cat D muestra mayor producción que el catalizador E-Cat R, tanto con Q65 como con ATR.

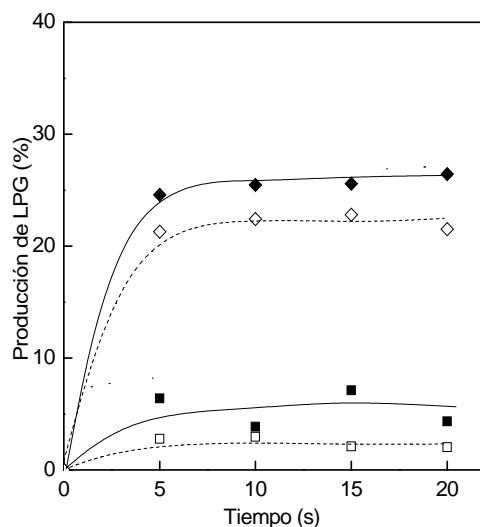


Figura 7.3. Producción (%) de LPG en la conversión de Q65 () y ATR () sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

Para hacer un análisis más profundo de los productos provenientes de la conversión de la Q65, se comparan las producciones de los compuestos individuales que componen el grupo LPG, sobre ambos catalizadores. Los productos mayoritarios obtenidos con la Q65 son propano, propeno e isobutano. También se generan parafinas normales de C4, butenos e isobutileno en cantidades aproximadamente equivalentes.

Tabla 7.1. Selectividad de compuestos C3-C4 en el LPG, en la conversión de Q65 y de ATR sobre ambos catalizadores. Tiempo de reacción: 20 segundos.

	E-Cat D		E-Cat R	
	Q65	ATR	Q65	ATR
C3+C3=	43,6	38,8	51,1	38,5
nC4	19,1	8,1	10,4	6,2
iC4	21,7	31,3	11,5	23,2
nC4=	10,0	10,2	12,3	14,8
iC4=	5,6	11,6	14,7	17,3

7.2.1.3 Productos en el rango de la gasolina

En la Figura 7.4 se presenta la producción del corte C5-C12 generado en la conversión de Q65, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de reacción, frente a la de ATR.

Al igual que lo descrito en el Capítulo 6 para el caso de craqueo de las fracciones constitutivas del ATR, en la conversión de las soluciones de Q65 con TOL, ambos, reactivo y solvente, generan productos en el rango de la gasolina. En estos casos, entonces, no es posible discriminar los productos aportados por cada uno, al menos que se recurra a un solvente de características especiales, tal como se hiciera en el Capítulo 3 con el ATR. La producción de gasolina a partir de Q65 fue calculada por diferencia con las otras producciones, según la fórmula 7.2.

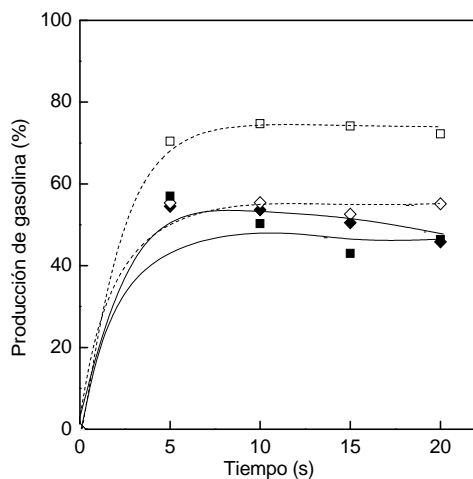


Figura 7.4. Producción (%) de gasolina en la conversión de Q65 () y ATR () sobre los catalizadores E-Cat D (Símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (Símbolos abiertos, línea de trazos).

Sobre el catalizador E-Cat R se observa una producción mayor de gasolina, tal como fue observado en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.3.c, donde se muestra la producción obtenida

a partir del ATR. Ello podría asignarse al hecho de que las propiedades del catalizador no permiten que se desarrolle un régimen de sobrecraqueo.

Además de los aromáticos, sobre los que en este caso no se puede discriminar el origen, el TOL genera cantidades despreciables de compuestos no aromáticos en el rango de la gasolina, por lo tanto, las cantidades observadas en la conversión de TOL-Q65 pueden ser consideradas como sólo generadas por la Q65. De esta forma, es posible analizar cuál es el aporte de Q65 a los compuestos parafínicos y olefínicos en el rango de la gasolina. Q65 genera parafinas ramificadas de 5 a 9 átomos de carbono (mayormente iso-pentano, 2- y 3-metilpentano,) y parafinas normales de 5 a 12 átomos de carbono (mayormente n-pentano). También, aunque en menor cantidad, se generan olefinas normales (mayormente de 5 y 6 átomos de carbono), iso olefinas (mayormente 2- y 3-metil-1-buteno, y 2-metil-2-buteno) y nafténicos (ciclopentanos).

Según Corma et al. (1994), los compuestos aromáticos con cadenas laterales largas pueden sufrir una serie de reacciones competitivas. En la Figura 7.5 se esquematizan los posibles mecanismos de craqueo.

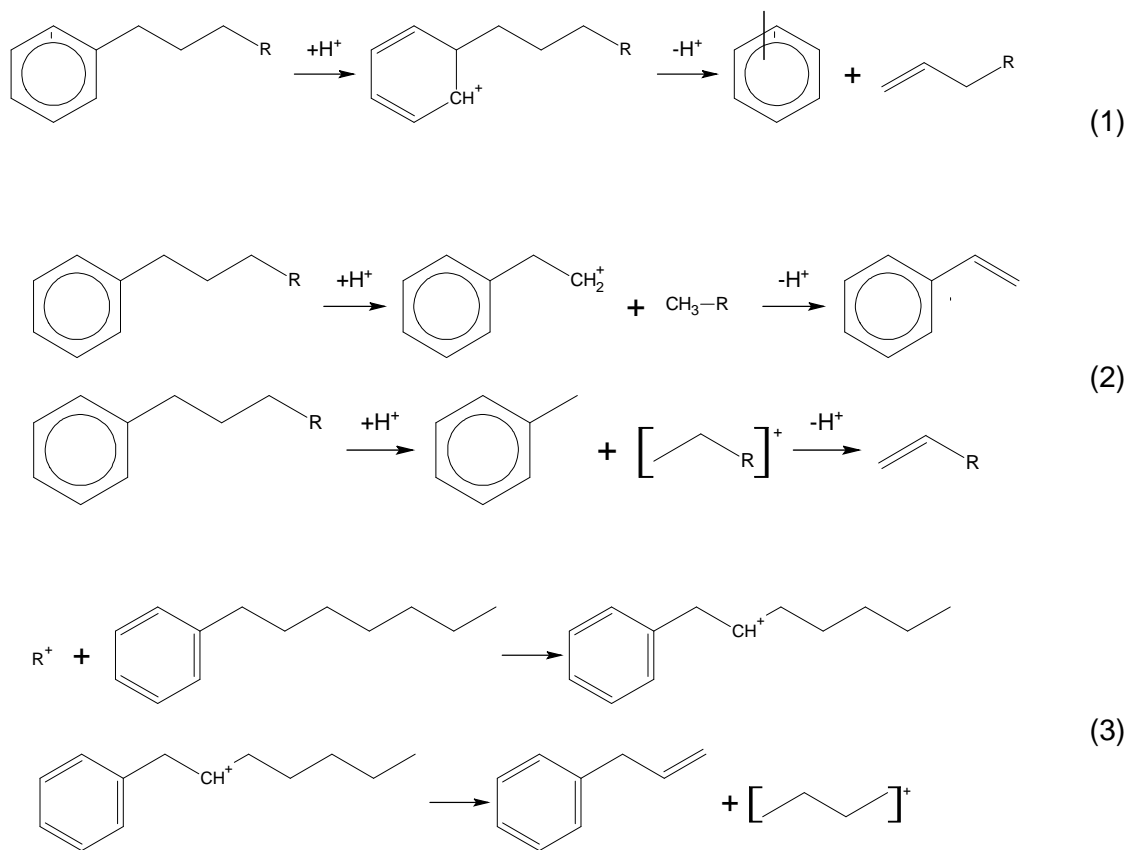


Figura 7.5. Mecanismos monomoleculares (1) y (2), y bimolecular (3) de craqueo de moléculas aromáticas sustituidas (Corma et al., 1994).

Uno de los mecanismos es monomolecular e involucra el ataque de un protón sobre el anillo bencénico, produciendo la desalquilación con generación de benceno y una olefina (Reacción 1). Este mecanismo también puede producirse por la ruptura protolítica de la cadena alquílica, debido al ataque sobre un enlace sigma C-C, lo que se conoce como craqueo protolítico, y da como resultado una olefina y un alquilbenceno, o una parafina y un alquencil benceno (Reacción 2). Otro mecanismo posible es bimolecular, e involucra iones carbenio, generando parafinas cortas, olefinas y aromáticos sustituidos (Reacción 3).

7.2.1.4 LCO

En la Figura 7.6 se presenta la producción de LCO para Q65 sobre ambos catalizadores y en función del tiempo, que se compara con la obtenida con el ATR. Se puede observar que con la Q65 la producción de LCO es mucho menor, y que con ambas alimentaciones, la mayor producción de LCO se obtiene al utilizar el catalizador E-Cat D, comparado con el E-Cat R.

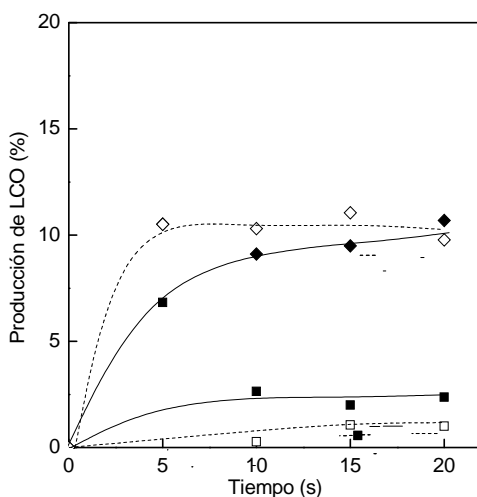


Figura 7.6. Producción (%) de LCO en la conversión de Q65 () y ATR () sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos)

7.2.1.5 Coque

En la Figura 7.7 se presenta la producción de coque en la conversión de Q65 sobre ambos catalizadores y en función del tiempo de contacto. Se puede observar que con ambas alimentaciones el coque muestra un comportamiento creciente con el tiempo, como era de esperar.

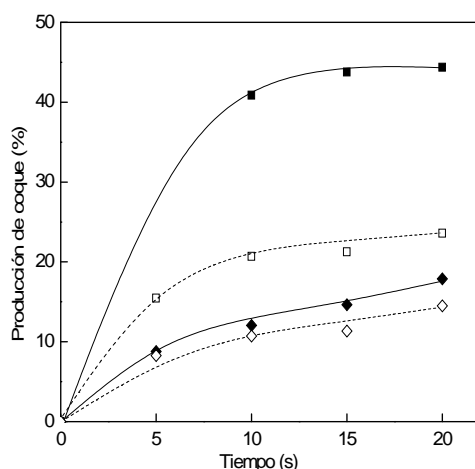


Figura 7.7. Producción (%) de coque en la conversión de Q65 () y ATR () sobre los catalizadores E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

La estructura molecular de la Q65 sugiere que puede ser promotora de la formación de coque. En efecto, como se evidencia en la Figura 7.7, sobre ambos catalizadores, la producción de coque generado es sumamente elevada, incluso muy superior a la del ATR, que a su vez es muy formador de coque, como se discutiera en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.2.e. Sobre el catalizador convencional, E-Cat D, la producción es superior a la del catalizador para alimentaciones residuales, E-Cat R. Este comportamiento también fue observado para el ATR, y confirma las mejores propiedades de este último catalizador, formulado para enfrentar alimentaciones residuales, como por ejemplo su mejor selectividad a coque.

7.3 PRODUCCIÓN DE ISOBUTANO Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

Esta última sección está orientada a la rápida revisión de la producción de isobutano y a la posibilidad de reflejar las propiedades de transferencia de hidrógeno de los catalizadores. En la Figura 7.9 se presenta la producción de isobutano (iC4) para Q65 sobre ambos catalizadores y en función del tiempo. Las diferencias que se observan entre los catalizadores reflejan la incidencia de sus propiedades de transferencia de hidrógeno. En efecto, sobre el catalizador E-Cat D se observa mayor producción de iC4, indicador de la actividad de craqueo catalítico, y que indicaría también una mayor actividad de transferencia de hidrógeno al compararlo con el catalizador E-Cat R. Lo mismo fue observado en la conversión del ATR sobre estos catalizadores.

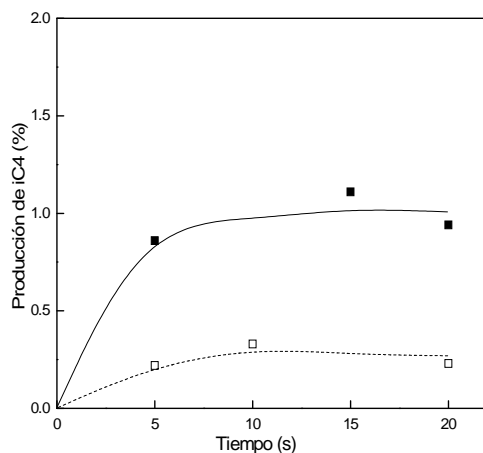


Figura 7.9. Producción de iC4 (%) en la conversión de Q65 sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y el catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

La actividad de transferencia de hidrógeno de un catalizador y las características de una alimentación influyen sobre la producción de iC4 (Passamonti et al., 2007). Por lo tanto, si se ordenan los catalizadores en función de la producción y selectividad a isobutano observadas, este orden se puede relacionar con la capacidad de transferencia de hidrógeno de los mismos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la transferencia de hidrógeno no es el único parámetro que controla la selectividad a isobutano.

En la Figura 7.10 se presenta la selectividad a iC4 a partir de la conversión de Q65 (definida como el cociente entre su producción y la del grupo) en el corte LPG, sobre ambos catalizadores y en función del tiempo. Se puede observar que el catalizador E-Cat R, menos activo en el craqueo de alimentaciones convencionales y con menor capacidad de transferencia de hidrógeno, presenta menor selectividad. Estas observaciones coinciden con las que se hicieron en los capítulos previos para las distintas alimentaciones.

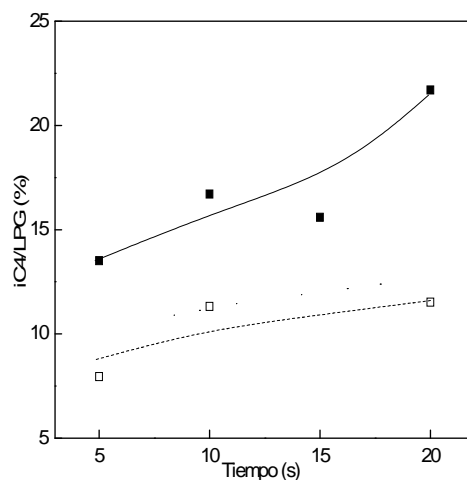


Figura 7.10. Selectividad a iC4 (%) en el corte LPG en la conversión de Q65 sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y el catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

También se puede recurrir a un índice para cuantificar las propiedades de transferencia de hidrógeno de un catalizador. Para ello, en la Figura 7.11 se presenta la relación $iC4/iC4=$, que es uno de los mencionados índices (Chen et al., 1992), para los resultados observados en la conversión de Q65 sobre ambos catalizadores. Con ambas alimentaciones se puede observar que el catalizador que presenta la mayor relación $iC4/iC4=$ es el E-Cat D, confirmando una vez más su mayor actividad de transferencia de hidrógeno.

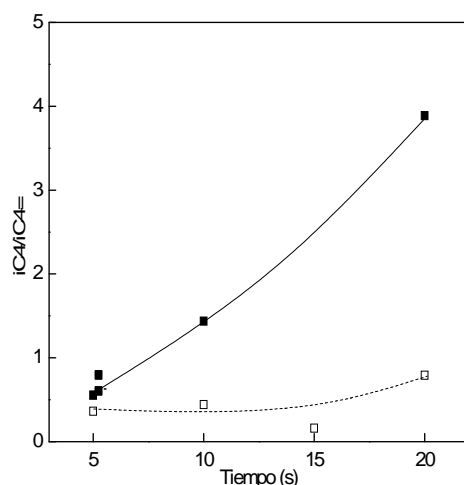


Figura 7.11. Relación $iC4/iC4=$ en la conversión de Q65 sobre el catalizador E-Cat D (símbolos cerrados, línea llena) y el catalizador E-Cat R (símbolos abiertos, línea de trazos).

7.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Mediante las experiencias de conversión realizadas con una solución al 5 % de Q65 en TOL y a una temperatura de reacción de 550 °C se pudo evaluar la reactividad y las distribuciones de productos de esta molécula singular, que podría ser utilizada como reactivo test en el FCC, dadas sus características, que podrían ser asimilables a las de los asfaltenos.

En ningún caso se observaron productos con más de veinte átomos de carbono por molécula, por lo que puede asumirse conversión completa del reactivo hacia productos más livianos y coque.

Los resultados de la conversión de Q65 indican que las producciones de los grupos principales son sustancialmente diferentes de las obtenidas con el ATR; en los casos de gases secos, LPG y LCO resultaron menores, y en los de gasolina y coque fueron mayores. Este hecho plantea un serio inconveniente para la utilización de Q65 como molécula test.

La singularmente elevada producción de coque merece otro análisis. El problema de la generación de coque es muy importante en el caso de los residuos, ya que poseen una gran tendencia a formarlos, y puede interferir en la operación de unidades comerciales. La muy alta sensibilidad a la formación de coque de Q65 sí podría hacerla útil para el estudio de catalizadores formulados para convertir cargas residuales, como por ejemplo del tipo de catalizadores como el E-Cat R.

Las experiencias con Q65 también permitieron revelar algunas propiedades de los catalizadores, como la mayor actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador E-Cat D.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 CONCLUSIONES

- El tema desarrollado en esta Tesis, y las conclusiones a continuación, resultan de sumo interés y muy probable utilidad para la industria de refinación de petróleo, a la luz de la utilización creciente de alimentaciones residuales, y de la necesidad de contar con herramientas y metodologías que permitan predecir las consecuencias de tal incorporación de residuos, que suelen ser de fuentes y composición muy variables, a las alimentaciones convencionales.

- Se comprobó que el reactor Simulador de Riser CREC es una herramienta de alta utilidad, específica y adecuada para la evaluación de catalizadores equilibrados comerciales de FCC, así como también de muy variadas alimentaciones aplicables al proceso, reproduciendo idealmente el proceso industrial a escala de laboratorio. El reactor permite aplicar una metodología para la evaluación en laboratorio de la performance de catalizadores comerciales de FCC que resulta de cómoda, eficiente y económica realización. Los resultados son confiables, dado que se ha comprobado que reproduce la performance de los distintos tipos de catalizadores comerciales ensayados, en esta Tesis y en trabajos anteriores, cubriendo tipos de catalizador y alimentaciones muy variadas.

- La metodología propuesta para evaluar en laboratorio la reactividad y la distribución completa de productos de alimentaciones residuales sobre catalizadores de FCC en el reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones del proceso industrial, pudo aplicarse a un residuo de torre atmosférica. La técnica presentada constituye un enfoque original, comparativamente simple y poco costoso, que permite combinar las experiencias de conversión del residuo disuelto en tolueno y en metil naftaleno, junto con los resultados de experiencias realizadas con los solventes puros bajo las mismas condiciones. Mediante la aplicación de balances de masas cuidadosos, se puede determinar cuáles son los productos generados por la conversión del residuo, y sus producciones, incluso a nivel individual. Los resultados observados permitieron distinguir claramente los efectos de las propiedades de cada catalizador, otorgando confiabilidad a la metodología analítica propuesta.

- Los resultados de la conversión del residuo atmosférico permitieron observar, para los catalizadores utilizados, valores de conversión similares y considerablemente altos,

cercanos al 100%, probablemente debido a la elevada relación catalizador/reactivo para el residuo (dada su disolución en el solvente) y a los tiempos de contacto utilizados (algo mayores a los de la operación comercial). Sin embargo, pudieron apreciarse diferencias respecto de las producciones de gases secos (C1-C2), LPG (C3-C4), gasolina (C5-C12) y LCO (C12-C20) sobre cada catalizador. Se observó que sobre el de tipo convencional, E-Cat D, es mayor la producción de LPG y coque, mientras es menor la de gasolina y LCO, que sobre el catalizador formulado para residuos, E-Cat R.

➤ Respecto a la calidad de la gasolina generada por el craqueo del residuo, en términos de composición, se pudo observar que es notablemente distinta para cada catalizador, reflejando las propiedades de los mismos. Sobre el catalizador convencional E-Cat D se obtiene una gasolina más parafínica y aromática, y menos olefínica y nafténica, que sobre el catalizador para residuos E-Cat R. Por otro lado, si se compara la gasolina obtenida en la conversión del residuo con aquella obtenida en la conversión de una alimentación típica, VGO, sobre el mismo catalizador, su composición refleja las características composicionales del residuo. La gasolina obtenida con el residuo presenta un mayor contenido de compuestos aromáticos, como era de esperar. La incidencia de la incorporación del residuo seguramente dependerá además de las características de la alimentación base. Es por esto que la evaluación de la performance final de un dado catalizador debe realizarse de manera global, considerando al conjunto catalizador-alimentación base-residuo-condiciones operativas.

➤ Para llegar a las conclusiones de mayor aplicación (por ejemplo, al proceso comercial), en la Tesis se aplicó un esquema de complejidad creciente, cubriendo las etapas de análisis de reactividad y distribución de productos: *i)* para el residuo disuelto en tolueno y metil naftaleno (empleo de los dos solventes), *ii)* para el residuo disuelto en un corte comercial complejo, pero de reactividad limitada (empleo del corte DO) y *iii)* finalmente para el residuo disuelto en una alimentación comercial convencional (empleo del VGO). Los resultados fueron consistentes en cada una de estas etapas y en relación a la totalidad de las mismas.

➤ Específicamente, la incorporación del ATR al corte DO permitió observar un aumento de la producción de gases secos, LPG y coque, disminuyendo la de gasolina y LCO, respecto a los resultados obtenidos utilizando el corte DO puro. En lo que respecta a la calidad de la gasolina, el agregado del ATR al DO produce sobre ambos

catalizadores un aumento del contenido de olefinas y nafténicos, y una disminución del contenido de aromáticos.

➤ Respecto a los resultados de la incorporación del ATR al corte VGO, se observa un comportamiento claramente diferenciado según los catalizadores. El aumento que se observó en la conversión sobre el catalizador E-Cat D se atribuyó a la mayor reactividad de una fracción del ATR (la fracción más reactiva fue la de saturados, FS), con relación al VGO utilizado, que se manifiesta en el caso particular de este catalizador dada su mayor actividad de craqueo. Respecto a las producciones de los grupos principales, en términos generales, se observa que el agregado del ATR al corte VGO se manifiesta en un aumento en la producción de gases secos, LPG y coque, mientras que no hay variaciones significativas en las producciones de gasolina y LCO. El impacto de la presencia del ATR es más pronunciado sobre la composición de la gasolina, y además es diferente en función del catalizador empleado. Por ejemplo, sobre el catalizador E-Cat R, al incorporar el ATR, el contenido de aromáticos y de isoparafinas en gasolina es notablemente menor, y el de olefinas mayor, que sobre el catalizador E-Cat D, tal como se viera con el empleo de DO como representante de alimentaciones comerciales.

➤ Se confirmó la validez del uso de un corte comercial (DO) en reemplazo de una alimentación “real” (VGO), facilitando el trabajo experimental en laboratorio, para estudiar la reactividad de un residuo.

➤ Independientemente del tipo de catalizador, la comparación de las curvas de producción mostró que la incorporación de un residuo a las alimentaciones convencionales no altera sustancialmente los mecanismo globales de conversión en FCC, incluso para casos como éste, donde el residuo y el VGO son de distinta fuente (crudo). La única excepción es la formación de LCO, que está originalmente presente en pequeña magnitud en el VGO pero no en el residuo.

➤ Dentro de las reacciones del proceso, las de transferencia de hidrógeno son las que influyen de manera más importante sobre la calidad de los productos formados. Estas reacciones, además de causar pérdidas en la calidad de la gasolina, también inciden sobre el catalizador, ya que se produce pérdida de la actividad debido a la formación de coque sobre la superficie catalítica. En este sentido, el catalizador para alimentaciones residuales, E-Cat R, ya sea frente al ATR, como frente a las mezclas

DO-ATR y VGO-ATR, mostró un comportamiento más adecuado que el convencional, ya que presenta menor actividad de transferencia de hidrógeno y permite, fundamentalmente, una mejor selectividad a coque, lo cual es decisivo en el procesamiento comercial de residuos en FCC.

➤ Por otra parte se logró separar el residuo en sus fracciones constituyentes y cuantificarlas. Además, mediante las experiencias de conversión de estas fracciones disueltas en tolueno, bajo condiciones similares a las del proceso industrial, se pudieron evaluar las respectivas reactividades y distribuciones de productos, que confirmaron la naturaleza de las mismas, con resultados que fueron coherentes con las composiciones conocidas. Se pudo observar que la fracción de saturados produce más gases secos y LPG que las otras fracciones. Por su parte, la fracción de resinas es la que presenta una producción de coque considerablemente mayor. Esta conclusión es importante, dado que sugiere que pueden predecirse en cierto grado los rasgos más importantes de la eventual contribución de un residuo agregado a una alimentación convencional, si se conoce la distribución de fracciones presentes.

➤ Subsidiariamente se analizó la posibilidad de utilizar una molécula de características singulares, como la quinolina-65, que podría resultar representativa de alimentaciones residuales o incluso de asfaltenos, y emplearse como reactivo test. Sin embargo, las experiencias realizadas permitieron definir que las producciones de grupos principales difieren considerablemente de las observadas con el residuo ATR: la de gases secos, LPG, y LCO son menores, mientras las de gasolina y coque son mayores. No obstante, la singularmente alta producción de coque puede hacerla útil para el estudio de catalizadores formulados para convertir cargas residuales.

➤ Es de destacar que con los distintos reactivos utilizados se pudieron revelar algunas propiedades cruciales de los catalizadores, como sus actividades y capacidades de transferencia de hidrógeno; particularmente el catalizador convencional E-Cat D se mostró más activo y con mayor capacidad de transferencia de hidrógeno que el de residuos E-Cat R. Estos resultados fueron consistentes con las formulaciones y destinos comerciales de cada catalizador.

8.2 RECOMENDACIONES

El análisis de los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de esta Tesis permitió obtener conclusiones originales sobre diversos aspectos relacionados a la conversión de alimentaciones residuales en refinerías, específicamente sobre el principal proceso de conversión, el craqueo catalítico de hidrocarburos. Sin embargo, también se abrieron incógnitas que podrían ser exploradas adecuadamente en acciones futuras. En este sentido, pueden citarse al menos las siguientes:

- Las nuevas tecnologías de FCC para el procesamiento de residuos tienden a reducir los tiempos de contacto en el reactor riser, de modo de favorecer selectivamente el craqueo catalítico frente al térmico. Por lo tanto, sería interesante realizar experiencias adicionales a muy cortos tiempos de reacción en el reactor Simulador de Riser CREC. Otro aspecto que podría desarrollarse para la conversión de residuos es el del empleo de lechos fluidizados más densos (del tipo de los primeros en el desarrollo histórico del FCC) y con catalizadores cuya acción catalítica sea divergente de la convencional zeolítica y no favorezca la formación de aromáticos, de impacto negativo en la calidad del corte contribuyente a la producción de combustible diesel.
- El estudio del efecto de la incorporación de alimentaciones residuales a alimentaciones convencionales de FCC se podría extender a otros residuos de diferente naturaleza al utilizado en esta tesis. De este modo se podría definir con precisión la relación entre la naturaleza de la alimentación y las propiedades de los catalizadores con los productos obtenidos.
- Las experiencias de conversión realizadas con las fracciones constituyentes del residuo mostraron claramente las distintas reactividades y respuestas de cada catalizador en función de la naturaleza de tales fracciones. En particular, las producciones de coque obtenidas merecen un análisis más profundo, dado que, por ejemplo, se observaron selectividades muy diferentes entre el residuo y sus fracciones. Es probable que existan fuertes interacciones entre las distintas fracciones cuando están juntas en el residuo.
- El uso de la molécula de quinolina-65 como representativa de asfaltenos, podría habilitar al desarrollo de un modelo cinético-difusivo aplicable a catalizadores específicos para residuos. La muy alta producción de coque a partir de esta molécula

podría hacerla útil para el estudio de catalizadores formulados para convertir cargas residuales en FCC.

REFERENCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo, S.; Castro, A.; Negrin, J.; Escobar, G.; Piscitelli, V.; Delolme, F.; Dessalces, G. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2165.
- Ali, L.; Al-Ghannam, K. *Fuel* 60 (1981) 1043.
- Alkemade, U.; Paulombis, S. *Stud. Surf. Catal. Sci.* 100 (1996) 339.
- Al-Khattaf, S.; de Lasa, H. *Appl. Catal. A: Gral.* 226 (2002) 139.
- Arandes, J.; Torre, I.; Azkoiti, M.; Ereña, J.; Bilbao, J. *Energy & Fuels* 22 (2008) 2149.
- ASTM D 2007-91: "Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Clay-Gel Adsorption Chromatographic Method," ASTM, 1993.
- Avid, B.; Sato, S.; Takanohashi, T.; Saito, I. *Energy & Fuels* 18 (2004) 1792.
- Avidan, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 76 (1993) cap 1.
- Ávila, A. M.; Bidabehere, C. M.; Sedran, U. *Chem. Eng. J.* 132 (2007-a) 67.
- Ávila, A. M.; Bidabehere, C. M., Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res* 46 (24) (2007-b) 7927.
- Baas, M. *Catalysts Courier* 51 (2003) C51-A3.
- Beyerlein, R.; Choi-Feng, C.; Hall, J.; Huggins, J. y Ray, G. *Fluid Catalytic Cracking III*, cap. 7. (1994).
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Chem. Eng. Sci* 61 (2006) 2048.
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Biswas, J.; Maxwell, I. *Appl. Catal.* 63 (1990).
- Bonetto, L., Corma, A. y Herrero, H.; 9th International Zeolite Conference, (Montreal, Canada), 5 al 10 de julio de 1992.
- Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. J. Wiley and Sons (Eds.) New York (1974).
- Buchanan, J. S.; Adewuyi, Y. G. *Appl. Catal. A: Gral.* 134(2) (1996) 247.
- Canada Wordmark. <http://www.ec.gc.ca/ozone/DOCs/SandS/FOAMS/EN/body.cfm>.
- Centeno, G.; Trejo, F.; Ancheyta, J.; Carlos, A. *Rev. Soc. Quim. Mex.* 48 (2004) 179.
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; en *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series, No. 291 (88) (1992) 38.
- Chung, K.; Xu, Z.; Sun, X.; Zhao, S.; Xu, Ch. *PTQ Q4* (2006) 99.
- Corma, A.; Fornes, V.; Melo, F. V.; Herrero J. *Zeolites* 7 (1987) 559.
- Corma, A.; Faraldos, V. y Mifsud, A.; *Appl. Catal.* 47 (1989) 125.
- Corma, A.; Montón, J. B.; Orchillés, A. V. *J. Catal.* 23 (1991) 255.
- Corma, A., Miguel, P.; Orchillés, A. *J. Catal.* 145 (1994) 171.

- Corma, A.; Bermúdez, O.; Martínez, C.; Ortega, F. J. Appl. Catal. A: Gral. 230 (2002) 111.
- Corma, A.; Sauvanaud, L. Stud. Surf. Catal. Sci. 166 (2007) 41. Cranston, R. W.; Inkley, F. A. Advances in Catalysis 9 (17) (1957) 143. Cumming K.A. y Wojciechowski B.W.; Catal. Rev.-Sci. Eng. 38 (1996) 101.
- de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga Th. V. J. Colloid Interface Sci. 21 (1966) 405.
- de Jong, K. P. Catal. Today 29 (1996) 171.
- de la Puente, G., Arandes, J.M.; Sedran, U. Ind. Eng.Chem. Res. 36 (1997) 4530.
- de la Puente, G.; Sedran, U. Microporous Material 12 (1997) 251.
- de la Puente, G., Chiovetta, G.; Sedran, U. III Enc. Sudam. de FCC, Río de Janeiro, Brasil (1998) Anales p. 193.
- de la Puente, G.; Sedran, U. Appl. Catal. B: Env. 19 (1998-a) 305.
- de la Puente, G.; Sedran, U. J. Catal. 179 (1) (1998-b) 36.
- de la Puente, G., Chiovetta, G.; Sedran, U. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 368.
- de la Puente, G.; Sedran, U. Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 759.
- de la Puente, G.; Falabella, E.; Zanin Zotin, F. M.; Doria Camorim, V. L.; Sedran, U. Appl. Catal. A: Gral 197 (1) (2000) 41.
- de la Puente, G.; Klocker, C.; Sedran, U. Appl. Catal. B: Env. 36 (2002) 279.
- de la Puente, G.; Falabella, E.; Figueiredo, A.; Sedran, U. Appl. Catal. A: Gral 242 (2003) 381.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; Energy and Fuels, 18 (2004) 460.
- de la Puente, G.; Chiovetta, G.; Ávila, A.; Cerqueira, H.; Martignoni, W.; Sedran U. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 3879.
- de Lasa, H. I. U.S. Pat. 5.102.628 (1992).
- de Lasa, H.; Kraemer, D. NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands, (1992) 71.
- Dean, C.; Aitani, A.; Saeed, M.; Siddiqui, M. Petroleum Sci. and Tech. 21(7-8) (2003) 1265.
- Dean, J.; Dadyburjor, B. Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 271.
- Dupain, X.; Krul, R. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Catal. Today 106 (2005) 288.
- Eberly, P.E. y Kimberlin, C.N.; Adv. Chem. Ser. 102 (1971) 374.
- Evdokimov, I.; Yu Eliseev, N.; Akhmetov, B. Fuel 85 (2006) 1465.
- Falabella, E.; FCC en Revista 2001 N° 26.
- Falco, M.; Morgado E.; Amadeo, N.; Sedran, U. Appl. Catal. A. Gral. 315, (2006) 29.
- Fan, T; Buckley, J. Energy & Fuels 16 (2002) 1571.

- Fernández, M.; de la Puente, G.; Lacalle, A.; Bilbao, J.; Sedran, U.; Arandes, J. *Energy & Fuels* 16 (2002) 615.
- Forissier, M.; Bernard, J. R. Paper 84d, AIChE Meeting, Houston, April (1989).
- Foskett, S. *Catalysts Courier* 69 Autumn 2007.
- Froment, G. F.; Bischoff, K. B. "Chemical reactor analysis and design", J Wiley, Cap. 2 (1979).
- Fuhr, B.; Cathrea, C.; Coates, L.; Kalra, H.; Majeed, A. *Fuel* 70 (1991) 1293.
- Fung, S. C.; Querini, C. A. *J.Catal.* 138 (1992) 240.
- Fusco, J.M.; Einsfeldt, M.; Medeiros, J.; Freire, P. S.; Patricio Jr. N.; Tan, M. H.; Ramos, J. G.; Torem, M. A. IV Enc. Sudam. de Craqueo Catalítico, Manaus, Brasil *Anales* (2000). 91.
- Galiano, M. C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4207.
- Gelin, P.; Des Courières, T. *Appl. Catal.* 72 (1991) 179.
- Gianetto, G.; Sansare, S; Guisnet, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1302.
- Gilbert W.R.; Baptista C.A ; Pinho, A. R. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 166 (2007) 31.
- Gilbert, W.; Baptista, C.; Texeira M. *PTQ* (winter) (2000) 49.
- Gonzalez, M. F.; Sosa Stull, C.; López-Linares, F.; Pereira-Almao, P. *Energy & Fuels* 21 (2007) 234.
- Gregg S. J.; Sing, K. S. W. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Cap II, Academic Press, N. Y. (1982).
- Guisnet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 20 (1985) 283.
- Haag, W. O.; Dessau, R .M. "Proc. 8th. Int. Congr. Catal.", Berlin, Verlag Chemie, Weinheim, Vol 2 (1984) 305.
- Haag, W. O.; Dessau, R. M.; Lago R. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60 (1990) 255.
- Hakuli, A.; Imhof, P.; Kuehler, C. Akzo Nobel ECO-MAGIC Symposium (2001) paper F4.
- Harding, R.; Peters, A.; Nee, J. *Appl. Catal. A: Gral.* 221 (2001) 389.
- He, M. -H. *Catal. Today* 73 (2002) 49.
- Hoffman, H.L. *Hydroc. Process.* Febrero (1990) 53.
- Hong, Y.; Fripiat, J. J. *Micropor. Mater.* 4 (1995) 323.
- Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (6) (1983) 470.
- Humphries, A.; Harris, D.; O'Connor P.; Avidan, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- Jacquinet, E.; Mendez, A.; Raatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F; Caeiro, G. *J. Appl. Catal.* 60 (1) (1990) 101.
- Jewel, D.; Weber, J.; Bunger, J.; Plancher, H.; Latham, D. *Anal. Chem.* 44 (1972) 1391.
- Johnson, M. F. L. *J. Catal.* 52 (1978) 425.

- Joshi, N.; Mullins, O.; Abdul, J.; Creek, J.; Mc Fadden, J. *Energy & Fuels* 15 (2001) 979.
- Kaminski, T.; Fogler, H.; Wolf, N.; Wattana, P.; Mairal, A. *Energy & Fuels* 14 (2000) 25.
- Kharrat, A.; Zacharia, J.; Cherian, V.; Anyatonwu, A. *Energy & Fuels* 21 (2007) 3618.
- King, D. NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands (1992) 17.
- Kraemer, D.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res* 27 (11), 2002 (1988).
- Kraemer, D.; Sedran, U.; de Lasa, H. *Chem. Eng. Sci.* 45 (8), (1990) 2447.
- Kuehler, C.; Jonker, R.; O'Connor, P. IV Enc. Sudam. Craqueo Catalítico, Manaus, Brasil, *Anales* (2000) 199.
- Larocca, M.; Farag, H.; Ng, S.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2181 (1990-a).
- Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 171 (1990-b).
- Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F., Kern, M., Giannetto, G. y Guisnet, M.; *Appl. Catal.*, 177 (1988) 227.
- Letzsch, W.; Ashton, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 441.
- Lipson, L.; Valeri, F.; Reunion Anual Grupo Especializado Catálisis R.S.E.Co., Madrid, 87 (1987).
- López-Linares, F.; Carbognani, L.; Gonzalez, M.; Sosa-Stull, C.; Figueras, M.; Pereira-Almao, P. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2748.
- Magee, J. S.; Blazek J. J. "Zeolite Chemistry and Catalysis", J. A. Rabo (Ed.), (ACS Monograph 171), American Chemical Society, Washington, D. C., p 615 (1976)
- Magee, J. S.; Mitchell, M. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 187.
- Magnoux, P., Cerqueira, H. S. y Guisnet, M. *Appl. Catal. A: Gral* 235 (2002) 93.
- Mandal, S., Bhattacharyya, D., Shende, V.B., Das, A.K. y Ghosh, S.; en M.L. Occelli (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 335.
- Mansoori, G. <http://tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule.html> (2005).
- Manton, M. R. S.; Davidtz, J. C. J. *Catal.* 60 (1979) 156.
- Marcilly, C. *Arab. J. Sci. Eng.* 21 (1996) 297.
- Marcilly, C.J. *Catal.* 216 (2003) 47.
- Mauge, F., Gallezot, P., Courcelle, J.C., Engelhard, P. y Grosmangin, J.; *Zeolites* 6 (1986) 261.
- Maurice, M.; Mitchel, J.; Hoffman, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76, 9 (1993).
- Mavrovouniotis, G.M., Cheng, W. y Peters, A.W.; en M.L. Occelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. Vol 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 17.
- Mitchell, B *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 209.
- Mitchell, M.; Hoffman, J.; Moore, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 293.
- Mota, C.J.A. y Rawet, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4326.

- Nalbandian, L., Vasalos, I.A., Dimaratos, I. y Vassilakis, K.; en M.L. Occelli (Ed.) Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 43.
- Narbeshuber, T.; Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J. Appl. Catal. A: Gral. 146 (1996) 119.
- Nalwaya, V.; Tangtayakom, V.; Piumsomboon, P.; Fogler, S. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 964.
- Nee, J.; Diddams, P.; Paloumbis, S. PTQ (Summer) (2001) 37.
- O'Connor, P.; Yanik, S. J.; Stud. Surf. Sci. Catal. 100 (1996) 323.
- O'Connor, P. y Mayo, S.; "Technologies opportunities for flean fuels" Akzo Nobel Eco Magic Symposium (2001).
- O'Connor, P.; Hakuli-Pieterse, A.; Humphries, A.; Francis, J. V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Maceio, Brasil (2002) Anales, 25.
- O'Connor, P. VI Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Gramado, RS, Brasil (2005) Anales p. 250.
- O'Connor, P. Stud. Surf. Sci. Catal. 166 (2007) 227.
- Oh, K.; Ring, T.; Deo, M. J. colloid Interface Sci. 271 (2004) 212.
- Olah, G. A., Prakash, G. K. S.; Sommer, J. Superacids J. Wiley & Sons: New York (1985).
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1405.
- Passamonti F.J.; de la Puente G.; Sedran, u. Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 9269
- Passamonti, F. Tesis doctoral, FIQ, UNL, (2008).
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. Energy & Fuels 23 (2009-a) 1358.
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. Energy & Fuels 23 (2009-b) 3510.
- Pekediz, A.; Kraemer, D.; Chabot, J.; de Lasa, H. NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) 147.
- Pereira, J.; López, I.; Salas, R.; Silva, F.; Fernández, C.; Urbina, C.; López, J.; Energy & Fuels 21 (2007) 1317.
- Peters, A. W. Stud. Surf. Sci. Catal. 76 (1993) 183.
- Peters, A. W.; Cheng W. C.; Roberie, T. G. NATO-ASI Ser. E: Vol. 225, Kluwer, The Netherlands (1992) 51.
- Phillips, G. PTQ (Spring) (2002) 93.
- Pine, L.A., Maher, P.J. y Wachter, W.A.; J. Catal. 85 (1984) 466.
- Plain, C.; Duddy, J.; Kressmann, S.; Le Coz, O.; Tasker, K.; Axens IFP Group Technologies (2002) BBTC - Estambul, Turquía. www.axens.net
- Purnell, S. PTQ (Auntumn) (2003) 73.
- Rahimi, P.; Gentzis, T. Fuel Process. Technol. 80 (2003) 69.
- Rawet, R.; Tesis M. Sc. COPPE, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Rawet, R.; Cerqueira H. S.; Pinto J. C. Appl. Catal. A: Gral. 207 (2001) 199.
- Remy, M. J.; Poncelet, G. J. Phys. Chem. 99 (1995) 470.

- Saito, A.; Foley, H. C. *AIChE J.* 37 (3) (1991) 429.
- Sapre, A.; Leib, T. M. *ACS Symp. Ser.* 452 (1991) Cap. 9.
- Satterfield, Ch. "heterogeneous Catalysis in practice" Mc Graw-Hill, New York (1980) 357.
- Scherzer, J. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 215.
- Schipper, P.; Sapre, A.; Le, Q. *NATO-ASI Ser. E:* 225 (1992) 147.
- Schlosser, C.; Baptista, R., Brazil, H.; Chamberlain, O.; Pinho A.; Sandes, E.; O'Connor, P.; Torem, M. *Akzo Nobel ECO-MAGIC Catalysts Symposium*, Noordwijk, The Netherlands. Paper F-8 (2001).
- Sedran, U. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (3) (1994) 405.
- Singh, J.; Kumar, M.; Saxena, A., Kumar, S. *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4505.
- Speight, J. *PTQ* (autumn) (2003) 103.
- Spretz, R. y Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gral.* 215 (2001) 199.
- Suarez, W.; Cheng, W.C.; Rajagopalan, K.; Peters, A.W. *Chem. Eng. Sci.* 45 (8) (1990) 2581.
- Tan, S.; Satbhai, P. *PTQ* (Spring) (2002) 93.
- Tan, S.; Satbhai, P. *PTQ* (Winter) (1998) 47.
- Tiscornia, I.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5976.
- Topsøe, N. Y.; Pedersen, K.; Derouane, E. G.; *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- Torqui de Oliveira, R.; Van Keulen, B. *III Encuentro Sudamericano de FCC*, Río de Janeiro, Brasil (1998) *Anales* 17.
- Tu, S.; Chen, Z.; Fan, Z. *ACS Symp. Ser.* 571, ACS, Washington Cap. 23 (1994). van der Werf, R. P. *39° International Petroleum Conference*. Bratislava (1999). Verstraete, J.; Coupard, V.; Thomazeau, C.; Etienne, P. *Catal. Today* 106 (2005) 62. Vieira, R. C.; Pinto, J. C.; Biscaia, E. C. Jr.; Baptista, C. M. L. A.; Cerqueira, H. *S Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.
- Wallenstein, D.; Roberie, T.; Bruhin, T. *Catalysis Today* 127 (2007) 54.
- Wang, G.; Yang, G-F, Xu, Ch.; Gao, J. *Appl Catal A: Gral.* 341 (2008) 98.
- Wielers, A. F. H.; Vaarkamp, M.; Post, F. M. *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Wojciechowski, B.W. y Corma, A.; *Chem. Ind. Ser.*, Vol. 25, M. Dekker Inc., New York, 1986.
- Woltermann, G.M., Magee, J.S. y Griffith, S.D.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 105.
- Xu, Ch.; Gao, J.; Zhao, S.; Lin, S. *Fuel* 84 (2005) 669.
- Young, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 257.
- Yung, K.; O'Connor, P.; Yanik, S.; Bruno, K. *Catal. Courier* 53 (2003) 2.