



Universidad Nacional del Litoral  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de Doctor en Ingeniería Química en el campo de la Catálisis Heterogénea.

**VÍAS CATALÍTICAS PARA MAXIMIZAR  
LA PRODUCCIÓN Y MEJORAR LA  
CALIDAD DEL CORTE LCO (DIESEL)  
EN EL CRAQUEO CATALÍTICO DE  
HIDROCARBUROS (FCC)**

**Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
“Ing. José Miguel Parera” INCAPE (FIQ, UNL – CONICET)**

**Tesista: Ing. Qco. Juan Rafael García**

Director: Dr. Ulises Sedran  
Co-Directora: Dra. Marisa Falco

Jurado: Dr. Javier Grau (INCAPE-UNL)  
Dr. Daniel Borio (PLAPIQUI-UNS)  
Dr. Néstor Javier Mariani (CINDECA-UNLP)

**16 de marzo de 2016**

*A **Maru**, por su compañía incondicional.*

*A mis padres, **Alfredo** y **Cati**,  
por el apoyo y la confianza de siempre.*

Al Dr. Ulises Sedran, director de esta Tesis, ...*“por los domingos y las noches que dedicó a leer una y otra vez estas páginas”*... (esto es un extracto de los agradecimientos de la Tesis de la Dra. Gabriela de la Puente (diciembre de 1999), no obstante esas palabras tienen plena vigencia después de tantos años), por haberme guiado y acompañado con confianza y seriedad durante estos cinco años. A la Dra. Marisa Falco, co-directora de esta Tesis, por su guía, su compañía, su paciencia y respeto. A ambos les estoy muy agradecido, tanto por haber contribuido a mi formación profesional, como por haberme transmitido un sinnúmero de valores humanos.

A mis compañeros del Grupo de Investigaciones (**GIAC-FCC**): Melisa Bertero, Richard Pujro y Jayson Fals; y a los incorporados más recientemente Eduardo Rada, Melisa Panero y Evangelina Zocola. Por el tiempo que compartimos en el laboratorio, la oficina y los viajes a congresos. Al Sr. Jonathoan Viano y al Ing. Agustín Rossi por su colaboración en el trabajo de laboratorio. También quiero agradecerles a mis profesores y compañeros del Doctorado, tanto de **INCAPE** como de otros institutos del **CCT Santa Fe**.

A la Dra. Claudia Bidabehere, a quién admiro profundamente, y considero una “madrina” científica.

A la Lic. Mónica Gonzalez, por sus lecciones de sortimetría y sus enseñanzas de vida (además de los mejores mates que tomé en mi vida), al Ing. Edgardo Benvenuto por haberme hecho saber de la existencia del INCAPE y por haberme insistido en que estudie el Doctorado. A la Dra. Graciela Olivera, Lic. Zunilda Finelli, Dra. Belén Gilliard, Sr. Daniel Coria, Sr. Claudio Perezlindo, Ing. Pablo Ilari, Sr. Carlos Mazzaro (†), Sr. Claudio Maitre, Sra. Ivana Charles, Bibl. Gabriela Laspina, Sra. Maricel Sanchez, Sr. Oscar Meolans, y al resto del personal de INCAPE por su valioso aporte al desarrollo de esta Tesis y por su compañía durante todo este tiempo.

A todas estas personas, y a las que no nombro aquí para no extenderme demasiado, pero que sin duda me han hecho pasar gratos momentos al compartir charlas, comentarios, viajes, mateadas, almuerzos, horas de estudio, congresos, y que siempre me alentaron a seguir adelante con entusiasmo y dedicación. Finalmente, quiero agradecer también a la Facultad de Ingeniería Química (**FIQ**) y la Universidad Nacional del Litoral (**UNL**) por haberme dado la posibilidad de estudiar el Doctorado; y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (**CONICET**) por su aporte económico.

## RESUMEN

Para maximizar el rendimiento y mejorar la calidad del corte de destilados medios (LCO) en el craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC), y mejorar el procesamiento de otras alimentaciones complejas que contengan moléculas voluminosas, se desarrollaron prototipos de nuevos catalizadores de FCC. Dicho desarrollo se basó en dos líneas de acción.

La primera consistió en la generación de mesoporosidad sobre zeolitas Y, para mejorar el acceso de las moléculas voluminosas de la alimentación a los sitios catalíticos. Además, la mejor difusión de productos intermedios de interés tendería a incrementar su selectividad observada, al disminuir el tiempo de permanencia de sus moléculas en el sistema poroso y, en consecuencia, la probabilidad de que éstas sufran reacciones secundarias indeseables. Las modificaciones se realizaron por desilicación en medio alcalino, trabajándose con NaOH 0,05, 0,10 y 0,20 M, y mediante una o dos etapas de lixiviación. Cuanto mayor fue la severidad del tratamiento se observó un mayor incremento de la mesoporosidad y una mayor pérdida de cristalinidad. La evaluación catalítica se realizó en el reactor *Simulador de Riser CREC* utilizando un reactivo modelo (1,3,5-tri-isopropilbenceno, TIPB) y una alimentación real de FCC (gas oil de vacío, VGO). Con TIPB se observó que al generarse mesoporosidad fue mayor la actividad, y además se mejoró la selectividad a los productos voluminosos del craqueo primario (di-isopropilbencenos). En el craqueo de VGO la mesoporosidad provocó una mejora en la actividad y una mayor selectividad a LCO, además de una mejor calidad de ese corte. Estas zeolitas fueron también evaluadas en el procesamiento catalítico de una alimentación renovable, potencialmente co-procesable en FCC (bio-oil de aserrín de pino), observándose que la presencia de mesoporosidad mejoró la producción de hidrocarburos (con mayor selectividad a hidrocarburos alifáticos, principalmente olefinas). En cuanto a los compuestos oxigenados voluminosos del bio-oil, se observó una mayor conversión cuanto mayor fue la mesoporosidad.

La segunda línea de trabajo se basó en la atenuación de la acidez en zeolitas Y, a fin de moderar su actividad y mejorar la selectividad a LCO al reducir su sobre craqueo. Además se esperaba que la menor acidez desfavorezca las reacciones de transferencia de hidrógeno, las cuales conducen a la formación de compuestos aromáticos que atentan contra la calidad del LCO. Se realizaron intercambios iónicos con soluciones de  $\text{NaNO}_3$ , con concentraciones de 0,02, 0,03 y 0,04 M, lográndose reducciones paulatinas en la acidez Brønsted en función del grado de intercambio. La actividad catalítica se evaluó mediante el craqueo de un reactivo modelo (n-hexadecano,  $n\text{-C}_{16}$ ) y VGO. En el craqueo de  $n\text{-C}_{16}$  la zeolita de mayor acidez resultó levemente más activa que el resto, mientras la zeolita de menor acidez fue la menos activa. Las

zeolitas de menor acidez mostraron menores selectividades a gases (con mayor olefinicidad), debido a la menor tendencia al craqueo de los productos líquidos intermedios en el mecanismo de reacción. Además, una menor acidez ocasionó mayores proporciones de parafinas en el LCO, indicando menor incidencia de la transferencia de hidrógeno. En el craqueo de VGO se observaron diferencias de actividad, siendo más activa la zeolita de mayor acidez. Las distribuciones de productos fueron similares en todos los casos, independientemente de la acidez. Esto sugiere que, en el rango de valores de acidez utilizado, esa propiedad no altera fuertemente el mecanismo de conversión del VGO.

Por último, se desarrolló un modelo riguroso aplicable al análisis de reacciones consecutivas ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), que describe los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacción química, en partículas de catalizador poroso, en un reactor discontinuo de mezcla perfecta. Las simulaciones realizadas para diferentes conjuntos de parámetros, permiten definir estrategias para maximizar la selectividad hacia productos intermedios de interés.

## ÍNDICE

### Capítulo 1. Introducción y objetivos

<b>1.1.</b>	Introducción .....	1.1
<b>1.1.1.</b>	El proceso FCC en la refinación del petróleo.....	1.2
<b>1.1.1.1.</b>	Reacciones químicas en el proceso FCC.....	1.7
<b>1.1.2.</b>	Catalizadores de FCC.....	1.11
<b>1.1.2.1.</b>	Propiedades de los catalizadores de FCC.....	1.15
<b>1.1.2.1.1.</b>	Tamaño de celda unitaria de la zeolita .....	1.15
<b>1.1.2.1.2.</b>	Propiedades texturales .....	1.17
<b>1.1.2.1.3.</b>	Acidez.....	1.17
<b>1.1.3.</b>	Corte de destilados medios en el proceso FCC (Light Cycle Oil, LCO).....	1.19
<b>1.1.3.1.</b>	Producción de LCO .....	1.20
<b>1.1.3.2.</b>	Calidad del corte LCO.....	1.21
<b>1.1.3.3.</b>	Influencia del catalizador en la producción y calidad del LCO.....	1.22
<b>1.1.3.3.1.</b>	Influencia de la porosidad.....	1.23
<b>1.1.3.3.2.</b>	Modificación de las propiedades texturales en zeolitas.....	1.25
<b>1.1.3.3.3.</b>	Influencia de la acidez .....	1.26
<b>1.1.3.3.4.</b>	Modificación de las propiedades ácidas en zeolitas .....	1.26
<b>1.1.4.</b>	Evaluación en laboratorio del proceso FCC.....	1.28
<b>1.1.4.1.</b>	Uso de alimentaciones industriales en el laboratorio .....	1.32
<b>1.1.4.2.</b>	Uso de reactivos modelo en el laboratorio .....	1.33
<b>1.1.4.3.</b>	Fenómenos de difusión-adsorción-reacción en catalizadores porosos .....	1.34
<b>1.1.5.</b>	La biomasa como fuente alternativa y renovable de energía y materias primas ....	1.36
<b>1.1.5.1.</b>	Los bio-oils como fuente energética y de materias primas .....	1.37
<b>1.1.5.2.</b>	Necesidad de upgrading de bio-oils. Co-procesamiento en FCC.....	1.38
<b>1.1.5.3.</b>	Influencia del catalizador en el upgrading de bio-oils.....	1.40
<b>1.2.</b>	Objetivos .....	1.41

### Capítulo 2. Experimental

<b>2.1.</b>	Esquema experimental.....	2.1
<b>2.2.</b>	Modificación de la estructura porosa de zeolitas Y.....	2.2
<b>2.3.</b>	Estabilización hidrotérmica .....	2.3
<b>2.4.</b>	Atenuación de las propiedades ácidas de zeolitas Y .....	2.6
<b>2.5.</b>	Preparación de catalizadores compuestos.....	2.6

<b>2.6.</b> Caracterización de los materiales catalíticos .....	2.7
<b>2.6.1.</b> Difracción de Rayos X .....	2.8
<b>2.6.1.1.</b> Determinación del tamaño de celda unitaria ( <i>TCU</i> ) .....	2.8
<b>2.6.1.2.</b> Determinación de la cristalinidad relativa .....	2.10
<b>2.6.2.</b> Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	2.11
<b>2.6.2.1.</b> Superficie específica ( <i>S<sub>BET</sub></i> ) .....	2.12
<b>2.6.2.2.</b> Volumen total de poros ( <i>V<sub>TP</sub></i> ) .....	2.13
<b>2.6.2.3.</b> Volumen de microporos ( <i>V<sub>micro</sub></i> ) y superficie de mesoporos ( <i>S<sub>meso</sub></i> ) .....	2.13
<b>2.6.2.4.</b> Distribución de tamaños de mesoporos ( <i>DTP</i> ) y diámetro medio ( $\bar{d}_p$ ) .....	2.14
<b>2.6.3.</b> Espectroscopía infrarroja .....	2.16
<b>2.6.3.1.</b> Determinación de acidez Brønsted y Lewis .....	2.18
<b>2.6.4.</b> Espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido ( <i>ICP-OES</i> ) .....	2.19
<b>2.7.</b> Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos .....	2.19
<b>2.7.1.</b> Reactor Simulador de Riser CREC .....	2.19
<b>2.7.2.</b> Análisis de los gases .....	2.24
<b>2.7.3.</b> Análisis del coque depositado sobre el catalizador .....	2.30
<b>2.7.4.</b> Balances de masas en el reactor Simulador de Riser CREC .....	2.33
<b>2.7.5.</b> Conversiones y distribuciones de productos .....	2.36
<b>2.8.</b> Conversión catalítica de bio-oil .....	2.38
<b>2.8.1.</b> Reactor integrado de pirólisis y procesamiento catalítico inmediato .....	2.39
<b>2.8.2.</b> Análisis de los productos de reacción .....	2.41
<b>2.8.2.1.</b> Análisis de los productos gaseosos .....	2.41
<b>2.8.2.2.</b> Análisis de los productos líquidos .....	2.43
<b>2.8.2.3.</b> Determinación de char y coque .....	2.44
<b>2.8.3.</b> Balances de masas para el proceso de pirólisis y craqueo catalítico inmediato .....	2.44
<b>2.8.4.</b> Distribuciones de productos .....	2.47

### Capítulo 3. Propiedades de los materiales catalíticos

<b>3.1.</b> Introducción .....	3.1
<b>3.2.</b> Propiedades de las zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad .....	3.1
<b>3.2.1.</b> Propiedades texturales .....	3.1
<b>3.2.2.</b> Propiedades cristalinas .....	3.4
<b>3.2.3.</b> Propiedades ácidas .....	3.5
<b>3.2.4.</b> Composición química elemental .....	3.7
<b>3.2.5.</b> Estabilidad hidrotérmica .....	3.9

3.2.6.	Catalizadores en base a zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad.....	3.11
3.3.	Propiedades de las zeolitas en las que se ha atenuado su acidez .....	3.12
3.3.1.	Propiedades ácidas .....	3.13
3.3.2.	Composición química elemental .....	3.15
3.3.3.	Propiedades texturales y cristalinas.....	3.16
3.3.4.	Catalizadores en base a zeolitas con acidez atenuada .....	3.16
3.4.	Conclusiones parciales .....	3.18

#### Capítulo 4. Craqueo de hidrocarburos sobre zeolitas con mesoporosidad intracristalina

4.1.	Introducción .....	4.1
4.2.	Craqueo de un reactivo modelo puro (1,3,5-tri-isopropilbenceno).....	4.1
4.2.1.	Experimentos de craqueo a 500 °C .....	4.2
4.2.1.1.	Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre la actividad.....	4.2
4.2.1.2.	Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre las distribuciones de productos .....	4.5
4.2.2.	Efecto de la temperatura de reacción.....	4.9
4.2.3.	Impacto de la mesoporosidad sobre el craqueo secundario. Esquema cinético simple.....	4.11
4.3.	Craqueo de una alimentación industrial (gas oil de vacío) .....	4.16
4.3.1.	Experimentos de craqueo de VGO a 550 °C .....	4.17
4.4.	Conclusiones parciales .....	4.25

#### Capítulo 5. Craqueo de bio-oils utilizando zeolitas con mesoporosidad intracristalina

5.1.	Introducción .....	5.1
5.2.	Upgrading catalítico de bio-oils .....	5.2
5.3.	Distribuciones de productos .....	5.3
5.3.1.	Selectividades de hidrocarburos.....	5.8
5.3.1.1.	Composición de la mezcla de hidrocarburos en el rango de la gasolina .....	5.10
5.3.2.	Formación de coque .....	5.12
5.3.3.	Selectividades de oxigenados .....	5.14
5.3.3.1.	Efecto de la mesoporosidad sobre la conversión de oxigenados específicos .....	5.16
5.4.	Conclusiones parciales .....	5.18

**Capítulo 6.** Craqueo de hidrocarburos sobre zeolitas con acidez atenuada

6.1.	Introducción .....	6.1
6.2.	Craqueo de un reactivo modelo puro ( <i>n</i> -hexadecano).....	6.1
6.3.	Craqueo de una alimentación industrial (gas oil de vacío) .....	6.6
6.4.	Conclusiones parciales .....	6.11

**Capítulo 7.** Difusión-adsorción-reacción en estado transitorio en partículas de catalizador poroso.

Modelo teórico para el análisis de reacciones consecutivas.

7.1	Introducción .....	7.1
7.2	Modelo teórico .....	7.2
7.2.1.	Hipótesis del modelo.....	7.2
7.2.2.	Nomenclatura .....	7.5
7.2.3.	Planteo del modelo. Balances de masas .....	7.6
7.2.4.	Método de resolución.....	7.9
7.3	Resultados y discusión .....	7.11
7.3.1.	Influencia de las velocidades de difusión-reacción.....	7.15
7.3.1.1.	Módulo de reacción primaria ( $\phi_1$ ) .....	7.15
7.3.1.2.	Módulo de reacción secundaria ( $\phi_2$ ) .....	7.21
7.3.2.	Influencia de la capacidad de adsorción del sistema ( $\alpha$ ).....	7.24
7.3.3.	Influencia de las difusividades de los productos ( $D_B/D_A$ y $D_C/D_A$ ) .....	7.27
7.3.4.	Posibilidades de mejora de la selectividad observada para el producto <i>B</i> .....	7.31
7.4	Conclusiones parciales.....	7.34
7.5	ANEXOS .....	7.37
7.5.1.	Desarrollo detallado de los balances de masas.....	7.37
7.5.2.	Discretización de los balances de masas .....	7.41

**Capítulo 8.** Conclusiones y acciones a futuro

8.1.	Conclusiones .....	8.1
8.1.1.	De la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolitas Y .....	8.1
8.1.2.	De la atenuación de acidez en zeolitas Y .....	8.5
8.1.3.	Del análisis de reacciones consecutivas con impedimentos difusivos .....	8.7
8.2.	Acciones a futuro .....	8.9

# **Capítulo 1**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

## 1.1. *Introducción*

El craqueo catalítico de hidrocarburos en reactores de lecho fluidizado (FCC) es el proceso de conversión más importante en las refinerías, dada su eficiencia y versatilidad en el aprovechamiento de hidrocarburos de bajo valor mediante su transformación en productos valiosos (O'Connor, 2007). El proceso produce combustibles líquidos (gasolinas, querosén, diesel), y también genera materias primas para procesos petroquímicos, como olefinas livianas o isobutano (Biswas y col., 1990; Jiménez-García y col., 2011).

En la actualidad el FCC enfrenta nuevas exigencias. Las tendencias más destacadas que impulsan cambios en el proceso son:

- Mayor demanda de productos destilados medios y materias primas petroquímicas, que debe ser atendida en el marco general del mantenimiento de los beneficios económicos propios de las refinerías. Ante la creciente demanda de destilados medios no sólo deben satisfacerse mayores volúmenes de producción, sino que además es necesaria una mejor calidad de tales productos (Corma y col., 2007-a; Gilbert y col., 2011).

- Necesidad de procesar alimentaciones de menor calidad (cortes más pesados, residuos diversos, alimentaciones con mayor acidez nafténica), como consecuencia de la creciente escasez de petróleos livianos, de buena calidad. La disminución en la demanda de combustibles pesados (fuel-oil) y las fuertes oscilaciones en el costo del crudo motivan la utilización de volúmenes cada vez mayores de residuos de diversos orígenes en el proceso FCC (Harding y col., 2001, Devard y col., 2009, Pujro y col., 2014).

- Restricciones legislativas sobre composición y calidad de los combustibles; tanto las especificaciones de los nuevos motores como las restricciones ambientales cada vez más severas obligan a las refinerías a cumplir con estos requerimientos. En este sentido se exigen bajos contenidos de azufre, menores concentraciones de aromáticos y olefinas, menor presión de vapor y agregados de compuestos oxigenados (Diesel Fuel, 1998; Secretaría de Energía de la Nación, 2006).

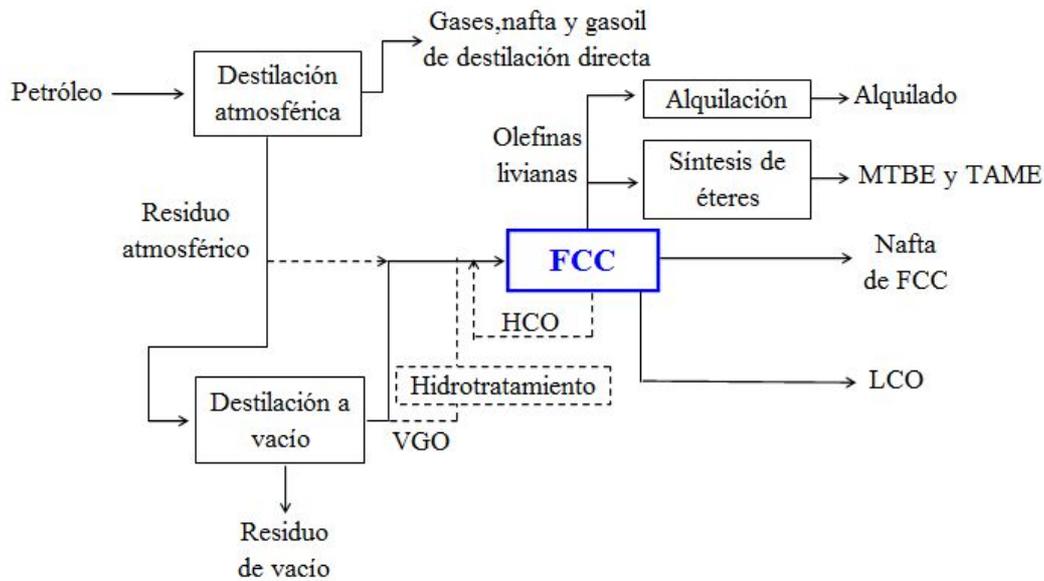
Existe un crecimiento mundial en el consumo de diesel y en la demanda de olefinas livianas, lo que lleva al proceso FCC a una disminución en la producción de gasolina para poder incrementar la producción de tales productos. Así, es previsible entonces que las refinerías tiendan a operar en modo de maximización de olefinas y de destilados medios en desmedro de la maximización de gasolina. En general, el aumento en la producción de olefinas tiende a ser resuelto mediante el agregado de zeolita ZSM-5 como aditivo en la formulación de los catalizadores de FCC (Buchanan y Adewuyi, 1996; Degnan y col., 2000; Awayssa y col., 2014).

A esto se suma la menor demanda de fuel oil y la inestabilidad del costo del crudo, que motivan la mayor utilización de residuos en las unidades de FCC (Harding y col., 2001). Actualmente, la mayoría de los refinadores en Europa y Medio Oriente agregan residuos a sus alimentaciones, y existen tecnologías de FCC que pueden procesar hasta el 100 % de residuos (Fusco y col., 2000; Tan y Satbhai, 2002).

Las tendencias mundiales mencionadas constituyen un fuerte impulso hacia cambios tecnológicos en el proceso, afectando aspectos generales (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001; Jiménez-García y col., 2011) y particulares, como el desarrollo de nuevos catalizadores de FCC (Peters, 1992; Gilbert y col., 2011, Martínez y col., 2012, Li y col., 2015).

### **1.1.1. *El proceso FCC en la refinación del petróleo***

El proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) es considerado el más importante dentro de las refinerías para convertir cortes pesados en otros livianos y valiosos (King, 1992; O'Connor, 2007; Jiménez-García y col., 2011). Este proceso produce combustibles líquidos (gasolinas y destilados medios), y también genera materias primas para procesos derivados (Biswas y col., 1990; Jiménez-García y col., 2011). Desde su desarrollo en la década de 1940 ha sufrido diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y al catalizador empleado, incrementando su eficiencia y los beneficios económicos del proceso, y atendiendo las demandas específicas de cada refinería (King, 1992; Sadeghbeigi, 2012). La alimentación usualmente empleada para el proceso FCC es gas oil de vacío (VGO), que se caracteriza por tener puntos de ebullición promedio del orden de 450 °C, en correspondencia con componentes de elevado peso molecular (en el rango de C<sub>20</sub>-C<sub>50</sub>). La Figura 1.1 muestra el papel del proceso de FCC dentro de las refinerías.



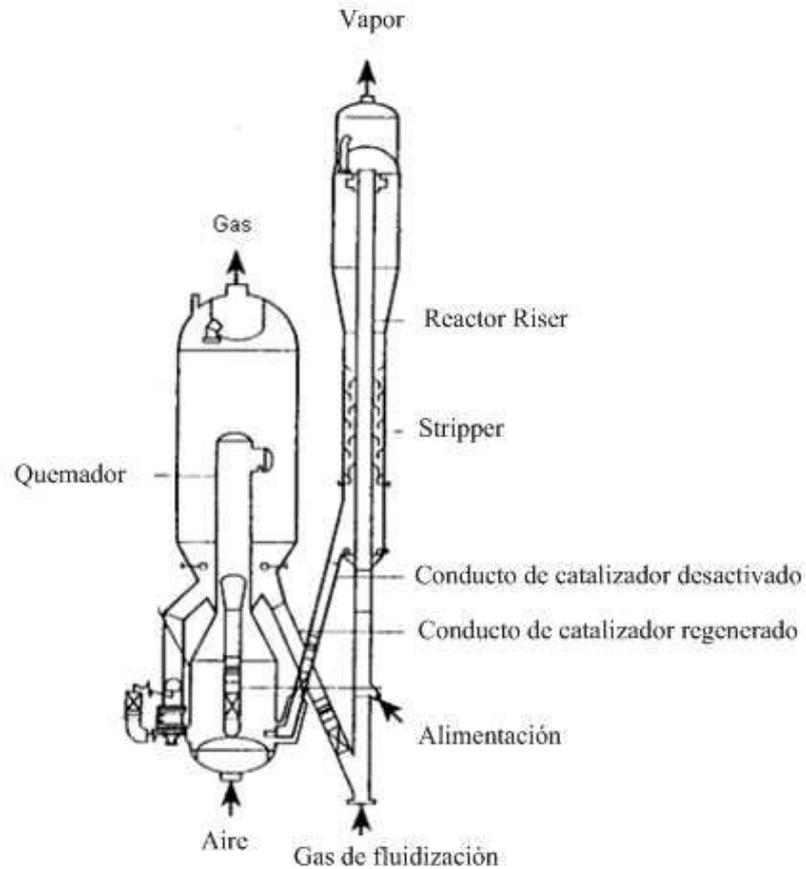
**Figura 1.1** Proceso FCC dentro de una refinería.

El FCC genera, a partir del craqueo de la alimentación, una gran cantidad de productos con una amplia distribución de pesos moleculares. Así se obtienen gas seco ( $C_1-C_2$ ), gas licuado de petróleo ( $C_3-C_4$ ), gasolina ( $C_5-216\text{ }^\circ\text{C}$ ), aceite ligero de ciclo, LCO ( $216\text{ }^\circ\text{C}-344\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la fracción  $+344\text{ }^\circ\text{C}$ , que se considera aceite pesado de ciclo, HCO (King, 1992; Sadeghbeigi, 2012). Estos cortes tienen diferentes características e importancia industrial. A modo de ejemplo, dentro del corte GLP, el isobutileno es empleado principalmente en la industria petroquímica como materia prima para el proceso de síntesis de metil tert-butil éter, MTBE (de Jong, 1996) o, al igual que el isobutano, para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Algunas olefinas livianas generadas en este proceso (etileno y propileno) son empleadas en la industria de los plásticos para la generación de polímeros de gran uso en la actualidad (O'Connor y col., 2002; Jiménez-García y col., 2011). A pesar de que los usos descritos son importantes industrialmente, el objetivo principal del proceso FCC es la generación de combustibles líquidos (gasolina y destilados medios). En este sentido es un proceso central dentro de las refinerías, ya que su aporte al total de gasolina producida en las mismas es del orden del 40 %, contribuyendo directamente a través de la nafta de FCC e, indirectamente, mediante el aporte de materias primas a los procesos de isomerización, alquilación y producción de compuestos oxigenados (Jiménez-García y col., 2011).

El proceso se caracteriza por ser continuo, donde el catalizador se pone en contacto con la alimentación en la base del reactor riser. La relación entre la masa de catalizador circulante y el caudal másico alimentado se denomina *cat/oil*, y suele estar comprendida entre 5 y 10. El catalizador, cuyas partículas tienen un tamaño promedio de  $70\text{ }\mu\text{m}$ , circula entre el reactor riser

y un regenerador. El proceso, que se esquematiza en la Figura 1.2, podría resumirse en las siguientes etapas (King, 1992; Jiménez-García y col., 2011; Sadeghbeigi, 2012):

- El catalizador regenerado ingresa a alta temperatura (aproximadamente 700 °C) por la parte inferior del reactor riser (lecho fluidizado de transporte, diluido) junto con la alimentación precalentada (aproximadamente a 250 °C) (van der Werf, 1999).
- Debido al contacto con el catalizador caliente, se produce una rápida vaporización y el craqueo inicial de la alimentación, acompañado de un fuerte aumento en el caudal volumétrico, con el consiguiente arrastre ascendente del catalizador a lo largo del reactor, cuya temperatura a la salida varía entre aproximadamente 500 °C y 550 °C, dependiendo del modo de operación.
- Durante el ascenso continúan las reacciones de craqueo, generándose múltiples productos, incluso coque que se deposita sobre la superficie del catalizador, ocasionando su desactivación. El tiempo de residencia es, por lo general, menor a 10 s.
- En la parte superior del reactor, el catalizador es separado de los productos de reacción y la alimentación no convertida por medio de una batería de ciclones.
- Para recuperar la mayor cantidad de productos posibles, luego se produce una desorción (stripping) de los hidrocarburos que han quedado adsorbidos en el catalizador, de modo de evitar su posterior quemado en el regenerador. Esto se logra mediante la inyección de vapor 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 materia, aunque pueden darse reacciones de craqueo, desalquilación y condensación (Magnoux y col., 2002).
- El catalizador desactivado ingresa al regenerador, un reactor de lecho fluidizado denso, con tiempos de residencia de 5 a 10 minutos y condiciones severas para el catalizador (temperaturas superiores a 700 °C y presencia de vapor de agua). Allí, el coque depositado sobre el catalizador es quemado en presencia de una corriente de aire, quedando el catalizador en condiciones de ser usado nuevamente en el reactor riser y de reanudar la operación cíclica.



**Figura 1.2** Esquema de una unidad de FCC.

Debido a que las reacciones de craqueo son globalmente endotérmicas, la energía necesaria para sostenerlas dentro del reactor es aportada por la combustión (en el regenerador) del coque depositado sobre el catalizador y transportada por las mismas partículas catalíticas en circulación.

Típicamente una unidad de FCC tiene un inventario de catalizador del orden de 200 toneladas, pudiendo procesar alrededor de 20000-30000 barriles/día. El reactor riser tiene una altura de 30-40 m y un diámetro de 0,8-1,3 m, mientras el diámetro del regenerador suele ser de 10-15 m (King, 1992; Jiménez-García y col., 2011; Sadeghbeigi, 2012).

Dada 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. Se distinguen tres modos principales de operación (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, relación cat/oil, tipo de catalizador, aditivos, etc.) tienen características bien definidas, como se indican en la Tabla 1.1. En términos generales, y tomando como base el modo gasolina, la operación en modo olefinas requiere mayor temperatura, mayor proporción de zeolita y bajo contenido de tierras raras en el catalizador, mayor tiempo de contacto y mayor relación cat/oil. Por su parte, el modo destilados medios requiere menor tiempo de contacto, menor temperatura, menor proporción de zeolitas y alta concentración de tierras raras en el catalizador y menor relación cat/oil.

**Tabla 1.1** Parámetros y distribuciones de productos del FCC según el modo de operación. Adaptado de King (1992).

	Modo de operación		
	Destilados medios	Gasolina	Olefinas
Temperatura (°C)	450-510	525-540	540-560
Tiempo de residencia	< base	Base	> base
Relación cat/oil	< base	Base	> base
Catalizador <sup>a</sup>	REY	REY	USY
Contenido de zeolita (%)	15	30	40
Tierras raras (%)	1-2	0.5-1.5	0
Gas licuado de petróleo GLP (% v/v)	16.7	26.1	36.6
C <sub>4</sub> Olefinas/Parafinas	1.6	1.8	2.1
Gasolina C <sub>5</sub> + (% v/v)	43.0	60.0	55.0
RON	90.5	93.2	94.8
LCO (% v/v)	37.5	13.9	10.1
Índice cetanos	34.3	24.3	20.6

<sup>a</sup> REY: zeolita Y con tierras raras; USY: zeolita Y ultraestabilizada

En años recientes es notorio el aumento en el procesamiento de cortes residuales en las unidades de FCC, con pesos moleculares de más de 1000 g/mol y altos valores de Carbón Conradson (indicador del potencial de formación de coque), de hasta 6 o 7 % *p/p*. Existen tecnologías con innovaciones tecnológicas particulares, como enfriadores externos de catalizador, dispersores de carga y regeneración en dos etapas, entre otros, que pueden operar con alimentaciones completamente residuales (Wilson, 1997; Fusco y col., 2000, Schlosser y col., 2001; Tan y Satbhai, 2002).

Como ya se mencionó, los principales desafíos que motivan nuevas tecnologías y desarrollos en el FCC están motivados por: a) la creciente demanda de destilados medios (sobre todo de combustibles diesel en países con economías en fuerte crecimiento) y materias primas petroquímicas; b) la necesidad de recurrir a alimentaciones de menor calidad (principalmente

residuos de diversos orígenes), y por lo tanto, más difíciles de procesar; y c) una mayor toma de conciencia acerca del cuidado ambiental, lo que condujo a legislaciones más severas sobre composición y calidad de los combustibles. Teniendo en cuenta este escenario, debe destacarse que aunque las modificaciones introducidas en las tecnologías del FCC generen pequeños cambios en los rendimientos y/o la calidad de los productos, los beneficios económicos pueden resultar muy importantes, debido a los grandes volúmenes que se procesan en las unidades de FCC.

#### *1.1.1.1. Reacciones químicas en el proceso de FCC*

Dadas las elevadas temperaturas y el catalizador empleado, en el proceso FCC se da un conjunto muy complejo de reacciones químicas, catalizadas por los sitios ácidos de la zeolita, y en cierta medida de la matriz, siempre que ésta sea activa. Las reacciones más importantes ocurridas en el proceso son craqueo, isomerización, transferencia de hidrógeno, ciclización, alquilación y oligomerización.

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. Además, se suman otros procesos que están intrínsecamente relacionados al catalizador, como difusión y adsorción, que agregan complejidad al sistema.

Si bien es cierto que el sistema reaccionante es muy complejo, en general se está de acuerdo en que los mecanismos de reacción involucran especies carbonadas con cargas positivas que se forman sobre la superficie del catalizador, denominadas carbocationes (Wojciechowski y Corma, 1986; Scherzer, 1989). Los carbocationes pueden ser iones carbonios (el átomo de carbono que lleva la carga positiva es pentacoordinado) o 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, modificando su estructura y desorbiéndose luego como especies ramificadas, las cuales a su vez suelen ser deseables, ya que son importantes en la industria y poseen un alto número de octanos para la formulación de la gasolina.

A continuación se describirán brevemente las principales reacciones involucradas en el proceso.

### **a- Craqueo**

Las reacciones de craqueo son las más importantes, ya que disminuyen el peso molecular de los reactivos y generan una distribución de productos de alto valor. Estas reacciones se llevan a cabo sobre sitios ácidos mediante dos vías posibles: el craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado, y el craqueo  $\beta$  clásico vía ion carbenio tricoordinado. Aunque todos los componentes de la alimentación estarían sujetos a estas reacciones, las mismas fueron estudiadas principalmente mediante moléculas test de carácter parafínico.

- *Craqueo protolítico vía ion carbonio (pentacoordinado)*: (Haag y Dessau, 1984) se ha propuesto una vía de reacción monomolecular propia de temperaturas elevadas, superiores a 500 °C. Una parafina de la alimentación se adsorbe sobre un sitio Brönsted, 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  $\beta$  clásico vía ion carbenio (tricoordinado)*: un ion carbenio (el cual se puede generar por la protonación de una olefina sobre un sitio ácido Brönsted, por la abstracción de un ion hidruro de una parafina sobre un sitio ácido Lewis, o por el craqueo protolítico de un ion carbonio) puede craquearse en la posición  $\beta$  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 que el ion carbenio original. 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.

Las dos vías para el craqueo antes mencionadas se consideraron independientes (Haag y Dessau, 1984; Gianetto y col., 1986; Haag y col., 1990; Wielers y col., 1991), aunque estudios posteriores (Corma y col., 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996) indicaron que ambas 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 desorberse como parafina y posterior craqueo en posición  $\beta$  del nuevo ion carbenio formado en su reemplazo). En función de qué proceso prevalezca, las selectividades hacia los diferentes productos se verán afectadas.

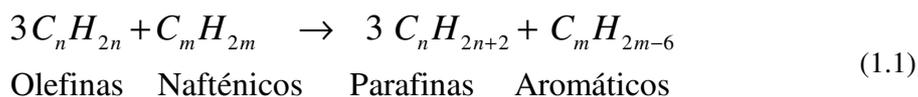
### ***b- Isomerización***

El mecanismo que se propone para estas reacciones es monomolecular, donde una molécula lineal adsorbida en un sitio ácido, por medio de un átomo de carbono secundario, se reacomoda internamente (isomerización esquelética, mediante la formación de anillos intermediarios de tres carbonos) para generar un carbocatión terciario, más estable, y luego se desorbe como un isómero ramificado de la molécula original.

### ***c- Transferencia de hidrógeno***

Este conjunto de reacciones consiste en la aceptación de un átomo de hidrógeno (como ion hidruro) por parte de un ion carbenio desde una molécula donante adsorbida de alguna manera en un sitio activo cercano. El ion carbenio original, luego de haber aceptado el hidruro, se desorbe como una molécula saturada, mientras la molécula donante queda adsorbida formando un nuevo ion carbenio (Jacquinot y col., 1990).

En la década de 1960, cuando se comenzaron a emplear las zeolitas en lugar de los catalizadores amorfos en el proceso FCC, se observó un aumento en la selectividad a parafinas y aromáticos a costa de la disminución en la selectividad a olefinas y nafténicos. Ese cambio de selectividades, que puede entenderse en términos generales como el consumo de olefinas y nafténicos para producir parafinas y aromáticos (Sedran, 1994), de acuerdo a la siguiente ecuación



se debe a que las zeolitas tienen una mayor densidad de sitios activos que los anteriores catalizadores amorfos, lo que favorece especialmente las reacciones bimoleculares como las de transferencia de hidrógeno.

El resultado neto sobre la calidad de los productos de FCC es negativo. En el conjunto de productos en el rango de la gasolina el consumo de olefinas no es compensado, en términos de octanaje, por la aparición de aromáticos (Scherzer 1989; Sedran, 1994). Por otro lado, en el rango del LCO la formación de aromáticos afecta negativamente al índice de cetanos. Además, las olefinas del grupo C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> que se consumen en las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen gran valor, ya que luego se pueden derivar a otros procesos dentro de la refinería. Por último, la continua repetición de estas reacciones conduce a la generación de especies precursoras de la formación de coque (Cerqueira y col., 2008). Es decir que las reacciones de

transferencia de hidrógeno, además de causar pérdidas en la calidad de los diferentes productos, influyen en la desactivación del catalizador, al conducir a la pérdida de actividad por la formación de coque sobre la superficie catalítica. Por lo tanto, es deseable que estas reacciones se minimicen de modo de reducir la desactivación por deposición de coque, y al mismo tiempo, mejorar la calidad de los productos formados.

Como se mencionó anteriormente, para que se lleve a cabo la transferencia de un hidruro desde una molécula donante hacia un ion carbenio, ambos deben estar adsorbidos en sitios ácidos próximos. Por lo tanto, la probabilidad de ocurrencia de este tipo de reacciones depende directamente de la densidad de sitios activos apareados en el catalizador. En este sentido, y como se explicará más adelante (Apartado 1.1.2.1. “*Propiedades de los catalizadores de FCC*”), el tamaño de celda unitaria (TCU) en la zeolita Y es uno de los parámetros importantes que expresa y condiciona la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Esto ha sido estudiado en forma teórica (Peters y col., 1990) y confirmado experimentalmente utilizando reactivos test específicos (de la Puente y Sedran, 2000) o reactivos representativos de alimentaciones comerciales (Galiano y Sedran, 1997).

Se han propuesto diversas formas para cuantificar el impacto de las reacciones de transferencia de hidrógeno en el FCC. Algunas de ellas se enumeran a continuación:

- ✓ Selectividad a olefinas o coque (Scherzer y Ritter, 1978).
- ✓ Producción de isobutano (Gates y col., 1979).
- ✓ Evaluación de la selectividad a ciclohexano y metil ciclopentano en la conversión de ciclohexeno (Cheng y Rajagopalan, 1989).
- ✓ Relación de butenos a butanos (Hayward y Winkler, 1990).
- ✓ Producciones de olefinas en un rango dado de pesos moleculares (Habib, 1989; Guerzoni y Abbot, 1993).
- ✓ Relación de isopentano a isopenteno (Cheng y col., 1992)
- ✓ Relación entre parafinas y olefinas en diferentes cortes (Bonetto y col., 1992).
- ✓ 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).

#### ***d- Ciclización***

Estas reacciones se dan cuando se adsorbe una molécula de olefina de cadena larga con el doble enlace ubicado cerca de un extremo, y ésta se puede acomodar de manera tal que el otro

extremo quede cerca del sitio activo donde está adsorbida. De esta manera, la unión entre el átomo de carbono ubicado en el extremo libre de la molécula y el átomo que posee la carga conducirá a la formación de una molécula nafténica (cíclica).

#### ***e- Alquilación***

Estas reacciones se dan entre una isoparafina y una olefina, y constan 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 isoparafina 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 para adoptar una forma más estable, antes de producirse la desorción.

#### ***f- Oligomerización***

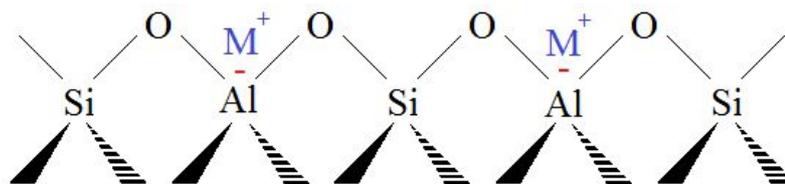
Estas reacciones son generadoras de hidrocarburos de alto peso molecular pero no han sido estudiadas con profundidad sobre catalizadores de FCC (Scherzer, 1989). Se sabe que dependen de la densidad de sitios ácidos sobre la superficie catalítica en mayor medida que las reacciones de transferencia de hidrógeno (Olah y col., 1985), por lo que este tipo de reacciones está fuertemente influenciado por el grado de desaluminización de la zeolita.

### **1.1.2. Catalizadores de FCC**

Originalmente se emplearon catalizadores amorfos para el craqueo catalítico, pero a partir de la década de 1960 se introdujeron comercialmente catalizadores que contenían zeolitas. Los actuales catalizadores de FCC son usualmente microesferas porosas con un tamaño de partícula distribuido entre aproximadamente 20 y 130  $\mu\text{m}$  (tamaño promedio 70  $\mu\text{m}$ ), y una densidad de partícula de aproximadamente 1,4  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Avidan, 1993; Marcilly, 1996; Meirer y col., 2015). Estos catalizadores son compuestos, siendo su principal componente la zeolita Y soportada sobre una matriz (que puede ser activa o inactiva) y un ligante. Además suelen agregarse ciertos aditivos para generar o potenciar funciones específicas (Scherzer, 1989); por ejemplo, zeolita ZSM-5 para maximizar la producción de olefinas (Buchanan y Adewuyi, 1996; Degnan y col., 2000, Awayssa y col., 2014), o intercambios con tierras raras para aumentar la resistencia estructural de las zeolitas o incrementar su actividad (Lemos y col., 1988; Biswas y Maxwell, 1990; de la Puente y col., 2000). Debido a que el catalizador probablemente sea el factor más

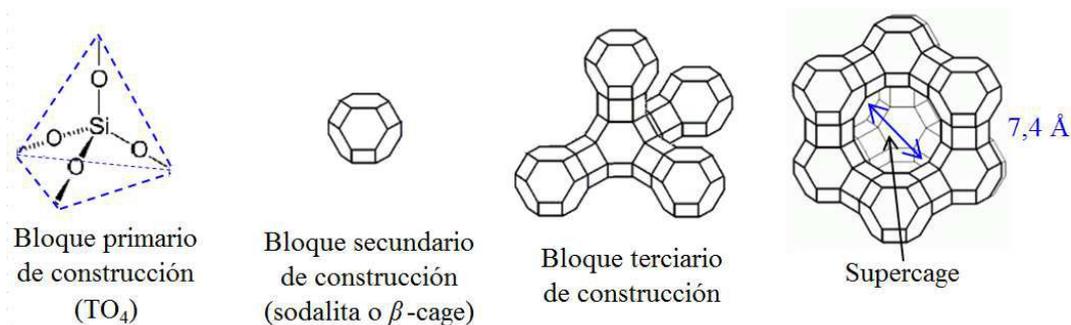
importante para maximizar la conversión y optimizar la distribución de productos, las refinerías tienen la posibilidad de encargar a los fabricantes catalizadores “hechos a medida”, según los requisitos que deban cumplir, en función de la alimentación empleada, la tecnología disponible y el tipo de productos buscados (Hoffman, 1990). La oferta de catalizadores es muy amplia, con más de 500 variantes comerciales y con alternativas para satisfacer requisitos puntuales.

Como ya se ha mencionado, el principal componente de los catalizadores de FCC es la zeolita Y, dado que es responsable de gran parte de la actividad y selectividad en tales catalizadores. Las zeolitas son formas cristalinas de silicoaluminatos, constituidas por tetraedros denominados  $TO_4$  (donde  $T = Si$  o  $Al$ ), que constituyen los bloques primarios de construcción. Los tetraedros se unen entre sí compartiendo átomos de oxígeno (ver Figura 1.3). El desequilibrio de cargas generado por la presencia de átomos de aluminio en posiciones tetraédricas obliga a la presencia de cationes ( $M^+$ ) para balancearlo (Wojciechowski y Corma, 1986; Scherzer, 1989).



**Figura 1.3** Tetraedros  $SiO_4$  y  $AlO_4$  en la zeolita Y y cationes de compensación.

El número y la disposición de los tetraedros en las unidades estructurales básicas y la relación Si/Al definen el tipo de zeolita. En el caso particular de la zeolita Y, una unidad típica está conformada por veinticuatro tetraedros que se agrupan de manera de formar cubo-octaedros truncados llamados unidades de sodalita o  $\beta$ -cage (Figura 1.4), que constituyen los bloques secundarios de construcción, donde cada vértice representa un átomo de aluminio o silicio, y cada línea, un átomo de oxígeno. Esos cubo-octaedros se enlazan mediante prismas hexagonales, originando así bloques terciarios de construcción; que se caracterizan por delimitar cavidades de aproximadamente  $13 \text{ \AA}$  de diámetro denominadas supercages o unidades  $\alpha$ . Las supercages se conectan entre sí mediante canales cuyas aperturas son anillos con 12 miembros, de  $7,4 \text{ \AA}$  de diámetro, que forman el sistema tridimensional microporoso de la zeolita (Scherzer, 1989).



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

La celda unitaria representa la mínima unidad repetitiva necesaria para constituir y definir a una zeolita; en el caso de la zeolita Y está conformada por 192 tetraedros de SiO<sub>4</sub> y/o AlO<sub>4</sub>, de manera que la composición de la celda unitaria de una zeolita Y puede escribirse como M<sub>x</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>192-x</sub>].zH<sub>2</sub>O donde x puede alcanzar valores de hasta 74 (Baerlocher y col., 2007). En la síntesis de una zeolita Y los cationes de balance suelen ser iones sodio (Na-Y), pero cuando los mismos son intercambiados por iones amonio (NH<sub>4</sub>-Y) y luego la zeolita es calcinada para descomponer térmicamente dichos iones amonio con la consecuente eliminación de amoníaco, los cationes de compensación pasan a ser protones (H-Y) y de esa manera se genera la acidez Brönsted de estos materiales, proporcionando sitios activos para las reacciones de craqueo, entre otras.

En las zeolitas se distinguen dos tipos de sitios ácidos: Brönsted y Lewis. Los sitios ácidos Brönsted se forman, como ya se indicó, por la compensación por parte de protones de las cargas negativas originadas por la presencia de átomos de aluminio con disposición tetraédrica en la red de zeolita (M<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>, Figura 1.3), 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 (Wojciechowski y Corma, 1986; Scherzer, 1989).

Las partículas de catalizador empleadas en las unidades de FCC sufren cambios importantes en su estructura debido a las permanentes variaciones de las condiciones ambientales a las que están sujetas (Meirer y col., 2015). Pasan cíclicamente de un ambiente reductor con temperaturas entre 500 y 550 °C en el reactor, a un ambiente oxidante con presencia de vapor de agua a aproximadamente 700 °C en el regenerador. Durante el proceso de regeneración, las condiciones de elevada temperatura y la presencia de vapor producen la hidrólisis de los enlaces -O-Al-, lo que ocasiona que parte del aluminio que inicialmente ocupaba posiciones tetraédricas en la red cristalina de la zeolita sea desplazado hacia posiciones fuera del retículo cristalino y pase a formar especies de aluminio extra-red (Scherzer, 1989). Este fenómeno se conoce como desaluminización, y se caracteriza por el incremento de la

relación Si/Al de la red cristalina de zeolita y una disminución del tamaño de la celda unitaria, debido a que la longitud de los enlaces -O-Al- (1,73 Å) que conforman los tetraedros de la zeolita es mayor que la de los enlaces -O-Si- (1,61 Å). El aluminio extra-red puede presentar diferentes estados de coordinación: tetraédrico, octaédrico o pentacoordinado (Scherzer, 1989; Peters y col., 1992). Estas especies podrían tener efectos potencialmente diferentes sobre la actividad y selectividad catalítica; por ejemplo, interactuando con los grupos OH para aumentar la fuerza ácida, o formando clusters de óxidos de aluminio con cargas positivas que actúen como cationes de compensación, neutralizando así las cargas negativas debidas al aluminio de la red cristalina y disminuyendo la acidez Brønsted (Narbeshuber y col., 1996). Además de la desaluminización de la zeolita, las condiciones hidrotérmicas producen modificaciones en diversos componentes del catalizador, lo que afecta sus propiedades físicas y catalíticas (Scherzer, 1989). Esto obliga a que diariamente deba reemplazarse una cierta fracción (alrededor del 1-2 %) del inventario por catalizador fresco, a fin de mantener constante la actividad de la unidad de FCC. Así, existe una distribución de edades de las partículas de catalizador en la unidad, en la que las partículas de catalizador fresco que se agregan diariamente van evolucionando en sus propiedades hasta llegar al estado final promedio denominado de equilibrio.

Las principales funciones de la matriz del catalizador de FCC son actuar como soporte y ligante, proporcionar forma y tamaño a las partículas catalíticas, y también la densidad adecuada para una correcta fluidización, otorgar resistencia mecánica, actuar como medio diluyente de las partículas de zeolita, moderando su actividad y disminuyendo la rápida desactivación debida a la formación de coque y también la excesiva generación de productos livianos. Otra función es la de actuar como medio de transferencia de calor entre las etapas de regeneración y reacción (Scherzer, 1989). Anteriormente se utilizaban matrices inactivas (típicamente sílice), pero con la creciente necesidad de procesar crudos más pesados y cortes residuales, a partir de la década de 1980 se comenzaron a emplear matrices activas (sílice-alúmina o alúmina) (Lipson y Valeri, 1987). Los cortes más pesados contienen moléculas voluminosas que presentan problemas para difundir a través de los canales de la zeolita, por lo que si la matriz es inactiva, la alimentación se craquea sólo en la superficie externa de las zeolitas y la actividad global del catalizador resultaría muy baja. En cambio, si la matriz es activa la alimentación se pre-craquea sobre ésta y las moléculas de menor tamaño difunden luego por los canales zeolíticos dónde continúan reaccionando.

### 1.1.2.1. **Propiedades de los catalizadores de FCC**

Las propiedades más relevantes en la caracterización de catalizadores de FCC y los métodos típicamente utilizados para su determinación son los siguientes:

- Tamaño de celda unitaria (*TCU*); determinado por difracción de rayos X (DRX) de acuerdo a la norma ASTM-D 3942-91.
- Propiedades texturales; determinadas por adsorción de gases inertes. Dentro de este conjunto de propiedades, pueden mencionarse:
  - Superficie específica mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET, 1938).
  - Volumen total de poros (Gregg y Sing, 1982).
  - Volumen de microporos y superficie de mesoporos mediante el método *t* (de Boer y col., 1966), el método de Dubinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982) o el propuesto por Remy y Poncelet (1995).
  - Distribución de tamaños de mesoporos (diámetros de poros mayores a 20 Å) y diámetro medio, a través del método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH, 1951).
- Acidez; por adsorción de una molécula sonda con carácter básico (típicamente piridina) y posterior detección por espectroscopía FTIR (Lercher y col., 1996), o por adsorción y luego desorción a temperatura programada de moléculas básicas, como amoníaco o piridina y cuantificación del gas desorbido (Topsøe y col., 1981; Humphries y col., 1993).

#### 1.1.2.1.1. **Tamaño de celda unitaria de la zeolita**

Como ya se anticipó, el principal responsable de la actividad de un catalizador de FCC es la zeolita Y, la cual tiene una estructura cristalina tipo faujasita (Tanabe y col., 1989; Baerlocher y col., 2007). La celda unitaria de la faujasita es cúbica, es decir que los ángulos formados por los tres ejes que la definen son rectos, y además la longitud de las aristas de la celda (o parámetros de red) es la misma según los tres ejes. Por lo tanto basta con un único parámetro para definir y caracterizar una celda unitaria de faujasita, que se denomina tamaño de celda unitaria (*TCU*) y se suele indicar como *a*. Dado que la longitud de los enlaces Al-O es mayor que la de los enlaces Si-O (Jorik, 1993), la celda unitaria será mayor cuantos más tetraedros de  $AlO_4$  contenga. Así, el *TCU* de una zeolita Y varía inversamente con la relación silicio/aluminio (Si/Al) y, por lo tanto, mide en forma indirecta la densidad de sitios potencialmente ácidos, lo que a su vez condiciona la fuerza de dichos sitios, y por lo tanto la actividad y selectividad (Pine y col., 1984). Cuanto mayor es el *TCU* de una determinada zeolita Y, mayor será el número de

átomos de Al tetraédricos (y de sitios potencialmente ácidos) por celda unitaria, lo que disminuye la probabilidad de que un determinado sitio ácido se encuentre aislado y consecuentemente sea más fuerte.

Según la regla de Lowenstein, debido a impedimentos electrostáticos, un átomo de oxígeno no puede estar enlazado a dos átomos de aluminio, es decir que no están permitidos los enlaces Al-O-Al. Por lo tanto, cada átomo de aluminio está enlazado a cuatro átomos de silicio por medio de puentes de oxígeno. A su vez, cada uno de esos átomos de silicio podrá estar enlazado a otros átomos de silicio o a átomos de aluminio por medio de puentes de oxígeno. Así, cuando dos átomos de aluminio están enlazados al mismo átomo de silicio por medio de puentes de oxígeno, se denominan vecinos más próximos (next nearest neighbors, NNN, Pine y col., 1984), y cada átomo de aluminio podrá tener desde cero (0-NNN) hasta un máximo de nueve (9-NNN) átomos de aluminio en su vecindad más próxima. Un átomo de aluminio sin otros aluminios en su vecindad (0-NNN) es un átomo aislado, mientras que dos aluminios unidos al mismo átomo de silicio (Al-O-Si-O-Al) se denominan apareados (1-NNN).

Se ha postulado que la fuerza de un sitio ácido es mayor cuanto más aislado se encuentra (Pine y col., 1984); es decir que un sitio completamente aislado (0-NNN) será más fuerte que uno apareado (1-NNN) y así sucesivamente. A altos *TCUs* se esperaría tener una mayor actividad debida a una mayor densidad de sitios ácidos, y al mismo tiempo cada átomo de aluminio tendrá una mayor probabilidad de tener otro átomo de aluminio cercano, lo que favorecerá las reacciones bimoleculares como las de transferencia de hidrógeno, las cuales son precursoras de la formación de coque como se mencionó anteriormente (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996). Así, el *TCU* en la zeolita Y es un parámetro representativo de su acidez (tanto de la densidad de sitios, como de su fuerza), y por lo tanto condicionará la incidencia relativa de las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, entre otras (Al-Khattaf, 2002). Varios autores establecieron diferentes modelos para determinar la distribución de átomos de aluminio (0-NNN, 1-NNN, etc.) en función del tamaño de celda unitaria (Pine y col., 1984; Peters y col., 1990). Dado que existe una relación bien definida entre el *TCU* y la relación Si/Al (y por lo tanto, el número de sitios apareados (1-NNN) por celda unitaria) en una zeolita Y, pueden establecerse dependencias entre la incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria. Así, los modelos propuestos (por ejemplo, Peters y col., 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, según el tamaño de celda unitaria.

1.1.2.1.2. *Propiedades texturales*

Dado que la catálisis heterogénea es un fenómeno superficial, las propiedades texturales son de particular importancia en los catalizadores porosos. En la Tabla 1.2 se presentan las propiedades texturales típicas de catalizadores comerciales de FCC (Passamonti, 2008; Meirer y col., 2015).

**Tabla 1.2** Valores típicos de las propiedades texturales en catalizadores comerciales de FCC.

	Fresco	Equilibrado
Superficie específica, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	240-340	90-175
Superficie de microporos, $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	130-200	60-130
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	90-130	30-100
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	aprox. 0,21	aprox. 0,23
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,06-0,09	0,01-0,05
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	35-85	55-89

En un análisis simplificado, en el que puede asumirse una relación directa entre la actividad y la densidad de sitios activos para catalizar una reacción dada, y que además dichos sitios se distribuyen uniformemente en la superficie del catalizador, una alta superficie específica ( $S_{BET}$ ) proporcionaría una elevada actividad por unidad de masa de catalizador. No obstante, dado que la principal responsable de la actividad de los catalizadores de FCC es la zeolita Y, la cual puede ser considerada como el único contribuyente a la microporosidad de los mismos, una propiedad importante en este tipo de catalizadores compuestos es la superficie de microporos. Johnson (1978) demostró que existe una correlación entre el contenido de zeolita Y en catalizadores compuestos de FCC y el área de microporos de tales materiales.

Otra característica importante en los catalizadores de FCC es su distribución de tamaños de mesoporos, dado que ante la necesidad de procesar moléculas voluminosas, como las presentes en residuos, se requiere una buena accesibilidad por parte de las moléculas de reactivo a los sitios activos del catalizador, a fin de minimizar las limitaciones en la transferencia de materia intrapartícula (Falco y col., 2006; Devard y col., 2009; Meirer y col., 2015).

1.1.2.1.3. *Acidez*

Una propiedad crítica de los catalizadores de FCC es su acidez, dado el mecanismo carbocatiónico que gobierna la química del proceso (Cumming y Wojciechowski, 1996;

Sadeghbeigi, 2012). Así, en un catalizador de FCC, la naturaleza, densidad y fuerza de sus sitios ácidos condicionarán su actividad y selectividad.

Los sitios ácidos pueden ser de tipo Brönsted (generados cuando un protón compensa la carga negativa que cada átomo de aluminio con disposición tetraédrica le confiere a la red cristalina de la zeolita) o Lewis (debido a la vacancia de un par de electrones en un átomo de aluminio). La acidez Brönsted es contribuida fundamentalmente por el componente zeolítico del catalizador, mientras los sitios ácidos Lewis pueden estar presentes tanto en la zeolita (generados por deshidroxilación de sitios Brönsted) como en la matriz, si esta última es activa. Además una zeolita puede poseer iones de tierras raras (La, Ce, etc.) como cationes de intercambio. La presencia de tales iones en la zeolita Y incrementa su estabilidad y actividad catalítica, ya que el tratamiento térmico de tales zeolitas provoca la hidrólisis de los iones parcialmente hidratados de tierras raras, lo que resulta en la formación de sitios ácidos adicionales (Scherzer, 1989).

Por densidad de sitios ácidos se entiende la cantidad de tales sitios por unidad de superficie (o de masa) de catalizador o zeolita, mientras la fuerza ácida hace referencia a la afinidad que tales sitios tienen por las moléculas de hidrocarburos o cualquier compuesto con carácter básico que pueda adsorberse sobre ellos.

En las reacciones catalizadas por ácidos se espera que exista, al menos dentro de ciertos límites, una relación directa entre la densidad de sitios ácidos del catalizador y su actividad (Scherzer, 1989). Se ha propuesto que en las reacciones de craqueo los sitios Brönsted tienen una mayor participación que los sitios Lewis (Wojciechowski y Corma, 1986; Gilbert y col., 2011), de manera que si un catalizador de FCC tiene una elevada acidez Brönsted, probablemente tenga también una elevada actividad. Esto debe ser tenido en cuenta particularmente cuando se desea optimizar el rendimiento de productos de peso molecular intermedio, como lo es el LCO, ya que condiciones demasiado severas en el proceso podrían ocasionar el sobrecraqueo de los destilados medios, obteniéndose una gran proporción de productos livianos. Por lo tanto, mediante un adecuado control de la acidez Brönsted del catalizador sería posible mejorar la selectividad a productos de interés, como el LCO.

En general, los sitios ácidos Lewis no tienen una fuerte incidencia en el proceso global de craqueo, sino que más bien ejercen una interacción inductiva sobre los sitios Brönsted, promoviendo la fuerza de tales sitios al atraer electrones hacia sí (Wojciechowski y Corma, 1986), pudiendo modificar de este modo la selectividad del proceso.

Como ya ha sido mencionado, dentro del conjunto de reacciones que ocurren en el proceso de FCC las de transferencia de hidrógeno son claves, ya que convierten olefinas y naftenos en parafinas y aromáticos, más estables, condicionando así la calidad de los productos obtenidos (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996; Sadeghbeigi, 2012). Además, sucesivas reacciones de transferencia de hidrógeno en moléculas aromáticas, acopladas con condensaciones y polimerizaciones, promueven la formación de coque, lo que afecta negativamente a la actividad catalítica al cubrir algunos de los sitios y/o bloquear parte de los poros de las zeolitas (Al-Khattaf, 2002; Cerqueira y col., 2008). Como las reacciones de transferencia de hidrógeno implican un mecanismo bimolecular, estas reacciones están más favorecidas en aquellas zeolitas con alta densidad de sitios ácidos, y se ha demostrado que su incidencia sobre el conjunto de reacciones ocurridas depende fuertemente de la densidad de sitios apareados (1-NNN) (de la Puente y Sedran, 2000).

En cuanto a las distribuciones de fuerza de los sitios ácidos, se ha mencionado que para las reacciones de craqueo se requiere la presencia de sitios ácidos fuertes; mientras las reacciones secundarias, tales como isomerización y transferencia de hidrógeno, tienen lugar en sitios ácidos más débiles (Wojciechowski y Corma, 1986; Scherzer, 1989). Así, como se postula en esta Tesis, mediante un adecuado control de las propiedades ácidas en el catalizador de FCC sería posible controlar en cierta medida la incidencia de las diferentes reacciones que ocurren durante el proceso, y obtener una distribución de productos deseable en cuanto a producción y calidad de los mismos.

### **1.1.3. Corte de destilados medios en el proceso FCC (*Light Cycle Oil, LCO*)**

El corte de destilados medios del proceso FCC es el denominado LCO (*Light Cycle Oil* o aceite ligero de ciclo), usualmente definido en el rango de puntos de ebullición entre 180 y 344 °C (Pujro y col., 2014), que se destina al pool de diesel junto con corrientes de otros procesos como topping (destilación primaria), hidrocrqueo y visbreaking (Diesel Fuel, 1998).

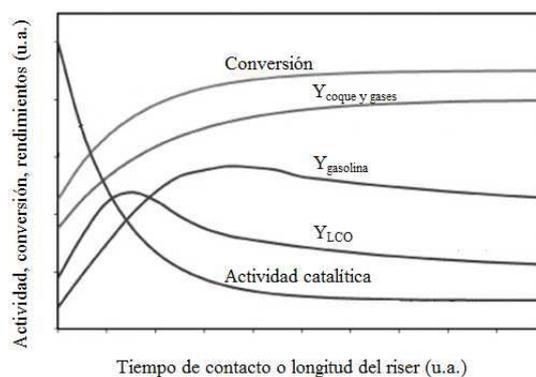
Históricamente, las refinerías se han basado en el FCC para producir gasolina como principal producto; sin embargo, la creciente demanda de combustibles diesel ha sido motivo de cambios en el modo de operación de las unidades de FCC, tendiendo a maximizar la producción de LCO. La calidad del LCO es un factor determinante de la proporción con la que esta corriente puede contribuir al pool de diesel (Diesel Fuel, 1998; Gilbert y col., 2011). Por otro lado, las especificaciones cada vez más severas con respecto al contenido de aromáticos en diesel pueden obligar a someter al LCO a procesamientos posteriores para reducir el contenido

de tales compuestos; así, la calidad intrínseca del LCO determinaría las condiciones de hidrotratamiento que este corte pudiera sufrir aguas abajo (Torchio de Oliveira, 2000).

### 1.1.3.1. Producción de LCO

Si bien los rendimientos de los diferentes productos del FCC varían de una unidad a otra según la política operativa y las restricciones de cada refinería, como el diseño de la unidad, las condiciones de proceso, las características de la alimentación y el tipo de catalizador utilizado, el rendimiento de LCO suele estar en el rango del 15-24 % *p/p* (Jiménez-García y col., 2011; Gilbert y col., 2011).

En la Figura 1.5 se muestra un perfil típico de rendimientos para los distintos productos del FCC en función del grado de avance de las reacciones, el cual puede asociarse al tiempo de contacto entre el catalizador y la alimentación, o a la coordenada longitudinal del reactor riser (Harding y col., 2001). Resulta evidente que el rendimiento de LCO presenta un máximo a conversiones intermedias, para luego sufrir reacciones de craqueo que conducen a la formación de productos más livianos. Según este esquema conceptual, si se quiere incrementar la selectividad a LCO, pero manteniendo un nivel de conversión aceptable, será necesario evitar el sobrecraqueo de este producto. En este sentido debe lograrse cierto control de la severidad del proceso, que permita lograr altas conversiones pero sin un excesivo grado de avance de las reacciones hacia productos livianos.



**Figura 1.5** Perfiles de actividad y rendimientos a lo largo de un reactor riser.

Gilbert y col. (2008) mencionaron que el desafío en el desarrollo de un nuevo catalizador de FCC para maximizar destilados medios es lograr modular la acidez e introducir una nueva funcionalidad que promueva reacciones similares a las de un craqueo térmico, para lograr que los destilados medios así producidos tengan mejor calidad debido a la menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Para ello produjeron una generación de catalizadores,

con bajo contenido de zeolita y tierras raras, y una matriz activa para compensar la pérdida de actividad, características propias de un proceso FCC moderado (MFCC). Las pruebas comerciales de este proceso, llevadas a cabo en Brasil, mostraron un incremento del 16% en la producción de LCO y un aumento en el índice de cetanos de 5 puntos (Gilbert y col., 2011). El intercambio de actividad catalítica por selectividad, en este caso para maximizar destilados medios, es el compromiso recurrente en el desarrollo de este tipo de catalizadores.

#### 1.1.3.2. *Calidad del corte LCO*

En un combustible diesel de buena calidad la temperatura de auto-ignición de la mezcla combustible/aire debe ser menor que la temperatura del cilindro del motor al final de la carrera de compresión. La propiedad que define la calidad de tales combustibles es el número de cetanos (Diesel Fuel, 1998; Gilbert y col., 2011), cuyo valor ronda los 52-55 cetanos en los combustibles comerciales de alta calidad (Secretaría de Energía de la Nación, 2006).

La calidad del LCO está condicionada por el origen de la alimentación, el catalizador empleado y las condiciones de proceso (Diesel Fuel, 1998), y depende fundamentalmente de su contenido de compuestos parafínicos, reflejado en su índice de cetanos. En ese sentido, la calidad del LCO destinado al pool de diesel es pobre, debido a su alto contenido de compuestos aromáticos. Además, posee un elevado contenido de hidrocarburos azufrados.

Un esquema de conversión muy simple sobre catalizadores de FCC muestra que los compuestos nafténicos y parafínicos pueden ser convertidos en olefinas y parafinas, y a su vez los nafténicos pueden también ser transformados en aromáticos (O'Connor, 2005). Pero los aromáticos no generan esencialmente más que aromáticos y coque, excepto los que cuentan con cadenas laterales largas, que también podrían generar compuestos derivados del craqueo de tales cadenas (Pujro, 2013). Considerando la composición típica de los VGOs y de las cargas residuales usualmente alimentadas al FCC, un problema adicional está dado por la presencia de compuestos poliaromáticos en tales alimentaciones (Lappas y col., 1997; Dutriez y col., 2009). Los compuestos aromáticos presentes en los destilados medios son principalmente aquellos que tienen dos anillos aromáticos condensados, denominados hidrocarburos aromáticos binucleares o diaromáticos. Los más abundantes son los naftalenos (1 y 2 metil-naftaleno). También se ha logrado identificar compuestos con carácter nafténico-aromático, como la tetralina, y diversos alquilaromáticos (Dutriez y col., 2009; Pujro, 2013). El contenido de aromáticos en LCO típicamente se encuentra entre el 50 y 70 % (Gutierrez y col., 2012-a y b), haciendo que su índice de cetanos sea bajo, típicamente entre 20 y 28.

A pesar de la pobre calidad del LCO como contribuyente al pool de combustibles diesel, sus grandes volúmenes de producción en el FCC ameritan intentar mejorarla. Si bien existen alternativas tecnológicas para la saturación (hidrogenación) de aromáticos del LCO, las mismas resultan costosas, y son producidas “aguas abajo” del FCC. Las opciones operacionales para mejorar la producción y la calidad del LCO incluyen hidrogenación de la carga (aunque, en general, las refinerías operan con déficit de hidrógeno), disminución de la severidad del proceso, disminución del tiempo de contacto, reciclaje de fondos, y cambio de los límites de puntos de ebullición de los diversos cortes. Todas ellas poseen ventajas y desventajas (Torchio de Oliveira, 2000). Una alternativa particularmente atractiva es la generación de nuevos catalizadores, capaces de producir más LCO y con menos aromáticos, como se postula en esta Tesis.

### 1.1.3.3. *Influencia del catalizador en la producción y calidad del LCO*

Cualquier intento fundado de producir catalizadores específicos con el fin incrementar el rendimiento del corte de destilados medios y de disminuir su contenido de aromáticos conducirá a un esquema de conversión distinto a aquel con el que se ha operado en FCC durante mucho tiempo, que está basado en la actividad de la zeolita Y, y que inevitablemente conduce a la formación de aromáticos. En este sentido el rol de las reacciones de transferencia de hidrógeno es seguramente muy importante (Sedran, 1994). Asimismo es previsible que exista un compromiso entre la disminución selectiva en la formación de aromáticos y la actividad del catalizador, lo que puede afectar su aplicabilidad comercial.

Pueden mencionarse dos aspectos claves en el desarrollo de nuevos catalizadores de FCC capaces de contribuir al incremento del rendimiento de LCO y a la mejora de su calidad; a saber:

- *Mayor accesibilidad a los sitios activos:* mejora el procesamiento de moléculas voluminosas, y al mismo tiempo minimiza las reacciones secundarias, tales como el sobrecraqueo de destilados medios y la excesiva formación de coque (Torchio de Oliveira, 2000).
- *Atenuación de la acidez zeolítica:* tendiente a reducir el sobrecraqueo del LCO hacia productos más livianos, y al mismo tiempo a desfavorecer las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de aromáticos (Gilbert y col., 2011).

Ambas alternativas serán estudiadas en el desarrollo de esta Tesis, y es importante mencionar que existe relativamente poca información en la literatura abierta en la que se

describa el desarrollo de catalizadores para maximizar el rendimiento y mejorar la calidad del LCO basados en estos conceptos (Martínez y col. 2012; Qin y col., 2013); más bien, el desarrollo de estos catalizadores se lleva a cabo mediante tecnología propietaria (Torchio de Oliveira, 2000; Gilbert y col., 2011; Li y col., 2015).

#### 1.1.3.3.1. *Influencia de la porosidad*

Como ya se mencionó, los catalizadores comerciales de FCC se presentan comúnmente en forma de partículas aproximadamente esféricas, de 70  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio, con cristales de zeolita Y del orden de 1  $\mu\text{m}$  dispersos en una matriz amorfa (Marcilly, 1996; Tonetto y col., 2004; Meirer y col., 2015). Los cristales de zeolita contienen sus sitios activos tanto en la superficie externa como en la estructura porosa interna, pero la enorme mayoría de los sitios activos se ubican en el interior de los cristales (Farcasiu y Degnan, 1988). Para que las reacciones se lleven a cabo, las moléculas de reactivo deben difundir en el cristal hasta alcanzar los sitios activos. La difusión en zeolitas corresponde al régimen configuracional, ya que el tamaño de las moléculas de hidrocarburos se aproxima al tamaño de los poros de la zeolita, por lo que existen importantes restricciones difusivas (Kärger y Ruthven, 1992). Dado que el tamaño de los cristales de zeolita es varios órdenes de magnitud mayor que el diámetro de sus microporos, los impedimentos difusivos hacen que no todos los sitios activos sean fácilmente accesibles (Na y col., 2013); además, la difusión restringida de los productos puede hacer que ocurran reacciones laterales, muchas de ellas indeseables, como el sobrecraqueo, y también condensaciones y polimerizaciones, que ocasionan deposiciones carbonosas que desactivan el catalizador.

Dada la creciente necesidad de procesar alimentaciones que contienen moléculas muy voluminosas, un desafío para el FCC es mejorar las propiedades de transporte de las moléculas de reactivo en zeolitas (Al-Khattaf y de Lasa, 2002). Al mismo tiempo, se facilitaría el egreso de ciertas moléculas de productos intermedios, minimizándose así reacciones secundarias indeseables, como el sobrecraqueo o la formación excesiva de coque.

A fin de reducir las limitaciones difusivas impuestas por la estructura microporosa de las zeolitas se han propuesto tres enfoques (de Jong y col., 2010; Na y col., 2013):

- *Sintetizar zeolitas con microporos extra-grandes*. En este sentido recientemente se ha preparado toda una serie de materiales cristalinos con topologías diversas, entre los que puede mencionarse, por ejemplo, el ITQ-33 (Corma y col., 2006). No obstante, el diámetro de los microporos de una zeolita está condicionado por su estructura cristalina, y para la zeolita Y tiene

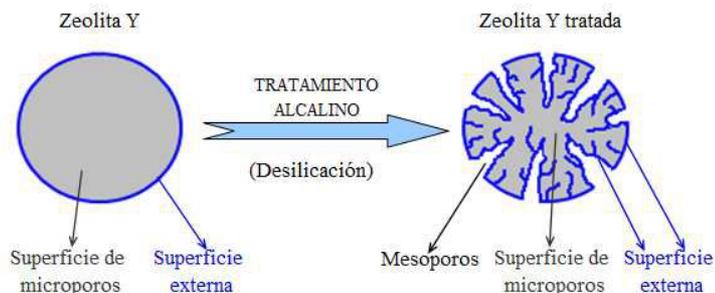
un valor de 7,4 Å. Es decir que las zeolitas generadas mediante esta vía tendrían una topología diferente a la de la zeolita Y, la cual ha sido desde su descubrimiento la única que ofrece actividad, selectividad y estabilidad hidrotérmica adecuadas para el proceso FCC (Scherzer, 1989).

- *Sintetizar cristales de zeolita más pequeños*, de modo de incrementar el área superficial externa por unidad de masa (Farcasiu y Degnan, 1988; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tonetto y col., 2004).

- *Generar mesoporosidad intracristalina*; es decir, producir cristales en cuyo interior existan fracturas, canales o aperturas con tamaños característicos en el orden de los mesoporos. De esta manera también se incrementa el área superficial externa por unidad de masa y se generan caminos difusivos más cortos (Groen y col., 2007-a). Este hecho se ilustra de manera esquemática en la Figura 1.6.

Esta última alternativa es particularmente atractiva, y puede lograrse por dos vías:

- *Durante la cristalización*; mediante el uso de agentes direccionantes o formadores de mesoporosidad (Guzmán-Castillo y col., 2011), o bien,
- *En tratamientos post-síntesis*; lo cuál puede lograrse mediante procesos de desilicación, desaluminización o por la combinación de ambos métodos (Na y col., 2013).



**Figura 1.6** Representación esquemática de la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolitas Y.

El tratamiento post-síntesis de desilicación de zeolitas Y en medio alcalino ha sido utilizado en esta Tesis para la generación de mesoporosidad intracristalina con el objetivo de mejorar el procesamiento de moléculas voluminosas presentes en la alimentación del FCC y también en otras alimentaciones. Además, se espera que las mejoras en el transporte difusivo de los productos primarios minimicen las reacciones de secundarias, que muchas veces resultan indeseables.

#### 1.1.3.3.2. *Modificación de las propiedades texturales en zeolitas*

Es posible remover parte del silicio contenido en la red cristalina (desilicación) de una zeolita Y con alta relación Si/Al (alrededor de 30) mediante lixiviación en medio alcalino, lo que provoca una destrucción parcial de dicha red y genera mesoporosidad sobre los cristales de tal zeolita (Na y col., 2013). Como se explicó en el apartado anterior, la generación de mesoporosidad sobre cristales de zeolita Y incrementa el área superficial externa específica y acorta los caminos difusivos, lo que mejora el transporte de moléculas voluminosas (Groen y col., 2007-a). Mediante este enfoque sería posible obtener zeolitas con un doble mérito: un sistema de microporos que les brinda una adecuada actividad y selectividad, y mesoporos que facilitan los procesos difusivos. Al mismo tiempo, en la superficie de los mesoporos puede llevarse a cabo el precraqueo de moléculas voluminosas, que de otra manera no podrían difundir con facilidad hacia el interior de los microporos. Para estas zeolitas en las que coexisten micro y mesoporos interconectados se dice comúnmente que su sistema de poros es “jerárquico” (Na y col., 2013) y se ha mencionado que tal sistema poroso resulta muy adecuado para aplicaciones catalíticas diversas (de Jong y col., 2010; Martínez y col., 2012; Verboekend y col., 2013-a y b; Qin y col., 2013). Es probable que durante el proceso de desilicación también se alteren las propiedades ácidas de las zeolitas, ya que si el proceso de lixiviación es selectivo a la remoción de silicio, es de esperarse un descenso en la relación Si/Al y por lo tanto una mayor acidez.

Se tiene un importante grado de conocimiento acerca de las técnicas para la generación de mesoporosidad sobre zeolitas mediante desilicación (He, 2002; Groen y col., 2007-a y b; Pérez-Ramírez y col. 2009; de Jong y col., 2010; Verboekend y col. 2011, 2012-a y b, y 2013-a y b; Na y col., 2013; García-Martínez y Li, 2015), y sus beneficios han sido comprobados en diversas reacciones. Por ejemplo, la generación de mesoporos sobre zeolitas ha mejorado su performance en reacciones de alquilación de benceno en fase líquida (Pérez-Ramírez y col., 2009), alquilación de tolueno en fase líquida y pirólisis catalítica de polietileno en fase gas (Verboekend y col., 2010), y condensación de Knoevenagel en fase líquida (Verboekend y col., 2013-b), entre otras. Sin embargo, muy poco se ha estudiado acerca de la generación de mesoporos sobre zeolita Y para ser utilizada en catalizadores de FCC (Martínez y col., 2012; Qin y col., 2013; Li y col., 2015). Por ejemplo, en el craqueo de VGO utilizando zeolitas Y sobre las que se ha generado mesoporosidad, Qin y col. (2013) encontraron que el nuevo sistema mesoporoso mejora levemente la producción de gasolina (de 37,2 a 40,2 %) y de LCO (de 20,0 a 21,9 %), dado que la mejor difusión de moléculas correspondientes al rango de la gasolina y el LCO reduce su sobrecraqueo. Esas reacciones fueron llevadas a cabo en una unidad ACE (Kayser Technology) (ver Apartado 1.1.4. *Evaluación en laboratorio del proceso FCC*) a 530 °C; pero no se dan más detalles acerca de cómo se realizaron las experiencias

catalíticas. Por otro lado, Martínez y col. (2012) realizaron experimentos de craqueo de VGO utilizando un reactor de lecho fijo MAT (ver Apartado 1.1.4) a 510 °C con diferentes relaciones cat/oil (acumulativas), encontrando que las zeolitas Y desilicadas e intercambiadas con tierras raras mejoraron la conversión y produjeron más LCO (con menor contenido de poliaromáticos) y menos gases (con una mayor olefinicidad del GLP) si se las compara con la zeolita sin tratar. Para la evaluación catalítica, estos autores pelletizaron las zeolitas y luego las molieron y tamizaron en el rango de 0,42-0,59 mm; finalmente produjeron una mezcla física con SiO<sub>2</sub> en una proporción de 1 g de zeolita / 5 g de sílice.

#### 1.1.3.3.3. *Influencia de la acidez*

Las diferentes reacciones involucradas en el proceso FCC suelen requerir sitios con diferentes fuerzas ácidas (Wojciechowski y Corma, 1986; Scherzer, 1989). Así, por ejemplo, las reacciones de craqueo demandan sitios con acidez fuerte, mientras otras, como las de transferencia de hidrógeno, requieren sitios con acidez más débil. Como se mencionó en el Apartado 1.1.1.1 “*Reacciones químicas en el proceso FCC*”, dado el carácter bimolecular de las reacciones de transferencia de hidrógeno, éstas se verán más favorecidas por una mayor densidad de sitios ácidos, ya que esto aumenta la probabilidad de que existan sitios ácidos apareados (Pine y col., 1984). Por el contrario, una mayor proporción de sitios ácidos aislados, que resulte de una menor densidad de sitios, favorecerá preferentemente a las reacciones de craqueo, que son de carácter unimolecular. Además, se ha postulado que cuanto menor es la densidad de sitios ácidos en una zeolita, estos sitios serán más fuertes, lo que también favorece con mayor preferencia a las reacciones de craqueo por sobre las de transferencia de hidrógeno.

Una alta incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno en relación con las de craqueo tendrá un impacto negativo sobre la calidad del corte LCO para ser utilizado en el pool de diesel, debido a que estas reacciones son precursoras en la formación de aromáticos, los cuales atentan contra la calidad del LCO. Por lo tanto, mediante un adecuado control de la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos en los catalizadores de FCC sería posible lograr cierto grado de control sobre la incidencia que tienen las diferentes reacciones del proceso y mejorar así la calidad del producto de interés (Gilbert y col., 2011).

#### 1.1.3.3.4. *Modificación de las propiedades ácidas en zeolitas*

Desde el punto de vista conceptual, tal como se explicó en el apartado anterior, un adecuado control de la acidez en los catalizadores de FCC, combinado con condiciones de proceso propicias, podría conducir a una maximización de la producción y una mejora en la

calidad del LCO. Sin embargo, relativamente pocos resultados experimentales han avalado tal hipótesis; en ese sentido puede mencionarse el desarrollo en laboratorio de nuevas matrices, basadas en silico-alúmino-fosfatos amorfos y sepiolitas sustituidas con aluminio, las cuales han presentado una mayor selectividad a LCO y un menor contenido de aromáticos en dicho corte, en comparación con una matriz de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , utilizada como referencia (Corma y col., 2007-a). Más recientemente Gilbert y col. (2011) han reportado que es posible lograr un incremento en el rendimiento de LCO (de 17,7 a 23,5 % *p/p*) y una mejora en su calidad (disminución de 7,0 a 3,5 % *p/p* en la producción de compuestos aromáticos de 10 y 11 átomos de carbono) mediante la neutralización parcial de la acidez en catalizadores de laboratorio con cationes de metales alcalinos; esos catalizadores fueron desarrollados bajo tecnología propietaria (O'Connor y col., 2007), y no se conocen sus métodos de preparación.

La modulación de la acidez zeolítica en catalizadores de FCC podría, en principio, lograrse mediante dos vías. Si una zeolita se encuentra en su forma totalmente protónica (H-Y), la alteración del tamaño de celda unitaria, y por lo tanto de la relación Si/Al, afectaría a la acidez de tal material (ver Apartado 1.1.2.1.1, “*Tamaño de celda unitaria de la zeolita*”). En una unidad de FCC el catalizador alcanza un estado de equilibrio en el que su tamaño de celda unitaria toma un valor estable, que según el caso puede variar en el rango 24,24 - 24,31 Å, de acuerdo a ciertas características de su formulación, como el contenido de tierras raras. Por otro lado, para una zeolita con tamaño de celda unitaria fijo, su acidez Brønsted podría variarse mediante intercambio de los protones que compensan cada una de las cargas negativas debidas a la presencia de átomos de aluminio con disposición tetraédrica en la red zeolítica (ver Figura 1.3). Así, en la forma totalmente protónica (H-Y) se espera que una zeolita tenga su máxima acidez Brønsted, mientras que si una parte de los protones de las posiciones de intercambio es sustituida por otros cationes, como por ejemplo iones de metales alcalinos ( $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$ , etc.), la zeolita resultante (MH-Y) tendrá una menor acidez Brønsted. La sustitución de los protones de compensación por iones de metales alcalinos puede llevarse a cabo de manera gradual y controlada mediante la técnica de intercambio iónico (Ocelli y Ritz, 1999; Martra y col., 2002; Sato y col., 2003).

El intercambio iónico de zeolitas Y con soluciones de metales alcalinos ha sido utilizado en esta Tesis para la atenuación de su acidez Brønsted con el objetivo de regular la actividad de dichas zeolitas. De este modo se espera mejorar el rendimiento del corte de destilados medios en el FCC y al mismo tiempo desfavorecer las reacciones indeseables de transferencia de hidrógeno frente a las de craqueo.

#### 1.1.4. *Evaluación en laboratorio del proceso FCC*

Como se mencionó anteriormente, dados los enormes volúmenes procesados en el FCC, las pequeñas diferencias que puedan obtenerse en las conversiones y/o en las distribuciones de productos, como consecuencias de mejoras en las condiciones de proceso o por cambios en el catalizador, pueden resultar decisivas en términos económicos. Este es uno de los aspectos que hacen necesario contar con una evaluación realista de los catalizadores y de las alimentaciones, como también de las diferentes condiciones operativas, en el 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.

Existen para este propósito diferentes metodologías de laboratorio, las cuales incluyen variadas configuraciones de reactores y condiciones de operación. Los estudios en laboratorio sobre FCC, que incluyen evaluación y selección de catalizadores y alimentaciones, modelado cinético y adsorptivo, y optimización de parámetros operativos, enfrentan serias dificultades, ya que están condicionados por los medios disponibles (Corma y Sauvanaud, 2013).

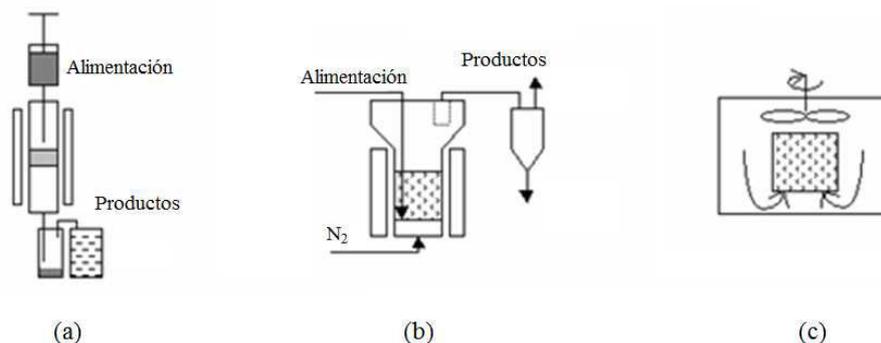
Ante la necesidad de evaluar en el laboratorio diferentes aspectos de interés en el FCC de la mejor manera posible, se desarrollaron diferentes metodologías, dentro de las que se destacan las siguientes:

- *Reactores de lecho fijo con flujo continuo de reactivos* (Test de Micro Actividad, MAT): la metodología de operación está definida por la norma ASTM-D 3907-03, que pretende aproximarse al reactor de lecho fluidizado continuo (riser) a través de un reactor continuo de lecho fijo (Figura 1.7-a). Las ventajas que presenta son su simpleza y bajo costo de fabricación y operación. A pesar de que la fluidodinámica en este tipo de 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 no son pocas y tienen gran importancia. Se generan perfiles de temperatura, conversión y actividad debido a la deposición heterogénea de coque sobre el catalizador, siendo ésta una función de la posición axial y del tiempo de operación. Además, se generan problemas en los cierres de los balances de materia y de energía para bajos tiempos de contacto (Rawet, 1998).
- *Reactores de lecho fluidizado confinado con flujo continuo de reactivos* (FFB, Fixed Fluidized Bed; ACE (Advanced Catalyst Evaluation, Kayser Technonoly, USA)): en este reactor una masa de catalizador (hasta 10 gramos) se encuentra confinada entre dos mallas porosas y la alimentación se introduce de manera continua (Figura 1.7-b). La fluidización del lecho se logra mediante una corriente

de nitrógeno, contando con la ventaja de tener un buen control de temperatura y, en consecuencia, la seguridad de trabajar en condiciones isotérmicas. Sin embargo, existen dispersiones axiales que dificultan el análisis de los datos experimentales o enmascaran resultados (Passamonti 2008; Passamonti y col., 2012).

- *Reactor de lecho fluidizado con recirculación interna de reactivos* (Reactor Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992)): este reactor, de lecho fluidizado discontinuo (Figura 1.7-c), representa a un reactor riser industrial ideal. El catalizador, confinado entre placas porosas, 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 reacción en el mismo puede asimilarse al traslado de catalizador e hidrocarburos a lo largo de un riser industrial. Un problema en este reactor es lograr hermeticidad en el eje de la turbina, que gira a una velocidad de 7500 rpm, y debe tener una perfecta alineación para evitar pérdidas. 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. Su metodología de operación no está estandarizada por norma; no obstante, se destaca frente a los demás reactores por lograr reproducir la fluidodinámica de un reactor industrial a escala laboratorio, además de permitir operar a bajos tiempos de contacto, entre otras ventajas. Esto se ve reflejado en las selectividades de compuestos y/o grupos particulares, los cuales son comparables con datos comerciales, aún en la selectividad a coque (Passamonti, 2008). A pesar de ello, los valores de conversión obtenidos para un dado tiempo son algo 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 contacto en un riser industrial. El concepto de diseño y otros detalles de la operación de este reactor serán descritos más extensamente en el Capítulo 2, Apartado 2.7 “*Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos*”.

En la Figura 1.7 se esquematiza el principio de funcionamiento de los tres tipos de reactores antes mencionados.



**Figura 1.7** Diagramas de algunos reactores de laboratorio para evaluar alimentaciones y catalizadores de FCC: (a) reactor MAT, (b) reactor FFB, (c) reactor Simulador de Riser CREC.

El reactor Simulador de Riser CREC ha sido utilizado ampliamente en el grupo de investigaciones donde se desarrolló la presente Tesis para el estudio de diferentes temas dentro de la problemática del FCC. Algunos ejemplos se citan a continuación:

- ✓ *Evaluación de catalizadores y alimentaciones comerciales de FCC* (Sedran, 1994; de la Puente y col., 1998; Passamonti, 2008). Se evaluaron catalizadores y alimentaciones comerciales con diferentes características, en condiciones similares 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 y col., 2000), influencia del tipo de matriz (de la Puente y col., 2003).
- ✓ *Evaluación catalítica de matrices de diferente composición* (de la Puente y col., 2003) y *con diferentes accesibilidades* (Falco y col., 2006).
- ✓ *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  $\beta$  (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 y Sedran, 1998-b) y polietileno (de la Puente y col., 2002; Passamonti y Sedran, 2012) 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 modos alternativos de operación de unidades de FCC*: inyecciones múltiples a diferentes alturas del riser (de la Puente y col., 1999), reciclado de catalizador desactivado (Spretz y Sedran, 2001).

- ✓ *Análisis de la estabilidad química de los productos del FCC* usando catalizadores y alimentaciones comerciales (de la Puente y Sedran, 2004).
- ✓ *Reconversión de cortes de bajo valor* (Tiscornia y col., 2002; Passamonti y col., 2004) como parte de la alimentación del FCC.
- ✓ *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 condiciones de FCC (Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006).
- ✓ *Determinación de parámetros de adsorción en condiciones de reacción* (de la Puente y col., 2005): se desarrolló un método que permite estimar las constantes de adsorción aparentes de ciertos 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 estudiaron fenómenos de transporte de hidrocarburos puros (hexano, decano y tolueno) (Ávila y col., 2007-a) y de su mezcla (Ávila y col., 2007-b) en el componente zeolítico de los catalizadores de FCC.
- ✓ *Estudios comparativos de la conversión de VGO y producciones en un reactor Simulador de Riser CREC y en un reactor MAT* (Passamonti y col., 2009-a), y de composición de la gasolina resultante (Passamonti y col., 2009-b).
- ✓ *Mecanismos de reacción* (Pujro y col., 2012).
- ✓ *Procesamiento de cortes residuales* (Devard y col., 2009; Pujro y col., 2014).
- ✓ *Co-procesamiento de residuos provenientes de biomasa* (Bertero, 2012): se estudió la co-alimentación de bio-oils (provenientes de la pirólisis de biomasa lignocelulósica residual) con alimentaciones típicas (VGO) bajo condiciones reales de FCC.
- ✓ *Reducción de compuestos azufrados en gasolinas* (Del Río y col., 2013): se evaluó la performance de aditivos catalíticos y las condiciones operativas para una óptima reducción del contenido de compuestos azufrados en gasolina y LCO.

Otros reactores para la evaluación del FCC en laboratorio son el reactor Short Contact Time Resid Test (SCT-RT) (Baas, 2003), el reactor microriser (Dupain y col., 2005) y los reactores de lecho fijo con técnica de pulsos (Galiano y Sedran, 1997). Otro recurso importante para reproducir el comportamiento de unidades comerciales en menor escala son las plantas piloto de FCC. En este sentido merece destacarse una versión comercial de Grace W.R. Co., el *Davison Circulating Reactor*, DCR (Young, 1993), que es una réplica de un riser comercial (con una altura máxima de 3,6 m), que puede ser operada bajo condiciones isotérmicas, adiabáticas o balanceadas térmicamente. 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 3 kg.

#### 1.1.4.1. *Uso de alimentaciones industriales en el laboratorio*

Típicamente, la corriente que se alimenta al proceso FCC consiste en gas oil de vacío (VGO), pudiendo incorporarse otros cortes, incluso más pesados, como residuos atmosféricos, o corrientes provenientes de otros procesos de separación o conversión.

Como se mencionó en el Apartado 1.1.1. “*El proceso FCC en la refinación del petróleo*”, en una refinería el petróleo se destila a presión atmosférica, obteniéndose productos valiosos como gases, gasolina y gas oil; el residuo de la torre atmosférica se destila luego a vacío obteniéndose VGO, bases lubricantes y residuo de vacío. El VGO suele representar entre el 25 y el 30 % del volumen del crudo procesado en las refinerías y está constituido por una mezcla de hidrocarburos en el rango de C<sub>20</sub>-C<sub>50</sub>, con temperaturas de ebullición en el rango de 343 a 566 °C (Wilson, 1997; Behera, 2008). Sus características y composición son muy variables según el origen del crudo del cual provenga y las condiciones de operación de las torres de destilación atmosférica y de vacío. En general tiene una densidad relativa de 0,89-0,93, gravedad API de alrededor de 23°, viscosidad cinemática de 35,5-100 cSt (a 50 °C) y 7 cSt (a 100 °C), peso molecular medio de 380-450 g/mol, contenido de hidrocarburos aromáticos de hasta el 50 %, y un contenido importante de impurezas (Fe (0,30-2,00 ppm), Na (0,18-0,40 ppm), V (0,20-0,75 ppm), Ni (0,05-0,5 ppm), S (500-2000 ppm), N (1000-2800 ppm), (Passamonti, 2008; Martínez y col., 2012; Qin y col., 2013)), muchas de las cuales constituyen un veneno para el catalizador o pueden ser perjudiciales para los equipos (Dougan y col. 1994; Harding y col., 2001).

La elevada viscosidad del VGO dificulta su uso como alimentación en los experimentos con reactores de laboratorio, ocasionando problemas en los balances de masa, o en el modo de inyección. Previo a los experimentos suele ser conveniente precalentar el VGO, de manera de incrementar su fluidez. Otro de los inconvenientes derivados del uso de VGO en el laboratorio es el hecho de que al ser una alimentación compleja, el análisis cromatográfico de los productos de reacción y de la alimentación no reaccionada debe estar rigurosamente diseñado para una adecuada separación de todos los componentes de interés y una elución tan completa como sea posible; además las líneas de muestreo e inyección deben estar calefaccionadas para evitar condensaciones u obstrucciones. Pese a estas dificultades, el uso de VGO como alimentación para la evaluación de diferentes catalizadores y/o condiciones de operación es de fundamental

importancia, ya que constituye la verdadera alimentación del proceso FCC, y por lo tanto se espera que la información obtenida en los diferentes experimentos de laboratorio permita obtener evidencias claras, con resultados extrapolables a mayor escala.

#### 1.1.4.2. *Uso de reactivos modelo en el laboratorio*

Dadas las dificultades que implica el uso de alimentaciones complejas (como el VGO) en experimentos de laboratorio suele recurrirse a alimentaciones de menor complejidad, incluso a reactivos puros. El uso de reactivos modelo en estudios de FCC es muy extendido (Falabella Sousa-Aguiar y col., 1995; de la Puente y Sedran, 2000; Bidabehere y Sedran 2001; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Falco y col., 2006; Bazyari y col., 2009; Morales-Pacheco y col., 2011; Aghakhani y col., 2014), ya que permite simplificar los estudios de laboratorio en términos de análisis e identificación de productos de reacción, y además permite realizar estudios cinéticos y mecanísticos de manera más sencilla que con una alimentación compleja. De acuerdo con la estructura o propiedades particulares que tenga un reactivo modelo dado, se espera que éste sea representativo de diferentes aspectos de alimentaciones industriales de características diversas.

El *n*-hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>) es una parafina lineal que ha sido utilizada como reactivo modelo en el estudio de diferentes aspectos de FCC (Galiano y Sedran, 1997; de la Puente y Sedran, 1998-a; Michalakos y col., 1998; Bidabehere y Sedran, 2001; de la Puente y col., 2005; Jeon y col., 2006). Este reactivo, cuyo peso molecular es 226,4 g/mol y su punto de ebullición es de 287 °C, se considera representativo de cortes pesados (gas oils); y dado que es comercialmente asequible, se lo puede utilizar para agilizar la etapa de análisis de actividad de diferentes catalizadores, para luego diseñar experimentos de conversión de alimentaciones más complejas.

El 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB), cuyas moléculas tienen un diámetro cinético de 9,5 Å (Al-Khattaf y de Lasa, 2002), ha sido utilizado como compuesto modelo en el estudio de fenómenos de difusión-reacción en catalizadores de FCC, cuyo principal componente (la zeolita Y) tiene un diámetro de microporos de 7,4 Å. Entre muchos ejemplos, pueden mencionarse la evaluación de accesibilidad en matrices (Falco y col., 2006), el estudio del efecto de diferentes tamaños de cristales de zeolita sobre la performance catalítica (Falabella Souza-Aguiar, 1995; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Morales-Pacheco y col., 2011), y otros aspectos de interés en FCC (Tonetto y col., 2004; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Bazyari y col., 2009; Aghakhani y col., 2014). Una de las características más atractivas de este reactivo es que su mecanismo de reacción sobre catalizadores ácidos es relativamente sencillo, ya que consiste en craqueos secuenciales de las cadenas alquílicas laterales al anillo aromático, permaneciendo

este último esencialmente inalterado (Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Falco y col., 2006). En este sentido, el TIPB resultaría adecuado para evaluar la performance de catalizadores de craqueo en los que se ha introducido mesoporosidad sobre el componente zeolítico, ya que se espera que los nuevos mesoporos generados mejoren el transporte difusivo hacia los sitios ácidos, incrementándose así la actividad observable del catalizador en el craqueo de este reactivo voluminoso.

#### 1.1.4.3. *Fenómenos de difusión-adsorción-reacción en catalizadores porosos*

Como ya se mencionó, entre sus diversas aplicaciones, el Reactor Simulador de Riser CREC ha demostrado ser una herramienta sumamente útil para la determinación de parámetros cinéticos (de la Puente y Sedran, 2000; Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006; Falco y col., 2006; Passamonti, 2008; Jiménez-García y col., 2014), de transporte (Ávila y col., 2007-a y b) y de equilibrio de adsorción (de la Puente y col., 2005). Dentro de las ventajas que presenta este reactor pueden mencionarse el modo de operación isotérmico, la perfecta agitación en la fase gaseosa que asegura la ausencia de gradientes de temperatura y concentración en dicha fase y a su vez permite desprestigiar las resistencias a la transferencia de materia en la película de gas que rodea a las partículas catalíticas, y la posibilidad de operar en un amplio rango de tiempos de contacto, con un límite inferior en el orden de un segundo y prácticamente sin límite superior.

Entre los diversos modelos aplicados en los estudios cinéticos llevados a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC se reconocen niveles crecientes de complejidad; desde modelos pseudo-homogéneos sin desactivación (Falco y col., 2006), modelos pseudo-homogéneos que contemplan la desactivación del catalizador (de la Puente y Sedran, 2000; Passamonti, 2008), o modelos que tienen en cuenta los fenómenos simultáneos de difusión, adsorción y reacción en las partículas de catalizador poroso (Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006; Jiménez-García y col., 2014; Bidabehere y col., 2015). Dentro de éstos últimos, se distinguen los modelos que asumen estado cuasi-estacionario para los perfiles de concentración de reactivo en las partículas catalíticas (Al-Khattaf y col., 2002; Al-Sabawi y de Lasa, 2010; Jiménez-García y col., 2014) y los que contemplan la naturaleza transitoria de los procesos de difusión-adsorción-reacción (Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006; Bidabehere y col., 2015) para estudios con partículas de catalizadores porosos en un reactor discontinuo de mezcla perfecta.

La evaluación de los parámetros en procesos de difusión-adsorción-reacción que se llevan a cabo en sistemas catalíticos heterogéneos tiene serias limitaciones debido a que estos procesos ocurren simultáneamente; además, según las características particulares del sistema en estudio, cada una de estas etapas puede impactar de un modo diferente sobre el control de la velocidad

global del proceso. En casos particulares, en los que existe una resistencia dominante sobre la velocidad de cambio global, la descripción matemática, el modelado e incluso la evaluación de los parámetros son fácilmente logrables (Hill, 1977). Una simplificación usualmente utilizada consiste en asumir un estado cuasi-estacionario, que aborda el problema de balances de masas en la fase fluida del reactor en estado transitorio, mientras para el sólido se asume estado estacionario (Jiménez-García y col., 2014). Así, la velocidad de cambio de la cantidad de reactivo en la fase fluida puede ser expresada en términos de la concentración de dicho reactivo en la fase fluida y del factor de efectividad calculado asumiendo estado estacionario en la partícula de catalizador, lo que deriva en ecuaciones diferenciales ordinarias. Sin embargo, en la mayoría de los casos, y en particular cuando se utilizan catalizadores porosos muy activos como los de FCC, la simplificación que deriva de asumir estado cuasi-estacionario en las partículas catalíticas no resulta adecuada (Bidabehere y Sedran, 2006).

Los reactores de mezcla perfecta, en los que las limitaciones a la transferencia de materia externa a las partículas catalíticas pueden considerarse despreciables, son útiles para la evaluación en laboratorio de parámetros de difusión-adsorción-reacción (Schobert y Ma, 1981-a y b; Miró y col., 1986). Como ya se mencionó, si bien los perfiles de concentración en las partículas catalíticas pueden considerarse similares a los de estado estacionario cuando las velocidades de cambio de la concentración de reactivo en la fase fluida son moderadas, esto no siempre se cumple. Por ejemplo, en el caso de sistemas batch con alta capacidad de adsorción, las velocidades de cambio de las concentraciones de reactivos en la fase fluida son significativamente grandes, por lo que los perfiles cuasi-estacionarios no alcanzan a desarrollarse en la partícula de catalizador (Bidabehere y Sedran, 2006). Similares conclusiones pueden obtenerse cuando se operan reactores de flujo en estado transitorio y con caudales elevados (Marroquín de la Rosa y col., 2002).

El modelo puede resultar aún más complejo si se lo aplica al estudio de sistemas que consisten en reacciones múltiples, en los que los fenómenos de difusión-adsorción-reacción pueden afectar no sólo a la conversión observada para el reactivo, sino también a las selectividades observadas para los diferentes productos (Wheeler, 1951; Weisz y Swegler 1955; Tauster y col., 1987). En el caso particular de reacciones consecutivas, de tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$  en las que el producto intermediario  $B$  suele ser el de interés, se han reportado diversos estudios acerca de los efectos difusivos sobre la selectividad, muchos de ellos en condiciones estacionarias (Butt, 1966; Wirge y Rähse, 1975; Vayenas y Pavlou, 1987; Sutradbar y col., 1991). Por otro lado, el abordaje de la mayoría de los estudios de reacciones consecutivas en estado transitorio asume modelos del tipo cuasi-estacionario en las partículas catalíticas (Gupalo y col., 1982), los cuales no resultan adecuados cuando las velocidades de cambio de las

concentraciones en la fase fluida son considerables, como ya fue mencionado (Bidabehere y Sedran, 2006). Es decir que hasta el momento no se han reportado modelos rigurosos que describan los procesos de difusión, adsorción y reacción química en reactores de mezcla perfecta con catalizadores porosos, contemplando el estado transitorio de los perfiles de concentraciones de reactivos y productos en las partículas de catalizador, aplicados al análisis de reacciones consecutivas en las que reactivos y productos sufran restricciones difusivas. Debe notarse que, según el esquema de conversión comúnmente aceptado para una alimentación típica de FCC (ver Figura 1.5), dicho proceso podría describirse mediante el enfoque de reacciones consecutivas ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), en el que la conversión de VGO ( $A$ ) en LCO ( $B$ ) y su posterior craqueo a productos más livianos ( $C$ ) define un sistema que corresponde a las descripciones previas. En este caso las especies consideradas ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ) no son especies químicas individuales, sino grupos (lumps) de compuestos (de Lasa y Kraemer, 1992). Se espera que la aplicación de un modelo de reacciones consecutivas con restricciones difusivas a este sistema reactivo complejo, pueda explicar ciertos aspectos de particular relevancia y predecir condiciones operativas para maximizar el rendimiento del corte de destilados medios (LCO), el cual puede ser considerado un producto intermedio de interés ( $B$ ) en el craqueo catalítico de alimentaciones comerciales.

#### **1.1.5. *La biomasa como fuente alternativa y renovable de energía y materias primas***

A lo largo de su extensa existencia, el proceso FCC ha ido evolucionando permanentemente a fin de adaptarse a las necesidades de refinación imperantes. Aún en el presente se observan innovaciones tanto en la configuración del proceso como en el desarrollo de nuevos catalizadores (O'Connor, 2007), y en ese sentido surgen nuevas posibilidades debidas a:

- Mayor demanda de materias primas petroquímicas; principalmente de olefinas livianas ( $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$ ). Al presente existen soluciones tecnológicas probadas que permiten incrementar la selectividad a olefinas livianas en el FCC (Degnan y col., 2000; O'Connor y col., 2002).

- Mayor necesidad de procesamiento de cortes residuales. En este sentido, el FCC compete con los procesos térmicos (como el coking) que resultan muy económicos. En los años recientes se han presentado desarrollos tanto en lo que respecta a unidades de FCC para procesar residuos (Fusco y col., 2000; Tan y Satbhai, 2002), como de catalizadores para ese fin (Devard, 2011).

- Producción de gas oils con bajo contenido de aromáticos para el pool de diesel. Aspecto que ha sido discutido en detalle en el Apartado 1.1.3 “*Corte de destilados medios en el proceso FCC (Light Cycle Oil, LCO)*”.

- Conversión de biomasa en combustibles de transporte y materias primas para la industria química. El desarrollo tecnológico de las diferentes vías de valorización de la biomasa para obtener combustibles y materias primas ha adquirido un gran protagonismo debido a las crecientes necesidades energéticas y a las políticas medioambientales cada vez más severas (Ibarra Baroja, 2015). Este aspecto ha cobrado particular importancia a nivel mundial a partir del Protocolo de Kyoto, por el cual la mayoría de los países acordaron reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> como medida para mitigar el calentamiento global. El uso de biomasa como fuente de energía permite una importante reducción en las emisiones de CO<sub>2</sub>, por considerarse que su ciclo de carbono es esencialmente neutro, y también aprovechar recursos renovables de muy bajo costo.

Existen diferentes alternativas para el uso de biocombustibles, entre las que pueden mencionarse el reemplazo de metil terbutil éter (MTBE) por etanol como aditivo mejorador de octanaje en gasolinas, el uso de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) como contribuyentes al pool de diesel (biodiesel), y el aprovechamiento del producto líquido de la pirólisis de biomasa lignocelulósica (bio-oil) mediante su co-procesamiento con alimentaciones fósiles en procesos convencionales de gran escala en las refinerías, como por ejemplo el FCC. En especial, el uso de bio-oils provenientes de biomasa lignocelulósica residual resulta particularmente atractivo, ya que no sólo constituyen una fuente alternativa de energía de carácter renovable y costo esencialmente nulo, sino que además quedan excluidos de la controversia que representa la competencia alimentos-combustibles.

#### *1.1.5.1. Los bio-oils como fuente energética y de materias primas*

La biomasa lignocelulósica residual es un recurso renovable y de bajo costo, que puede utilizarse como fuente de energía o para la obtención de combustibles de transporte y materias primas para la industria química (Bridgwater, 2012; Kanauija y col., 2014). La producción de combustibles líquidos derivados de la biomasa, denominados biocombustibles, es interesante debido a su mayor densidad energética respecto a la biomasa sólida, lo que facilita las tareas de almacenamiento, transporte y distribución. De acuerdo al tipo de biomasa utilizada como materia prima para su obtención, los biocombustibles pueden clasificarse en los de primera generación, provenientes de materias primas comestibles (como cereales, cultivos de azúcar y aceites vegetales), y los de segunda generación, provenientes de biomasa lignocelulósica (como aserrín de madera y residuos forestales, agropecuarios e industriales).

La pirólisis de biomasa lignocelulósica permite obtener hasta un 70 % *p/p* de un producto líquido denominado bio-oil, que consiste en una mezcla muy compleja de compuestos

oxigenados (más de 40 % *p/p* de oxígeno) y agua (más de 15 % *p/p*). La producción de compuestos químicos a partir de los bio-oils es una de las alternativas de su utilización. De hecho, los líquidos de pirólisis poseen algunas aplicaciones como materia prima para la industria química; por ejemplo, en la producción de resinas (Effendi y col., 2008) y de productos gastronómicos y farmacéuticos (Bridgwater, 1994). En cuanto al uso de los líquidos de pirólisis como combustibles, las principales ventajas son su disponibilidad, su balance neutro de CO<sub>2</sub> y su muy bajo contenido de azufre. Los problemas pueden resumirse en que poseen bajo poder calorífico, son parcialmente solubles en combustibles convencionales, y poseen volatilidad reducida e inestabilidad durante el almacenamiento. Algunos de estos inconvenientes pueden mejorarse con métodos físicos relativamente simples, mientras otros requieren procesamientos químicos más complejos (Zhang y col., 2007). Probablemente el uso más directo como combustible sea en combinación con diesel en aplicaciones estáticas, para lo que algunos tensioactivos permiten concentraciones de hasta 90% (Chiaramonti y col., 2003), o en turbinas de gas y en calderas (Czernik y Bridgwater, 2004).

#### *1.1.5.2. Necesidad de upgrading de bio-oils. Co-procesamiento en FCC*

Dado su elevado contenido de oxígeno, los bio-oils no pueden usarse directamente como combustibles de transporte; además son inestables, debido a la presencia de ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos que tienden a polimerizar durante el almacenamiento (Oasamaa y col., 2010). El upgrading de bio-oils consiste en acondicionarlos térmica y/o catalíticamente, a fin de lograr cierta desoxigenación y obtener así hidrocarburos aptos para su uso como combustibles de transporte o materias primas. El principal desafío consiste en remover el oxígeno de la manera más eficiente posible, y en tal sentido se han propuesto diversas alternativas como el hidrotreamiento (Elliot, 2007) y el craqueo sobre sólidos ácidos como zeolitas y/o materiales mesoporosos (de Miguel Mercader y col., 2010; French y col., 2010; Mortensen y col., 2011; Mante y col., 2014). Otra alternativa factible para la transformación en combustible del producto líquido de la pirólisis de biomasa, o de sus fracciones, es su reformado para producción de hidrógeno (Wang y col., 1997; Czernik y col., 2002). El bio-oil puede ser convertido en hidrógeno y CO, bajo condiciones similares a las del reformado de gas natural sobre catalizadores convencionales basados en níquel. No obstante, la producción de hidrógeno es menor que la que puede obtenerse por la gasificación directa de biomasa.

El hidrotreamiento a alta temperatura (entre 350 y 400 °C), alta presión de hidrógeno (entre 70 y 200 bar) y con catalizadores (típicamente CoMo o NiMo sulfurado sobre alúmina), de modo similar a lo usado en refinación de petróleo, produce la eliminación de oxígeno como agua y la hidrogenación-hidrocraqueo de compuestos de alto peso molecular (Elliott, 2007). A

modo de ejemplo, los cambios en las propiedades y en la composición de un bio-oil de aserrín de pino logrados con este proceso son aproximadamente: densidad de 1,12 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, C de 60,4 a 87,7 %, H de 6,9 a 8,9 %, O de 41,8 a 3,0 %, N de 0,9 a 0,4 % y poder calorífico superior de 21,3 a 41,4 MJ/kg (Zhang y col., 2005). Uno de los inconvenientes del hidrotreamiento es la excesiva cantidad de agua presente en el proceso, que hace imposible llevar a cabo este procesamiento utilizando catalizadores convencionales. Además, el excesivo consumo de hidrógeno en este tipo de tratamiento lo torna extremadamente costoso (French, 2010).

El bio-oil también podría también someterse a craqueo sobre catalizadores ácidos, como zeolitas (Bridgwater y Cottam, 1992). El craqueo de los líquidos de pirólisis sobre zeolitas ácidas produce su desoxigenación a través de reacciones simultáneas de deshidratación y descarboxilación, que conducen a una mezcla de hidrocarburos con alta concentración de aromáticos, siguiendo un esquema de reacción similar al de conversión de alcoholes u otros oxigenados en hidrocarburos (Chang y Silvestri, 1977).

Dentro de las opciones de upgrading de los bio-oils debe considerarse la de co-procesarlos integrándolos dentro de un esquema de refinería, donde puede jugar el rol de materia prima no convencional, en un plano similar al de los crudos extrapesados o los crudos de arenas bituminosas (O'Connor, 2007; Huber y Corma, 2007). Dos tipos de procesos podrían ser receptores de estas materias primas dentro de las refinerías: el craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) o los procesos térmicos (por ejemplo, coking o visbreaking), dentro de los cuales el coking parecería ser adecuado para tratar los líquidos de pirólisis o sus fracciones, dada su mayor flexibilidad operativa. El coking es un método severo de cracking térmico usado principalmente en la conversión de residuos y produce la llamada nafta de coking, fracciones de destilados medios destinadas a diesel, y fracciones pesadas que usualmente se agregan como alimentación al FCC. El FCC es una posibilidad atractiva, debido a que el catalizador usado en el proceso, compuesto principalmente por zeolita Y, es potencialmente útil para transformar los líquidos de pirólisis en combustibles de transporte (Samolada y col., 1998; Corma y col., 2007-b; Lappas y col., 2009; Fogassy y col., 2010; de Miguel Mercader y col., 2010; Graça y col., 2011). En este sentido, los bio-oils pueden adicionarse a las alimentaciones usuales del proceso (VGO; Bertero, 2012). Sin embargo, deben preverse posibles problemas asociados principalmente al alto potencial de formación de coque de los bio-oils, que tienden a polimerizar a elevadas temperaturas (Adjaye y Bakhshi, 1995; Williams y Horne, 1995; Vitolo y col., 1999; Srinivas y col., 2000; Bertero y col., 2013).

Al presente, las relativamente altas producciones de coque generadas cuando se procesan alimentaciones hidrocarbonadas residuales en el FCC, las cuales presentan valores de Carbon

Conradson (CCR) mayores a dos, pueden manejarse con innovaciones tecnológicas particulares tales como enfriadores de catalizador, regeneración en dos etapas y strippers más eficientes, entre otras (Wilson, 1997; Fusco y col., 2000). Algunos de los componentes del bio-oil, como fenoles y cetonas cíclicas, que suelen presentarse en cantidades significativas, son considerados entre los principales precursores de la formación de coque (Sharma y Bakhshi, 1993; Gayubo y col., 2005). El pre-tratamiento térmico del bio-oil puede facilitar su co-procesamiento en el FCC, debido a que produce cambios importantes en su composición, con reducciones de entre 30 y 50 % en el contenido de fenoles y cetonas cíclicas (Bertero y Sedran, 2013-a). Se reportaron disminuciones de hasta 30 % en la producción de coque en la conversión catalítica sobre zeolita ZSM-5 de bio-oils que previamente fueron tratados térmicamente (Srinivas y col., 2000; Valle y col., 2007; Gayubo y col., 2010). Otro hecho importante que debe tenerse en cuenta al considerar la posibilidad de co-procesamiento de bio-oils en el FCC, es su elevado contenido de agua y su miscibilidad parcial en VGO.

#### *1.1.5.3. Influencia del catalizador en el upgrading de bio-oils*

Mientras las zeolitas son ampliamente utilizadas en el procesamiento de materias primas fósiles, las características singulares de los bio-oils, que difieren fuertemente de los hidrocarburos de origen fósil, obligan a la búsqueda de nuevas alternativas para procesar alimentaciones que contengan derivados de la biomasa; en ese sentido, la eficiencia global del proceso de upgrading dependerá tanto de las condiciones de proceso como de la formulación del catalizador a emplear (Taarning y col., 2011).

El uso de catalizadores zeolíticos con diferentes estructuras cristalinas en el upgrading catalítico de bio-oils podría ocasionar diferentes distribuciones de productos. De hecho, se han utilizado zeolitas con diferentes topologías (MFI, FAU, BEA, MOR) para el craqueo de bio-oils, pero sólo unas pocas han mostrado ser suficientemente satisfactorias en términos de conversión de compuestos oxigenados del bio-oil. Por ejemplo, Yu y col. (2012) demostraron que la estructura de la zeolita influye de diferente manera en la conversión de compuestos oxigenados según el tamaño molecular de tales compuestos; así, ciertos éteres fenólicos, como guayacol, siringol y sus derivados no se convirtieron sobre ZSM-5 (MFI) o mordenita (MOR) debido a impedimentos estéricos. Por el contrario, las zeolitas Y (FAU) y beta (BEA) fueron las más efectivas para la desoxigenación de este tipo de compuestos, debido a los mayores tamaños de sus microporos. Además, las distribuciones de productos obtenidas con las diferentes topologías zeolíticas fueron esencialmente diferentes. Por ejemplo, en la conversión de bio-oils de aserrín de arce sobre zeolita ZSM-5 y mordenita se produjo una elevada proporción de hidrocarburos aromáticos (principalmente tolueno, xilenos y trimetilbencenos) y un menor

rendimiento de coque en comparación con la zeolita Y, la cual a su vez produjo más hidrocarburos alifáticos C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> (principalmente pentano, ciclopentano, ciclopenteno y hexano).

Los diferentes trabajos reportados en la literatura parecen coincidir en que la zeolita Y es particularmente efectiva para desoxigenar bio-oils, produciendo menos hidrocarburos aromáticos que otras zeolitas estudiadas, lo que la hace muy atractiva para el upgrading catalítico de bio-oils. Independientemente de la topología, uno de los principales problemas que implica el uso de zeolitas como catalizadores tanto para el procesamiento de bio-oils como de otras alimentaciones, se debe a las restricciones difusivas impuestas por esos materiales debido a su carácter microporoso. Si bien muchas de las moléculas presentes en los bio-oils no sufren fuertes impedimentos difusivos, otras más voluminosas sí sufren estos problemas. De hecho, ciertos estudios revelaron que las moléculas voluminosas del bio-oil, tales como éteres fenólicos (vainillina o eugenol, entre otros), sólo reaccionan en la superficie externa de los cristales de diferentes zeolitas (ZSM-5, Y, beta), ocasionando además el bloqueo de poros y contribuyendo significativamente a la desactivación de los catalizadores (Adjaye y Bakhshi, 1995; Gayubo y col., 2010). En este sentido, los fenómenos de transporte difusivo de reactivos y productos pueden mejorarse si se induce la formación de mesoporos sobre los cristales zeolíticos (Groen y col., 2007-a). Esto traería como consecuencias una mejora en el procesamiento catalítico de bio-oils, sobre todo en la desoxigenación de compuestos voluminosos, y una distribución de productos más favorable.

## 1.2. *Objetivos*

En el marco de cambios en la operación de refinerías, y del craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) como proceso de conversión central en las mismas, originados por la mayor demanda de productos destilados medios (combustibles diesel), la creciente necesidad de procesamiento de alimentaciones residuales y la mayor toma de conciencia acerca del cuidado ambiental, que derivó en legislaciones más severas, los objetivos generales de la presente Tesis Doctoral en Ingeniería Química son:

- Aportar conocimientos originales al campo general de la catálisis heterogénea, y particularmente del craqueo catalítico de hidrocarburos.
  
- Contribuir al desarrollo de nuevos catalizadores de craqueo catalítico para maximizar la producción y mejorar la calidad del corte de destilados medios (Light Cycle Oil, LCO).

Los objetivos específicos son:

- Formular prototipos de catalizadores de FCC para maximizar el rendimiento y mejorar la calidad del LCO (afectada negativamente por su contenido en hidrocarburos aromáticos), que constituye un producto primario en el esquema de reacciones del FCC, bajo los enfoques de generación de mesoporosidad intracristalina en el componente zeolítico y atenuación de sus propiedades ácidas.

- Comprobar los efectos de la presencia de mesoporosidad intracristalina sobre las mejoras en el transporte difusivo de moléculas voluminosas. Tales mejoras serán evaluadas mediante el craqueo catalítico, en un reactor discontinuo de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC, de un reactivo modelo (1,3,5-tri-isopropilbenceno) y de una alimentación convencional de FCC (VGO). Asimismo, evaluar la performance de catalizadores preparados a partir de zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad en el procesamiento de otras alimentaciones complejas, como son los bio-oils, los cuales constituyen una alternativa renovable potencialmente co-procesable con VGO en el FCC.

- Estudiar los efectos de la atenuación de la acidez zeolítica sobre el rendimiento del corte LCO y la calidad del mismo, mediante el craqueo de *n*-hexadecano como reactivo modelo y una alimentación convencional de FCC (VGO), en un Reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial de FCC.

- Elaborar modelos cinéticos de diversa complejidad capaces de describir sistemas en los que se llevan a cabo reacciones consecutivas en un reactor discontinuo de mezcla perfecta con partículas de catalizador poroso, en las que reactivos y productos sufren impedimentos difusivos. Correlacionar la incidencia relativa entre las reacciones primaria y secundaria con las propiedades de transporte de reactivos y productos en el sistema poroso del catalizador, donde tales reacciones pueden representar a los procesos de craqueo primario y secundario que sufre una alimentación compleja (VGO).

- Subsidiariamente, generar información de base necesaria para producir un cambio evolutivo en el proceso FCC.

## **Capítulo 2**

### **EXPERIMENTAL**

### 2.1. Esquema experimental

En función de los objetivos planteados para la presente Tesis Doctoral, se definió el siguiente esquema experimental, que fue desarrollado íntegramente en el INCAPE (FIQ, UNL – CONICET):

- **Modificación de la estructura porosa de zeolitas Y:** se llevó a cabo mediante la técnica de lixiviación en medio alcalino (desilicación). Se estudió el efecto de la concentración del álcali utilizado en el proceso y del número de etapas de lixiviación sobre las modificaciones en la porosidad de la zeolita tratada. Se trabajó con tres soluciones de NaOH con concentraciones crecientes y en un caso se repitió el proceso de lixiviación sobre una misma muestra, bajo las mismas condiciones. Las modificaciones se llevaron a cabo utilizando material de vidrio de uso común en laboratorio y se prepararon 4 zeolitas modificadas.
- **Atenuación de las propiedades ácidas en zeolitas Y:** se realizó mediante intercambio iónico con soluciones de  $\text{NaNO}_3$  con el objetivo de reemplazar parte de los protones que ocupaban inicialmente los sitios de intercambio de la zeolita Y por iones  $\text{Na}^+$ , y disminuir así la acidez Brønsted de tales materiales. Los intercambios se llevaron a cabo con tres soluciones de  $\text{NaNO}_3$  con diferentes concentraciones, utilizando material de vidrio de uso común en laboratorio. Se prepararon 3 zeolitas modificadas.
- **Preparación de catalizadores compuestos:** A fin de evaluar la performance catalítica de las zeolitas con porosidad modificada y de las zeolitas con acidez atenuada se prepararon prototipos de catalizadores de FCC, que consistieron en zeolita más una matriz y un agente ligante. Para la formulación de los catalizadores compuestos se utilizó una matriz de sílice mesoporosa (inerte) y sílice coloidal como agente ligante. Las preparaciones se llevaron a cabo utilizando material de uso común en laboratorio y se prepararon 9 catalizadores compuestos.
- **Caracterización de los materiales preparados:** de acuerdo con los objetivos perseguidos al preparar y/o modificar los diferentes materiales catalíticos, los mismos fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas. Las propiedades cristalinas se evaluaron por difracción de Rayos X (DRX) en un difractor Shimadzu, las propiedades texturales se analizaron por fisisorción de  $\text{N}_2$  en un sortómetro Quantachrome, la acidez se caracterizó por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula sonda en un espectrofotómetro Shimadzu y el análisis elemental se realizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES) utilizando un espectrómetro Perkin-

Elmer. Todos los análisis fueron realizados en equipos pertenecientes a INCAPE. Las caracterizaciones por DRX, fisisorción de N<sub>2</sub> y FTIR fueron llevadas a cabo íntegramente por el tesista, mientras el análisis elemental por ICP-OES fue realizado por personal especializado del laboratorio de análisis químico.

- **Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos:** la performance catalítica de los diferentes catalizadores preparados se evaluó en un reactor Simulador de Riser CREC, específicamente diseñado para el estudio de diversos aspectos del FCC. Las experiencias se llevaron a cabo tanto con reactivos modelo como con alimentaciones reales de FCC (VGO), trabajándose con diferentes relaciones cat/oil, diversas temperaturas, y diferentes tiempos de reacción, completándose un total de 90 experiencias.
- **Experimentos de conversión catalítica de bio-oil:** los catalizadores preparados a partir de zeolitas con porosidad modificada fueron evaluados mediante el craqueo catalítico del bio-oil generado por la pirólisis rápida de aserrín de pino. Las experiencias de pirólisis y upgrading catalítico inmediato se realizaron en un reactor específicamente construido y puesto a punto para tal estudio. Se trabajó a una temperatura y con tres relaciones acumulativas catalizador/bio-oil, completándose un total de 14 experiencias.

A continuación se describen detalladamente cada una de las etapas del trabajo experimental realizado en esta Tesis.

## 2.2. *Modificación de la estructura porosa de zeolitas Y*

Como se mencionó en el Capítulo 1, la técnica de desilicación por lixiviación en medio alcalino ha sido utilizada para la generación de mesoporosidad sobre zeolitas con diferentes topologías (Groen y col., 2007-a y b; Pérez-Ramírez y col. 2009), y en los últimos años ha cobrado importancia su aplicación en zeolitas Y (de Jong y col., 2010; Verboekend y col. 2012-a y b, y 2013-a y b; Na y col., 2013).

El procedimiento adoptado para la generación de mesoporosidad sobre zeolita Y, definido en base al análisis comparativo de distintas publicaciones (Groen y col., 2007-a y b; de Jong y col., 2010; Verboekend y col. 2012-a y b, y 2013-a y b), fue el siguiente:

- Se suspendieron 10 g de una zeolita Y disponible comercialmente (Zeolyst CBV 760) en 300 mL de solución acuosa de NaOH (Cicarelli) y se la mantuvo bajo agitación

durante 15 minutos a temperatura ambiente. Se trabajó con soluciones de álcali 0,05, 0,10 y 0,20 M respectivamente.

- Transcurridos los 15 minutos se neutralizó con cantidad equivalente de solución de HCl (Anedra) 1,0 M para detener el proceso de desilicación.
- Las zeolitas desilicadas se filtraron y lavaron con agua desionizada.
- Luego las zeolitas se sometieron a dos intercambios iónicos con soluciones acuosas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Carlo Erba, 99,5 %) 0,50 M durante 24 horas a temperatura ambiente con una relación zeolita/solución de 1 g / 5 mL, a fin de remover el sodio introducido durante la etapa de lixiviación.
- Finalmente las muestras fueron filtradas, lavadas con agua desionizada, secadas en estufa a 110 °C durante 16 horas y calcinadas en mufla con una rampa de 12 °C / min hasta 550 °C y mantenidas a esa temperatura durante 4 horas.
- Además, a una de las muestras de zeolita tratada con NaOH 0,10 M se le repitió nuevamente el tratamiento completo, bajo las mismas condiciones.

El rendimiento, calculado como la relación entre la masa de zeolita recuperada luego de la calcinación y la masa de zeolita suspendida en la solución alcalina, varió en el rango de 72-80 % *p/p* en cada etapa de lixiviación.

### 2.3. *Estabilización hidrotérmica*

Como se mencionó en el Capítulo 1, durante la operación industrial en una unidad de FCC el catalizador opera cíclicamente bajo condiciones muy severas, debiendo circular entre la zona de reacción y la de regeneración. Así, va sufriendo alteraciones en sus propiedades, evolucionando hacia el estado denominado “de equilibrio” (Scherzer, 1989). El mismo se caracteriza por una distribución de edades de las partículas, debido a las pérdidas, extracciones y reposiciones que se realizan diariamente para mantener la actividad del inventario, y sus propiedades promedio son estables y pueden considerarse representativas del conjunto.

Si bien la zeolita utilizada como material de partida en esta Tesis fue una zeolita comercial ultraestabilizada (USY), la cual ha sido tratada hidrotérmica y químicamente por el fabricante para lograr su estabilización (de Jong y col., 2010), las modificaciones introducidas durante el proceso de desilicación pudieron haber ocasionado alteraciones en la estructura cristalina. Entonces, se consideró necesario someter las zeolitas desilicadas a un tratamiento de estabilización a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua, de manera de imitar las condiciones severas a las que se somete el catalizador en un proceso industrial de FCC. Para

llevar a cabo dicha estabilización se utilizó el método de tratamiento hidrotérmico (steaming), que consiste en poner en contacto las zeolitas con vapor durante cierto tiempo. De esta manera se pretende simular, de manera acelerada, el envejecimiento que sufrirían las partículas de catalizador en una unidad de FCC en la que se alternan de manera cíclica las etapas de reacción-stripping-regeneración, bajo condiciones extremas de temperatura y en presencia de vapor de agua.

El tratamiento de steaming aplicado a catalizadores de FCC, cuyo tamaño medio de partículas es de aproximadamente  $70\ \mu\text{m}$ , se suele realizar en reactores de lecho fluidizado (de la Puente y Sedran, 1997; Pujro, 2013). Sin embargo, cuando dicho tratamiento se aplica a partículas que no han sido aglomeradas, con tamaño y densidad menores a los de los catalizadores comerciales, la pérdida de material que se tendría en un reactor de lecho fluidizado, por arrastre de partículas finas, haría poco factible su uso en este caso. Por ello se debió diseñar un reactor de lecho fijo que permitiera el adecuado tratamiento de las zeolitas, pero sin ocasionar una pérdida excesiva de material. El reactor utilizado, que consiste en un reactor tubular de cuarzo, de lecho fijo, con una altura total de 75 cm, fue diseñado y construido específicamente para efectuar los tratamientos hidrotérmicos de zeolitas requeridos en esta Tesis, y se ilustra en la Figura 2.1. El lecho de zeolita se ubica en una región anular de 0,5 cm de diámetro interior y 2,0 cm de diámetro exterior. Por la parte inferior del tubo delgado central se alimenta un caudal constante de agua desionizada (0,5 g / min), la cual se vaporiza en la región inferior del horno. El vapor asciende por el tubo delgado central y a la salida, que se encuentra varios centímetros por encima del lecho de zeolita, se distribuye radialmente en el recinto que la contiene. De esta manera se asegura que, luego de los primeros minutos de operación en los que se arrastra el aire inicialmente presente en el reactor, la atmósfera en contacto con la zeolita se encuentra constituida exclusivamente por vapor de agua. A fin de comprobar la efectividad este nuevo reactor en el tratamiento hidrotérmico, se comparó la evolución sufrida por el tamaño de celda unitaria de un catalizador fresco de FCC tratado bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, utilizando este reactor de lecho fijo y un reactor de lecho fluidizado habitualmente utilizado para ese tipo de tratamientos, obteniéndose resultados similares con ambos reactores.

Para el tratamiento hidrotérmico se cargó una masa conocida de zeolita (aproximadamente 5 g) y se introdujo el reactor en un horno tubular tipo libro con una altura de 70 cm y un diámetro interior de 5 cm, que puede alcanzar temperaturas de trabajo de hasta  $1200\ ^\circ\text{C}$ . La calefacción es homogénea a lo largo del reactor debido a la disposición uniforme de las resistencias en una altura total de 60 cm. El proceso requiere el calentamiento del horno siguiendo un programa de temperatura que se inicia a temperatura ambiente y termina a  $788\ ^\circ\text{C}$

(ver Figura 2.2), manteniéndose esta temperatura constante durante el tiempo de tratamiento, el cual se contabiliza desde el momento en que el reactor alcanza los 788 °C. Una vez que la temperatura llega a 250 °C y se estabiliza durante 5 minutos, se habilita la alimentación de agua al reactor.

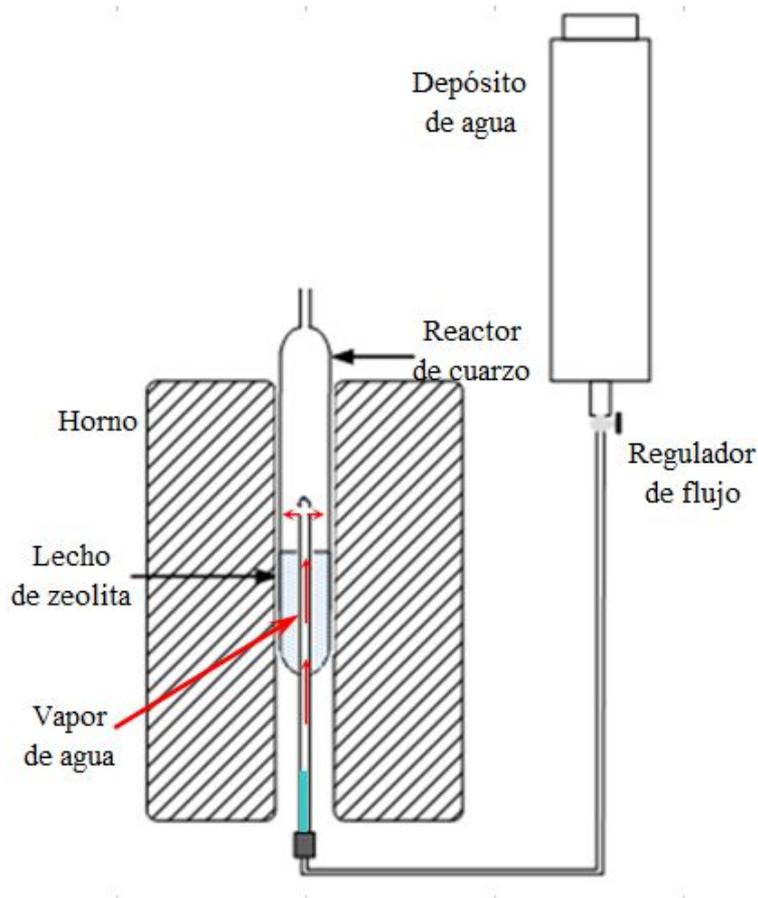


Figura 2.1 Esquema del equipo utilizado para el tratamiento hidrotérmico.

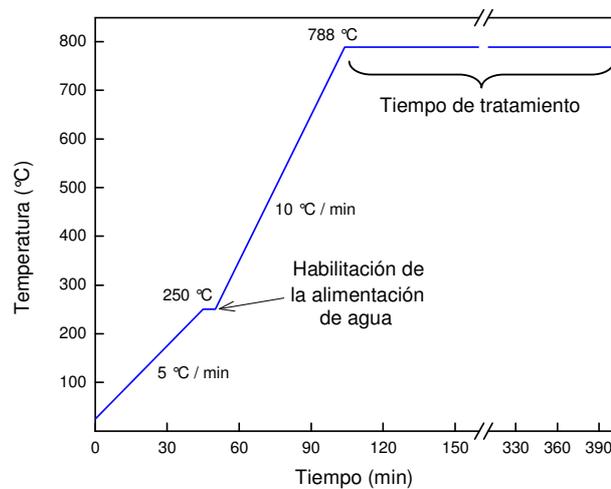


Figura 2.2 Programa de temperatura para el tratamiento hidrotérmico de zeolitas.

Las cuatro zeolitas sometidas a desilicación (Apartado 2.2) y la zeolita base sin modificar fueron estabilizadas por tratamiento hidrotérmico durante 5 horas a 788 °C.

El rendimiento del proceso, calculado como la relación entre la masa de zeolita recuperada luego del tratamiento hidrotérmico y la masa de zeolita cargada inicialmente en el reactor, varió en el rango de 86-93 % *p/p*. Las modificaciones que este tratamiento ocasionó sobre las diferentes muestras se caracterizaron por diversas técnicas (Apartado 2.6 “*Caracterización de los materiales catalíticos*”) y los resultados se discutirán en el Capítulo 3.

#### **2.4. *Atenuación de las propiedades ácidas de zeolitas Y***

Como se mencionó en el Capítulo 1, una forma de modular la acidez Brønsted de una zeolita Y en su forma protónica consiste en reemplazar parte de los protones inicialmente presentes en los sitios de intercambio por otros cationes que no generen un sitio ácido. Esa modificación se llevó a cabo por intercambio iónico mediante el procedimiento que se describe a continuación (Sato y col., 2003).

- Se utilizó una zeolita Y disponible comercialmente (Zeolyst CBV 760), la cual se sometió a intercambio iónico con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Anedra) 2,0 M (1 g zeolita / 5 mL solución) y luego se la secó a 110 °C durante 16 horas y se la calcinó a 550 °C durante 4 horas; de esta manera se tiene la seguridad de partir de una zeolita Y en su forma totalmente protónica, para la que se espera que su acidez Brønsted sea la máxima.
- Diferentes muestras del mismo batch de zeolita Y protónica se sometieron a intercambio iónico con soluciones acuosas de  $\text{NaNO}_3$  (Anedra) (0,02, 0,03 y 0,04 M) con una relación zeolita/solución de 1 g / 5 mL a una temperatura de 70 °C durante 3 horas. Al cabo de ese tiempo, las muestras fueron filtradas y lavadas con agua desionizada.
- Las zeolitas intercambiadas fueron secadas en estufa a 110 °C durante 16 horas y calcinadas en mufla con una rampa de 12 °C / min hasta 550 °C, permaneciendo a esa temperatura durante 4 horas.

#### **2.5. *Preparación de catalizadores compuestos***

Como se mencionó en el Capítulo 1, para efectuar de manera adecuada la evaluación catalítica de las zeolitas modificadas en un reactor de laboratorio de lecho fluidizado resulta

conveniente que tales zeolitas formen parte de un catalizador compuesto, de manera que se encuentren diluidas y que las partículas catalíticas tengan el tamaño adecuado para una correcta fluidización (Al-Khattaf y col., 2002), aproximándose de este modo a la forma comercial de los catalizadores de FCC.

Todos los prototipos de catalizadores fueron formulados con las siguientes proporciones másicas:

- 30 % zeolita
- 50 % matriz
- 20 % ligante.

A continuación se detalla el proceso utilizado para la preparación de los prototipos de catalizadores compuestos.

- Como matriz inerte se utilizó SiO<sub>2</sub> mesoporosa (Merck, grado cromatografía), la cual fue previamente tamizada, seleccionándose la fracción comprendida en el rango de 75-106  $\mu\text{m}$ , y calcinada durante 2 h a 550 °C con una rampa de calentamiento de 12 °C / min.
- 3 g de zeolita Y calcinada se mezclaron íntimamente en un crisol de porcelana con 5 g de SiO<sub>2</sub> tamizada y calcinada.
- A continuación se agregaron 5 g de SiO<sub>2</sub> coloidal al 40 % p/p (Ludox AS-40) y aproximadamente 5 g de agua desionizada, mezclándose todo con una espátula hasta formar una pasta homogénea.
- La pasta se secó en estufa a 110 °C durante 16 horas y el sólido obtenido se molió con mortero y se tamizó, seleccionándose la fracción comprendida en el rango de 75-106  $\mu\text{m}$ .
- El polvo tamizado se calcinó en mufla con una rampa de 12 °C / min hasta 550 °C, permaneciendo a esa temperatura durante 4 horas.

El rendimiento, calculado como la relación entre la masa de catalizador calcinado y la suma de las masas (base seca) de los diferentes componentes utilizados en la formulación, varió en el rango de 82-92 % p/p.

## 2.6. Caracterización de los materiales catalíticos

Los materiales catalíticos utilizados fueron preparados a partir de zeolitas comerciales, por modificaciones de diversas propiedades para el cumplimiento de fines específicos. Las

caracterizaciones, tanto de los materiales de partida, como en los diferentes estadios de su preparación, y finalmente los catalizadores al momento de su utilización en los experimentos de evaluación de performance catalítica, fueron llevadas a cabo con diversas técnicas, las cuales se describirán a continuación. Todas las caracterizaciones realizadas en esta Tesis se llevaron a cabo utilizando equipos pertenecientes a INCAPE.

### 2.6.1. Difracción de Rayos X

Para la determinación de propiedades cristalinas se utilizó la técnica de difracción de Rayos X (DRX), que permite caracterizar las fases presentes en sólidos, brindando información acerca del ordenamiento de los átomos en materiales cristalinos (Pecharsky y Zavalij, 2009).

Las determinaciones de los patrones de difracción de Rayos X se realizaron en un difractómetro Shimadzu XD-D1 de INCAPE, sobre un total de 24 muestras. La preparación de las muestras y la adquisición de los patrones de difracción se describen a continuación.

- Secado de la muestra: se realizó en estufa a una temperatura de 110 °C durante una hora.
- Incorporación del estándar interno: a la muestra secada se le incorporó silicio (Aldrich, -325 mesh, 99%), a razón de 0,05 g de silicio / 1 g de muestra. La mezcla física se homogeneizó utilizando un mortero.
- Acondicionamiento a humedad constante: una vez homogeneizadas, las muestras se colocaron en una cámara de humedad controlada y se las mantuvo durante 16 horas a una temperatura de 23 °C +/- 3 °C y una humedad relativa de 35 %, lograda mediante una solución saturada de CaCl<sub>2</sub>.
- Medición de los patrones de difracción de Rayos X: los difractogramas se registraron en el rango de  $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , con una velocidad de adquisición de 2 °/min y una resolución de 0,033 °, utilizando una fuente de radiación monocromática CuK $\alpha$  y un filtro de Ni.

#### 2.6.1.1. Determinación del tamaño de celda unitaria (TCU)

Como se mencionara en el Capítulo 1, el tamaño de celda unitaria en la zeolita Y está íntimamente relacionado con el número de átomos de aluminio por celda unitaria. Debido a que en los tetraedros de la red zeolítica la longitud del enlace Al-O es mayor que la del enlace Si-O (Scherzer, 1989), cuanto mayor sea el número de átomos de aluminio por celda unitaria de una zeolita Y dada, mayor será el tamaño de celda unitaria que la caracteriza.

El tamaño de celda unitaria  $TCU$  (Å) de los materiales zeolíticos se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM-D 3942-91, mediante la aplicación de la Ley de Bragg, a partir de la Ecuación 2.1:

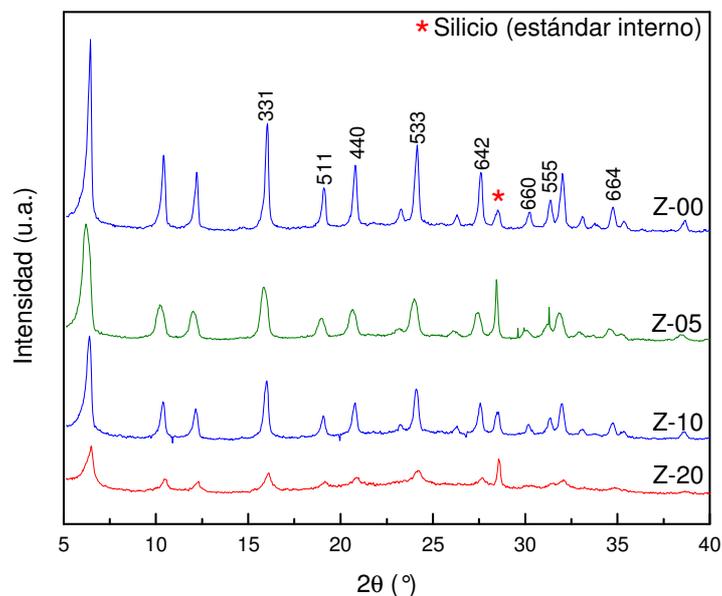
$$TCU = \left[ (d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

donde la distancia  $d_{hkl}$  (Å) entre los planos cristalinos cuyos índices de Miller son  $h, k$  y  $l$  se obtiene como:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.2)$$

siendo  $\lambda$  (Å) la longitud de onda de la fuente de rayos X (1,542 Å para la fuente de radiaciones  $CuK\alpha$  utilizada en este trabajo), y  $\theta$  (°) el ángulo de reflexión donde se observa un determinado pico. La adecuada localización de los picos de reflexión de la muestra se realiza tomando como referencia el pico debido al silicio utilizado como estándar interno, el cual produce una reflexión a  $2\theta = 28,47^\circ$ .

En la Figura 2.3 se muestran, a modo de ejemplo, los difractogramas de algunas de las zeolitas Y sometidas a desilicación, los cuales serán descritos y discutidos en el Capítulo 3, Apartado 3.2.2 “Propiedades cristalinas”. En la Tabla 2.1 se identifican los picos utilizados para el cálculo del tamaño de celda unitaria.



**Figura 2.3** Difractograma de Rayos X de diferentes muestras de zeolita Y.

**Tabla 2.1** Reflexiones en el difractograma de las zeolitas Y utilizadas para el cálculo del tamaño de celda unitaria.

Plano	$(h^2+k^2+l^2)$	Reflexión $2\theta$ (°)
533	43	23,7
642	56	27,1
555	75	31,5

2.6.1.2. **Determinación de la cristalinidad relativa**

La cristalinidad relativa en los diferentes materiales se determinó mediante lo descrito en la norma ASTM-D 3906-91. El porcentaje de cristalinidad de una muestra dada, con respecto a una muestra de referencia a la que arbitrariamente se le asigna una cristalinidad de 100% se calcula como:

$$Cristalinidad (\%) = \frac{\sum_{j=1}^8 A_j^{muestra}}{\sum_{j=1}^8 A_j^{referencia}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

donde las  $A_j^{muestra}$  son las áreas de cada uno de los picos indicados en la Tabla 2.2 para una muestra determinada, y las  $A_j^{referencia}$  son las áreas correspondientes a los respectivos picos de la muestra tomada como referencia.

**Tabla 2.2** Reflexiones en el difractograma de las zeolitas Y utilizadas para el cálculo de la cristalinidad relativa.

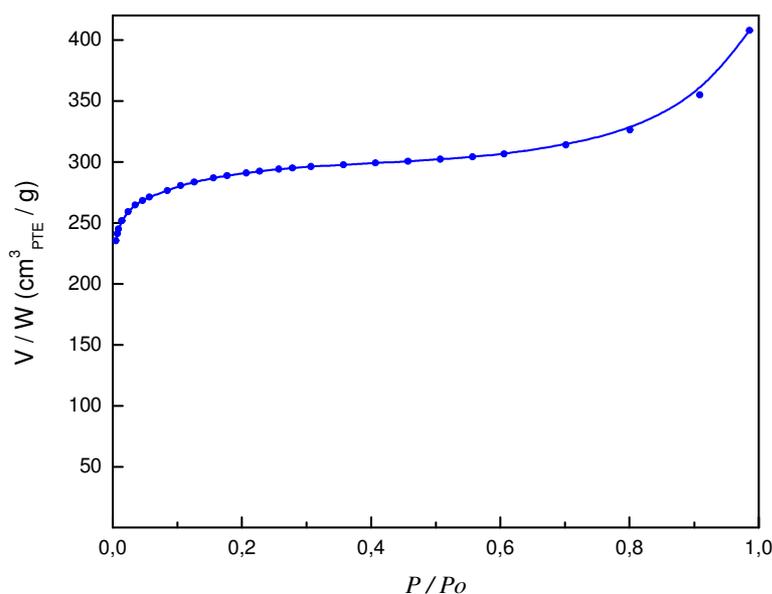
Plano	Reflexión $2\theta$ (°)
331	15,7
511	18,7
440	20,4
533	23,7
642	27,1
660	30,8
555	31,5
664	34,2

La integración para el cálculo de las áreas de los diferentes picos se llevo a cabo utilizando el método de los trapecios.

### 2.6.2. Fisisorción de N<sub>2</sub>

Para la determinación de las propiedades texturales en materiales porosos se utiliza comúnmente la técnica de fisisorción de gases inertes, como el N<sub>2</sub>, que permite obtener valiosa información acerca del área específica y el volumen de poros (Gregg y Sing, 1982). Además, mediante la aplicación de modelos adecuados, es posible discriminar la proporción de área o de volumen debida a los microporos ( $d_p < 20 \text{ \AA}$ ), la correspondiente a los mesoporos ( $20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$ ) y a los macroporos ( $500 \text{ \AA} < d_p$ ) (Rouquerol y col., 1994); como así también, determinar la distribución de tamaños de poros y el diámetro medio de mesoporos.

Las determinaciones de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se realizaron en un sortómetro Quantachrome Autosorb-1, caracterizándose un total de 24 muestras. Las muestras previamente calcinadas fueron desgasadas a vacío durante 2 horas a 300 °C, previo a la adsorción. Para cada muestra, la determinación de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C se realizó en el rango de presiones relativas de  $0,005 < P/P_o < 0,98$ , mediante la adquisición de 28 puntos. Para  $P/P_o < 0,55$  se admitió una tolerancia en la presión relativa de  $10^{-4}$ - $10^{-3}$ , permitiendo que se establezca el equilibrio de adsorción durante 2 minutos, y para  $P/P_o > 0,55$  se admitió una tolerancia en la presión relativa de  $10^{-3}$ - $10^{-2}$ , asegurando el equilibrio de adsorción durante 1 minuto. En la Figura 2.4 se muestra la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> de la zeolita comercial utilizada en esta Tesis para la preparación de los diferentes materiales catalíticos.



**Figura 2.4** Isoterma de fisisorción de N<sub>2</sub> para una zeolita Y comercial (Zeolyst CBV 760).

A continuación se describirán los diversos modelos aplicados para obtener las propiedades texturales de los diferentes materiales.

### 2.6.2.1. Superficie específica ( $S_{BET}$ )

Este modelo calcula el área superficial de un material poroso a partir de la cantidad de adsorbato necesaria para el cubrimiento de una monocapa (Gregg y Sing, 1982). La superficie específica  $S_{BET}$  ( $m^2/g$ ) se calcula a partir del volumen de gas adsorbido (expresado a 25 °C y 1 atm) hasta formar la monocapa, según:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{W} \left( \frac{N_o \sigma}{v_m} \right) \quad (2.4)$$

donde:

$V_m$  es el volumen de gas ( $cm^3$ , a presión y temperatura estándar (PTE, 25 °C y 1 atm)) requerido para formar la monocapa (ver Ecuación 2.5)

$N_o$  es el número de Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol

$\sigma$  es la superficie proyectada de una molécula de adsorbato; para el caso del  $N_2$  adsorbido a -196 °C es  $16,2 \text{ \AA}^2 = 1,62 \cdot 10^{-19} m^2$

$v_m$  es el volumen molar de un gas ideal (a 25 °C y 1 atm) =  $22414 cm^3/mol$

$W$  es la masa de la muestra (g).

El volumen de gas requerido para formar la monocapa se obtiene a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta que surge de la linealización de la isoterma de adsorción, según el modelo propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET, 1938). El rango de presiones relativas en el que se cumple la linealidad suele ser  $0,05 < P/P_o < 0,35$ , y la expresión linealizada adopta la forma:

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} P/P_o \quad (2.5)$$

donde:

$P/P_o$  es la presión relativa del adsorbato (adimensional)

$V$  es el volumen de gas ( $cm^3$ , a 25 °C y 1 atm) adsorbido hasta la presión relativa  $P/P_o$

$C$  es un parámetro de interacción adsorbato-adsorbente relacionado con la energía neta de adsorción (adimensional).

### 2.6.2.2. **Volumen total de poros ( $V_{TP}$ )**

El volumen total de poros  $V_{TP}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) se expresa como el volumen de adsorbato líquido requerido para el llenado de los poros, y se calcula a partir del volumen de gas (a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$ ) adsorbido hasta lograr una presión relativa de 0,98, según:

$$V_{TP} = \frac{V_{(0,98)}}{W} \left( \frac{\rho_{N_2, gas}}{\rho_{N_2, liq}} \right) \quad (2.6)$$

donde:

$V_{(0,98)}$  es el volumen de gas ( $\text{cm}^3$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$ ) adsorbido hasta la presión relativa  $P/P_0 = 0,98$

$\rho_{N_2, gas}$  es la densidad del nitrógeno gaseoso =  $0,001122\text{ g/cm}^3$  (a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$ )

$\rho_{N_2, liq}$  es la densidad del nitrógeno líquido =  $0,724\text{ g/cm}^3$  (a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 2.6.2.3. **Volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) y superficie de mesoporos ( $S_{meso}$ )**

Tanto el volumen de microporos como la superficie de mesoporos pueden determinarse mediante el método  $t$ -plot, que consiste en la aplicación de un modelo estadístico que considera el cubrimiento uniforme de un material en el que cada capa comienza a llenarse una vez que se ha cubierto completamente la anterior (de Boer y col., 1966).

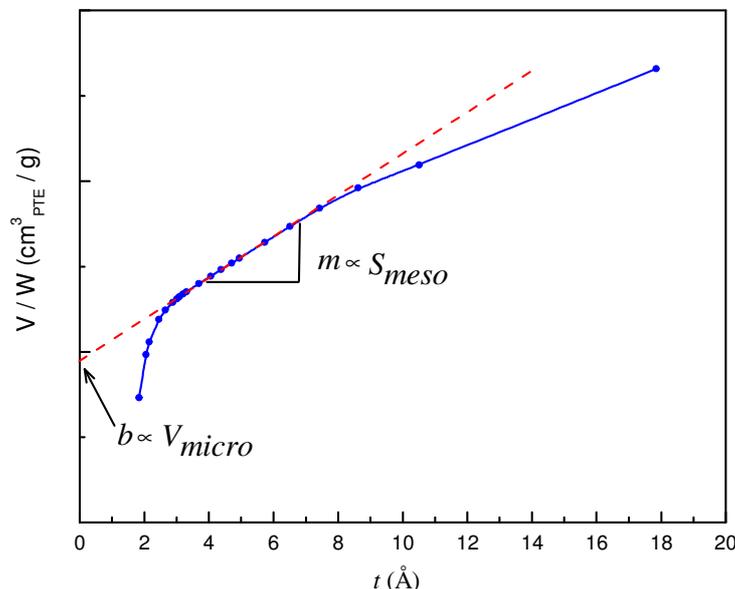
La representación gráfica del volumen de gas (a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1\text{ atm}$ ) adsorbido por unidad de masa del sólido  $V/W$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) hasta la presión relativa  $P/P_0$  versus el espesor estadístico  $t$  ( $\text{\AA}$ ), a la misma presión relativa, presenta un comportamiento lineal en un rango aproximado de  $3\text{ \AA} < t < 7\text{ \AA}$ . A partir de la pendiente y la ordenada al origen de esa línea recta se obtienen la superficie de mesoporos  $S_{meso}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) y el volumen de microporos  $V_{micro}$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) respectivamente, luego de haber efectuado las correcciones correspondientes para mantener la consistencia de las unidades utilizadas (ver Figura 2.5).

$$\frac{V}{W} = \left( S_{meso} \frac{\rho_{N_2, liq}}{\rho_{N_2, gas}} 10000 \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \text{\AA}} \right) t + \left( V_{micro} \frac{\rho_{N_2, liq}}{\rho_{N_2, gas}} \right) \quad (2.7)$$

donde:

$t$  ( $\text{\AA}$ ) es el espesor estadístico que tendría una capa de adsorbato adsorbida hasta la presión relativa  $P/P_0$ , a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  sobre un sólido no poroso, calculado a partir de la ecuación propuesta por de Boer y col. (1966) como

$$t = \left( \frac{13,99 \text{ \AA}^2}{\log(P_o / P) + 0,034} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$



**Figura 2.5** Método  $t$ -plot. Volumen adsorbido por unidad de masa del sólido vs  $t$ .

#### 2.6.2.4. Distribución de tamaños de mesoporos (DTP) y diámetro medio ( $\bar{d}_p$ )

La distribución de tamaños de poros de un sólido (DTP) es una representación funcional que indica la proporción de poros con diámetros menores o iguales a cierto valor  $d_p$  (Cranston e Inkley, 1957); es decir, una medida de cuántos poros de cierto tamaño se observan. El volumen o superficie de tales poros se computa a partir de la cantidad de adsorbato adsorbida hasta un determinado valor de presión relativa  $P / P_o$ , mientras el diámetro de poros ( $d_p$ ) se calcula utilizando diversos modelos. Uno de los modelos más utilizados es el propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH, 1951), que se basa en la ecuación de Kelvin (aplicable a partir de  $d_p > 20 \text{ \AA}$ ) asumiendo condensación capilar en poros de geometría cilíndrica,

$$r_k = \frac{-2 \gamma V_{N_2} \cos \phi 10^8 \text{ \AA}}{R T \ln(P/P_o) \text{ cm}} \quad (2.9)$$

donde,

$r_k$  es el radio ( $\text{\AA}$ ) del canal cilíndrico en el cual se produce la condensación del adsorbato

$\gamma$  es la tensión superficial del  $N_2$  en su punto de ebullición =  $8,85 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$

$V_{N_2}$  es el volumen de un mol de nitrógeno líquido =  $34,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$\phi$  es el ángulo de contacto adsorbente-adsorbato  $\cong 0^\circ$

$T$  es la temperatura de ebullición del  $N_2 = 77\text{ K}$  ( $-196^\circ\text{C}$ )

$R$  es la constante universal de los gases =  $8,314\text{ J / (mol K)}$ .

Dado que cierta adsorción ya tuvo lugar en las paredes de los poros previo a la condensación,  $r_K$  no representa el verdadero radio de poro. Por ello debe realizarse una corrección teniendo en cuenta el espesor estadístico  $t$  de la capa adsorbida previamente (Ecuación 2.8). Así, el diámetro de poros que verdaderamente se corresponde con una presión relativa  $P/P_0$  es:

$$d_p = 2(r_K + t). \quad (2.10)$$

La distribución de tamaños de mesoporos puede expresarse en forma acumulativa:

- Volumen de poros en función del diámetro de poros (Vol vs  $d_p$ )
- Superficie de poros en función del diámetro de poros (Sup vs  $d_p$ )

o en forma diferencial:

- $d(\text{Vol})/d(d_p)$  vs  $d_p$
- $d(\text{Sup})/d(d_p)$  vs  $d_p$
- $d(\text{Vol})/d(\log(d_p))$  vs  $d_p$
- $d(\text{Sup})/d(\log(d_p))$  vs  $d_p$ .

donde Vol es el volumen acumulado de mesoporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) cuyos diámetros son inferiores a  $d_p$  ( $\text{Å}$ ) y Sup es la superficie acumulada ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) de aquellos mesoporos cuyos diámetros son inferiores a  $d_p$ .

El diámetro medio de mesoporos  $\bar{d}_p$  ( $\text{Å}$ ) puede determinarse a partir de la distribución de tamaños de mesoporos. Cuando una variable continua, por ejemplo  $d_p$ , tiene una distribución dada  $g(d_p)$ , el valor promedio de dicha variable puede expresarse como (Montgomery y Runger, 2003):

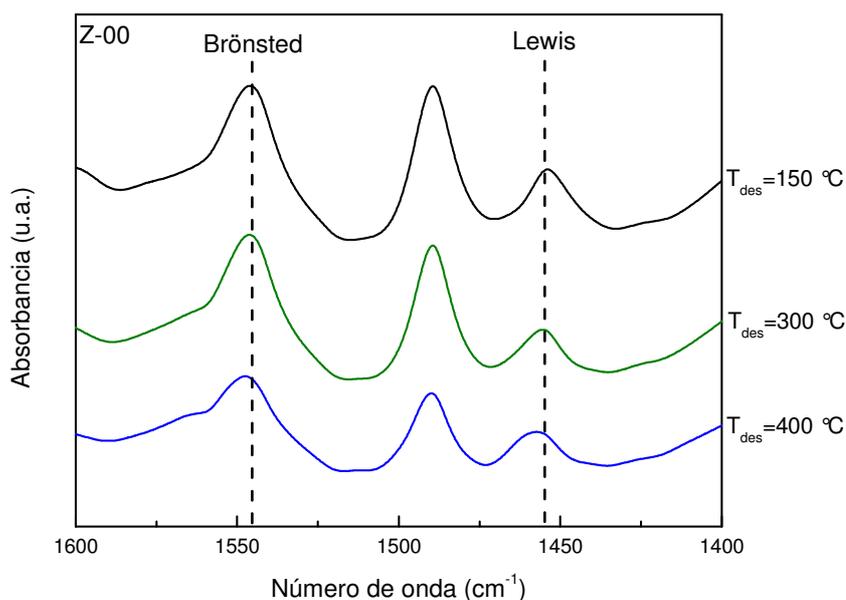
$$\bar{d}_p = \frac{\int_{20\text{Å}}^{500\text{Å}} d_p g(d_p) d(d_p)}{\int_{20\text{Å}}^{500\text{Å}} g(d_p) d(d_p)} \quad (2.11)$$

donde:

$g(d_p)$  es la distribución de tamaños de mesoporos, dada por  $d(\text{Vol})/d(d_p)$  ( $\text{cm}^3/\text{g}/\text{Å}$ ).

### 2.6.3. Espectroscopía infrarroja

Para la determinación de las propiedades ácidas en diferentes materiales sólidos, como zeolitas, catalizadores comerciales, óxidos ácidos, etc., se puede utilizar la técnica de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina (Py) u otras bases como moléculas sonda. De la interacción de esta molécula con los sitios ácidos de diferente naturaleza presentes en el sólido surgirán diferentes vibraciones en el anillo aromático de la piridina. En el espectro IR de la piridina adsorbida sobre materiales sólidos, la región comprendida entre 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Brönsted o Lewis) presentes en la superficie (ver Figura 2.6). Así, la banda ubicada en torno a 1540  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al ion piridinio, que se origina por adsorción de una molécula de piridina sobre un sitio ácido de Brönsted. Por otro lado, la banda existente en torno a los 1450  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a piridina adsorbida sobre sitios Lewis, mediante un enlace de coordinación debido al par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno de la piridina (Lercher y col., 1996).



**Figura 2.6** Espectros IR de piridina adsorbida sobre zeolita Y (Zeolyst CBV 760).

Previo al análisis por espectroscopía infrarroja las muestras fueron pretratadas a vacío y a alta temperatura, como se describirá a continuación, para eliminar el agua y otro tipo de impurezas que pudieran estar adsorbidas y asegurar que su superficie esté limpia para permitir la adecuada adsorción de las moléculas sonda. El equipo de alto vacío utilizado para el pretratamiento de las muestras fue específicamente construido y puesto a punto para el

desarrollo de esta Tesis. Las determinaciones de los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu IR Prestige-21, analizándose un total de 14 muestras.

El procedimiento de pretratamiento de las muestras y la adquisición de los espectros de infrarrojo fue el siguiente.

- Conformado de la pastilla: con la muestra previamente calcinada se formó una pastilla de aproximadamente 100 mg (17 mm de diámetro) mediante prensado con una fuerza de 2 toneladas durante 2 minutos.

- Pretratamiento (desgasado): la pastilla se colocó en una celda de vidrio en forma de T, provista de ventanas de  $\text{CaF}_2$  (Aldrich) específicas para espectroscopía IR, que cuenta además con las válvulas necesarias para la evacuación e inyección de piridina. El pretratamiento consistió en evacuar las muestras hasta presiones absolutas en el orden de  $10^{-4}$  Torr y calentar las mismas con una rampa de  $14\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  hasta  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniéndolas luego a esa temperatura durante 2 horas.

- Medición de espectro IR de la muestra limpia: luego de enfriar la celda hasta temperatura ambiente se registró el espectro de la pastilla sola (previo a la inyección de piridina). Dicho espectro será luego utilizado como referencia, como se explicará en el Apartado 2.6.3.1 “*Determinación de acidez Brönsted y Lewis*”.

- Inyección de piridina: luego de registrar el espectro de la pastilla limpia, y con la celda bajo vacío, se inyectaron  $30\ \mu\text{L}$  de piridina (Merck) a través de un septum (Supelco) especial que permite la inyección sin que se pierda el vacío en la celda, y a continuación se dejó el sistema estanco durante 15 minutos para asegurar que se establezca el equilibrio de adsorción.

- Desorciones a diferentes temperaturas: luego de haber saturado la pastilla con piridina se procedió a desorber la misma a diferentes temperaturas. Para ello se evacuó la celda hasta presiones absolutas en el orden de  $10^{-4}$  Torr y se las trató térmicamente con una rampa de  $14\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  hasta 150, 300 y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, manteniéndolas a la temperatura final durante 15 minutos.

- Medición de espectro IR de la pastilla con piridina adsorbida: al finalizar cada uno de los tratamientos a 150, 300 y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , y luego de enfriar la celda hasta temperatura ambiente, se procedió a registrar los respectivos espectros. La medición (en modo absorbancia) se llevó a cabo mediante 40 adquisiciones (scans), en el rango de  $3800\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $3,86\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.6.3.1. Determinación de acidez Brönsted y Lewis

La acidez debida a los sitios Brönsted B ( $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}$ ) se obtiene a partir del área del pico correspondiente al ion piridinio, el cual se da en torno a los  $1540\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina (ver Figura 2.6). Previo a efectuar la integración de dicho pico se debe restar al espectro de la pastilla más la piridina el espectro correspondiente a la pastilla limpia, de manera de estar integrando sólo la señal de absorbancia correspondiente a la piridina. La acidez Brönsted se calculó como:

$$B = \frac{\frac{\pi}{4}(D)^2 A_{1540}}{IMEC_B m_{\text{solido}}} \quad (2.12)$$

donde:

$D$  es el diámetro de la pastilla = 1,7 cm

$A_{1540}$  es el área debajo del pico que se da en torno a los  $1540\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina ( $\text{cm}^{-1}$ )

$IMEC_B$  es el coeficiente de extinción molar integrado correspondiente al pico que se da en torno a los  $1540\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina =  $1,67\text{ cm}/\mu\text{mol}$  (Emeis, 1993)

$m_{\text{solido}}$  es la masa de la muestra (g).

De manera similar, la acidez debida a los sitios Lewis L ( $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}$ ) se obtiene a partir del área del pico del espectro de absorción correspondiente a la piridina que interactúa mediante enlaces de coordinación con esos sitios. Dicha interacción produce una banda de absorción en la región infrarroja del espectro en torno a los  $1450\text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 2.6). Luego de sustraer el espectro correspondiente a la pastilla limpia se procede a efectuar la integración. La acidez Lewis se calcula como:

$$L = \frac{\frac{\pi}{4}(D)^2 A_{1450}}{IMEC_L m_{\text{solido}}} \quad (2.13)$$

donde:

$A_{1450}$  es el área bajo el pico que se da en torno a los  $1450\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina ( $\text{cm}^{-1}$ )

$IMEC_L$  es el coeficiente de extinción molar integrado correspondiente al pico que se da en torno a los  $1450\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina =  $2,22\text{ cm}/\mu\text{mol}$  (Emeis, 1993).

La integración de la señal de absorbancia se efectuó mediante el método de los trapecios.

#### **2.6.4. Espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES)**

Para la determinación de la composición elemental en muestras sólidas se recurrió al análisis por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido. Específicamente, dicho análisis permitió determinar el contenido másico de elementos como Si, Al y Na en la zeolita base y las diferentes zeolitas modificadas en laboratorio. Las muestras previamente molidas y acondicionadas en estufa durante 3 horas a 120 °C fueron pesadas con exactitud y luego se digirieron con ácido fluorhídrico en un digestor de microondas Milestone START D. Luego se las llevó a volumen conocido utilizando agua desionizada y se las filtró. La solución final se analizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido por argón en un espectrómetro Perkin-Elmer ICP OPTIMA 2100. Mediante esta técnica se caracterizaron un total de 9 muestras.

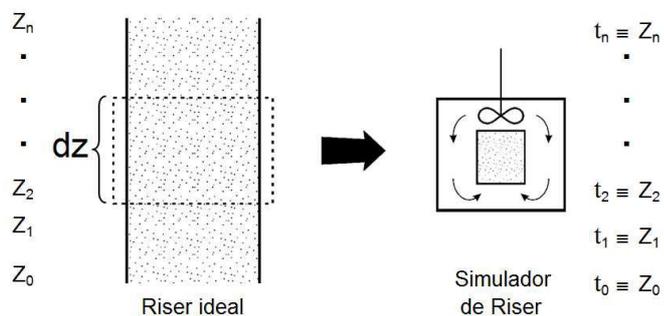
#### **2.7. Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos**

La performance catalítica de los distintos materiales preparados en esta Tesis se evaluó mediante experimentos de conversión de hidrocarburos utilizando un reactor batch, de mezcla perfecta y lecho fluidizado, el Simulador de Riser CREC, cuyo funcionamiento se detallará a continuación. Las experiencias de craqueo de hidrocarburos se llevaron a cabo teniendo en cuenta dos niveles de complejidad; en un principio los catalizadores fueron evaluados utilizando reactivos modelo puros y luego se los evaluó utilizando una alimentación industrial de FCC (VGO).

##### **2.7.1. Reactor Simulador de Riser CREC**

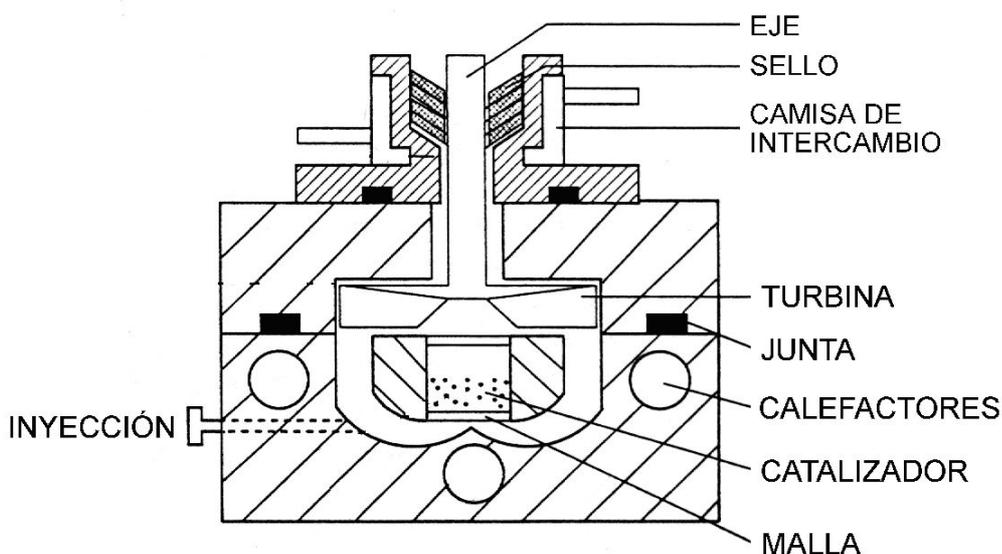
El reactor Simulador de Riser CREC fue diseñado específicamente para la evaluación de diversos aspectos del proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC), reproduciendo las condiciones ideales del reactor riser industrial (de Lasa, 1992). La unidad empleada en esta Tesis fue construida con permiso de los propietarios de la patente en el marco de un convenio de cooperación académica entre la Facultad de Ingeniería Química (UNL) y la Faculty of Engineering Science (University of Western Ontario UWO, London, Ontario, Canadá). Su diseño se basa en que el comportamiento de un elemento diferencial del riser ideal (Figura 2.7), en el que catalizador y reactivos viajan juntos desde que se ponen en contacto en la parte inferior del riser, puede considerarse análogo al del mismo elemento dentro de un reactor discontinuo en el que se conservan las mismas condiciones. De esta manera, el desplazamiento

y contacto entre sí de catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser industrial es representado por la evolución del tiempo en el Simulador de Riser CREC.

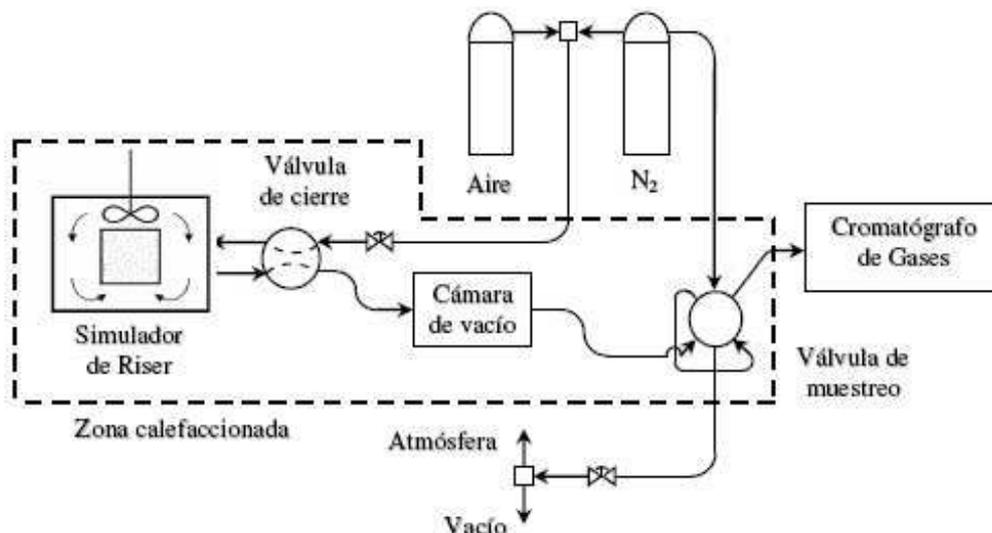


**Figura 2.7** Analogía entre desplazamiento en un reactor riser ideal y tiempo de reacción en el Simulador de Riser CREC.

En la Figura 2.8 se muestra un esquema del reactor Simulador de Riser CREC. El reactor posee una turbina sobre la cámara que contiene al catalizador entre dos placas porosas. Dicha turbina gira a muy alta velocidad (7500 rpm), produciendo una succión en la zona central superior, lo que genera una recirculación de los gases: ascendente en el centro, a través de la cámara, fluidizando el lecho catalítico, y descendente por la región anular exterior (ver Figuras 2.7 y 2.8). El calentamiento del reactor hasta la temperatura deseada se logra mediante tres resistencias calefactoras 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 accesorios se presenta en la Figura 2.9.



**Figura 2.8** Esquema del reactor Simulador de Riser CREC.



**Figura 2.9** Esquema de la unidad de laboratorio Simulador de Riser CREC y sus accesorios.

La operación del reactor incluye los siguientes pasos:

- Carga de catalizador (entre 0,4 y 1,0 g) y posterior cierre de la canasta.
- Acondicionamiento del catalizador para su utilización en reacciones de craqueo: calentamiento en atmósfera inerte (nitrógeno) hasta alcanzar la temperatura de reacción. Si hiciese falta regeneración, la misma se lleva a cabo a alta temperatura (570 °C) con pasaje de aire durante 35 minutos, luego se enfría el reactor hasta la temperatura de reacción.
- Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de reacción prefijada (entre 450 °C y 550 °C, según el caso) se genera en el reactor una atmósfera inerte mediante evacuaciones sucesivas intercaladas con ingresos de nitrógeno para efectuar el barrido del sistema. Logrado esto, se deja el reactor con una leve sobrepresión de nitrógeno y se cierra la válvula de cierre de modo de aislarlo del resto del sistema. Luego se hace vacío en la cámara de vacío hasta alcanzar una presión absoluta del orden de 0,5 psia, para que una vez finalizada la experiencia, y cuando se conecten el reactor y la cámara, se evacue la mayor parte de los gases del reactor.
- Se pone en marcha la turbina a una velocidad de 7500 rpm logrando la fluidización del lecho catalítico.
- En estas condiciones, se inyecta la alimentación (0,1-0,2 mL) por medio de una jeringa. Al vaciarse la jeringa, el émbolo acciona un interruptor que activa el temporizador (timer) para el control del tiempo de reacción previamente establecido.
- En las condiciones de reacción (alta temperatura y turbulencia), la muestra líquida inyectada es vaporizada de manera prácticamente instantánea. Una vez cumplido el

tiempo de reacción prefijado, el temporizador abre automáticamente la válvula de cierre y se evacua en forma casi instantánea aproximadamente el 95 % de los gases, dando así por concluida la experiencia. Finalizada la evacuación, se activa nuevamente la válvula de cierre aislando el reactor. En el reactor queda el catalizador desactivado por la deposición de coque sobre su superficie, el cual es sometido a una evacuación hasta una presión de 1 psia, para desorber los hidrocarburos que pudieron haber quedado adsorbidos en él, y luego es barrido en corriente de gas inerte (nitrógeno). Una vez enfriado el reactor el catalizador será retirado para su posterior análisis por oxidación a temperatura programada, como se describirá más adelante (Apartado 2.7.3).

- Los productos y la alimentación sin convertir se almacenan en estado gaseoso en la cámara de vacío, calefaccionada a 330 °C. Por medio de una válvula de muestreo, luego se toma una muestra de la cámara para ser analizada por cromatografía gaseosa on-line.

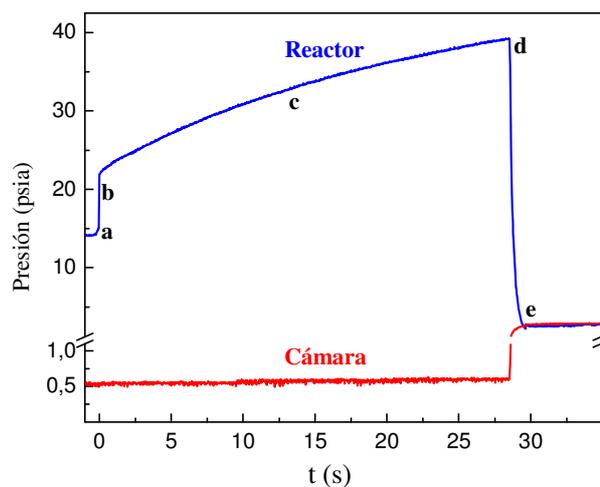
El reactor Simulador de Riser CREC puede reproducir las condiciones operativas de unidades comerciales, tanto en temperatura (hasta 600 °C), relación catalizador/alimentación (de 1,5 a 15), tiempos de reacción reducidos (desde 0,5 s, hasta minutos) y, lo que constituye un aspecto muy importante, en presencia de un lecho catalítico fluidizado. El reactor Simulador de Riser CREC presenta excelentes performances y buenos porcentajes de recuperación en los balances de masas a bajos tiempos de operación. Los cierres en los balances de masas en todos los casos estuvieron comprendidos entre 90 y 105 %.

Dado que el reactor está confinado en un bloque de acero inoxidable de gran tamaño, el mismo tiene una importante inercia térmica que permite operarlo en condiciones isotérmicas. 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 adquiridos con 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. Los sensores digitales de presión son marca INVENSYS (Honeywell), empleándose para el reactor el modelo ASDX100 de rango 0 a 100 psi con sensibilidad de 0,040 V/psi, y para la cámara de vacío el modelo ASDX030 de rango 0 a 30 psi con sensibilidad 0,133 V/psi. La exactitud de los sensores fue verificada mediante una columna de mercurio para el sensor del reactor y con un vacuómetro test para el de la cámara de vacío, lográndose en ambos casos una exactitud de 0,1 psi.

El comportamiento fluidodinámico del lecho fluidizado en el reactor Simulador de Riser CREC fue estudiado empleando un anemómetro, y con técnica de fibras ópticas y láser por Pekediz y col. (1992). Para medir el grado de mezclado, se empleó un anemómetro (un filamento caliente, tipo detector TCD) que además de medir la velocidad de la corriente gaseosa permitió evaluar con muy bajo tiempo de respuesta la concentración de hidrógeno en dicha corriente gaseosa. Se inyectaron entonces trazas de ese gas en una atmósfera de argón y se determinó su concentración. Se concluyó que si la turbina giraba a 7350 rpm el tiempo de mezclado era de 20 ms. Realizando experiencias en atmósfera de nitrógeno, se pudo verificar que para lograr una correcta y rápida vaporización de alimentaciones comerciales de FCC (VGO), la velocidad de agitación de la turbina debía ser del orden de 7500 rpm. Por otra parte, fue empleada una técnica de fibra óptica para medir parámetros de fluidización del lecho mediante el pasaje de un gas. En atmósfera de nitrógeno (a 1 atm y 25 °C), Pedekiz y col. (1992) concluyeron que para lograr una correcta fluidización del lecho la turbina debía girar a no menos de 6000 rpm. Empleando entonces alimentaciones con mayor densidad que el nitrógeno y una agitación de 7500 rpm se logra la correcta fluidización.

Los perfiles de presión instantánea obtenidos durante los experimentos en el Simulador de Riser CREC aportan una muy rica información, dado que no sólo permiten resolver los balances de masas para cada experiencia, sino que además podrían utilizarse en estudios cinéticos y de modelado. A modo de ejemplo, en la Figura 2.10 se ilustran las evoluciones temporales de las presiones, tanto en el reactor Simulador de Riser CREC como en la cámara de vacío, para una experiencia con inyección de VGO a 510 °C y un tiempo de reacción de 30 s. A tiempo cero se produce la inyección de la muestra líquida (punto a), la cual se vaporiza por las condiciones existentes en el reactor (etapa b). Luego la alimentación se convierte, aumentando progresivamente el número de moles y, en consecuencia, la presión (etapa c). Una vez cumplido el tiempo fijado en el temporizador, automáticamente se produce la apertura de la válvula de cierre mediante un actuador de alta velocidad (punto d), llegando a establecerse el equilibrio de las presiones entre el reactor y la cámara de vacío (punto e).

Mediante el empleo de los datos de estas curvas de presión es posible realizar el balance de masas en cada experimento llevado a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC. El procedimiento se describirá en detalle en el Apartado 2.7.4 “Balances de masas en el reactor Simulador de Riser CREC”.



**Figura 2.10** Perfiles de presiones en el reactor Simulador de Riser CREC y en la cámara de vacío.

### 2.7.2. *Análisis de los gases*

Los productos gaseosos de reacción provenientes del reactor Simulador de Riser CREC se analizaron on-line, en diversos cromatógrafos, con las siguientes condiciones de operación:

**MÉTODO 1: Cromatógrafo Hewlett Packard HP 6890.** Método de análisis utilizado en los experimentos de craqueo de *n*-hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>) y gas oil de vacío (VGO).

Inyector:

- Temperatura: 300 °C
- Relación split: 50:1

Columna:

- Modelo: HP-1 (no polar, Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 250 μm.
- Fase estacionaria: Cross-linked methyl silicone gum.
- Espesor de fase estacionaria: 0,25 μm.
- Gas carrier (N<sub>2</sub>): Caudal 0,5 cm<sup>3</sup>/min, constante.

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 8 °C/min hasta 200 °C, manteniendo esa temperatura durante 1 min, luego una rampa de 30 °C/min hasta 320 °C, y finalmente 11 min a 320 °C.

Detector:

- Temperatura: 330 °C
- Caudal aire: 350 cm<sup>3</sup>/min
- Caudal hidrógeno: 30 cm<sup>3</sup>/min
- Make up (N<sub>2</sub>): 30 cm<sup>3</sup>/min

El programa en el horno fue optimizado de modo de lograr una performance que priorice:

- Compuestos en el rango C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>: separación por número de átomos de carbono.
- Compuestos en el rango C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>: separación por número de átomos de carbono e identificación por tipo de compuesto: olefinas, parafinas, naftenos, aromáticos.
- Compuestos en el rango de la gasolina (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>): identificación de la mayor cantidad de compuestos individuales posibles.
- Compuestos con punto de ebullición mayor a 216 °C: elución completa de la mezcla en tiempo razonable.

La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación de los tiempos de retención con referencias existentes en el grupo de investigación para las mismas condiciones de análisis. La identificación realizada previamente involucró la utilización de patrones cromatográficos certificados y el análisis de muestras por espectrometría de masas (GC/MS) y posterior comparación. Además, en los casos en que no se dispone de patrones, y teniendo en cuenta que se utiliza una columna no-polar, es posible relacionar los puntos de ebullición de los hidrocarburos con los respectivos tiempos de retención. Toda la información previa permite contar con un cromatograma “base” donde un importante número de compuestos están identificados por su tiempo de retención.

A modo de ejemplo, en la Figura 2.11 se muestra uno de los cromatogramas obtenidos en la conversión de VGO, y en las Figuras 2.12 a 2.14, un detalle de los diferentes cortes, mostrando con mayor claridad sólo los principales productos de reacción.

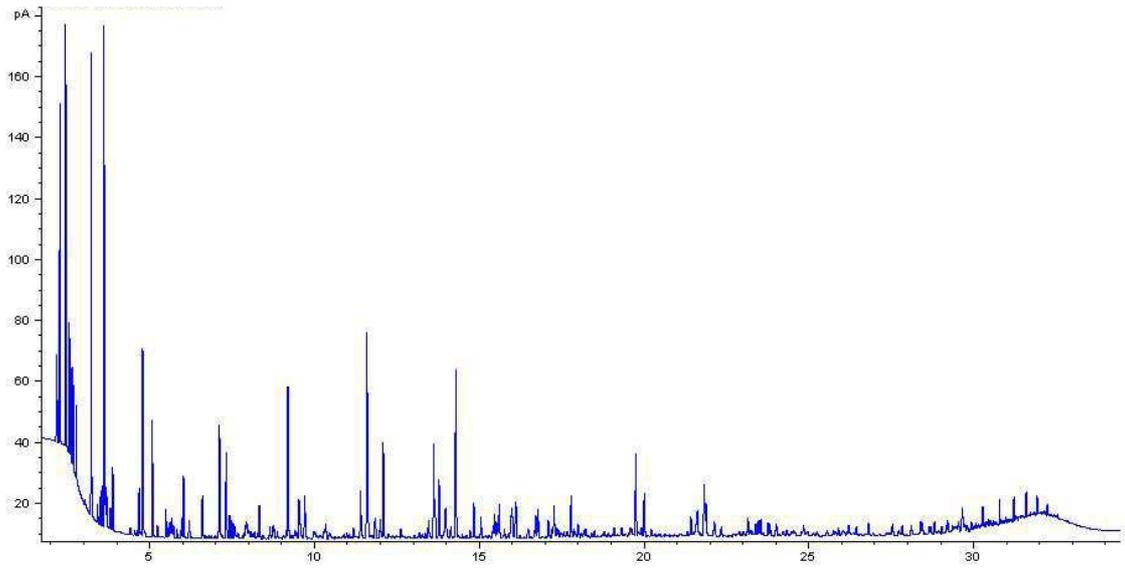


Figura 2.11 Cromatograma típico de los productos de reacción de la conversión de VGO.

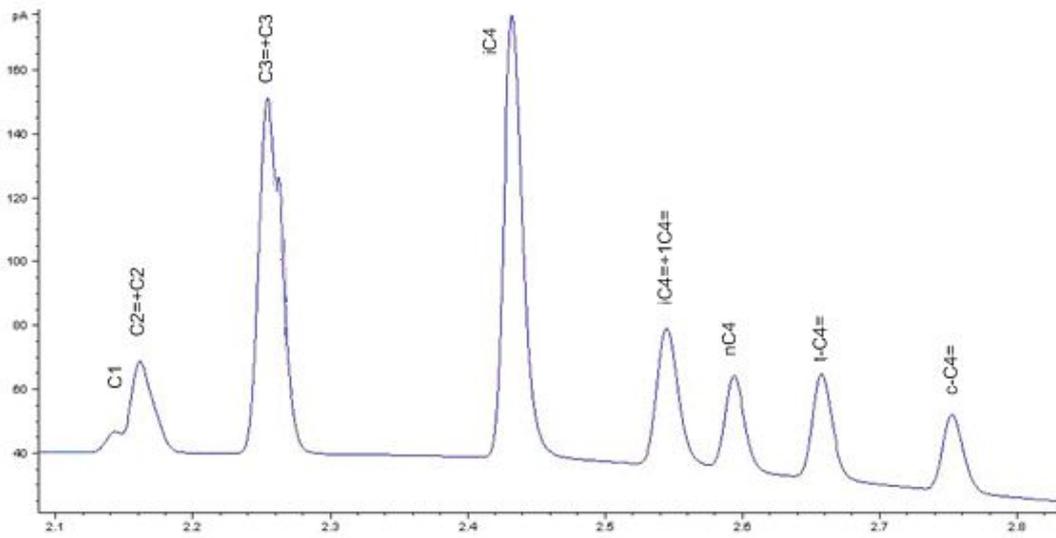
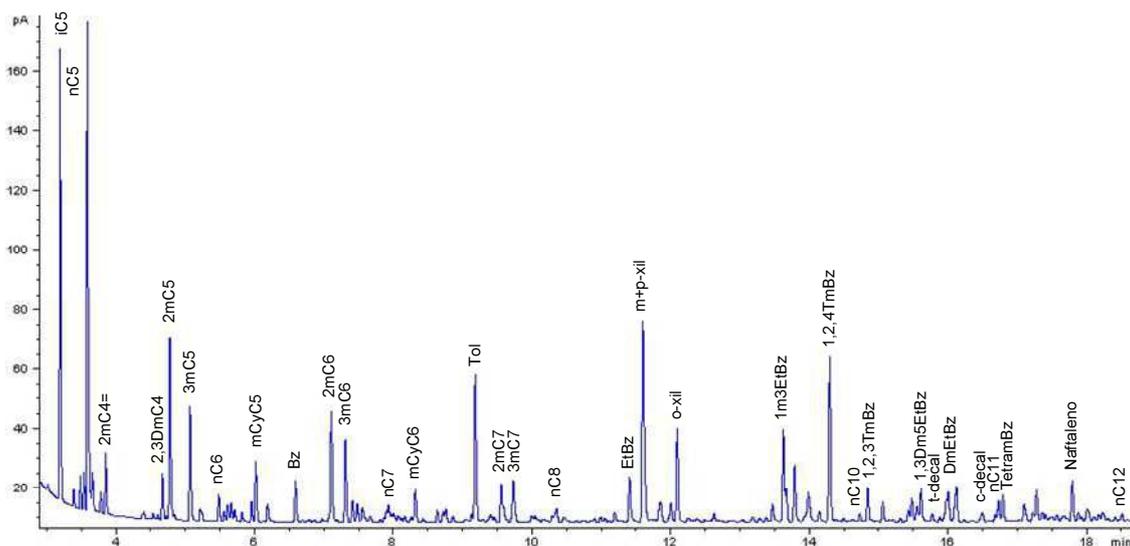
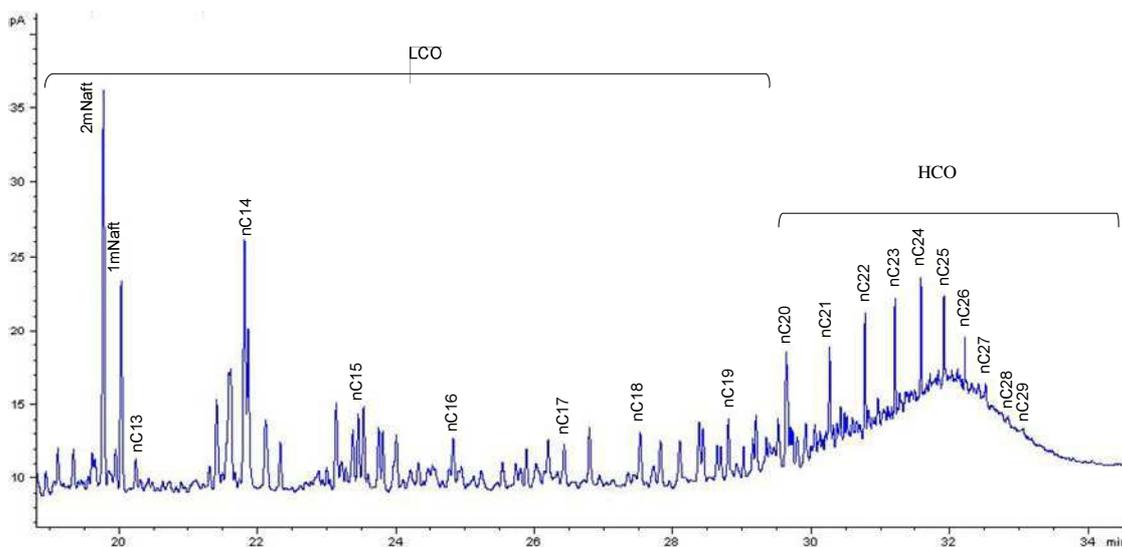


Figura 2.12 Cromatograma de la Figura 2.11. Cortes gas seco (GS, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) y GLP (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>).



**Figura 2.13** Cromatograma de la Figura 2.11. Corte gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>).



**Figura 2.14** Cromatograma de la Figura 2.11. Cortes LCO (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>) y HCO (C<sub>20</sub>+).

En la Tabla 2.3 se presenta, a modo de ejemplo, una lista de productos identificados cromatográficamente en la conversión de VGO. Los productos que figuran con el mismo tiempo de retención (C<sub>2</sub> y C<sub>2</sub><sup>-</sup> y C<sub>3</sub> y C<sub>3</sub><sup>-</sup>) no tienen separación cromatográfica completa bajo las condiciones analíticas empleadas, pero fueron cuantificados manualmente mediante la relación de alturas de los “hombros” observados. Los cortes LCO (Light Cycle Oil) y HCO (Hight Cycle Oil) fueron cuantificados en forma global, identificándose de manera individual sólo ciertos productos que los integran.

**Tabla 2.3** Lista de compuestos identificados cromatográficamente en la conversión de VGO.

N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto	N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto	N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto
1	2,143	C <sub>1</sub>	49	7,656	1-C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	97	13,637	1Me3EtBz
2	2,162	C <sub>2</sub> <sup>=</sup> + C <sub>2</sub>	50	7,801	3-C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	98	13,677	1Me4EtBz
3	2,254	C <sub>3</sub> <sup>=</sup> + C <sub>3</sub>	51	7,924	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	99	13,800	1,3,5-TMeBz
4	2,433	<i>i</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	52	7,958	MeC <sub>6</sub> <sup>=</sup>	100	13,997	1Me2EtBz
5	2,545	<i>i</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup> + 1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	53	8,064	<i>t</i> -2-C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	101	14,306	1,2,4-TMeBz
6	2,594	<i>n</i> -C <sub>4</sub>	54	8,160	MeC <sub>6</sub> <sup>=</sup>	102	14,503	<i>i</i> -ButBz
7	2,658	<i>t</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	55	8,251	<i>c</i> -2C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	103	14,637	1-C <sub>10</sub> <sup>=</sup>
8	2,753	<i>c</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	56	8,309	MeCyC <sub>6</sub>	104	14,689	AromC <sub>9</sub>
9	3,029	3Me1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	57	8,422	DMeCyC <sub>5</sub>	105	14,739	<i>n</i> -C <sub>10</sub>
10	3,202	<i>i</i> -C <sub>5</sub>	58	8,627	EtCyC <sub>5</sub>	106	14,853	1,2,3-TMeBz
11	3,401	1-C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	59	8,713	DMeC <sub>6</sub>	107	14,904	1Me3iPrBz
12	3,494	2m1C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	60	8,750	1,2,4TMeCyC <sub>5</sub>	108	14,966	1Me4iPrBz
13	3,548	<i>n</i> -C <sub>5</sub>	61	8,851	DMeC <sub>6</sub>	109	15,071	Indeno
14	3,671	<i>t</i> -C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	62	9,123	TMeCyC <sub>5</sub>	110	15,221	1Me2iPrBz
15	3,790	<i>c</i> -C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	63	9,174	Tolueno	111	15,439	1,3DEtBz
16	3,862	2m2C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	64	9,393	DMeC <sub>6</sub>	112	15,489	1Me3nPrBz
17	4,113	C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	65	9,445	1MeCyC <sub>6</sub> <sup>=</sup>	113	15,563	1,4DEtBz + C <sub>11</sub> <sup>=</sup>
18	4,396	CyC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	66	9,548	2MeC <sub>7</sub>	114	15,622	1,3DMe5EtBz
19	4,528	3m + 4m1C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	67	9,573	4MeC <sub>7</sub>	115	15,784	<i>t</i> -decalina
20	4,596	CyC <sub>5</sub>	68	9,631	DMeC <sub>6</sub>	116	16,015	DEtBz
21	4,661	2,3DmC <sub>4</sub>	69	9,725	3MeC <sub>7</sub>	117	16,132	1Me2nPrBz
22	4,718	3Me1C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	70	9,988	MeEtCyC <sub>5</sub>	118	16,245	DMeEtBz
23	4,769	2MeC <sub>5</sub>	71	10,096	NaftC <sub>8</sub>	119	16,362	1-C <sub>11</sub> <sup>=</sup>
24	4,833	DMeC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	72	10,303	TMeCyC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	120	16,507	<i>c</i> -decalina
25	5,060	3MeC <sub>5</sub>	73	10,362	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	121	16,694	<i>n</i> -C <sub>11</sub>
26	5,207	1-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	74	10,476	<i>t</i> -2C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	122	16,739	TetraMeBz
27	5,473	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	75	10,530	<i>c</i> -2C <sub>8</sub> <sup>=</sup>	123	16,803	2MeButBz
28	5,552	3C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	76	10,747	NaftC <sub>8</sub>	124	16,873	AromC <sub>11</sub>
29	5,603	<i>t</i> -2C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	77	10,911	DMeC <sub>7</sub>	125	16,919	AromC <sub>11</sub>
30	5,656	2Me2C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	78	11,000	PrCyC <sub>5</sub> + iC <sub>9</sub>	126	17,039	AromC <sub>11</sub>
31	5,705	3Me2C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	79	11,064	EtCyC <sub>6</sub>	127	17,110	AromC <sub>11</sub>
32	5,809	<i>c</i> -2C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	80	11,205	TMeCyC <sub>6</sub>	128	17,235	AromC <sub>11</sub>
33	5,948	3Me2C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	81	11,417	EtBz	129	17,287	AromC <sub>11</sub>
34	6,009	MeCyC <sub>5</sub>	82	11,513	2,3-DMeC <sub>7</sub>	130	17,376	AromC <sub>11</sub>
35	6,178	2,4DMeC <sub>5</sub>	83	11,610	<i>m</i> + <i>p</i> -xil	131	17,421	AromC <sub>11</sub>
36	6,341	Nafteno	84	11,865	2+4-MeC <sub>8</sub>	132	17,508	AromC <sub>11</sub>
37	6,453	1MeCyC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	85	12,016	3MeC <sub>8</sub>	133	17,584	AromC <sub>11</sub>
38	6,581	Bz	86	12,105	<i>o</i> -xil	134	17,688	AromC <sub>11</sub>
39	6,748	3,3DMeC <sub>5</sub>	87	12,272	1-C <sub>9</sub> <sup>=</sup>	135	17,736	AromC <sub>11</sub>
40	6,784	CyC <sub>6</sub>	88	12,324	C <sub>9</sub> <sup>=</sup>	136	17,805	AromC <sub>11</sub>
41	6,966	C <sub>7</sub> <sup>=</sup>	89	12,387	C <sub>10</sub> <sup>=</sup>	137	17,893	AromC <sub>11</sub>
42	7,007	4Me1C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	90	12,499	C <sub>11</sub> <sup>=</sup>	138	17,940	AromC <sub>11</sub>
43	7,098	2MeC <sub>6</sub>	91	12,540	C <sub>12</sub> <sup>=</sup>	139	18,017	AromC <sub>11</sub>
44	7,176	2,3DMeC <sub>5</sub>	92	12,581	C <sub>13</sub> <sup>=</sup>	140	18,118	AromC <sub>11</sub>
45	7,301	3MeC <sub>6</sub>	93	12,635	<i>n</i> -C <sub>9</sub>	141	18,186	AromC <sub>11</sub>
46	7,406	<i>c</i> -1,3DMeCyC <sub>5</sub>	94	12,908	<i>i</i> -PrBz	142	18,322	<i>n</i> -C <sub>12</sub>
47	7,473	<i>t</i> -1,3DMeCyC <sub>5</sub>	95	13,198	ButCyC <sub>5</sub>	143		LCO
48	7,547	<i>t</i> -1,2DMeCyC <sub>5</sub>	96	13,478	<i>n</i> -PrBz	144		VGO

*n*: normal; *i*: iso; Cy: ciclo

*p*: para; *m*: meta; *o*: orto

D: di; T: tri

Me: metil; Et: etil; Pr: propil; But: butil; Naft: nafteno; Arom: aromático; Bz: benceno; xil: xileno

*c*-: cis; *t*-: trans; =: olefina

**MÉTODO 2: Cromatógrafo Varian 450 GC.** Método de análisis utilizado en los experimentos de craqueo de *n*-hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>) y gas oil de vacío (VGO).

En el período en que se desarrolló la presente Tesis, las actividades experimentales fueron llevadas a cabo en dos ubicaciones físicas distintas. Durante los primeros años, en laboratorios ubicados en el tercer y cuarto piso del Edificio Damianovich de la Facultad de Ingeniería Química (UNL), donde funcionó una gran parte del INCAPE desde su origen en 1978; y a partir de marzo de 2015, en la nueva sede del Instituto, que se encuentra situada en el predio del Centro Científico Tecnológico de CONICET de la ciudad de Santa Fe. Por tal motivo, durante el período comprendido entre octubre de 2014 y marzo de 2015 debió realizarse la mudanza de una gran parte de los laboratorios del Instituto, lo que implicó la reinstalación y puesta a punto del equipamiento de laboratorio.

Luego de la mudanza de los laboratorios del grupo de investigaciones en el que se realizó la presente Tesis, el reactor Simulador de Riser CREC fue acoplado en línea a un cromatógrafo Varian 450 GC, en lugar del cromatógrafo Hewlett Packard HP 6890 al que estaba acoplado originalmente. Por ello, se debieron acondicionar los métodos de adquisición originales a este nuevo cromatógrafo. El método utilizado para el análisis de los productos de reacción de *n*-C<sub>16</sub> y VGO en el cromatógrafo Varian 450 GC fue similar al utilizado originalmente con el cromatógrafo Hewlett Packard HP 6890, salvo por las siguientes modificaciones:

- Columna: ZB-1 (no polar, Zebron).
- Programa de temperaturas en el horno: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 8 °C/min hasta 200 °C, manteniendo esta temperatura durante 1 min, luego una rampa de 10 °C/min hasta 320 °C, y finalmente 11 min a 320 °C.
- Caudal aire detector: 300 cm<sup>3</sup>/min.

**MÉTODO 3: Cromatógrafo Hewlett Packard HP 6890.** Utilizado para el análisis de los productos de reacción en los experimentos de craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB).

Inyector:

- Temperatura: 300 °C
- Relación split: 50:1

Columna:

- Modelo: HP-1 (no polar, Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 250 μm.
- Fase estacionaria: Cross-linked methyl silicone gum.

- Espesor de fase estacionaria: 0.25  $\mu\text{m}$ .
- Gas carrier ( $\text{N}_2$ ): Caudal 0.5  $\text{cm}^3/\text{min}$ , constante.

Horno:

- Programa de temperatura: 3 min a 30  $^\circ\text{C}$ , luego una rampa de 8  $^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta 200  $^\circ\text{C}$ , luego una rampa de 20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta 300  $^\circ\text{C}$ , y finalmente 1 min a 300  $^\circ\text{C}$ .

El programa en el horno fue desarrollado de modo que permita la separación de la mayoría de los compuestos particulares posibles y la elución completa de la mezcla en tiempo razonable.

Detector:

- Temperatura: 330  $^\circ\text{C}$
- Caudal aire: 350  $\text{cm}^3/\text{min}$
- Caudal hidrógeno: 30  $\text{cm}^3/\text{min}$
- Make up ( $\text{N}_2$ ): 30  $\text{cm}^3/\text{min}$

La fracción másica  $w_k$  de cada componente  $k$  (reactivo o producto) en la muestra gaseosa analizada por cromatografía puede obtenerse a partir de la proporción que el área del pico correspondiente a dicho componente representa sobre el área total del cromatograma, dado que por tratarse de una mezcla de hidrocarburos, los factores de respuesta para cada uno de los picos pueden asumirse como unitarios.

$$w_k = \frac{A_k}{A_{total}} \quad (2.14)$$

donde

$A_k$  es el área del pico cromatográfico correspondiente a la especie  $k$

$A_{total} = \sum_q A_q$  es el área de todos los picos que componen el cromatograma.

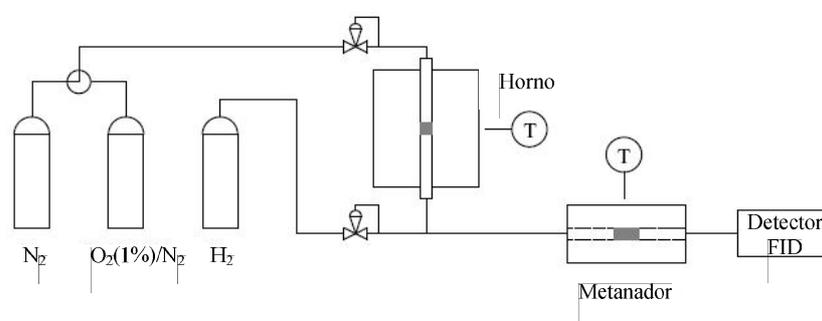
Dado que cada equipo reporta la señal en unidades diferentes, las unidades de área de los picos comatográficos serán pA.s para el cromatógrafo Hewlett Packard HP-6890 y mV.s para el cromatógrafo Varian 450 GC.

### 2.7.3. *Análisis del coque depositado sobre el catalizador*

Además de los productos comprendidos en los cortes gas seco, GLP, gasolina, LCO y HCO, el coque es otro de los productos que se genera en las reacciones de FCC, y el principal causante de la desactivación de los catalizadores. Además, incide fuertemente en el delicado balance energético 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.

La determinación del coque formado sobre el catalizador se llevó a cabo mediante la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO) seguida por la metanación de los óxidos de carbono, desarrollada por Fung y Querini (1992), la cual está basada en la combustión progresiva del coque mediante una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (al 1% v/v) siguiendo un programa de temperatura. Los productos de la combustión son CO y CO<sub>2</sub>, los cuales luego se convierten en metano por medio de un catalizador a base de níquel en presencia de hidrógeno para poder ser cuantificados de manera precisa con un detector de ionización de llama FID. El equipo empleado se esquematiza en la Figura 2.15.

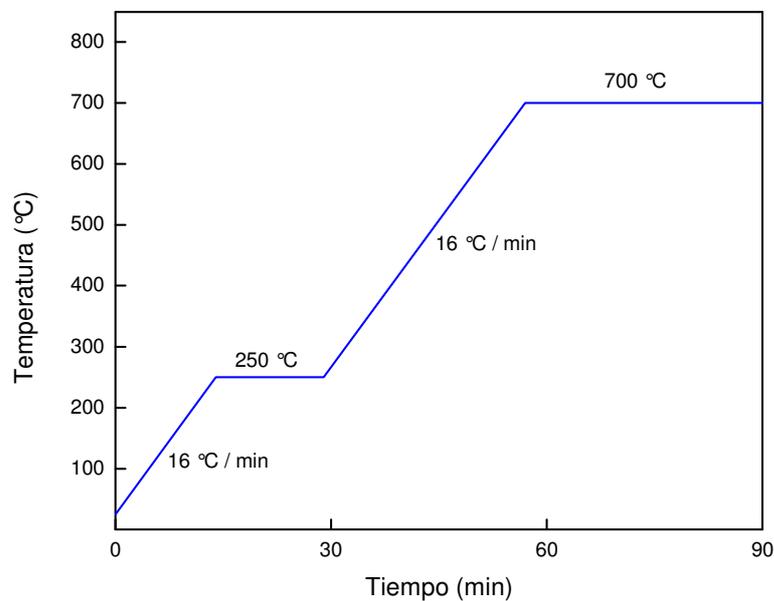


**Figura 2.15** Esquema del equipo empleado para la determinación de coque.

La operación del equipo de oxidación-metanación requiere los siguientes pasos:

- Se pesa una masa (aproximadamente 20 mg) de catalizador que contiene coque depositado en su superficie, y se lo coloca entre tapones de lana de cuarzo en un reactor de acero inoxidable con un diámetro interno de 3/16". Este reactor se dispone en un horno que permite lograr el programa de temperatura deseado mediante el uso de un programador-controlador de temperatura.
- Se hace circular una corriente de nitrógeno por el reactor, con un caudal de 60 cm<sup>3</sup>/min y se comienza a calefaccionar con una rampa de calentamiento de 16 °C/min hasta que la temperatura del mismo sea de 250 °C. Estabilizada esta temperatura durante 6 min, se cambia la corriente por una de oxígeno diluido en nitrógeno al 1 % (v/v), con un caudal de 60 cm<sup>3</sup>/min, manteniendo la temperatura constante durante 10 minutos. Por último se aumenta la temperatura del horno a 16 °C/min hasta una temperatura final de 700 °C, permaneciendo en esa temperatura durante 22 minutos. El programa completo del calentamiento se presenta en la Figura 2.16.

- Los efluentes del reactor, conteniendo los productos de la combustión del coque (CO y CO<sub>2</sub>), se unen con una corriente de hidrógeno de 30 cm<sup>3</sup>/min para ser convertidos en metano al pasar por el metanador, que contiene 0,5 g de un catalizador a base de níquel (Engelhard) con una granulometría de 80-45 mesh (175-350 μm), y se encuentra calefaccionado a 400 °C.
- El metano así generado es luego cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID) en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A. Una calibración con pulsos de masa conocida de un gas patrón certificado (CO<sub>2</sub> al 5 % v/v en N<sub>2</sub>) permite determinar un factor de respuesta “*f*”, que posibilita el cálculo de la masa de coque depositada sobre el catalizador en función del área obtenida bajo la señal emitida por el detector FID.



**Figura 2.16** Programa de temperatura para la combustión de coque.

La masa de coque depositada por unidad de masa de catalizador *COC* (g<sub>carbón</sub>/g<sub>cat</sub>) se calculó como sigue:

$$COC = \frac{A_{FID} \cdot f}{m_{muestra} - A_{FID} \cdot f} \quad (2.15)$$

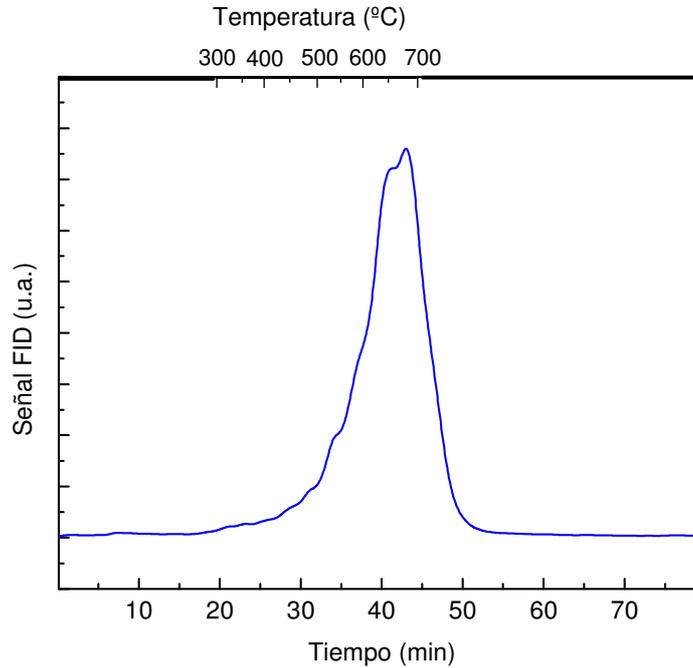
donde,

$A_{FID}$  es el área reportada bajo la señal emitida por el detector FID

$f$  es el factor de conversión de la señal del detector FID (g<sub>carbón</sub>/área<sub>FID</sub>)

$m_{muestra}$  es la masa de catalizador con coque cargada en el equipo de oxidación-metanación.

Un perfil típico de un experimento de determinación de coque se muestra en la Figura 2.17.



**Figura 2.17** Perfil típico de quemado de coque.

#### 2.7.4. *Balances de masas en el reactor Simulador de Riser CREC*

Según lo descrito Apartado 2.7.1, referido al funcionamiento del reactor Simulador de Riser CREC, la masa de alimentación inyectada al reactor  $m_{iny}$  (g) se determinó por diferencia entre la masa de la jeringa cargada (antes de la inyección) y la masa de la jeringa vacía (luego de la inyección).

$$m_{iny} = m_{jeringa}^o - m_{jeringa}^f \quad (2.16)$$

donde,

$m_{jeringa}^o$  es la masa de la jeringa cargada con la alimentación (g)

$m_{jeringa}^f$  es la masa de la jeringa vacía (g).

Dadas las condiciones de operación de este reactor (altas temperaturas y bajas presiones), una vez concluida la reacción, los productos (y la alimentación que no haya reaccionado) se encontrarán en fase gas; además se formará un depósito de coque sobre el catalizador. Así,

$$m_{rec} = m_{HC,g} + m_{coque} \quad (2.17)$$

donde

$m_{rec}$  es la masa total recuperada (g)

$m_{HC,g}$  es la masa cuantificada de hidrocarburos en fase gas (g)

$m_{coque}$  es la masa de coque depositada sobre el catalizador (g).

El porcentaje de recuperación en los balances de masas se calculó como:

$$\%Rec = \frac{m_{rec}}{m_{iny}} 100 \quad (2.18)$$

La masa de coque recuperada se determinó a partir de los experimentos de oxidación-metanación, según se detalló en el Aparado 2.7.3 “Análisis del coque depositado sobre el catalizador”.

$$m_{coque} = COC m_{cat} \quad (2.19)$$

donde,

$COC$  es la masa de coque depositada por unidad de masa de catalizador ( $g_{carbón}/g_{cat}$ ), obtenida a partir de la Ecuación 2.15

$m_{cat}$  es la masa de catalizador cargada en el reactor para cada experimento (g).

En cuanto a los hidrocarburos recuperados en fase gas, debe tenerse en cuenta que luego de concluida la reacción se produce la apertura de la válvula de cierre, comunicando el reactor con la cámara de vacío. Una vez efectuada la evacuación de la mayoría de los gases hacia la cámara de vacío, la masa total de hidrocarburos gaseosos estará distribuída entre el reactor y la cámara de vacío.

$$m_{HC,g} = m_{HC,R} + m_{HC,C} \quad (2.20)$$

donde

$m_{HC,R}$  es la masa de hidrocarburos en fase gas remanente en el reactor (g), luego de la evacuación

$m_{HC,C}$  es la masa de hidrocarburos en fase gas evacuada hacia la cámara de vacío (g).

Habiéndose establecido el equilibrio entre el reactor y la cámara de vacío luego de la evacuación, la composición de la masa de hidrocarburos gaseosos será la misma en ambos recintos, y por lo tanto las respectivas masas de hidrocarburos se calcularon a partir del número de moles de hidrocarburos gaseosos en cada uno de ellos.

$$m_{HC,g} = m_{HC,R} + m_{HC,C} = PM_{HC,g} (n_{HC,R} + n_{HC,C}) \quad (2.21)$$

donde

$PM_{HC,g}$  es el peso molecular promedio de los hidrocarburos en fase gas (g / mol)

$n_{HC,R}$  son los moles de hidrocarburos gaseosos remanentes en el reactor, luego de la evacuación

$n_{HC,C}$  son los moles de hidrocarburos gaseosos en la cámara de vacío, luego de la evacuación.

El peso molecular promedio de la mezcla de hidrocarburos gaseosos se calculó a partir de la fracción másica de cada componente en la muestra (determinada mediante análisis cromatográfico) afectada con el peso molecular correspondiente a dicho componente. Es decir:

$$PM_{HC,g} = \frac{1}{\sum_k \frac{w_k}{PM_k}} \quad (2.22)$$

donde

$w_k$  es la fracción másica de cada hidrocarburo  $k$  (reactivo o producto) en la muestra gaseosa, calculada según la Ecuación 2.14

$PM_k$  es el peso molecular (g / mol) del componente  $k$ .

Para el cálculo de los moles de hidrocarburos gaseosos presentes en el reactor y en la cámara de vacío se asumió que, dadas las condiciones de reacción (altas temperaturas y bajas presiones) la mezcla gaseosa sigue un comportamiento ideal. De esta manera, los moles de hidrocarburos gaseosos remanentes en el reactor luego de la evacuación se obtuvieron como:

$$n_{HC,R} = y_{HC,R} \frac{P_R^f V_R}{R T_R} \quad (2.23)$$

donde

$y_{HC,R}$  es la fracción molar de hidrocarburos gaseosos en el reactor al momento de la apertura de la válvula de cierre

$P_R^f$  es la presión final de reactor (*atm*), luego de la evacuación

$V_R$  es el volumen ocupado por los gases en el reactor = 0,0469 L

$R$  es la constante universal de los gases = 0,08204 L atm / (mol K)

$T_R$  es la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción (K).

De forma análoga, los moles de hidrocarburos gaseosos evacuados hacia la cámara de vacío se calcularon como:

$$n_{HC,C} = y_{HC,R} \frac{(P_C^f - P_C^o) V_C}{R T_C} \quad (2.24)$$

donde

$P_C^f$  es la presión final de la cámara de vacío (*atm*), que es igual a  $P_R^f$

$V_C$  es el volumen de la cámara de vacío = 0,543 L

$T_C$  es la temperatura de la cámara de vacío = 603 K.

La fracción molar de hidrocarburos gaseosos en el reactor al momento de la apertura de la válvula de cierre se calculó a partir de la presión alcanzada en el reactor en el momento preciso en que se abre la válvula de cierre, teniendo en cuenta que previo a la inyección el mismo se encontraba bajo una atmósfera de gas inerte (nitrógeno). Así:

$$y_{HC,R} = \frac{P_R^m - P_R^o}{P_R^m} \quad (2.25)$$

donde

$P_R^m$  es la presión alcanzada en el reactor al momento de la apertura de la válvula de cierre (*atm*)

$P_R^o$  es la presión de reactor previa a la inyección = 1 *atm*.

Mediante la aplicación de las Ecuaciones 2.15 a 2.25 fue posible determinar los porcentajes de recuperación en los balances de masas (%Rec) para los experimentos de craqueo de hidrocarburos llevados a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC. En todos los experimentos los porcentajes de recuperación estuvieron comprendidos entre 90 y 105 %.

### 2.7.5. Conversiones y distribuciones de productos

A partir de las masas cuantificadas para cada uno de los compuestos individuales, o grupos de compuestos, obtenidas según se explicara en el apartado anterior, fue posible calcular la conversión de la alimentación y el rendimiento porcentual de cada uno de los productos (o grupo de productos) obtenidos. El rendimiento (% *p/p*) de un determinado producto *j* se calculó como:

$$Y_j = \frac{m_j}{m_{rec}} 100 \quad (2.26)$$

donde,

$m_j$  es la masa recuperada del producto *j* (g).

Si el producto  $j$  es un hidrocarburo en estado gaseoso, su masa se calcula como:

$$m_j = w_j m_{HC,g} \quad (2.27)$$

siendo  $w_j$  la fracción másica del producto  $j$  en la muestra gaseosa, calculado según la Ecuación 2.14, mientras la masa de hidrocarburos gaseosos recuperados se calcula como se explicó en la Ecuación 2.21. Si el producto en cuestión es coque, su masa se calcula mediante la Ecuación 2.19.

La conversión de una alimentación  $i$  (%  $p/p$ ) se puede definir de manera usual como la suma de las producciones de todos los productos  $j$ , es decir:

$$X_i = \sum_j Y_j \quad (\text{para } i \neq j) \quad (2.28)$$

La selectividad (%  $p/p$ ) hacia un determinado producto  $j$  puede definirse como la relación entre el rendimiento de dicho compuesto y la conversión de la alimentación, es decir:

$$S_j = \frac{Y_j}{X_i} 100 \quad (2.29)$$

De manera alternativa, puede definirse la selectividad hacia un producto individual o hacia un determinado subgrupo de productos  $j$ , dentro de un grupo de productos más amplio  $q$ , como:

$$S_j = \frac{\sum_J Y_j}{\sum_Q Y_q} 100 \quad (J \subset Q) \quad (2.30)$$

donde

$Y_j$  son los rendimientos individuales (%  $p/p$ ) de los productos pertenecientes al subgrupo  $J$ , del cual se está definiendo la selectividad

$Y_q$  son los rendimientos individuales (%  $p/p$ ) de los productos pertenecientes al grupo  $Q$ , al cual pertenecen los diferentes subgrupos de productos  $J$ .

Así, por ejemplo, puede hablarse de selectividad a olefinas entre los hidrocarburos en el rango de la gasolina ( $J = \text{olefinas en gasolina}$  y  $Q = \text{gasolina}$ ), o de selectividad a aromáticos en el rango del LCO ( $J = \text{aromáticos en LCO}$  y  $Q = \text{LCO}$ ).

Las Ecuaciones 2.26, y 2.28-2.30 son de aplicación general; es decir que son válidas tanto para reactivos puros (se emplearon TIPB y  $n\text{-C}_{16}$ ), como para el caso de alimentaciones

complejas (VGO). No obstante, en el caso particular del FCC, las alimentaciones convencionales (típicamente VGO) son mezclas muy complejas de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de ebullición. En el análisis cromatográfico, ciertos productos, como por ejemplo algunos de los pertenecientes al rango del LCO (220-344 °C), coinciden con compuestos inicialmente presentes en la alimentación, por lo que definir en particular qué compuestos y en qué proporción son reactivos y cuáles son productos, es 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, que corresponde al punto de ebullición del *n*-C<sub>12</sub> (Rawet y col., 2001; Vieira y col., 2004); mientras otros definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 344 °C, que corresponde al punto de ebullición del *n*-C<sub>20</sub> (Dupain y col., 2005). También es común encontrar quienes definen la conversión en función de los rendimientos de compuestos particulares (Verstraete y col., 2005). Para esta Tesis, cuando se utilizó VGO como alimentación para el Simulador de Riser CREC, se consideró “reactivos” o alimentación a todos aquellos hidrocarburos con punto de ebullición mayor a 344 °C, y productos a todos aquellos con punto de ebullición menor a 344 °C y al coque. Por lo tanto, la conversión puede expresarse en forma equivalente a la Ecuación 2.28, en términos de la suma de los rendimientos de dichos grupos de productos: gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (C<sub>5</sub>-216 °C), LCO (216-344°C), y coque:

$$X_{VGO} = Y_{gases} + Y_{gasolina} + Y_{LCO} + Y_{coque} \quad (2.31)$$

Para el caso en el que se alimenta un reactivo puro, las Ecuaciones 2.28 y 2.32 pueden usarse indistintamente.

$$X_i = \frac{(m_{rec} - m_i)}{m_{rec}} 100 \quad (2.32)$$

donde

$m_i$  es la masa de reactivo luego de finalizada la reacción (g).

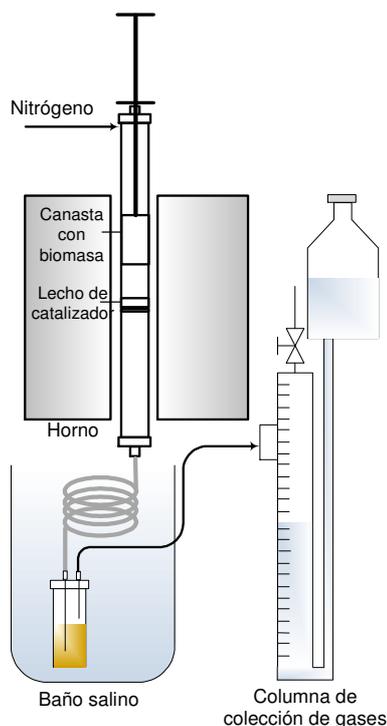
## 2.8. Conversión catalítica de bio-oil

Como se indicó en el Apartado 1.1.5.3 “Influencia del catalizador en el upgrading de bio-oils”, se espera lograr un efecto positivo al contar con mayor proporción de mesoporos en el componente principal de un catalizador de craqueo; es decir, la zeolita Y. A fin de confirmar esta hipótesis, la performance catalítica de los catalizadores preparados a partir de zeolitas Y con diferentes grados de mesoporosidad se evaluó mediante experimentos de craqueo catalítico

de bio-oils, utilizando un reactor integrado de pirólisis rápida y craqueo catalítico inmediato del bio-oil generado; cuyo funcionamiento se detallará a continuación. Las experiencias de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil se llevaron a cabo utilizando como alimentación una biomasa lignocelulósica residual (aserrín de madera de pino, *Pinus elliotti*), el cual constituye un residuo de la actividad forestal y la industria maderera.

### 2.8.1. Reactor integrado de pirólisis y procesamiento catalítico inmediato

El reactor integrado de pirólisis de biomasa y upgrading catalítico inmediato de bio-oil (Figura 2.18) consta de dos zonas calefaccionadas eléctricamente dentro de un horno: en la primera ocurre la pirólisis de la biomasa por efecto termoquímico, y en la segunda, el bio-oil generado se pone en contacto con un lecho fijo de catalizador para su desoxigenación y conversión a hidrocarburos.



**Figura 2.18** Reactor integrado de pirólisis y procesamiento catalítico inmediato.

Una canasta de acero inoxidable que contiene la biomasa se encuentra inicialmente en la parte no calefaccionada del reactor (fuera del horno) hasta que éste alcanza la temperatura deseada. Conceptualmente, el diseño de este equipo permite llevar a cabo la pirólisis de biomasa de forma rápida, ya que la biomasa se alimenta a la zona de pirólisis de manera instantánea, y el posterior craqueo catalítico inmediato de los vapores de la pirólisis. De este modo, al efectuarse una pirólisis rápida se minimizan las reacciones de condensación, que son indeseables por

conducir a menores rendimientos de bio-oil. Además, al someter a los vapores de la pirólisis inmediatamente a un procesamiento catalítico, sin tener que recurrir la condensación del bio-oil (luego de la pirólisis) y su posterior vaporización (para la etapa catalítica), se evitan pérdidas e incertidumbres en los balances de masa, además de una importante ineficiencia energética.

La operación del reactor integrado de pirólisis y craqueo catalítico inmediato incluye los siguientes pasos:

- Carga de entre 0,50 y 0,75 g de biomasa (previamente secada durante 18 horas a 100 °C) y distribución uniforme de la misma dentro de la canasta móvil de acero inoxidable.
- Carga de entre 1,0 y 2,2 g de catalizador y distribución uniforme del mismo sobre la placa porosa localizada en la región central del reactor tubular.
- Cierre del reactor y calentamiento del mismo hasta la temperatura de reacción en flujo de N<sub>2</sub> con un caudal de 20 cm<sup>3</sup>/min, regulado mediante un controlador de flujo másico. Durante el calentamiento, la canasta móvil que contiene la biomasa se ubica fuera del horno, y se mantiene a una temperatura inferior a 40 °C mediante una corriente de aire proporcionada por un ventilador localizado en la parte superior del equipo.
- Una vez alcanzada la temperatura de reacción (550 °C, para los experimentos realizados en esta Tesis) en la región donde se ubica el lecho catalítico, instantáneamente se desplaza hacia abajo la canasta que contiene la biomasa mediante un émbolo. De esta manera se introduce en forma instantánea la biomasa en la región donde ocurre la pirólisis, minimizándose así las reacciones indeseables. Esto es posible debido a que el reactor se encuentra cerrado en su parte superior por un empaque especial que permite el adecuado deslizamiento del émbolo y a su vez proporciona hermeticidad para evitar la pérdida de gases (Bertero y Sedran, 2016).
- Los vapores generados por la pirólisis (bio-oil) fluyen aguas abajo en corriente de N<sub>2</sub> y atraviesan el lecho catalítico donde son convertidos.
- Durante toda la operación, los productos líquidos se acumulan en un colector conectado al extremo inferior del reactor a través de un condensador de acero inoxidable. Tanto el recipiente como el condensador se encuentran en un baño hielo-salmuera a -5 °C para favorecer la condensación de aquellos productos que son líquidos a temperatura ambiente. Los gases son colectados en una columna de vidrio (de 28 mm de diámetro y 1000 mm de largo) para ser cuantificados por desplazamiento de agua. Luego se toman muestras con bolsas de Tedlar de 3 L de capacidad, especiales para gases, para su posterior análisis cromatográfico.

- El tiempo de operación, que habitualmente es de 7 min en corriente de N<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>/min), se contabiliza desde el instante en que se introduce la canasta con biomasa a la zona calefaccionada. Durante ese período se completa la pirólisis de la biomasa, y se desorben y arrastran las especies hidrocarbonadas y oxigenadas que pudieron haber quedado adsorbidas en la superficie del catalizador.
- Finalizado el tiempo de operación se realiza un blanco con N<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>/min), durante otros 7 min a la misma temperatura a la que se llevó a cabo la experiencia. El volumen de nitrógeno utilizado en el blanco también se cuantifica por desplazamiento de agua, y se utiliza luego en los balances de masas para determinar la masa de gases recuperados (Apartado 2.8.3 “Balances de masas para el proceso de pirólisis y craqueo catalítico inmediato”).
- Al concluir el blanco, el reactor se enfría con pasaje de N<sub>2</sub> y una vez alcanzada la temperatura ambiente se retira el recipiente de líquidos para análisis cromatográfico de su contenido. La masa total de líquidos es cuantificada por pesada de precisión.
- En la canasta que inicialmente contenía la biomasa queda un residuo sólido (char), cuya masa se cuantifica por pesada de precisión.
- Sobre la placa porosa queda el catalizador, que ha sido desactivado durante la reacción por la deposición de coque, el cual es recogido para su posterior análisis y cuantificación por oxidación-metanación del coque formado (ver Apartado 2.7.3).

## **2.8.2.            *Análisis de los productos de reacción***

En las experiencias de pirólisis y craqueo catalítico inmediato de los bio-oils producidos se obtienen cuatro fracciones: gases, que se recolectan en la columna de vidrio; líquido, que se recoge en un frasco sellado a la salida del condensador; un residuo carbonoso denominado char, que permanece en la canasta de acero inoxidable; y coque depositado sobre el catalizador. A continuación se describirá el análisis de cada una de estas fracciones.

### **2.8.2.1.        *Análisis de los productos gaseosos***

Los productos gaseosos se analizaron tanto con detector de ionización de llama (FID) para cuantificar hidrocarburos y productos orgánicos oxigenados, como con detector por conductividad térmica (TCD) para cuantificar CO, CO<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub>. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

**MÉTODO 1: Cromatógrafo Varian 450 GC.** Detección por ionización de llama (FID)

Inyector:

- Temperatura: 250 °C
- Relación split: 80:1
- Volumen inyectado: 0,1 mL

Columna:

- Modelo: ZB-1 (no polar, Zebron)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 250  $\mu\text{m}$ .
- Fase estacionaria: Cross-linked methyl silicone gum (no polar).
- Espesor de fase estacionaria: 0,25  $\mu\text{m}$ .
- Gas carrier (N<sub>2</sub>): Caudal 1 cm<sup>3</sup>/min, constante.

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 10 °C/min hasta 200 °C, manteniendo esa temperatura durante 1 min.

Detector:

- Temperatura: 300 °C
- Caudal aire: 350 cm<sup>3</sup>/min
- Caudal hidrógeno: 30 cm<sup>3</sup>/min
- Make up (N<sub>2</sub>): 30 cm<sup>3</sup>/min

**MÉTODO 2: Cromatógrafo Agilent 6890N.** Detección por conductividad térmica (TCD)

Inyector:

- Temperatura: 240 °C
- Inyección on column.
- Volumen inyectado: 0,1 mL.

Columna:

- Columna: GS Carbon Plot (Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 0,53 mm.
- Fase estacionaria: bonded, monolithic carbon-layer.
- Espesor de fase estacionaria: 3  $\mu\text{m}$ .
- Gas carrier (N<sub>2</sub>): Caudal 4 cm<sup>3</sup>/min, constante.

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 10 °C/min hasta 200 °C, manteniendo esa temperatura durante 1 min.

Detector:

- Temperatura: 200 °C
- Make up (N<sub>2</sub>): 5 cm<sup>3</sup>/min

La identificación de productos gaseosos se realizó mediante la inyección de una mezcla patrón certificada (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) provista por la firma INDURA.

2.8.2.2. *Análisis de los productos líquidos*

La fracción orgánica del líquido obtenido en el proceso integrado de pirólisis y craqueo catalítico inmediato se analizó por cromatografía gaseosa usando un cromatógrafo Varian 450 GC con detector FID bajo las siguientes condiciones de operación:

Inyector:

- Temperatura: 250 °C
- Relación split: 80:1
- Volumen inyectado: 0,3 µl

Columna:

- Modelo: ZB-1 (no polar, Zebron)
- 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 (N<sub>2</sub>): Caudal 1.0 cm<sup>3</sup>/min, constante.

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 10 °C/min hasta 200 °C, manteniendo esa temperatura durante 1 min, y finalmente una rampa de 30 °C/min hasta 320 °C, manteniendo esa temperatura durante 18 min.

Detector:

- Temperatura: 300 °C
- Caudal aire: 350 cm<sup>3</sup>/min
- Caudal hidrógeno: 30 cm<sup>3</sup>/min
- Make up (N<sub>2</sub>): 30 cm<sup>3</sup>/min

El programa de temperatura del horno fue optimizado para lograr una performance que priorice una buena separación de los compuestos y la elución completa de la mezcla en un tiempo razonable. La identificación de productos se realizó mediante la inyección de mezclas patrones y también recurriendo al empleo de cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas (GC/MS), utilizando un cromatógrafo Varian Saturn 2000 en el Servicio Centralizado de Grandes Instrumentos (SECEGRIN), CCT Santa Fe. Las condiciones de operación utilizadas en el cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas fueron las mismas que las utilizadas en el Cromatógrafo Varian 450 GC, a excepción de la temperatura del detector (200 °C) y la relación split (50:1). El análisis detallado, en cuanto a la identificación y cuantificación de los compuestos individuales que integran los bio-oils y sus productos de craqueo catalítico, fue extensamente desarrollado en el grupo de investigaciones en el que se realizó la presente Tesis (Bertero, 2012).

El contenido de agua presente en la fracción líquida se determinó por titulación con equipo de Karl-Fischer, según el procedimiento descrito en la Norma IRAM 21320. Esta técnica es la recomendada para bio-oils (Oasmaa y Peacocke, 2001), ya que otras técnicas convencionales como el secado y la destilación con xilenos (Norma ASTM D 95), no pueden aplicarse debido a que los bio-oils contienen compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición (menores a 100 °C) y solubles en agua.

#### 2.8.2.3. *Determinación de char y coque*

El residuo carbonoso (char) que permanece en la canasta de acero luego de cada experiencia se cuantificó por diferencia entre las pesadas de la canasta vacía, previo a la carga de la biomasa, y de la canasta con char que se obtiene al final de cada experimento. La masa de coque depositado sobre el catalizador durante el proceso integrado de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil fue determinada según el procedimiento descrito en el Apartado 2.7.3 mediante el uso de la Ecuación 2.19.

#### 2.8.3. *Balances de masas para el proceso de pirólisis y craqueo catalítico inmediato*

La masa de biomasa  $m_{bio}$  (g) alimentada en cada experimento (previamente secada durante 18 horas a 100 °C, por lo que puede considerarse prácticamente libre de humedad) se determinó por diferencia de pesadas entre la masa de la canasta móvil de acero inoxidable cuando está cargada con biomasa, previo a la experiencia, y la masa de la canasta vacía.

$$m_{bio} = m_{carg}^c - m_{vac}^c \quad (2.33)$$

donde

$m_{carg}^c$  es la masa de la canasta cargada con biomasa (g)

$m_{vac}^c$  es la masa de la canasta vacía (g).

Como ya se mencionó en el Apartado 2.8.2, “Análisis de los productos de reacción”, en los experimentos de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil producido se obtuvieron cuatro fracciones: gas, líquido, char y coque. De manera que la masa de productos recuperada  $m_{rec}$  (g) puede expresarse como:

$$m_{rec} = m_{gas} + m_{liq} + m_{char} + m_{coque} \quad (2.34)$$

donde

$m_{gas}$  es la masa recuperada de productos gaseosos (g)

$m_{liq}$  es la masa recuperada de líquido (g)

$m_{char}$  es la masa de char (g)

$m_{coque}$  es la masa de coque depositada sobre el catalizador (g).

Así, el porcentaje de recuperación en los balances de masas se calculó como:

$$\%Rec = \frac{m_{rec}}{m_{bio}} 100 \quad (2.35)$$

La masa de gases se calculó a partir del número de moles de productos gaseosos recuperados, asumiéndose un comportamiento ideal. Debe tenerse en cuenta que durante los 7 minutos que dura el experimento se recolectan los gases producidos por la pirólisis y el nitrógeno utilizado para el arrastre. Por lo tanto, luego de transcurrido el período de operación se realiza un blanco en corriente de nitrógeno (mismo caudal y temperatura) por otros 7 minutos, para determinar el volumen de nitrógeno utilizado en el barrido y efectuar luego la diferencia correspondiente.

$$m_{gas} = PM_{gas} n_{gas} = PM_{gas} \frac{P}{R T} \left( \frac{\pi}{4} D^2 (h_1 - h_2) \right) \frac{1L}{1000 cm^3} \quad (2.36)$$

donde

$PM_{gas}$  es el peso molecular promedio de la mezcla de productos gaseosos recuperados (g / mol)

$n_{gas}$  son los moles de productos gaseosos recuperados en la columna de vidrio

$P$  es la presión de los gases en la columna, 1 atm, dado que dicha presión se equilibra con la atmosférica mediante regulación de la altura del reservorio de agua

$R$  es la constante universal de los gases,  $0,08204 \text{ L atm / (mol K)}$

$T$  es la temperatura de los gases en la columna (K), temperatura ambiente

$D$  es el diámetro de la columna colectora de gases,  $2,8 \text{ cm}$

$h_1$  es la altura de la columna de agua desplazada por la fase gas durante el transcurso del experimento (debida a productos de reacción y el nitrógeno utilizado en el barrido) (cm)

$h_2$  es la altura de la columna de agua desplazada por la corriente de nitrógeno utilizado para el blanco posterior al experimento (cm).

El peso molecular promedio de la mezcla de gases se obtuvo a partir de la fracción másica de cada componente en la muestra (determinada mediante análisis cromatográfico) afectada con el peso molecular correspondiente a dicho componente.

$$PM_{gas} = \frac{1}{\sum_k \frac{w_k}{PM_k}} \quad (2.37)$$

donde

$PM_k$  es el peso molecular del producto gaseoso  $k$  (g / mol)

$w_k$  es la fracción másica de cada producto  $k$  en la muestra gaseosa, calculada mediante el área cromatográfica del pico asignado al componente gaseoso  $k$ , la cual debe ser afectada por el correspondiente factor de respuesta.

$$w_k = \frac{f_k A_k}{\sum_q f_q A_q} \quad (2.38)$$

Los diferentes factores de respuesta de los productos gaseosos en el detector TCD han sido determinados con anterioridad en el grupo de investigaciones en el que se realizó la presente Tesis (Bertero, 2012), a partir de mezclas de compuestos patrones provistas por INDURA, utilizando un compuesto hidrocarbonado (metano) cuyo factor de repuesta se consideró unitario.

La masa recuperada de líquido se determinó por diferencia de pesadas en el condensador:

$$m_{liq} = m_{liq}^{cond} - m_{vac}^{cond} \quad (2.39)$$

donde

$m_{liq}^{cond}$  es la masa del condensador y frasco de recolección de líquidos luego del experimento (g)

$m_{vac}^{cond}$  es la masa del condensador y frasco de recolección de líquidos vacío (previo al experimento) (g).

La masa del residuo carbonoso  $m_{char}$  (g) que queda en la canasta luego de la pirólisis se determinó por diferencia de pesadas entre la masa de la canasta móvil de acero inoxidable conteniendo el char, al final de la experiencia, y la masa de la canasta vacía.

$$m_{char} = m_{char}^c - m_{vac}^c \quad (2.40)$$

donde

$m_{char}^c$  es la masa de la canasta con el residuo carbonoso (char) (g).

La masa de coque depositada sobre el catalizador se determinó mediante el uso la Ecuación 2.19.

Haciendo uso de las Ecuaciones 2.33 a 2.40 se determinaron los porcentajes de recuperación (%Rec) en los balances de masas para cada experiencia de pirólisis y craqueo catalítico inmediato de los bio-oils generados. En todos los casos los porcentajes de recuperación en los balances de masas fueron superiores al 90%.

#### 2.8.4. *Distribuciones de productos*

Es importante destacar que en el upgrading catalítico de bio-oils no puede definirse una conversión como se lo hace habitualmente en el craqueo de una alimentación hidrocarbonada, dado que algunos componentes inicialmente presentes en el bio-oil (como por ejemplo, metanol, acetona, fenol o fenoles alquilados) son productos de la conversión catalítica de otros componentes (Bertero, 2012). Sin embargo, mediante la comparación entre las distribuciones de productos obtenidas en los experimentos de pirólisis con upgrading catalítico inmediato y experimentos de pirólisis realizados bajo las mismas condiciones, pero sin una etapa catalítica posterior, los cuales se podrían considerar como blanco, se evidenció una disminución significativa en las concentraciones de la mayoría de los compuestos oxigenados inicialmente presentes en el bio-oil, lo que indica su conversión. De este modo, pueden utilizarse las producciones de compuestos individuales, o grupos de compuestos, y las selectividades dentro de los diferentes grupos, para evaluar las performances de los diferentes catalizadores.

El rendimiento másico (% p/p) de cada producto  $j$  se calculó como:

$$Y_j = \frac{m_j}{m_{rec}} 100 \quad (2.26)$$

donde  $m_j$  es la masa recuperada del producto  $j$  (g).

El cálculo de la masa del producto  $j$  depende de la fracción en la que se encuentre dicho producto:

- Si el producto en cuestión es un gas, su masa se calcula como:

$$m_j = w_j m_{gas} \quad (2.41)$$

donde

$w_j$  es la fracción másica del producto  $j$  en la muestra gaseosa, calculada según la Ecuación 2.38.

- Si el producto  $j$  es agua, su masa se calcula como:

$$m_{agua} = \frac{hum}{100} m_{liq} \quad (2.42)$$

donde

$hum$  es el contenido de humedad (%  $p/p$ ) de la muestra líquida, determinado por el método de Karl-Fisher (Apartado 2.8.2.2).

- Si el producto  $j$  es un compuesto orgánico presente en la fase líquida, su masa se calcula como:

$$m_j = w_j (m_{liq} - m_{agua}) = w_j m_{liq} \left( \frac{100 - hum}{100} \right) \quad (2.43)$$

$w_j$  es la fracción másica del producto  $j$  en la fase líquida (orgánica), calculado mediante una ecuación análoga a la Ecuación 2.38, pero aplicada a los productos líquidos.

- Si el producto en cuestión es char o coque, su masa se determina a partir de las Ecuaciones 2.40 o 2.19, respectivamente.

Dado que en el proceso de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil generado se obtienen más de 300 compuestos en cada experimento, resulta útil efectuar agrupamientos de tales compuestos, a fin de analizar y discutir los resultados del proceso, y poder dilucidar, entre otros aspectos, las performances de los diferentes catalizadores utilizados. Dicho agrupamiento de productos puede realizarse siguiendo diversos criterios. Una clasificación general puede ser entre hidrocarburos y oxigenados. A su vez los hidrocarburos obtenidos pueden clasificarse según su naturaleza en parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos; mientras los oxigenados pueden agruparse por familias químicas en fenoles, alcoholes y éteres, ácidos y ésteres, aldehídos, cetonas y furanos. Puede definirse entonces la selectividad  $S_j$  (%  $p/p$ ) hacia un

determinado subgrupo de compuestos dentro de un grupo más amplio de compuestos como se lo hizo en la Ecuación 2.30:

$$S_j = \frac{\sum Y_j}{\sum Y_q} 100 \quad (J \subset Q) \quad (2.30)$$

Así, por ejemplo, puede hablarse de selectividad a olefinas entre hidrocarburos ( $J =$  olefinas y  $Q =$  hidrocarburos), o de selectividad a fenoles entre compuestos oxigenados ( $J =$  fenoles y  $Q =$  oxigenados).

## **Capítulo 3**

# **PROPIEDADES DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS**

### 3.1. *Introducción*

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en la caracterización fisicoquímica de los diferentes materiales catalíticos utilizados en esta Tesis.

La preparación de materiales catalíticos se llevó a cabo siguiendo dos líneas de acción, según se describió en el Capítulo 2; Apartados 2.2 “*Modificación de la estructura porosa de zeolitas Y*” y 2.4 “*Atenuación de las propiedades ácidas de zeolitas Y*”. Las caracterizaciones se llevaron a cabo mediante técnicas diversas, según lo descrito en el Capítulo 2, Apartado 2.6 “*Caracterización de los materiales catalíticos*”, a fin de determinar las propiedades más relevantes en relación a la performance catalítica de los diferentes materiales.

### 3.2. *Propiedades de las zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad*

Como se explicó en el Apartado 2.2 “*Modificación de la estructura porosa de zeolitas Y*”, la generación de mesoporosidad sobre zeolitas Y se llevó a cabo mediante la técnica de lixiviación en medio alcalino (desilicación), obteniéndose cuatro zeolitas modificadas a partir de una zeolita base. En la Tabla 3.1 se indica la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras en función de las concentraciones y números de etapas de lixiviación.

**Tabla 3.1** Condiciones en el tratamiento de desilicación (lixiviación en medio alcalino).

	Z-00*	Z-05	Z-10	Z-20	2-Z-10
Concentración de NaOH (M)	-	0,05	0,10	0,20	0,10
Número de etapas de lixiviación	-	1	1	1	2

\* zeolita base (sin tratamiento de desilicación)

#### 3.2.1. *Propiedades texturales*

En la Tabla 3.2 se presentan las propiedades texturales de la zeolita base y de las zeolitas que han sido tratadas con soluciones de NaOH para la generación de mesoporosidad (desilicación). Puede verse a partir de las superficies y volúmenes de mesoporos, como también a partir de los diámetros medios de mesoporos, que en todos los casos el tratamiento en medio alcalino incrementó la mesoporosidad de las zeolitas en comparación con la de la zeolita base (Z-00). Ese incremento de la mesoporosidad estuvo acompañado de una disminución en la

microporosidad con respecto a la de la zeolita base, como se evidencia a partir de las superficies y volúmenes de microporos de las zeolitas tratadas.

**Tabla 3.2** Propiedades texturales de la zeolita base y de las zeolitas desilicadas.

	Z-00	Z-05	Z-10	Z-20	2-Z-10
Superficie específica, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	838	835	828	724	723
Superficie de microporos, $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	612	477	462	270	227
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	226	358	366	454	496
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,632	0,659	0,686	0,810	0,674
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,350	0,272	0,266	0,158	0,132
Volumen de mesoporos, $V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	0,282	0,387	0,420	0,652	0,542
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	28,7	28,2	44,2	56,2	48,3

a-  $S_{micro} = S_{BET} - S_{meso}$

b-  $V_{meso} = V_{TP} - V_{micro}$

Para las zeolitas desilicadas en una sola etapa de lixiviación (Z-05, Z-10 y Z-20) puede verse que cuanto mayor fue la concentración de agente lixivante utilizada en el proceso, mayor fue el incremento de la mesoporosidad y la pérdida de microporosidad. Si se compara entre las zeolitas desilicadas utilizando solución 0,10 M de NaOH (Z-10 y 2-Z-10), y éstas con la zeolita base (Z-00), es evidente que el hecho de aplicar un nuevo tratamiento de desilicación sobre una zeolita ya tratada produjo un incremento adicional en la mesoporosidad.

Los cambios observados en los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ) de las diferentes muestras tratadas fueron el resultado neto del incremento de la superficie de mesoporos y la disminución de la superficie de microporos. En todos los casos se observó una disminución de la superficie total ( $S_{BET}$ ) en comparación con la de la zeolita sin tratar (Z-00), que fue mayor cuanto más severo fue el tratamiento de desilicación, ya sea por una mayor concentración de la solución utilizada de NaOH o por un mayor número de etapas de desilicación. El volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) fue mayor cuanto más concentrada fue la solución de NaOH utilizada, mientras que el hecho de aplicar una nueva etapa de desilicación a la zeolita Z-10 no produjo un incremento adicional en el volumen total de poros.

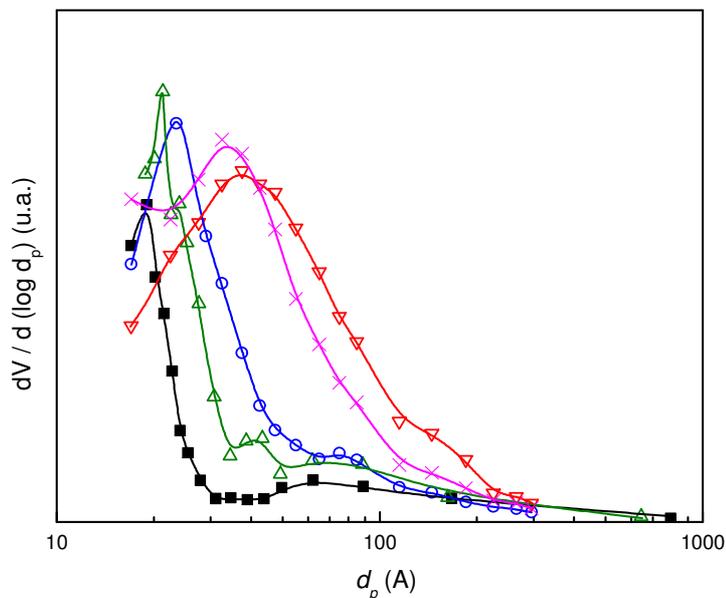
Dado que al desilicar zeolitas con diferentes topologías la generación de mesoporosidad por lo general va acompañada de una pérdida en la microporosidad (de Jong y col., 2010; Martínez y col., 2012; Na y col., 2013), las estrategias utilizadas en este tratamiento tienden a

lograr una relación de compromiso, generando una alta mesoporosidad pero sin una excesiva pérdida de microporosidad. Los tratamientos orientados a generar mesoporosidad intracristalina en zeolitas conllevan la existencia de un sistema poroso secundario al originalmente existente (microporoso), definiendo así estructuras que muchos autores denominan “jerárquicas”, en las que coexisten micro y mesoporos interconectados entre sí (Na y col., 2013). Pérez-Ramírez y col. (2009) propusieron el uso de un índice denominado “Factor de Jerarquía” (*Hierarchy Factor, HF*), que contempla la contribución de la superficie de mesoporos a la superficie total de las zeolitas tratadas, afectada por la proporción de microporos remanentes

$$HF = \left( \frac{S_{meso}}{S_{BET}} \right) \left( \frac{V_{micro}}{V_{TP}} \right). \quad (3.1)$$

Esos autores han calculado dicho índice para varias zeolitas modificadas por tratamiento alcalino, y lo correlacionaron con las performances catalíticas en diversas reacciones que involucran reactivos con moléculas voluminosas. Por ejemplo, al introducir mesoporosidad sobre zeolitas Y observaron un incremento de la actividad en la reacción de alquilación de tolueno con alcohol benzílico y en la pirólisis catalítica de polietileno de baja densidad (Verboekend y col., 2012-b), como también en la condensación de Knoevenagel de benzaldehído con malononitrilo (Verboekend y col., 2013-b). Sin embargo, puede formularse una crítica a esta definición, en el sentido de que es previsible que las dos relaciones que intervienen en el cálculo de *HF*, es decir ( $S_{meso}/S_{BET}$ ) y ( $V_{micro}/V_{TP}$ ), puedan contribuir de manera muy diferente en el desempeño catalítico de un dado material; así, probablemente dos zeolitas con valores similares de *HF*, pero con diferentes grados de mesoporosidad, tengan diferentes performances catalíticas.

En la Figura 3.1 se presentan las distribuciones de tamaños de mesoporos para la zeolita base y las zeolitas desilicadas. A partir de las áreas bajo las curvas de distribución puede verse que cuanto más severo fue el tratamiento de desilicación mayor fue el volumen de mesoporos logrado, en concordancia con los resultados mostrados en la Tabla 3.2. Además, en las zeolitas desilicadas en condiciones relativamente suaves (Z-05 y Z-10) la mayoría de los mesoporos generados tuvieron diámetros menores a 60 Å, mientras en las zeolitas desilicadas en condiciones más severas (Z-20 y 2-Z-10) se observó una importante contribución de mesoporos con diámetros de hasta 300 Å.



**Figura 3.1** Distribuciones de tamaños de mesoporos en la zeolita base y de las zeolitas desilicadas (■, Z-00; △, Z-05; ○, Z-10; ▽, Z-20; ×, 2-Z-10).

### 3.2.2. Propiedades cristalinas

En la Tabla 3.3 se presentan las cristalinidades y los tamaños de celda unitaria de la zeolita base y de las zeolitas desilicadas mediante tratamiento alcalino. Los difractogramas correspondientes fueron mostrados, a modo de ejemplo, en la Figura 2.3 del Capítulo 2, Apartado 2.6 “*Caracterización de los materiales catalíticos*”. Puede verse que en todos los casos las zeolitas desilicadas resultaron menos cristalinas que la zeolita base (Z-00). Además, cuanto más severo fue el tratamiento de desilicación, ya sea por una mayor concentración de la solución de NaOH utilizada o por la existencia de una segunda etapa de desilicación, mayor fue la pérdida de cristalinidad. Estos resultados guardan coherencia con los valores de superficie de microporos mostrados en la Tabla 3.2, ya que por lo general existe una relación entre la microporosidad de un material y su cristalinidad, como ha sido demostrado por Johnson (1978), quién determinó una correlación que permite estimar el contenido de zeolita en catalizadores de FCC a partir de la superficie de microporos. La pérdida de cristalinidad que acompaña a la generación de mesoporos en zeolitas se debe a que el tratamiento alcalino remueve parte del silicio que conformaba inicialmente la red cristalina, lo que provoca la destrucción parcial de dicha red (Na y col. 2013). Según las condiciones en las que se lleve a cabo el tratamiento alcalino, y el tipo de zeolita utilizado, las especies lixiviadas luego pueden redepositarse durante la etapa de neutralización, generando material amorfo (Verboekend y col., 2012-a). Sin embargo, si la lixiviación en medio alcalino se llevara a cabo en presencia de un agente direccionante de porosidad, como iones amonio cuaternarios, es posible lograr importantes

incrementos en la mesoporosidad pero sin una pérdida apreciable de cristalinidad (Verboekend y col., 2013-b).

**Tabla 3.3** Propiedades cristalinas de la zeolita base y de las zeolitas desilicadas.

	Z-00	Z-05	Z-10	Z-20	2-Z-10
Cristalinidad (%)	100 *	75	66	54	42
Tamaño de celda unitaria, <i>TCU</i> (Å)	24,23	24,24	24,25	24,26	24,19

\* muestra tomada como referencia

Si bien los tamaños de celda unitaria (*TCU*) de todas las muestras analizadas fueron bajos, para las zeolitas desilicadas mediante una sola etapa de lixiviación los *TCUs* fueron levemente mayores que el de la zeolita base, y dicho valor fue mayor cuanto mayor fue la concentración de NaOH utilizada. Esta tendencia creciente del *TCU* en función de la concentración de álcali se debe a la remoción preferencial de silicio de la red cristalina (Groen y col., 2007-b; de Jong y col., 2010; Na y col., 2013), lo que ocasiona una disminución de la relación Si/Al en dicha red y, en consecuencia, un incremento en el *TCU*, dado que la longitud de los enlaces Al-O (1,73 Å) es mayor que la de los enlaces Si-O (1,61 Å) (Jorik, 1993). En la zeolita 2-Z-10 el valor de *TCU* extremadamente bajo podría deberse a que en la segunda etapa de lixiviación se partió de la muestra Z-10, que es un material menos cristalino y con menor relación Si/Al que la zeolita base (Z-00), por lo que el proceso podría resultar menos selectivo a la extracción de silicio, removiéndose además una proporción importante del aluminio inicialmente presente en la red cristalina de la zeolita. Verboekend y col. (2012-a) han demostrado que bajo ciertas condiciones experimentales es posible remover de manera preferencial átomos de silicio de las zeolitas, o bien efectuar una remoción menos selectiva.

### 3.2.3. *Propiedades ácidas*

Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.3.3.2 “*Modificación de las propiedades texturales en zeolitas*”, es probable que durante el proceso de desilicación además de modificarse la estructura porosa de las zeolitas también se alteren las propiedades ácidas, ya que este tratamiento implica una importante alteración de la red cristalina de las zeolitas, y si el proceso de lixiviación es selectivo a la remoción de silicio, es de esperarse un descenso en la relación Si/Al y por lo tanto una mayor acidez.

En la Tabla 3.4 se presentan las propiedades ácidas de la zeolita base y de las zeolitas desilicadas, determinadas según el procedimiento descrito en el Capítulo 2, Apartado 2.6.3.1 “*Determinación de la acidez Brønsted y Lewis*”.

Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.2.1 “*Propiedades de los catalizadores de FCC*”, la fuerza de los sitios ácidos se refiere a la afinidad que tales sitios tienen por las moléculas de hidrocarburos u otros compuestos con carácter básico que pueda adsorberse en ellos. La categorización de los sitios ácidos de acuerdo a su fuerza es arbitraria y difiere según diferentes autores (Lercher y col., 1996; Martínez y col., 2012). En esta Tesis se decidió clasificar a los sitios ácidos según la cantidad de piridina que permanece adsorbida luego de efectuar desorciones a tres temperaturas crecientes. Así, los sitios ácidos cuantificados luego de la desorción a 150 °C son indicativos de la acidez total (débil, de fuerza media y fuerte), mientras la acidez cuantificada luego de la desorción a 300 °C representa la acidez media y fuerte, y por último la acidez observada luego de la desorción a 400 °C indica solamente la acidez fuerte.

En las muestras desilicadas mediante una sola etapa de lixiviación (Z-05, Z-10 y Z-20) se observó un incremento, tanto en la acidez total como en los diferentes rangos de fuerzas ácidas, con respecto a la zeolita base (Z-00). Para tratamientos relativamente poco severos (0,05 M y 0,10 M de NaOH), en los que no hubo una pérdida excesiva de cristalinidad, los aumentos de la acidez se corresponden con la remoción selectiva de silicio de la red cristalina, lo que resultó en una disminución de la relación Si/Al en dicha red (Sadowska y col., 2012). La zeolita Z-20, desilicada en condiciones más severas, también tuvo una mayor acidez que la zeolita base a partir de la cual fue preparada (Z-00); sin embargo, no resultó tan ácida como la zeolita Z-10. Esto se debe probablemente a la mayor pérdida de cristalinidad de la muestra Z-20 (Tabla 3.3), que parece tener un mayor impacto sobre la acidez que el incremento en el número de átomos de aluminio por celda unitaria (evidenciado por el mayor TCU) o la formación de especies ácidas fuera de la red cristalina, dando como resultado una acidez menor que la de la muestra Z-10 (Martínez y col., 2012). Sadowska y col. (2012 y 2013) reportaron un comportamiento similar en la acidez lograda al tratar zeolitas ZSM-5 con soluciones de NaOH de diferentes concentraciones (hasta 1,0 M). Para las muestras tratadas con NaOH 0,1, 0,2 y 0,5 M tanto la densidad de sitios ácidos Brønsted como Lewis se incrementaron con respecto a la zeolita de partida. La máxima acidez Brønsted se reportó para la muestra tratada con NaOH 0,2 M, y en cuanto a la acidez Lewis el máximo se logró al utilizar NaOH 0,5 M. En la muestra tratada con NaOH 1,0 M la acidez total encontrada fue tan sólo el 10 % de la observada para la zeolita sin tratar. Esos autores también atribuyeron la menor acidez lograda en los tratamientos más

severos a la excesiva destrucción de la estructura zeolítica observada por DRX (Sadowska y col. 2013; Datka y col., 2015).

**Tabla 3.4** Distribuciones de sitios ácidos ( $\mu\text{mol}_{\text{py}}/\text{g}$ ; B: Brönsted, L: Lewis) determinadas por FTIR de piridina en la zeolita base y las zeolitas desilicadas.

	Temperatura de desorción (°C)					
	150		300		400	
	B	L	B	L	B	L
Z-00	60	23	53	15	21	16
Z-05	69	34	50	15	30	14
Z-10	126	49	83	40	30	27
Z-20	73	41	52	23	23	21
2-Z-10	12	54	7	20	5	13

En el caso de la muestra 2-Z-10, la reducida acidez resultante es consecuencia del efecto combinado de la baja cristalinidad de ese material y del reducido número de átomos de aluminio por celda unitaria, evidenciado por el extremadamente bajo *TCU* (Tabla 3.3).

### 3.2.4. Composición química elemental

En la Tabla 3.5 se presentan los contenidos de silicio, aluminio y sodio de las diferentes zeolitas, determinados por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES). Dado que esta técnica analiza la composición elemental global del sólido, no discrimina si los diferentes elementos se encuentran formando parte de la red cristalina o fuera de dicha red. La zeolita base (Z-00) es una zeolita comercial (Zeolyst CBV 760) que fue provista en su forma protónica, y las zeolitas tratadas fueron sometidas, luego de la desilicación, a dos etapas de intercambio catiónico con sales de  $\text{NH}_4^+$  y calcinadas, a fin de remover el  $\text{Na}^+$  previamente introducido en la etapa de lixiviación, para recuperar así la forma ácida. En todos los casos, el contenido elemental de sodio en las zeolitas tratadas se mantuvo en el mismo orden que en la zeolita base, indicando una adecuada remoción del mismo durante las etapas de intercambio iónico.

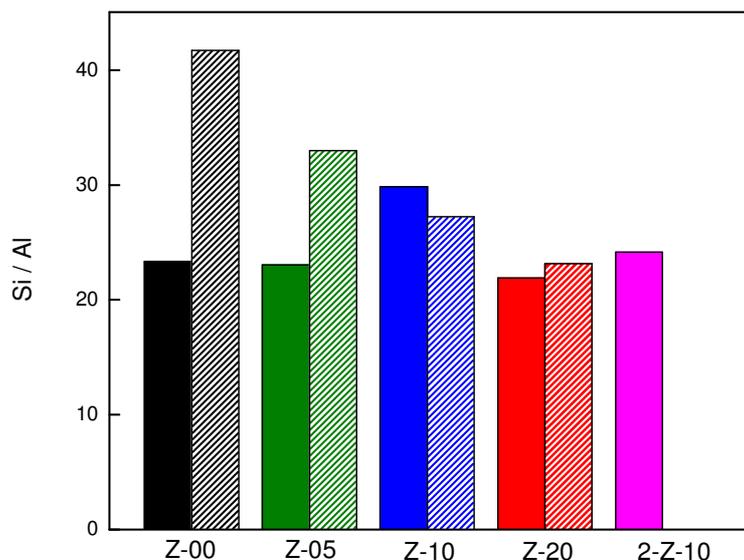
**Tabla 3.5** Contenido elemental de silicio, aluminio y sodio (% *p/p*) en la zeolita base y las zeolitas desilicadas.

	Si	Al	Na
Z-00	38,9	1,6	0,42
Z-05	36,0	1,5	0,44
Z-10	43,5	1,4	0,41
Z-20	34,2	1,5	0,35
2-Z-10	35,2	1,4	0,44

En la Figura 3.2 se muestran las relaciones atómicas Si/Al para las diferentes zeolitas, ya sea la global en las muestras sólidas (determinada por ICP-OES), como la correspondiente a la red cristalina (determinada por DRX), la cual fue calculada utilizando la correlación de Breck-Flanigen según la Ecuación 3.2 (Jorik, 1993).

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{192}{115,2 \cdot (TCU - 24,191 \text{ \AA})} - 1 \quad (3.2)$$

Puede verse que en general la relación Si/Al determinada por ICP se mantuvo en el rango de valores de 22 a 24 (salvo para la muestra Z-10, cuyo valor fue de 29), indicando que la composición química global en el sólido permaneció aproximadamente constante. En cambio la relación Si/Al en la red cristalina de las zeolitas decreció con la concentración de la solución de NaOH utilizada, variando entre 42 para la zeolita base (Z-00) y 23 para la muestra Z-20. Estos resultados indican que, bajo las condiciones en las que se llevó a cabo, el proceso de desilicación mediante una única etapa de lixiviación produjo en una remoción selectiva de átomos de silicio de la red cristalina de las zeolitas, pero no del sólido; y debe entenderse como un proceso de redistribución, en el que parte del silicio que inicialmente se encontraba en la red cristalina pasó a ocupar luego posiciones fuera de la red. Para la muestra 2-Z-10 no es aplicable la correlación de Breck-Flanigen debido a que su *TCU* es menor a 24,191 Å (ver Tabla 3.3).



**Figura 3.2** Relaciones Si/Al en la zeolita base y en las zeolitas desilicadas (sólido: elemental (ICP-OES); líneas diagonales: en la red cristalina (DRX)).

### 3.2.5. Estabilidad hidrotérmica

Como se mencionó en el Capítulo 2, Apartado 2.3 “Estabilización hidrotérmica”, la zeolita base (Z-00) es una zeolita Y ultraestabilizada (USY) que fue tratada hidrotérmicamente por el fabricante para lograr su estabilización (de Jong y col., 2010; Verboekend y col., 2012-b). Sin embargo, las modificaciones introducidas durante el proceso de desilicación ocasionaron alteraciones en la estructura cristalina, que se evidencian a partir de la pérdida de cristalinidad y de la variación en el TCU (Tabla 3.3). Por ello, las diferentes muestras se debieron someter a un tratamiento hidrotérmico estándar (de la Puente y Sedran 1997; Martínez y col., 2012; Pujro 2013), que consistió en una calcinación a 788 °C durante 5 horas en presencia de vapor de agua (steaming), de manera de emular las condiciones severas a las que se somete un catalizador en el proceso industrial de FCC.

Luego del tratamiento hidrotérmico las zeolitas fueron denominadas de forma análoga a como se indicó en la Tabla 3.1, pero seguidas por una letra S para indicar que las mismas fueron tratadas por steaming, y diferenciarlas así de las correspondientes muestras sin este tratamiento. En la Tabla 3.6 se presentan las propiedades texturales y cristalinas de las diferentes muestras una vez estabilizadas hidrotérmicamente. Comparando estos resultados con los mostrados en las Tablas 3.2 y 3.3 puede verse que el proceso de steaming provocó una disminución de la superficie y del volumen, tanto de microporos como de mesoporos. De igual manera, las zeolitas sufrieron una disminución en la cristalinidad luego de ser sometidas al tratamiento con

vapor. Tanto la pérdida de área como la pérdida de cristalinidad sufridas durante el steaming fueron más intensas cuanto más severo fue el proceso de desilicación previo; por ejemplo la muestra Z-00 sufrió una pérdida de cristalinidad del 5 %, mientras la muestra Z-20 perdió el 66 % de su cristalinidad durante el proceso de steaming. Resultados similares fueron encontrados por Martínez y col. (2012), quienes al someter a steaming zeolitas previamente tratadas con NaOH y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) observaron una menor estabilidad en las muestras desilicadas en forma más severa.

**Tabla 3.6** Propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas luego del tratamiento hidrotérmico.

	Z-00-S	Z-05-S	Z-10-S	Z-20-S	2-Z-10-S
Superficie específica, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	681	624	639	352	392
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	111	140	172	170	185
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,515	0,542	0,585	0,830	0,570
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,242	0,203	0,197	0,076	0,086
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	61,8	62,3	65,0	107,5	75,2
Cristalinidad (%) <sup>a</sup>	95	52	29	18	21
Tamaño de celda unitaria, $TCU$ (Å)	24,24	24,22	24,21	24,20	20,19

a- referidas a la muestra Z-00 (100 %)

Los diámetros medios de mesoporos presentaron valores mayores luego del steaming, probablemente debido a un fenómeno de coalescencia, por el cual las paredes que separan poros o cavidades vecinas colapsan, dando así origen a poros de mayor tamaño (Janssen y col., 2002). Si bien las propiedades de las diferentes muestras se vieron alteradas con el proceso de steaming, en general las tendencias observadas al comparar las mesoporosidades y cristalinidades de las muestras antes del tratamiento con vapor se mantuvieron luego de la estabilización hidrotérmica.

En la Tabla 3.7 se presentan las propiedades ácidas de las diferentes zeolitas luego de haber sido estabilizadas hidrotérmicamente. De la comparación de estos resultados con los mostrados en la Tabla 3.4 puede verse que el proceso de steaming provocó una importante disminución de la acidez sobre las diferentes muestras de zeolita, tanto en lo que se refiere a la acidez total, como a los diferentes rangos de fuerza ácida. No obstante, la tendencia observada al comparar las diferentes zeolitas antes del tratamiento hidrotérmico se mantienen luego de la estabilización. Las reducciones de acidez reportadas en la literatura cuando se efectuó un tratamiento de steaming (5 horas, vapor (100 %), 780-800 °C) sobre zeolitas con características similares a las de las zeolitas utilizadas en esta Tesis, fueron algo diferentes a las que aquí se

observaron. Por ejemplo, para una zeolita Zeolyst CBV 760 (como la Z-00) tratada con EDTA (0,10 M) y NaOH (0,10 M), intercambiadas luego con sales de  $\text{NH}_4^+$  y posteriormente calcinadas para recuperar su forma ácida, Martínez y col. (2012) encontraron reducciones del orden del 60 % en la acidez Brönsted total (sitios débiles, medio y fuertes, temperatura de desorción 150 °C) y del 55 % en la acidez Lewis total al someter las zeolitas a steaming. En este trabajo, para la muestra Z-10 (Zeolyst CBV 760 tratada con NaOH 0,10 M, luego intercambiada con  $\text{NH}_4^+$  y calcinada) la reducción observada en la acidez Brönsted total fue del orden del 90 %, mientras la acidez Lewis total se redujo en un 35 % con el proceso de steaming (Tablas 3.4 y 3.7). Sin embargo para la acidez fuerte, tanto Brönsted como Lewis, esos autores reportaron reducciones mayores que las que aquí se observaron, y que se muestran al comparar las Tablas 3.4 y 3.7 (temperatura de desorción 400 °C).

**Tabla 3.7** Distribuciones de sitios ácidos ( $\mu\text{mol}_p/\text{g}$ ; B: Brönsted, L: Lewis) determinadas por FTIR de piridina en las zeolitas tratadas hidrotérmicamente.

	Temperatura de desorción (°C)					
	150		300		400	
	B	L	B	L	B	L
Z-00-S	2	29	1	17	1	14
Z-05-S	10	25	8	14	2	7
Z-10-S	9	31	2	32	2	8
Z-20-S	6	30	5	13	1	8
2-Z-10-S	3	24	2	9	0	3

### 3.2.6. Catalizadores en base a zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad

Como se mencionó en el Capítulo 2, Apartado 2.5 “Preparación de catalizadores compuestos”, a fin de evaluar las performances catalíticas de las zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad en un reactor de laboratorio de lecho fluidizado, se procedió a la preparación de catalizadores compuestos, que consistieron en partículas de 75-106  $\mu\text{m}$  con 30 % *p/p* de zeolita sobre una matriz de sílice, ligadas mediante un aglomerante de sílice coloidal. Se escogió la sílice tanto para la matriz como para el agente ligante por ser considerada un material inerte (Gilbert y col., 2011), de manera que no aporte actividad al catalizador, y el único componente significativamente activo sea la zeolita. En la Tabla 3.8 se presentan las propiedades texturales y cristalinas de los catalizadores compuestos preparados a partir de zeolitas con diferentes grados

de mesoporosidad. La nomenclatura que se usó para denominar a los catalizadores compuestos es análoga a la usada para las zeolitas que les dieron origen (ver Tabla 3.1).

**Tabla 3.8** Propiedades texturales y cristalinas de los catalizadores preparados a partir de zeolitas desilicadas.

	Cat-00	Cat-05	Cat-10	Cat-20	2- Cat-10
Superficie específica, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	348	336	386	309	308
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	328	332	369	309	308
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,531	0,569	0,614	0,610	0,585
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,008	0,002	0,010	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	62,8	64,1	56,3	62,1	58,1
Cristalinidad (%) <sup>a</sup>	9	5	1	1	- <sup>c</sup>
Tamaño de celda unitaria, $TCU$ (Å)	24,21	24,20	24,20	24,20	- <sup>c</sup>

a- referidas a la muestra Z-00 (100 %)

b- no se detectó la presencia de microporos

c- no se observaron picos en el difractograma

En términos generales se observaron pocas diferencias entre las propiedades de los diferentes prototipos de catalizadores compuestos (30 % zeolita Y sobre matriz de sílice). Una diferencia notable entre catalizadores se observó en las cristalinidades, las cuales si bien fueron apreciablemente menores que las de las zeolitas correspondientes, mantuvieron la misma tendencia (ver Tabla 3.6).

### 3.3. Propiedades de las zeolitas en las que se ha atenuado su acidez

Como se explicó en el Capítulo 2, Apartado 2.4 “Atenuación de las propiedades ácidas en zeolitas Y”, la modificación gradual de la acidez Brønsted en zeolitas Y se llevó a cabo mediante la técnica de intercambio iónico utilizándose como fuentes de iones Na<sup>+</sup> soluciones de NaNO<sub>3</sub> con diferentes concentraciones, obteniéndose tres zeolitas modificadas a partir de la zeolita base. En la Tabla 3.9 se indica la nomenclatura utilizada para las diferentes muestras en función de concentraciones utilizadas.

**Tabla 3.9** Concentraciones utilizadas en el tratamiento de intercambio iónico.

	Y <sub>00</sub>	Y <sub>02</sub>	Y <sub>03</sub>	Y <sub>04</sub>
Concentración de NaNO <sub>3</sub> (M)	-	0,02	0,03	0,04

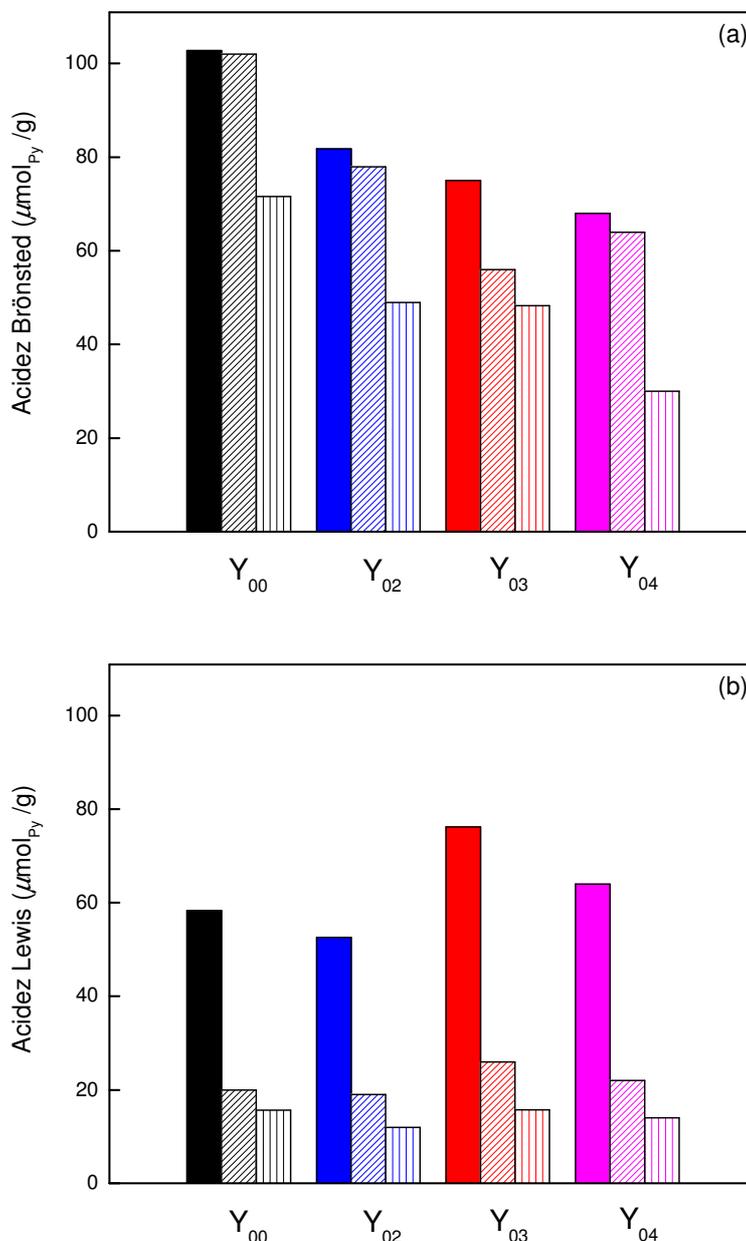
### 3.3.1. *Propiedades ácidas*

Como se discutió en el Capítulo 1, Apartado 1.1.3.3.4 “*Modificación de las propiedades ácidas en zeolitas*”, para una relación Si/Al dada en una zeolita Y, ésta tendrá su máxima acidez Brönsted cuando se encuentra en su forma totalmente protónica. En este sentido se utilizó como material de partida una zeolita comercial cuya forma catiónica nominal es la protónica. No obstante se la sometió a un intercambio iónico con solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2,0 M y posteriormente se la calcinó, para tener la seguridad de partir de una zeolita Y con la máxima acidez Brönsted posible.

En la Figura 3.3 se muestran las distribuciones de sitios ácidos Brönsted (Figura 3.3-a) y Lewis (Figura 3.3-b) para la zeolita base ( $Y_{00}$ ) y para aquellas zeolitas obtenidas por intercambio iónico con soluciones de  $\text{NaNO}_3$ . A partir de los resultados mostrados en la Figura 3.3a puede verse que cuanto mayor fue la concentración de la solución de  $\text{NaNO}_3$  utilizada en los procesos de intercambio mayor fue la reducción de acidez Brönsted, lográndose un 20,4 % de reducción de la acidez Brönsted total (temperatura de desorción 150 °C) en la zeolita tratada con solución de  $\text{NaNO}_3$  0,02 M ( $Y_{02}$ ), mientras que las reducciones de acidez Brönsted en las zeolitas  $Y_{03}$  y  $Y_{04}$  fueron del 27,1 % y el 34,0 % respectivamente. Dado que todas las demás condiciones de operación (temperatura, tiempo de contacto, relación zeolita/solución) fueron las mismas durante los tratamientos de intercambio iónico, existe una clara correlación entre la concentración de  $\text{Na}^+$  utilizada y el grado de intercambio alcanzado. En cuanto a las distribuciones de fuerzas ácidas, puede verse que la zeolita  $Y_{02}$  sufrió un 31,9 % de reducción de su acidez Brönsted fuerte (temperatura de desorción 400 °C), mientras en las zeolitas  $Y_{03}$  y  $Y_{04}$  las reducciones de la acidez Brönsted fuerte fueron del 33,3 % y el 58,0 % respectivamente. Estos resultados demuestran que al intercambiar zeolitas protónicas con iones  $\text{Na}^+$ , éstos afectan en mayor medida a los sitios ácidos más fuertes (Tanabe y col., 1989; Moscou y Moné, 1973).

Dado que el proceso de intercambio catiónico consiste en la sustitución de una fracción de los protones que inicialmente se encontraban en las posiciones de intercambio, compensando las cargas negativas que cada átomo de aluminio con disposición tetraédrica le confiere a la red cristalina de la zeolita (Figura 1.3), este tratamiento afectará de manera directa a la densidad de sitios Brönsted, y no es de esperarse que dicho proceso afecte de manera sistemática a la acidez Lewis. En la Figura 3.3-b se muestran las distribuciones de sitios ácidos Lewis de la zeolita base y las zeolitas modificadas. Al comparar entre las diferentes muestras es evidente que no existe tendencia alguna que vincule las distribuciones de sitios ácidos Lewis con las condiciones de intercambio. Debe notarse que tanto en la zeolita base como en las zeolitas tratadas, de la piridina que aún permanecía adsorbida sobre sitios Lewis luego de la desorción a 150 °C (acidez

Lewis total), el 65 % fue eliminado por desorción a 300 °C, indicando que una gran proporción de la acidez Lewis presente en esas zeolitas tiene un carácter débil (Wu y Weitz, 2014).



**Figura 3.3** Distribuciones de sitios ácidos ( $\mu\text{mol}_{\text{Py}}/\text{g}$ ) (a) Brønsted y (b) Lewis determinadas por FTIR de piridina en la zeolita base y las zeolitas con acidez atenuada (Temperatura de desorción de piridina: sólido, 150 °C; líneas diagonales, 300 °C; líneas verticales, 400 °C).

En la Tabla 3.10 se presentan las relaciones entre densidades de sitios ácidos Brønsted y Lewis (B/L) para las diferentes zeolitas en función de las temperaturas de desorción de piridina. En general, para cada una de las temperaturas la relación B/L disminuyó con el grado de intercambio, lo que refuerza las observaciones antes realizadas en cuanto a que el tratamiento de intercambio iónico afecta principalmente a la densidad de sitios Brønsted. Además, para una

zeolita dada, la relación B/L fue mayor luego de las desorciones de piridina a mayores temperaturas, sugiriendo que entre los sitios de fuerza ácida moderada y alta predominan los sitios Brönsted sobre los sitios Lewis (Gutierrez y col., 2012-a y b; Wu y Weitz, 2014).

**Tabla 3.10** Relaciones entre densidades de sitios ácidos Brönsted y Lewis (B/L) determinadas por FTIR de piridina en la zeolita base y las zeolitas con acidez atenuada.

Temperatura de desorción (°C)	B/L		
	150	300	400
Y <sub>00</sub>	1,8	5,1	4,5
Y <sub>02</sub>	1,5	4,1	4,0
Y <sub>03</sub>	1,0	2,2	3,0
Y <sub>04</sub>	1,0	2,9	2,1

### 3.3.2. Composición química elemental

En la Tabla 3.11 se presentan los contenidos de silicio, aluminio y sodio de las diferentes zeolitas determinados por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES).

**Tabla 3.11** Contenido elemental de silicio, aluminio y sodio (% p/p) en la zeolita base y las zeolitas con acidez atenuada.

	Si	Al	Na
Y <sub>00</sub>	40,3	1,5	0,52
Y <sub>02</sub>	41,5	1,5	0,52
Y <sub>03</sub>	42,0	1,4	0,53
Y <sub>04</sub>	43,1	1,4	0,64

Como esta técnica analiza la composición elemental de todo el sólido, no proporciona información detallada acerca de, por ejemplo, si los átomos de silicio o aluminio se encuentran en posiciones tetraédricas de la red cristalina de la zeolita o en posiciones fuera de la red (extra-framework), o si los átomos de sodio ocupan efectivamente posiciones de intercambio neutralizando las cargas negativas generadas por la presencia de átomos de aluminio en la red de zeolita. Una información más detallada al respecto podría obtenerse complementando el análisis elemental con una caracterización mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de Si y Al, que proporcione información acerca de los entornos de tales átomos (Scherzer, 1989;

Peters y col., 1992). A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.11 pueden verse pocas diferencias entre las distintas muestras con respecto a los contenidos de los diferentes elementos, y en cuanto al contenido de sodio en particular, el mismo sólo fue apreciablemente mayor en el caso de la zeolita intercambiada con la solución de mayor concentración de  $\text{NaNO}_3$  (0,04 M).

### 3.3.3. Propiedades texturales y cristalinas

En la Tabla 3.12 se presentan las propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas con diferentes grados de acidez. Puede observarse una menor superficie específica ( $S_{BET}$ ) y un menor volumen total de poros ( $V_{TP}$ ) en las zeolitas intercambiadas con respecto a la zeolita base ( $Y_{00}$ ), pero en general no se observan grandes diferencias en las propiedades texturales de las zeolitas modificadas, lo que indica que estas propiedades no variaron de manera sistemática con las condiciones del intercambio iónico. Puede verse además que todas las muestras resultaron altamente cristalinas, observándose también similares valores de  $TCU$ , lo que indica que el proceso de intercambio iónico no modificó apreciablemente las propiedades cristalinas de las zeolitas.

**Tabla 3.12** Propiedades texturales y cristalinas de la zeolita base y de las zeolitas con acidez atenuada.

	$Y_{00}$	$Y_{02}$	$Y_{03}$	$Y_{04}$
Superficie específica, $S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	864	810	807	765
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	326	261	220	235
Volumen total de poros, $V_{TP}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,623	0,570	0,529	0,553
Volumen de microporos, $V_{micro}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,267	0,274	0,259	0,265
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	41,6	42,9	44,7	43,3
Cristalinidad (%)	81	100 *	94	89
Tamaño de celda unitaria, $TCU$ (Å)	24,24	24,23	24,24	24,25

\* muestra tomada como referencia

### 3.3.4. Catalizadores en base a zeolitas con acidez atenuada

Al igual que con las zeolitas en las que se ha introducido mesoporosidad (Apartado 3.2.6 “Catalizadores en base a zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad”), para llevar a

cabo la evaluación catalítica de las zeolitas con acidez atenuada se prepararon con ellas prototipos de catalizadores compuestos de FCC, según se explicara en el Capítulo 2, Apartado 2.5 “Preparación de catalizadores compuestos”. Los mismos consistieron en 30 % *p/p* de zeolita sobre una matriz inerte de sílice y se utilizó sílice coloidal como agente ligante (Al-Khattaf y col., 2002). La nomenclatura que se usó para referirse a los catalizadores compuestos se basa en la utilizada para las zeolitas que les dieron origen (Tabla 3.9). En la Tabla 3.13 se presentan las propiedades texturales y cristalinas de los catalizadores compuestos preparados a partir de zeolitas con diferentes grados de intercambio con sodio.

**Tabla 3.13** Propiedades texturales y cristalinas de los catalizadores compuestos (zeolitas Y con acidez atenuada y matriz de sílice).

	Cat-Y <sub>00</sub>	Cat-Y <sub>02</sub>	Cat-Y <sub>03</sub>	Cat-Y <sub>04</sub>
Superficie específica, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	524	589	525	577
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	367	384	389	458
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,661	0,766	0,660	0,733
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,075	0,099	0,065	0,056
Diámetro medio de mesoporos, $\bar{d}_p$ (Å)	83,8	83,1	85,0	83,2
Cristalinidad (%) *	24	28	27	26
Tamaño de celda unitaria, $TCU$ (Å)	24,24	24,23	24,23	24,26

\* referidas a la muestra Y<sub>02</sub> (100 %)

En cuanto a las propiedades texturales, puede verse que en términos generales se observaron pocas diferencias entre las propiedades de los diferentes catalizadores compuestos. Este es un resultado esperable, ya que el único componente que diferencia a estos catalizadores entre sí es la zeolita utilizada para su formulación (cuya proporción en el catalizador compuesto es 30 % *p/p*) y, como ya se discutió, las propiedades texturales difirieron muy poco entre las zeolitas con diferentes grados de acidez (ver Tabla 3.12).

Con respecto a las cristalinidades, las mismas fueron muy similares en todos los casos debido a que los cuatro catalizadores se formularon con la misma proporción de zeolita, y como puede verse en la Tabla 3.12, todas fueron altamente cristalinas. Los tamaños de celda unitaria ( $TCU$ ) en los catalizadores compuestos tuvieron buena correspondencia con los de las zeolitas a partir de las cuales fueron preparados.

### 3.4. Conclusiones parciales

Mediante el proceso de lixiviación en medio alcalino (desilicación) fue posible generar mesoporosidad intracristalina sobre una zeolita Y comercial, lo que se evidenció tanto en una mayor superficie de mesoporos (se incrementó de 226 a 496 m<sup>2</sup>/g) como en un mayor volumen de mesoporos (con incrementos de 0,282 a 0,652 cm<sup>3</sup>/g) y en la variación del diámetro medio de mesoporos (de 28,2 a 56,2 Å). Tanto una mayor concentración del agente alcalino, como la repetición del proceso de lixiviación, produjeron mayores incrementos en la mesoporosidad sobre las zeolitas tratadas.

En todos los casos, el incremento de la mesoporosidad estuvo acompañado de una pérdida de cristalinidad (entre 25 y 60 % con respecto a la zeolita sin tratar), la cual fue más pronunciada cuanto más severo fue el tratamiento de desilicación (mayor concentración de álcali o dos etapas de lixiviación). Las zeolitas tratadas mediante una única etapa de lixiviación tuvieron mayor acidez que la zeolita base, debido a la remoción preferencial de átomos de silicio de la red cristalina. Por otro lado, la muestra obtenida mediante dos etapas de lixiviación en medio alcalino tuvo una acidez muy baja, incluso mucho menor que la de la zeolita sin tratar, lo que se debe a una mayor pérdida de cristalinidad y a una remoción menos selectiva de silicio de la red.

Al someter las diferentes zeolitas a tratamiento hidrotérmico con vapor (steaming) se observó una disminución en la porosidad (meso y microporosidad), que se evidenció en la reducción tanto de la superficie como del volumen de poros. Los diámetros medios de mesoporos presentaron valores mayores luego del steaming, debido a un fenómeno de coalescencia. Todas las muestras sufrieron una reducción en la cristalinidad con el proceso de steaming (entre 5 y 65 %), y las pérdidas tanto de área como de cristalinidad fueron más intensas cuanto más severo fue el proceso de desilicación previo.

Mediante intercambios iónicos graduales de una zeolita Y protónica, con soluciones de sales sódicas de diferentes concentraciones, se produjeron reducciones paulatinas en la acidez Brönsted. La reducción en la acidez Brönsted total fue de entre 20 y 35 %, mientras la acidez Brönsted fuerte sufrió reducciones de entre 30 y 60 %, sugiriendo que el proceso de intercambio con iones sodio afecta en mayor medida a los sitios más fuertes. Como era de esperarse, no se observó tendencia alguna entre la variación de la densidad de sitios ácidos Lewis y el grado de intercambio con iones sodio. En todas las muestras, aproximadamente el 65 % de la acidez Lewis presentó un carácter débil. Las propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas

modificadas por intercambio con iones sodio no se vieron fuertemente afectadas por el intercambio iónico.

Con las zeolitas modificadas para la generación de mesoporosidad intracristalina se prepararon prototipos de catalizadores compuestos de FCC (zeolita sobre una matriz inerte de sílice), para los que se espera que posean mayor actividad en el craqueo de reactivos modelo voluminosos, alimentaciones convencionales de FCC (VGO), y otras alimentaciones complejas, y a su vez incrementen la selectividad a productos intermedios, como consecuencia de las mejoras en el transporte difusivo de moléculas de gran tamaño.

Por su parte, con las zeolitas modificadas por intercambio iónico para la atenuación de la acidez Brønsted se prepararon prototipos de catalizadores de FCC, para los que se espera menor actividad evitando el sobrecraqueo de LCO, lo que incrementaría su selectividad en el proceso FCC, y disminuya la incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que conducen a la formación de compuestos aromáticos atentando contra la calidad de los cortes LCO y gasolina.

## **Capítulo 4**

# **CRAQUEO DE HIDROCARBUROS SOBRE ZEOLITAS CON MESOPOROSIDAD INTRACRISTALINA**

#### 4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en el craqueo catalítico de hidrocarburos utilizando zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad con diferentes grados (Tabla 3.1). Las propiedades de las diferentes zeolitas y de los prototipos de catalizadores compuestos preparados a partir de ellas fueron presentadas y discutidas en el Capítulo 3, Apartado 3.2 “*Propiedades de las zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad*”.

**Tabla 3.1** Condiciones en el tratamiento de desilicación (y nomenclatura utilizada).

	Z-00 *	Z-05	Z-10	Z-20	2-Z-10
Concentración de NaOH (M)	-	0,05	0,10	0,20	0,10
Número de etapas de lixiviación	-	1	1	1	2
Catalizador compuesto	Cat-00	Cat -05	Cat -10	Cat -20	2- Cat -10

\* zeolita base (sin tratamiento de desilicación)

Los experimentos de craqueo de hidrocarburos se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, que consiste en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna, específicamente diseñado para el estudio de diversos aspectos vinculados al proceso FCC, cuyos principios de diseño y funcionamiento, y detalles de su operación, fueron explicados en el Capítulo 1, Apartado 1.1.4 “*Evaluación en laboratorio del proceso FCC*”, y en el Capítulo 2, Apartado 2.7 “*Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos*”. La evaluación de las performances de los diferentes catalizadores se realizó utilizando un reactivo modelo (1,3,5-tri-isopropilbenceno, TIPB), considerado representativo de moléculas voluminosas en el FCC, y una alimentación industrial (gas oil de vacío, VGO).

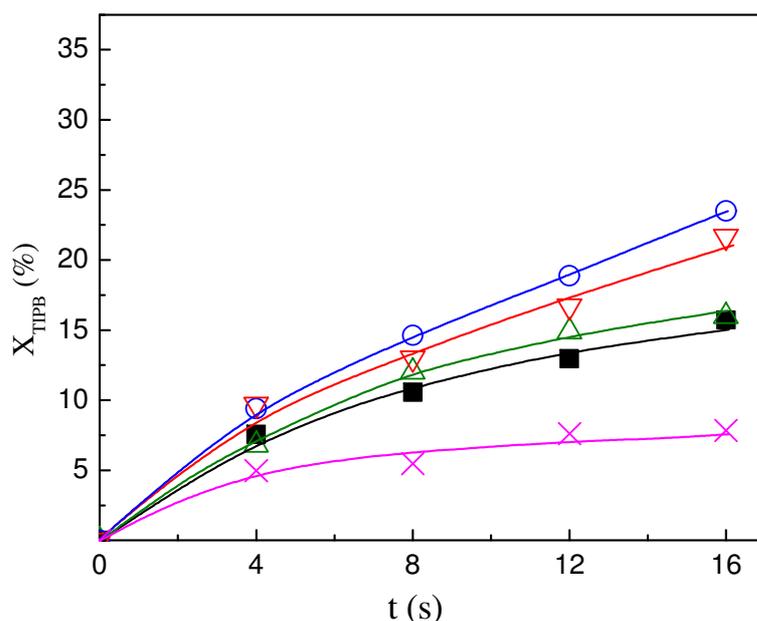
#### 4.2. Craqueo de un reactivo modelo puro (1,3,5-tri-isopropilbenceno)

Para los cinco prototipos de catalizadores preparados en base a zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad (Tabla 3.1), los experimentos de craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB, Aldrich, pureza > 95 %) se realizaron en el reactor Simulador de Riser CREC, con una relación másica de catalizador a alimentación (cat/oil) de 4,7, tiempos de reacción entre 4 y 16 s, y temperatura de reacción de 500 °C. Además, las performances de algunos catalizadores fueron evaluadas también a 450 °C y 530 °C, con los mismos tiempos de contacto y relación cat/oil.

#### 4.2.1. Experimentos de craqueo a 500 °C

##### 4.2.1.1. Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre la actividad

En la Figura 4.1 se presentan, en función del tiempo de reacción, las conversiones de TIPB obtenidas a 500 °C sobre los catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de mesoporosidad. Dado que tanto la matriz como el ligante utilizados para la preparación de estos catalizadores consistieron en sílice, la actividad catalítica puede atribuirse exclusivamente al componente zeolítico (Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tonetto y col., 2004; Gilbert y col., 2011). Además, dados los diámetros medios de poros de la matriz y los tamaños de microporos de la zeolita, puede asumirse que las mayores (o únicas) restricciones difusivas se deben a esta última (Kärger y Ruthven, 1992). Se destaca que el diseño del reactor Simulador de Riser CREC asegura la inexistencia de resistencias a la transferencia de materia en el exterior de las partículas catalíticas, las que además están sujetas a un régimen de fluidización análogo al de una unidad comercial de FCC.



**Figura 4.1** Conversiones de 1,3,5-tri-isopropilbenceno a 500 °C sobre la zeolita base y las zeolitas desilicadas (■, Cat-00; △, Cat-05; ○, Cat-10; ▽, Cat-20; ×, 2-Cat-10).

Puede verse en la Figura 4.1 que los catalizadores preparados a partir de zeolitas desilicadas mediante una sola etapa de lixiviación (Z-05, Z-10 y Z-20) resultaron más activos que el preparado a partir de la zeolita base (Z-00). El catalizador Cat-05 mostró una actividad sólo levemente superior a la del Cat-00, lo que sugiere que un tratamiento de

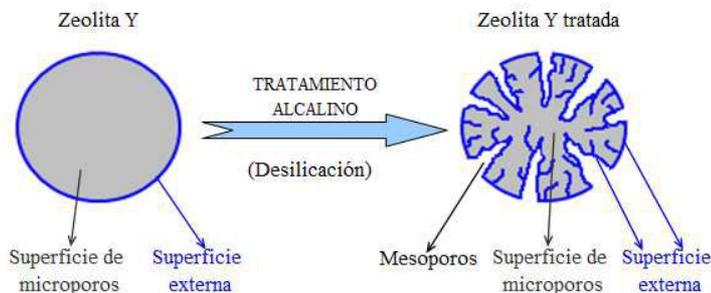
desilicación llevado a cabo en condiciones relativamente suaves (NaOH 0,05 M), que produjo modestos cambios en las propiedades texturales (Tabla 3.2) y ácidas (Tabla 3.4) de la zeolita tratada con respecto a la zeolita base, sólo induce una moderada mejora en la performance catalítica en el craqueo de moléculas voluminosas. En cambio, para los catalizadores Cat-10 y Cat-20, preparados a partir de zeolitas desilicadas mediante tratamientos más severos (NaOH 0,10 y 0,20, respectivamente), los mayores incrementos tanto en la mesoporosidad como en la acidez podrían ser considerados responsables de las mejoras en la actividad. Así, tanto el incremento en la mesoporosidad como en la acidez de las zeolitas tratadas muestran un efecto positivo sobre la actividad en el craqueo de TIPB.

Sin embargo, si se comparan las actividades de los catalizadores Cat-20 y Cat-05, cuyas zeolitas tuvieron una acidez muy cercana entre sí (Tablas 3.4 y 3.7), la mayor mesoporosidad de la zeolita Z-20 con respecto a la Z-05 produjo un notorio incremento de la actividad, que puede ser atribuido exclusivamente a las mejoras en el transporte difusivo de las moléculas de TIPB (diámetro cinético de 9,5 Å), cuya difusión en zeolitas Y (microporos de 7,4 Å) está fuertemente impedida.

Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.4.2 “*Uso de reactivos modelo en el laboratorio*”, se han reportado diversos estudios acerca del craqueo de TIPB para la evaluación de la accesibilidad en matrices de FCC (Falco y col., 2006), el estudio del efecto del tamaño de los cristales de zeolita sobre la performance catalítica (Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Morales-Pacheco y col., 2011), y otros aspectos de interés en FCC (Tonetto y col., 2004; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Bazyari y col., 2009; Aghakani y col., 2014), dado que por su diámetro crítico de 9,5 Å difícilmente pueda acceder a los sitios catalíticos localizados en el interior de los cristales de zeolita Y, cuyo diámetro de microporos es de 7,4 Å.

La gran mayoría de los sitios activos en las zeolitas se encuentran en el interior de los cristales (Farcasiu y Degnan, 1988; de Jong y col., 2010), por lo que resultan especialmente inaccesibles a moléculas voluminosas como las de TIPB. En particular, para cristales de faujasita con tamaños típicos en el orden de 1  $\mu\text{m}$ , densidad de partícula de 1,27  $\text{g}/\text{cm}^3$  y densidad estructural de 12,7 tetraédros/celda unitaria, se ha estimado que la relación de sitios externos sobre el total es menor a 1/300 (Chu, 1986). De este modo, principalmente los sitios ácidos localizados en la superficie externa de los cristales serán los que catalicen las reacciones de craqueo de moléculas que sufran severas restricciones para su acceso al interior de los cristales. En este sentido, debe destacarse que la generación de mesoporosidad sobre los cristales de zeolitas en realidad representa un incremento de la superficie externa

( $S_{meso}$ ). De este modo, aumenta la proporción de sitios ácidos a los que pueden acceder sin grandes impedimentos las moléculas voluminosas de reactivo, como fue esquematizado en la Figura 1.6.



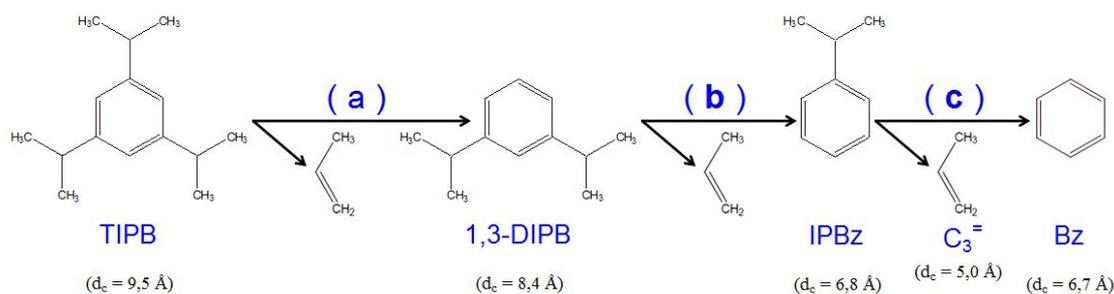
**Figura 1.6** Representación esquemática de la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolitas Y.

El catalizador Cat-10 resultó el más activo de la serie, siendo incluso más activo que el Cat-20, cuya zeolita (Z-20) fue la que presentó mayor mesoporosidad. Este comportamiento también se observó a otras temperaturas de reacción, como se discutirá más adelante (Apartado 4.2.2 “Efecto de la temperatura de reacción”), y puede atribuirse a la mayor acidez de la zeolita Z-10 con respecto a la Z-20, dado que ambas tienen una elevada mesoporosidad (ver Tabla 3.2) y por lo tanto el acceso de las moléculas de reactivo a los sitios ácidos está menos impedido que en aquellas zeolitas con menor grado de mesoporosidad, como la zeolita base (Z-00).

Un comportamiento particular se observó para el catalizador 2-Cat-10, cuya zeolita (2-Z-10) fue preparada mediante dos etapas de lixiviación utilizando soluciones de NaOH 0,10 M en ambas etapas. El catalizador 2-Cat-10 resultó menos activo incluso que el catalizador base (Cat-00), comportamiento que también se observó a 530 °C, lo que puede racionalizarse en base a la acidez extremadamente baja de la zeolita 2-Z-10 (Tabla 3.4). Así, como es de esperarse, el incremento de la mesoporosidad en las zeolitas sólo ocasionará una mejora en la actividad frente al craqueo de moléculas voluminosas siempre que la zeolita resultante no sufra una excesiva pérdida de acidez.

4.2.1.2. Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre las distribuciones de productos

El craqueo de TIPB ha sido extensamente utilizado para evaluar el efecto de las restricciones difusivas sobre la actividad y selectividades observadas, en función de las propiedades de los catalizadores o las condiciones operativas (Falabella Souza-Aguiar y col., 1995; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Al-Kattaf y col., 2002; Tonetto y col., 2004; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Falco y col., 2006; Bazyari y col., 2009; Morales-Pacheco y col., 2011; Aghakhani y col., 2014). Uno de los motivos por los que se recurre a este reactivo modelo, aparte de su tamaño molecular, que puede delatar la existencia de restricciones a la transferencia de materia para moléculas voluminosas, es el hecho de que su vía principal de reacción sobre catalizadores ácidos es bien conocida y relativamente sencilla. La misma consiste en reacciones secuenciales de craqueo de las cadenas alquílicas laterales al anillo aromático, permaneciendo este último esencialmente inalterado (Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Falco y col., 2006), como se ilustra en la Figura 4.2. Según este esquema, en las sucesivas etapas de craqueo se producen 1,3-di-isopropilbenceno (1,3-DIPB), isopropilbenceno (cumeno, IPBz) y benceno (Bz); además, es obvio que en cada una de las etapas se produce una molécula de propileno ( $C_3^=$ ). Si únicamente ocurrieran las reacciones representadas en la Figura 4.2 el valor del balance molar de propileno, expresado como  $moles C_3^= / (moles DIPB + 2 moles IPBz + 3 moles Bz)$ , debería ser idealmente igual a la unidad. En todos los experimentos los balances de propileno tuvieron valores comprendidos entre 1,04 y 1,17. Esto probablemente se deba a la existencia de reacciones secundarias, ya que se han observado otros compuestos, principalmente aromáticos y coque (ver Tabla 4.1), que podrían explicar los valores levemente superiores a uno en los balances molares de propileno.



**Figura 4.2** Vía de reacción (craqueos sucesivos) propuesta para la conversión de TIPB sobre catalizadores ácidos.

En la Tabla 4.1 se muestra un ejemplo de distribución de los diferentes productos observados en los experimentos de craqueo del TIPB. Puede verse que, además de los

productos principales antes mencionados, otros dos productos tuvieron rendimientos relativamente importantes: el 1,4-di-isopropilbenceno (1,4-DIPB) y un compuesto nafténico-aromático de fórmula  $C_{15}H_{22}$ . Se observaron además otros productos minoritarios, que provienen de reacciones laterales de desproporción, isomerización y condensación (Wojciechowski y Corma, 1986; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Morales-Pacheco y col., 2011). Los rendimientos a coque fueron, en todos los casos, menores al 0,25 % *p/p*, en consistencia con lo reportado en estudios previos acerca de la conversión de TIPB sobre catalizadores de FCC (Al-Khattaf y col., 2002) y sobre matrices de alúmina (Falco y col., 2006).

**Tabla 4.1** Ejemplo de distribución de productos del craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno (Cat-10, tiempo de reacción 8 s, temperatura 500 °C, cat/oil 4,7).

Producto	Rendimiento Selectividad	
	(% <i>p/p</i> )	(% <i>p/p</i> )
$C_2^= + C_2$	0,04	0,29
$C_3^= + C_3$	3,65	24,08
<i>i</i> - $C_4$	-	-
<i>i</i> - $C_4^= + 1-C_4^=$	0,07	0,43
<i>t</i> - $C_4^=$	-	-
<i>c</i> - $C_4^=$	-	-
3Me1- $C_4^=$	-	-
<i>i</i> - $C_5$	-	-
Bz	0,17	1,15
EtBz	0,04	0,28
Xilenos	-	-
IPBz ( <i>i</i> -PrBz)	2,66	17,58
<i>n</i> -PrBz	0,02	0,15
1,3,5-TMeBz	0,06	0,39
<i>i</i> -ButBz	-	-
1,3-DIPB	4,03	26,58
1,4-DIPB	0,56	3,72
$C_{15}H_{22}$	3,01	19,86
No identificados	0,83	5,49
Coque	0,11	0,69

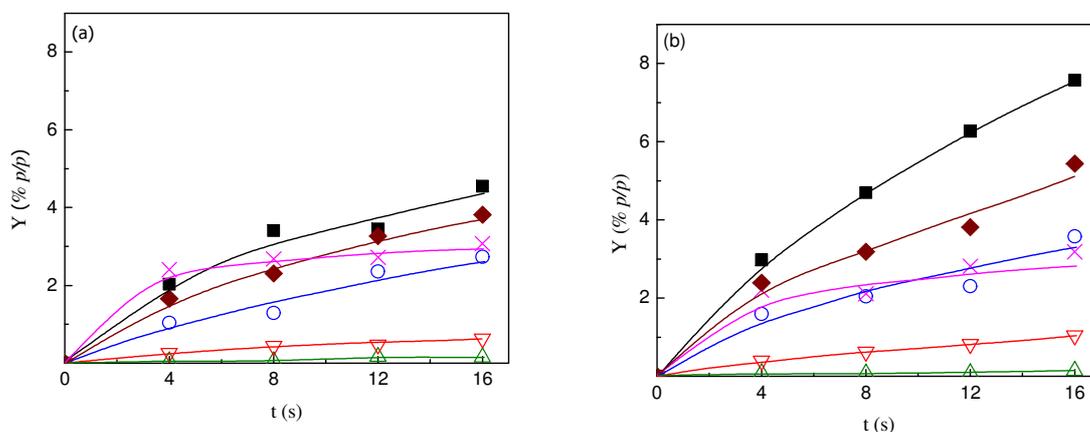
Se ha reportado que el 1,4-DIPB, cuyo rendimiento fue en todos los casos aproximadamente un décimo del observado para su isómero, el 1,3-DIPB, puede formarse fácilmente a partir de la isomerización de éste último (Bazyari y col., 2009). Por su parte, el compuesto  $C_{15}H_{22}$  también ha sido identificado entre los productos de reacción por Falco y col. (2006), quienes observaron para este producto un comportamiento inestable, con altos

rendimientos a bajos tiempos, pasando por un máximo, para luego consumirse a mayores tiempos de reacción. En experimentos de craqueo térmico a 500 °C durante 16 s la conversión observada fue de 6,6 %, representando el C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> más del 60 % *p/p* del total de productos, mientras los productos de las sucesivas reacciones de craqueo (Figura 4.2) representaron en conjunto menos del 15 % *p/p* del total de productos; dentro del resto de los productos se incluyen numerosos compuestos minoritarios, entre los que pueden mencionarse gases, xilenos y *n*-propilbenceno. A 530 °C y 16 s de reacción la conversión observada fue de 13,9 %, con una selectividad a C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> del 74 % *p/p*; por lo que puede inferirse que el producto puede formarse con relativa facilidad a partir de TIPB sólo por efecto de la temperatura, sin necesidad de acción catalítica (Sullivan y col., 1964). En los experimentos catalíticos, la selectividad observada para este producto fue en todos los casos menor al 25 % *p/p*, observándose un mayor predominio de los productos de craqueo mostrados en la Figura 4.2. Cabe destacar que, a pesar de que el producto C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> tiene en algunos casos rendimientos importantes en los experimentos de craqueo de TIPB (ver Figura 4.3, y Falco y col., 2006), la formación del mismo solo ha sido reportada por Falco y col. (2006), mientras que en el resto de los estudios en los que se utilizaron experimentos de craqueo de TIPB no se hace mención a tal producto (Falabella Souza-Aguiar y col., 1995; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Tonetto y col., 2004; Tukur y Al-Khattaf, 2005; Bazyari y col., 2009).

Entre los catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de mesoporosidad, además de las diferencias en la actividad ya discutidas en el apartado anterior, se observaron notables diferencias en las distribuciones de productos observadas. En la Figura 4.3 se muestran, en función del tiempo de reacción, y a modo de ejemplo, los rendimientos de los principales productos de reacción sobre el catalizador base (Cat-00) y el de mayor mesoporosidad (Cat-20). Sobre el catalizador Cat-00 (Figura 4.3-a) el producto C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> fue uno de los principales a bajos tiempos de reacción, manteniéndose luego su rendimiento en un valor estable, mientras el 1,3-DIPB se volvió el producto principal para los mayores tiempos de reacción. Sobre el catalizador Cat-20, en cambio, el 1,3-DIPB fue el producto predominante aún a bajos tiempos de reacción.

El rendimiento de 1,3-DIPB juega un rol clave en el análisis cinético de la conversión del TIPB, ya que como se muestra en el esquema de la Figura 4.2, su rendimiento es el resultado neto del craqueo de TIPB (craqueo primario) y de su propio craqueo para dar IPBz y finalmente Bz (reacciones que conjuntamente pueden considerarse como craqueo secundario). Las restricciones difusivas sufridas por el 1,3-DIPB, cuyo diámetro cinético es 8,4 Å, ocasionarían altos tiempo de permanencia en los poros del catalizador y

consecuentemente incrementarían la probabilidad de que este producto sufra reacciones de craqueo secundario. En ese sentido, un alto rendimiento de 1,3-DIPB sobre el catalizador Cat-20 (Figura 4.3-b) puede atribuirse a la alta mesoporosidad de la zeolita Z-20, que facilita la difusión de este producto primario y disminuye la probabilidad de que se craquee para dar otros productos más livianos.



**Figura 4.3** Rendimientos de los principales productos de la conversión de 1,3,5-tri-isopropilbenzeno a 500 °C sobre: a) Cat-00, b) Cat-20 (■, 1,3-DIPB; ○, IPBz; △, Bz; ▽, 1,4-DIPB; ◆, C<sub>3</sub><sup>-</sup>; ×, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>).

En un sistema de reacciones consecutivas, o en serie, como el representado en el esquema de la Figura 4.2, cuanto mayores son las restricciones difusivas impuestas por el sistema poroso de un catalizador, es de esperarse una mayor proporción de productos más livianos; es decir, en este caso, una mayor selectividad a los productos de craqueo secundario IPBz y Bz, y una menor selectividad hacia el producto de craqueo primario 1,3-DIPB. En la Tabla 4.2 se presentan las selectividades observadas para los productos aromáticos de las sucesivas reacciones de craqueo sobre las zeolitas desilicadas. Puede verse que cuanto mayor es la mesoporosidad de las zeolitas mayor es la selectividad al producto de craqueo primario, y menores las selectividades a los productos de craqueo secundario. Esto sugiere que al aumentar la mesoporosidad de las zeolitas disminuyen los tiempos de permanencia de las moléculas reactivas en el sistema poroso debido a las mejoras en el transporte difusivo.

**Tabla 4.2** Selectividades (% *p/p*) entre los productos aromáticos de las sucesivas reacciones de craqueo de 1,3,5-tri-isopropibenceno a 500 °C sobre las zeolitas desilicadas (conv. ~ 14 %).

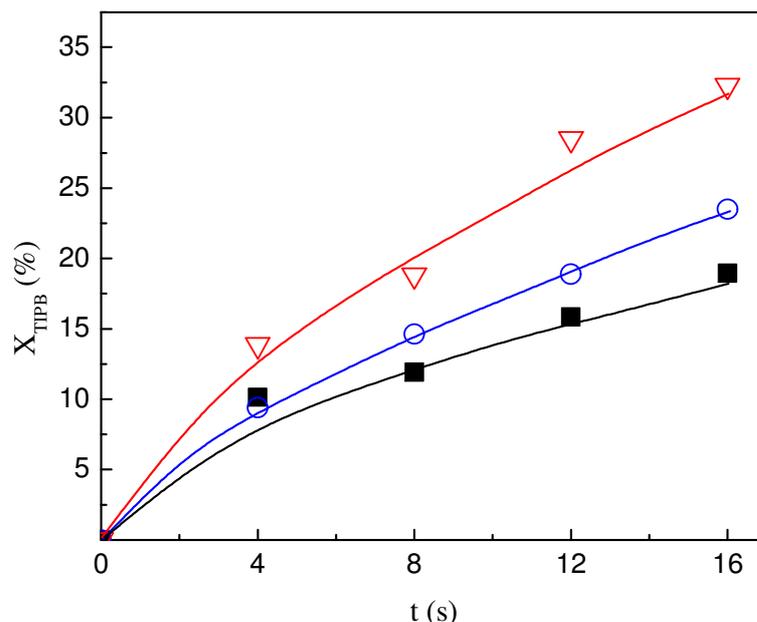
	Cat-05	Cat-10	Cat-20	2-Cat-10 *
<b>1,3-DIPB</b>	36,6	58,7	68,9	76,9
<b>IPBz</b>	54,7	38,8	30,0	20,9
<b>Bz</b>	8,7	2,5	1,1	2,2

\* conv. = 8 %

En experimentos de conversión de TIPB a temperaturas de reacción comprendidas entre 350 y 500 °C utilizando zeolitas Y sobre las que no se ha introducido mesoporosidad alguna, Al-Khattaf y de Lasa (2002) observaron selectividades a IPBz de entre 18 y 26 % *p/p*, y de entre 10 y 17 % *p/p* a Bz, siendo éstas muy superiores a las selectividades obtenidas para 1,3-DIPB (entre 2 y 6 % *p/p*), lo que indica una incidencia mucho mayor de las reacciones de craqueo secundario sobre esos materiales, dada la ausencia de mesoporos.

#### 4.2.2. Efecto de la temperatura de reacción

Como ya se anticipó, además de la temperatura de reacción base de 500 °C, las performances de algunos catalizadores fueron evaluadas a otras dos temperaturas: 450 y 530 °C. En la Figura 4.4 y la Tabla 4.3 se muestran las dependencias con la temperatura de reacción de la actividad y las selectividades observadas para los productos del craqueo de TIPB sobre el catalizador Cat-10. Como es de esperarse, la actividad catalítica fue mayor al incrementarse la temperatura de reacción (Figura 4.4). Además, a partir de la Tabla 4.3 puede verse que la selectividad al producto de craqueo primario (1,3-DIPB) decreció con el aumento de la temperatura de reacción, mientras las selectividades a los productos de craqueo secundario (IPBz y Bz) se incrementaron. La mayor incidencia de las reacciones de craqueo secundario conforme se incrementa la temperatura de reacción se debe al mayor impacto de ésta sobre las velocidades de reacción química que sobre los procesos difusivos, haciendo que la incidencia de éstos en el control de la velocidad global del proceso sea mayor (Froment y col., 2011).



**Figura 4.4** Conversiones de 1,3,5-tri-isopropilbenceno sobre el catalizador Cat-10 (Temperatura de reacción: ■, 450 °C; ○, 500 °C; ▽, 530 °C).

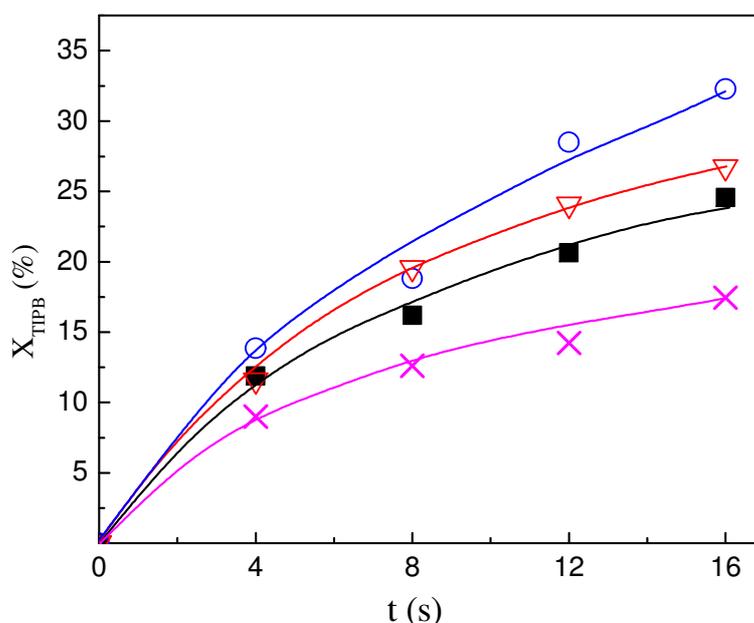
**Tabla 4.3** Selectividades (% p/p) entre los productos aromáticos de las sucesivas reacciones de craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno sobre Cat-10 (conversión ~ 14 %).

	Temperatura (°C)		
	450	500	530
<b>1,3-DIPB</b>	75,5	58,7	39,2
<b>IPBz</b>	23,9	38,8	53,3
<b>Bz</b>	0,5	2,5	7,5

En la Figura 4.5 se presentan las conversiones observadas en el craqueo catalítico de TIPB a 530 °C sobre diferentes catalizadores. De la comparación con la Figura 4.1 (datos a 500 °C) puede verse que para cada uno de los catalizadores ensayados a 530 °C la actividad obtenida a esa temperatura fue mayor que la observada a 500 °C; además, el orden de actividades para toda la serie de catalizadores fue el mismo a ambas temperaturas.

En la Tabla 4.4 se presentan las selectividades observadas para los productos de las sucesivas reacciones de craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno a 530 °C sobre diferentes catalizadores ensayados a esa temperatura. Al igual que lo que se observó a la temperatura de reacción de 500 °C (Tabla 4.2), cuanto mayor fue la mesoporosidad de las zeolitas mayor fue la selectividad al producto de craqueo primario y menores las selectividades a los

productos de craqueo secundario. Además, como ya se discutió para el catalizador Cat-10 (Tabla 4.3), sobre los demás catalizadores también se observó una mayor incidencia de las reacciones de craqueo secundario al incrementarse la temperatura de reacción, evidenciada por las mayores selectividades a los productos IPBz y Bz, y las menores selectividades a 1,3-DIPB.



**Figura 4.5** Conversiones de 1,3,5-tri-isopropilbenceno a 530 °C sobre la zeolita base y las zeolitas desilicadas (■, Cat-00; ○, Cat-10; ▽, Cat-20; ×, 2-Cat-10).

**Tabla 4.4** Selectividades (% p/p) entre los productos aromáticos de las sucesivas reacciones de craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno a 530 °C (conversión ~ 12 %).

	Cat-00	Cat-10	Cat-20	2-Cat-10
<b>1,3-DIPB</b>	38,9	39,2	52,7	71,1
<b>IPBz</b>	54,5	53,3	42,5	25,9
<b>Bz</b>	6,5	7,5	4,7	3,0

#### 4.2.3. Impacto de la mesoporosidad sobre el craqueo secundario. Esquema cinético simple

Es sabido que en reacciones catalizadas por sólidos porosos las restricciones difusivas pueden afectar fuertemente a la actividad y las selectividades observadas (Wheeler, 1951;

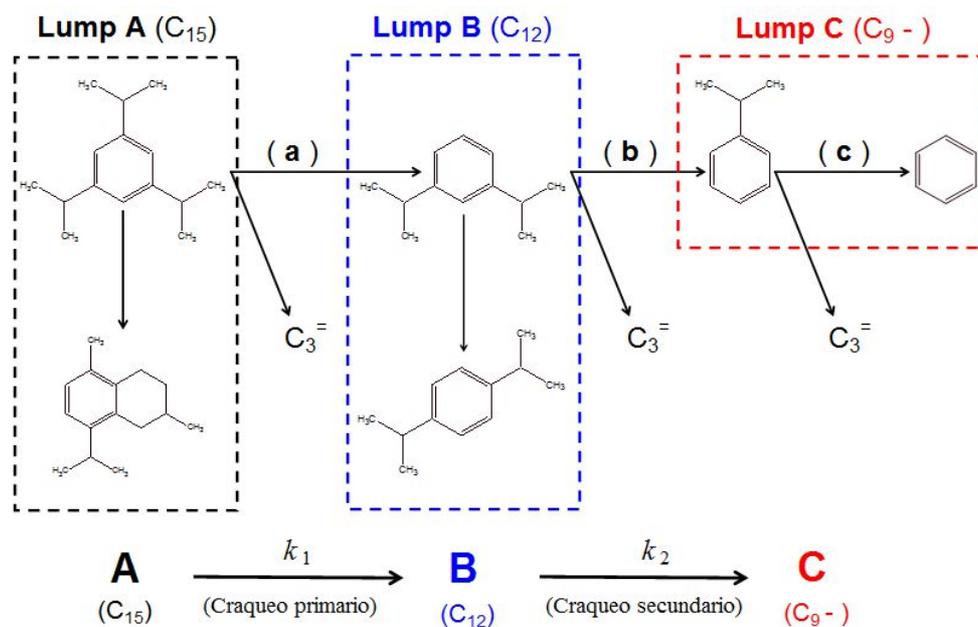
Weisz y Swegler, 1955; Tauster y col., 1987; Kärger y Ruthven, 1992; Al-Khattaf y de Lasa, 2002). Tauster y col. (1987) desarrollaron un método riguroso para evaluar el impacto de las restricciones difusivas en un sistema catalítico en el que se llevan a cabo reacciones secuenciales, las cuales pueden representarse de manera simplificada por  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . La aplicación de tal esquema a la reacción en estudio indicaría que el craqueo primario está representado por  $A \rightarrow B$ , mientras el craqueo secundario se representa mediante  $B \rightarrow C$ . Cabe aclarar que  $A$ ,  $B$  y  $C$  no necesariamente representan especies químicas individuales, sino que también pueden representar a grupos (lumps) de especies.

Como ya se mencionó en el Apartado 4.2.1.2 “Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre las distribuciones de productos”, la principal vía de reacción de TIPB sobre catalizadores ácidos puede ser descrita por medio de tres etapas consecutivas (Figura 4.2):

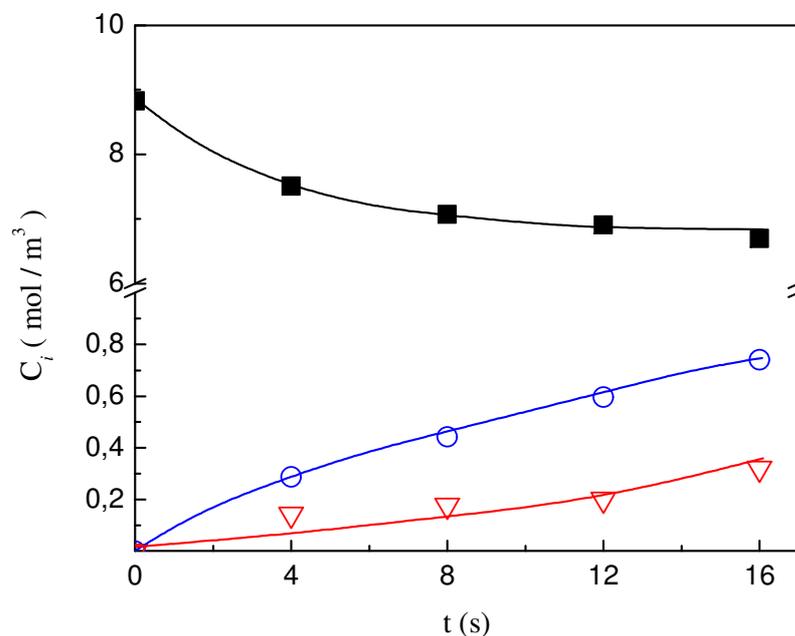
- a- el craqueo de TIPB para dar 1,3-DIPB y  $C_3^=$ ,
- b- el craqueo de 1,3-DIPB para dar IPBz y  $C_3^=$ , y
- c- el craqueo de IPBz para dar Bz y  $C_3^=$ .

En los experimentos catalíticos, además de los productos propios de las reacciones de craqueo en serie, se observaron otros dos productos en proporciones importantes (Tabla 4.1 y Figura 4.3): el compuesto nafténico-aromático ( $C_{15}H_{22}$ ) y el 1,4-di-isopropilbenceno (1,4-DIPB). Se ha reportado que el producto  $C_{15}H_{22}$  puede formarse fácilmente a partir del reactivo por ciclización de las cadenas alquílicas laterales al anillo aromático (Sullivan y col., 1964), mientras el 1,4-DIPB puede formarse a partir de la isomerización del 1,3-DIPB (Bazyari y col., 2009). También puede asumirse que las reacciones de formación de estos dos productos son rápidas.

Teniendo en cuenta estas reacciones y productos principales, puede proponerse un esquema simple de conversión de TIPB como se muestra en la Figura 4.6, donde el grupo o lump  $A$  incluye a TIPB y a  $C_{15}H_{22}$  (ambos con 15 átomos de carbono), el lump  $B$  incluye a los dos isómeros del DIPB (con 12 átomos de carbono), y el lump  $C$  incluye a IPBz y Bz (con 9 o menos átomos de carbono). De acuerdo con el modelo propuesto por Tauster y col. (1987), a la conversión del lump  $A$  en el lump  $B$  (donde la reacción “a” es la más significativa) se la puede considerar como craqueo primario, mientras que a la conversión del lump  $B$  en el lump  $C$  (donde la reacción “b” es la más significativa) se la considera como craqueo secundario. En la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de la evolución de las concentraciones de los diferentes lumps en función del tiempo de reacción.



**Figura 4.6** Esquema de reacciones simplificado para la conversión de 1,3,5-tri-isopropilbenceno sobre catalizadores ácidos.



**Figura 4.7** Evolución de las concentraciones de los lumps A (■), B (○) y C (▽) en función del tiempo de reacción (ejemplo: Cat-20, 500 °C).

A fin de realizar un análisis de selectividades a partir de los resultados observados en los experimentos de conversión de TIPB sobre las zeolitas con diferentes grados de

mesoporosidad, puede considerarse un modelo pseudo-homogéneo con reacciones consecutivas, irreversibles y de primer orden (Wojciechowski y Corma, 1986; Al-Khattaf y col., 2002; Tukur y Al-Khattaf, 2005), cuyas constantes cinéticas aparentes son  $k_1$  y  $k_2$ , como se esquematiza en la Figura 4.6.

Para los experimentos llevados a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC (discontinuo, de mezcla perfecta), los balances de masa correspondientes a los tres lumps pueden expresarse como:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_R} (-k_1 C_A) \\ \frac{dC_B}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_R} (+k_1 C_A - k_2 C_B) \\ \frac{dC_C}{dt} = \frac{m_{cat}}{V_R} (+k_2 C_B) \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} C_{A(t=0)} = C_A^o = \frac{m^o}{PM_{TIPB} V_R} \\ C_{B(t=0)} = 0 \\ C_{C(t=0)} = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} (4.1) \\ (4.2) \\ (4.3) \end{array}$$

donde  $m_{cat}$  es la masa de catalizador cargada en el reactor para cada experimento (0,4 g),  $V_R$  es el volumen de reactor ocupado por gases ( $4,69 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ ),  $m^o$  es la masa de reactivo (TIPB) inyectada en cada experimento (0,085 g) y  $PM_{TIPB}$  es el peso molecular del reactivo (204 g / mol).

Las ecuaciones diferenciales acopladas correspondientes a los balances de masa se resolvieron numéricamente utilizando un algoritmo basado en la fórmula explícita de Runge-Kutta (Ascher y Petzold, 1998; Burden y Faires, 2001), y el cálculo de las constantes cinéticas se llevó a cabo mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados. Las respectivas concentraciones fueron calculadas a partir de la información experimental brindada por los correspondientes cromatogramas correspondientes a cada uno de los experimentos realizados a los diferentes tiempos de reacción, dado que es conocida la masa de reactivo inyectada ( $m^o$ ) y el volumen ocupado por gases en el reactor ( $V_R$ ). Luego, la concentración de cada especie química se obtuvo como

$$C_{i(t)} = \frac{w_{i(t)} m^o}{PM_i V_R}, \quad (4.4)$$

donde  $w_{i(t)} = A_{i(t)} / A_{total(t)}$  es la fracción másica del compuesto  $i$  (que, por tratarse de hidrocarburos, es igual a su fracción en área) determinada por análisis cromatográfico de la

mezcla de reacción para cada experimento de craqueo de TIPB a un tiempo de reacción  $t$ , y  $PM_i$  es el peso molecular del compuesto  $i$ .

En la Tabla 4.5 se presentan las constantes cinéticas obtenidas del ajuste de los resultados experimentales de la conversión de TIPB sobre los catalizadores Cat-00, Cat-10 y Cat-20 a una temperatura de reacción de 500 °C.

**Tabla 4.5** Constantes cinéticas aparentes en el modelo de tres lumps para la conversión de TIPB a 500 °C (intervalo de confianza 95 %).

	Cat-00	Cat-10	Cat-20
$k_1 \times 10^3$ (m <sup>3</sup> /kg.s)	1.02 +/- 0.17	1.66 +/- 0.16	1.55 +/- 0.14
$k_2 \times 10^3$ (m <sup>3</sup> /kg.s)	11.10 +/- 6.99	12.82 +/- 5.00	8.74 +/- 3.41

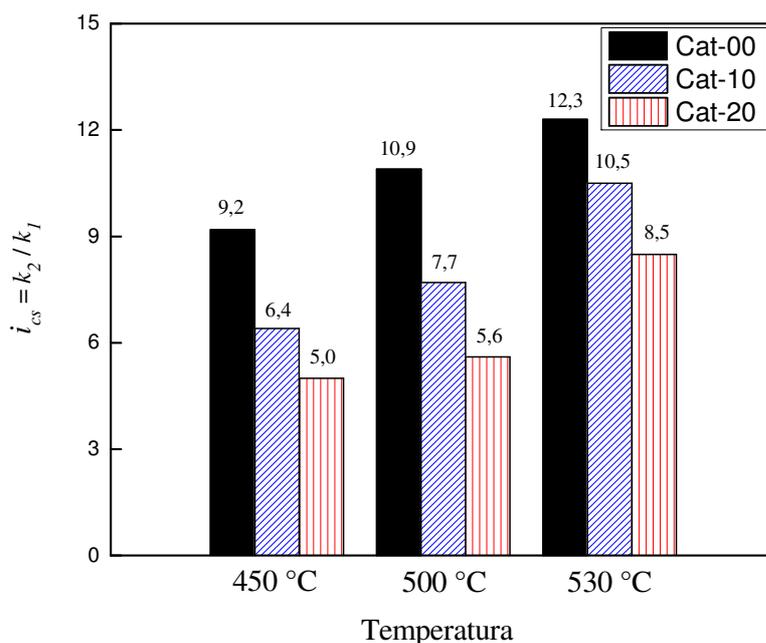
Si bien estos parámetros corresponden a un modelo que contempla grupos (lumps) de reactivos y productos, y no especies individuales, los valores de las constantes cinéticas  $k_1$  mostrados en la Tabla 4.5, que corresponden a velocidad de consumo del lump A (TIPB y C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>) según la ecuación 4.1, guardan consistencia con las actividades mostradas por esos mismos catalizadores a esa temperatura (Figura 4.1).

La incidencia relativa de las reacciones de craqueo secundario puede evaluarse mediante la relación entre las constantes  $k_2$  y  $k_1$ , definiendo así un “índice de craqueo secundario ( $i_{cs}$ )” como:

$$i_{cs} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (4.5)$$

En la Figura 4.8 se muestran los valores obtenidos para el índice de craqueo secundario en los experimentos de craqueo de TIPB sobre catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de mesoporosidad a tres temperaturas de reacción. Puede verse que a una temperatura dada la incidencia del craqueo secundario fue menor cuanto mayor fue la mesoporosidad de las zeolitas utilizadas, en concordancia con lo discutido en el Apartado 4.2.1.2 “Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre las distribuciones de productos”. Además, para cada catalizador, el índice de craqueo secundario se incrementó con la temperatura de reacción, debido al mayor impacto positivo de la temperatura sobre las velocidades de reacción química que sobre los procesos difusivos, como se discutió en el Apartado 4.2.2 “Efecto de la temperatura de reacción”. Una consecuencia inmediata de este

comportamiento es que a altas temperaturas existiría un mayor control difusivo sobre la velocidad global del proceso, y por lo tanto se favorecería particularmente el craqueo secundario. Comportamientos similares, en cuanto al efecto de la temperatura de reacción sobre el craqueo secundario, fueron reportados por Tauster y col. (1987), quienes al hidrocrackear hexanos sobre catalizadores de Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observaron que la incidencia relativa del craqueo secundario era hasta tres veces mayor cuando la temperatura de reacción se incrementó de 430 °C a 510 °C.



**Figura 4.8** Índice de craqueo secundario  $i_{cs}$  en función de la temperatura sobre diferentes catalizadores.

#### 4.3. Craqueo de una alimentación industrial (gas oil de vacío)

Para los cinco prototipos de catalizadores preparados en base a zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad (Tabla 3.1) se realizaron experimentos de craqueo de una alimentación típica de FCC (gas oil de vacío, VGO), con tiempos de reacción entre 4 y 16 s, una temperatura de reacción de 550 °C y una relación másica de catalizador a alimentación (cat/oil) de 3,5. Se utilizó un VGO con características parafínicas, provisto por la firma Pemex (México), cuyas características informadas por la empresa se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Propiedades del VGO utilizado.

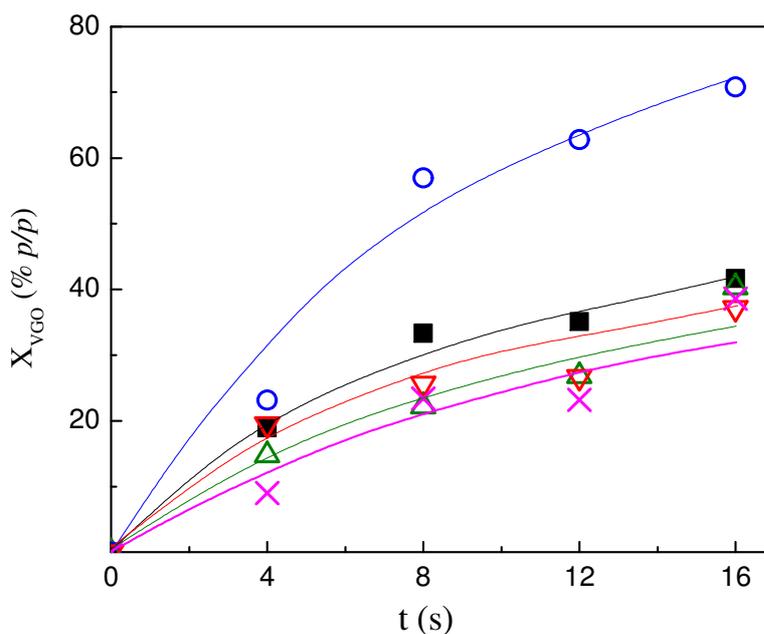
Densidad 20/4 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,9162
° API		22,94
Curva de destilación *		
Inicio	°C	226
5 % v/v	°C	322
10 % v/v	°C	361
30 % v/v	°C	408
50 % v/v	°C	432
70 % v/v	°C	456
90 % v/v	°C	494
95 % v/v	°C	513
Final	°C	539
Punto de Anilina	°C	80,1
Carbón Conradson, CCR	% p/p	0,11
Índice de refracción (0/20)		1,5131
Hierro	ppm	2,36
Cobre	ppm	< 0,02
Sodio	ppm	0,38
Vanadio	ppm	0,73
Niquel	ppm	0,10
Azufre	% p/p	2,03
Nitrógeno básico	ppm	400
Nitrógeno total	ppm	1441
Carbono en Parafinas	% p/p	60,5
Carbono en Aromáticos	% p/p	22,5
Carbono en Nafténicos	% p/p	17,0

\*Según norma ASTM D-1160

#### 4.3.1. Experimentos de craqueo de VGO a 550 °C

En la Figura 4.9 se presentan las conversiones de VGO (calculadas mediante la Ecuación 2.31, como  $X_{VGO} = 100 - Y_{HCO}$ ) en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de mesoporosidad. Puede verse una actividad notablemente mayor del catalizador Cat-10 en comparación con el resto de la serie, lo cual podría atribuirse a la combinación de la mayor acidez (Tablas 3.4) y alta mesoporosidad (Tabla 3.2 y Figura 3.1) de la zeolita Z-10 en comparación con las demás. Cabe recordar que el catalizador Cat-10 también resultó el más activo de la serie en el craqueo de TIPB (Figuras 4.1 y 4.5) y, como se mostrará más adelante, también lo fue en la conversión de bio-oil de aserrín de pino (Tabla 5.3 y Figura 5.2). El resto de los prototipos de catalizadores preparados a partir de zeolitas modificadas mostraron actividades levemente inferiores a la del catalizador base (Cat-00). Al igual que lo que se observó en el craqueo de TIPB (Figuras 4.1 y 4.5), el catalizador 2-Cat-10 fue el menos activo de la serie, debido probablemente a la baja acidez de la zeolita 2-Z-10 (Tabla 3.4). Estos resultados sugieren que para obtener una mayor actividad en el craqueo de VGO mediante la modificación de la

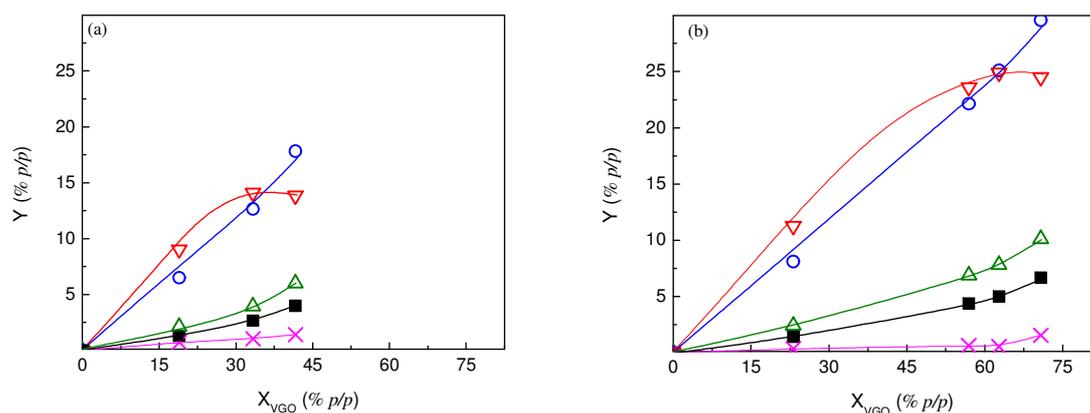
estructura porosa de las zeolitas Y es necesario lograr una solución de compromiso entre la mesoporosidad generada y la acidez resultante. En ese sentido, la relativamente alta mesoporosidad de la zeolita Z-10 (Tabla 3.2), su estrecha distribución de tamaños de mesoporos (con diámetros entre 20 y 60 Å, ver Figura 3.1) y su apropiada acidez (Tabla 3.4), parecen constituir una combinación adecuada, que le confiere alta actividad en la conversión de diversas alimentaciones (TIPB, VGO, y también bio-oil (como se mostrará en el Capítulo 5)).



**Figura 4.9** Conversiones de VGO sobre la zeolita base y las zeolitas desilicadas (T = 550°C, cat/oil 3,5. ■, Cat-00; △, Cat-05; ○, Cat-10; ▽, Cat-20; ×, 2-Cat-10).

En la Figura 4.10 se muestran, a modo de ejemplo para los catalizadores Cat-00 y Cat-10, las distribuciones de los diferentes cortes de hidrocarburos observados en los experimentos de craqueo de VGO: gas seco (GS; C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), gas licuado de petróleo (GLP; C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (C<sub>5</sub>-216°C), LCO (216-344°C) y coque. Puede verse que, en términos generales y salvando las diferencias en la actividad, los perfiles de rendimientos de los diferentes cortes son similares en sus evoluciones, y además se corresponden con lo reportado en la literatura para el mismo tipo de reactor y condiciones de reacción similares (de Lasa y Kraemer, 1992; Gilbert y col., 2011). A bajos tiempos de reacción el LCO es el producto principal, seguido por la gasolina, mientras el coque y los cortes GS y GLP tienen menores rendimientos. A mayores valores de conversión el rendimiento de LCO alcanza su valor máximo para luego declinar debido al sobrecraqueo de este corte para dar productos más livianos; por su parte, los rendimientos de gasolina, gases y coque continúan en

aumento, al menos para los valores de conversión observados en los experimentos. Este comportamiento es además característico de la conversión de VGO en unidades comerciales de FCC (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001; Jiménez-García y col., 2011), aunque, dadas las relaciones cat/oil típicamente utilizadas (mayores a las de estos experimentos), no es extraño observar rendimientos máximos de gasolina a cierta conversión, para luego declinar debido al sobrecraqueo.

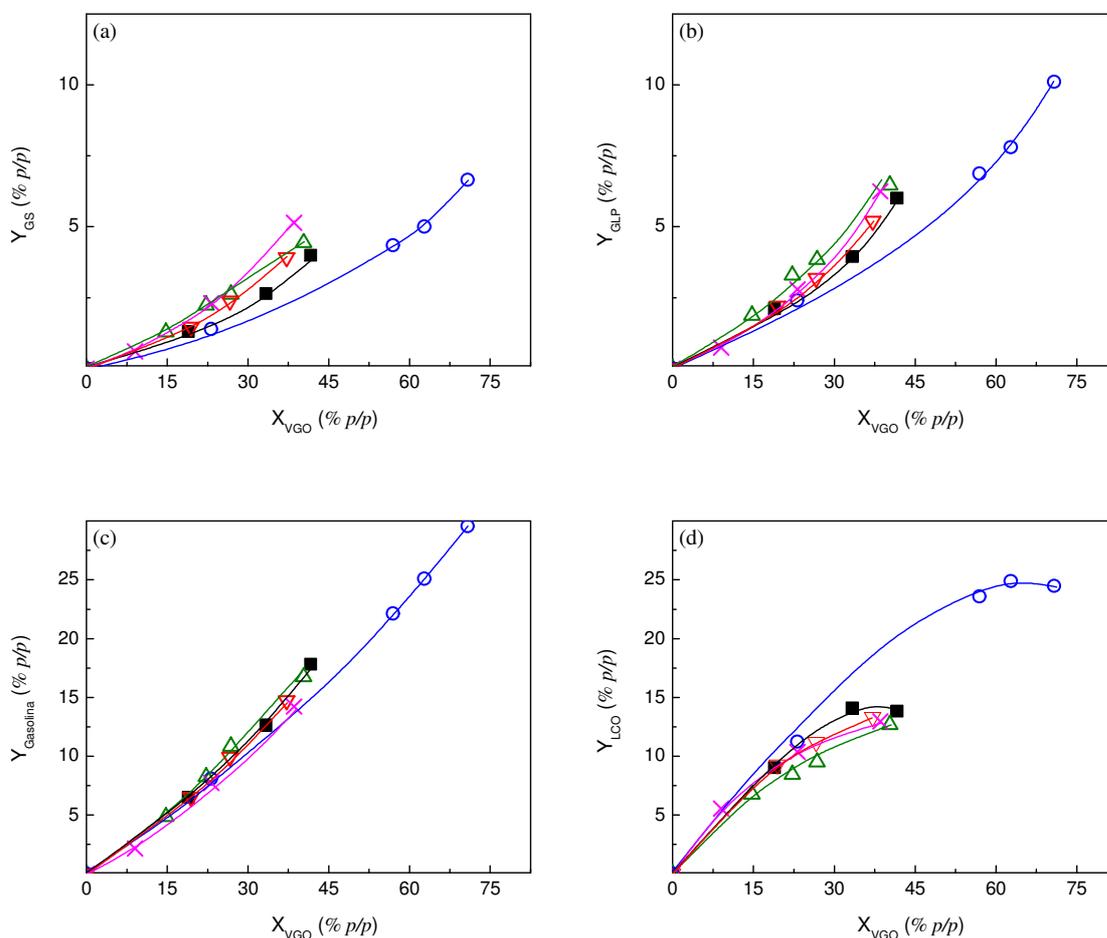


**Figura 4.10** Distribuciones de productos en la conversión de VGO sobre: a) Cat-00, b) Cat-10 (■, GS; △, GLP; ○, gasolina; ▽, LCO; ×, coque).

En la Figura 4.11 se comparan los rendimientos de los cortes de hidrocarburos obtenidos para los diferentes prototipos de catalizadores utilizados. Al igual que lo que se observó con el orden de actividades de esta serie de catalizadores (Figura 4.9), existe una evidente diferencia entre el comportamiento del catalizador Cat-10 y el resto. Cabe mencionar que en esquemas convencionales de conversión en FCC una mayor actividad catalítica suele estar asociada a una mayor producción de gases (GS y GLP). En esta serie de catalizadores, el Cat-10 ha mostrado valores de conversión apreciablemente mayores que el resto, sin embargo los rendimientos a gases observados con ese catalizador no exceden demasiado a los obtenidos con los demás catalizadores. Esa mayor selectividad a productos líquidos (principalmente LCO) observada con el catalizador Cat-10 es característica de un proceso FCC moderado (MFCC, Gilbert y col., 2007), que constituye una estrategia para maximizar el rendimiento del corte de destilados medios.

Para un valor de conversión dado, el menor rendimiento a gases (tanto GS como GLP) se tuvo con el catalizador Cat-10, mientras con el resto de los catalizadores los rendimientos fueron similares entre sí. Para el caso de la gasolina, los catalizadores parecen seguir un comportamiento similar al observado para los gases, aunque con diferencias menos marcadas en sus rendimientos. En cuanto al LCO, a igual conversión se observó un

rendimiento mayor hacia este corte de destilados medios con el catalizador Cat-10 que con el resto de los catalizadores. Para los catalizadores Cat-10 y Cat-00 los rendimientos de LCO alcanzaron valores máximos de 25 % *p/p* (conversión 63 % *p/p*) y 14 % *p/p* (conversión 33 % *p/p*), respectivamente. Con el resto de los catalizadores, para los valores de conversiones logrados en los experimentos el rendimiento de LCO parece aún no haber alcanzado su valor máximo, aunque se insinúa la aparición de dicho máximo. En la Tabla 4.7 se muestran los valores de selectividades y ciertos indicadores de calidad de los cortes de hidrocarburos obtenidos en el craqueo de VGO con los diferentes prototipos de catalizadores, para una conversión de aproximadamente el 40 % *p/p*, que es la máxima conversión alcanzada con la mayoría de los catalizadores (para el catalizador Cat-10 se presentan valores interpolados a una conversión del 40 % *p/p*).



**Figura 4.11** Rendimientos de a) GS, b) GLP, c) gasolina, d) LCO sobre zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad (■, Cat-00; △, Cat-05; ○, Cat-10; ▽, Cat-20; ×, 2-Cat-10).

**Tabla 4.7** Selectividades y calidades de los diferentes cortes de hidrocarburos.

	<b>Cat-00</b>	<b>Cat-05</b>	<b>Cat-10</b>	<b>Cat-20</b>	<b>2-Cat-10</b>
<b>Conversión (% , p/p)</b>	<b>42,4</b>	<b>40,5</b>	<b>40,0 *</b>	<b>37,4</b>	<b>38,9</b>
<b>S<sub>GS</sub> (% , p/p)</b>	<b>9,3</b>	<b>10,9</b>	<b>6,7</b>	<b>10,4</b>	<b>13,1</b>
<b>S<sub>GLP</sub> (% , p/p)</b>	<b>13,9</b>	<b>15,8</b>	<b>11,1</b>	<b>13,8</b>	<b>16,0</b>
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/GLP	0,93	0,94	0,92	0,94	0,95
<b>S<sub>gasolina</sub> (% , p/p)</b>	<b>41,4</b>	<b>41,0</b>	<b>36,5</b>	<b>39,1</b>	<b>36,4</b>
<i>n</i> -Parafinas	27,66	24,63	24,89	25,20	31,19
<i>i</i> -Parafinas	5,12	5,89	6,30	5,59	6,37
Olefinas	27,34	29,04	28,07	27,30	24,68
Nafténicos	5,91	6,96	6,06	6,81	6,84
Aromáticos	17,95	17,76	18,85	19,68	16,55
Indice de octanos, RON	80,7	80,0	81,7	80,4	76,3
<b>S<sub>LCO</sub> (% , p/p)</b>	<b>32,1</b>	<b>31,1</b>	<b>44,5</b>	<b>35,5</b>	<b>33,2</b>
Indice de calidad, IC <sub>LCO</sub>	20,9	21,2	22,0	21,2	21,6
<b>S<sub>coque</sub> (% , p/p)</b>	<b>3,2</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,3</b>

\* Los valores se obtuvieron por interpolación a conversión de 40 % p/p.

En concordancia con lo que ya se discutió (Figura 4.11), para el catalizador Cat-10 pueden observarse menores selectividades a gas seco y gas licuado de petróleo, y aproximadamente el doble de selectividad a coque en comparación con los demás catalizadores. El resto de los catalizadores modificados mostraron selectividades a gases mayores que las del catalizador base (Cat-00). La olefinicidad en el corte GLP, expresada como la relación (C<sub>3</sub><sup>=</sup>+C<sub>4</sub><sup>=</sup>)/(C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>), fue similar con todos los catalizadores utilizados.

La selectividad a gasolina tuvo valores que variaron entre 36,5 % p/p, para los catalizadores Cat-10 y 2-Cat-10, y 41,4 % p/p, el catalizador Cat-00. Estos valores son algo menores a los observados comercialmente, cuyos valores varían en el rango 40-55 % p/p (Jiménez-García y col., 2011), debido a que en estos experimentos se obtuvieron mayores selectividades a LCO en comparación con las de una unidad comercial, como se discutirá más adelante.

En cuanto a la calidad de la gasolina, en la Tabla 4.7 se muestra el índice de octanos (*Research Octane Number*, RON) estimado a partir del método descrito por Anderson y col. (1972), que consiste en dividir el corte gasolina en 31 grupos de compuestos y asignar a cada uno un valor de RON de mezcla. Los grupos se escogen de manera tal que cada uno cubra

un pequeño rango de puntos de ebullición y contenga compuestos químicamente similares. De hecho, algunos de estos grupos están integrados por un solo componente. De acuerdo al porcentaje másico reportado para cada grupo, el RON puede estimarse mediante una suma ponderada:

$$\text{RON} = \sum_{i=1}^{31} w_i \text{RON}_i \quad (4.6)$$

donde  $w_i$  es la fracción másica del grupo  $i$ , obtenida del análisis cromatográfico, en el corte gasolina ( $C_5$ -216°C), y  $\text{RON}_i$  es el RON de mezcla del grupo  $i$ , definido en el método para cada grupo (Anderson y col., 1972). Como se observa en la Tabla 4.7, la gasolina producida con el catalizador Cat-10 muestra una mejor calidad con respecto a la obtenida con los demás catalizadores, como lo indica su mayor RON, en concordancia con su menor contenido de parafinas normales y su alto contenido de isoparafinas, olefinas y aromáticos. Por lo tanto, la menor selectividad a gasolina del catalizador Cat-10 está, en cierta forma, compensada por una mejor calidad de este corte.

Para el corte LCO, en la Tabla 4.7 además de su selectividad se incluyó un “índice de calidad” ( $\text{IC}_{\text{LCO}}$ ), calculado a partir del análisis cromatográfico de los productos de reacción considerando la contribución específica de las diferentes familias de hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición del corte (220-344°C) mediante la ecuación

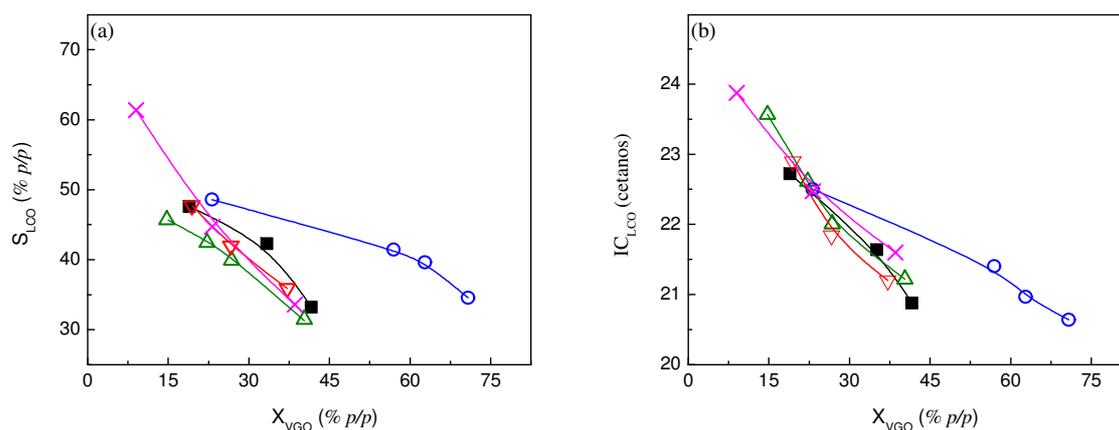
$$\text{IC}_{\text{LCO}} = \sum_{i=C_{12}}^{C_{20}} w_i \text{IC}_i \quad (4.7)$$

donde  $\text{IC}_i$  es el índice de cetanos del componente individual, o familia de hidrocarburos,  $i$  (Diesel Fuel, 1998; Murphy y col., 2004; Santana y col., 2006), y  $w_i$  es la fracción másica de dicho componente (o familia) en el LCO. Este índice puede diferir del Número de Cetanos, determinado para combustibles diesel por las normas ASTM D-86 o ASTM D-2887; sin embargo, es útil a los fines de comparar la calidad del corte LCO obtenido con diferentes catalizadores de una serie (Gilbert y col., 2011).

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.7 puede observarse que la selectividad a LCO varió entre 32 %  $p/p$  (Cat-05) y 45 %  $p/p$  (Cat-10). Estos valores son superiores a los observados comercialmente, que varían en el rango 20-28 %  $p/p$  (Jiménez-García y col., 2011), debido probablemente a que en estos experimentos se utilizan condiciones menos severas, necesarias para optimizar la producción de destilados medios en el FCC, como se discutió en el Capítulo 1, Apartado 1.1.1 “El proceso FCC en la refinación del petróleo” (ver Tabla 1.1). En el caso del catalizador Cat-10, además de la notablemente mayor selectividad a LCO, se observó una mejora en su calidad, lo cual se reflejó en su

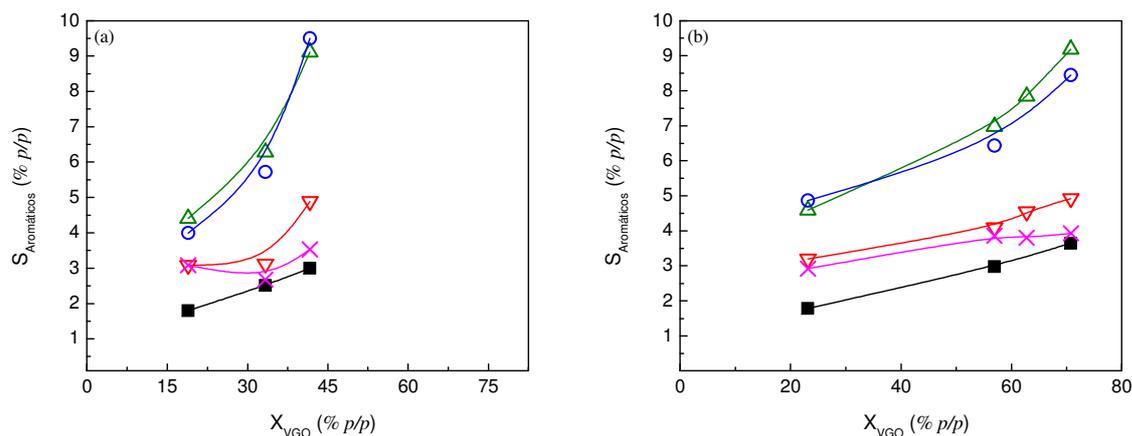
mayor índice de calidad ( $IC_{LCO}$ ) con respecto al resto de los catalizadores. En la Figura 4.12 se muestra cómo variaron, para los diferentes catalizadores, la selectividad y el índice de calidad del LCO en función de la conversión. En todos los casos, la selectividad a LCO disminuyó al aumentar la conversión, dado que este corte es un producto intermedio en la vía de conversión del VGO, y por lo tanto a mayores conversiones éste se craqueará para dar productos más livianos (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001).

En cuanto a la calidad del corte LCO, puede verse que para todos los catalizadores el índice de calidad disminuyó con el aumento de la conversión, lo cual se debe principalmente al aumento de la proporción de hidrocarburos aromáticos en ese corte. Esto puede verse claramente en la Figura 4.13 donde, a modo de ejemplo, se muestran las distribuciones de ciertos hidrocarburos aromáticos en el rango de la gasolina pesada y el LCO, en función de la conversión, para los catalizadores Cat-00 y Cat-10. Un esquema de conversión muy simple sobre catalizadores de FCC muestra que los compuestos nafténicos y parafínicos pueden ser convertidos en olefinas y parafinas, y a su vez los naftenos pueden también ser transformados en aromáticos (O'Connor, 2005). Pero los aromáticos no generan esencialmente más que aromáticos y coque, excepto los que cuentan con cadenas laterales largas, que también podrían generar compuestos derivados del craqueo de tales cadenas (Pujro, 2013). En ese sentido, y dado el carácter refractario de los hidrocarburos aromáticos, es de esperarse que a mayores conversiones se incremente la selectividad hacia este tipo de compuestos. La menor tendencia a la formación de aromáticos del catalizador Cat-10 comparada con el Cat-00 (Figura 4.13) podría justificarse debido a la mayor mesoporosidad de la zeolita Z-10 en comparación con la Z-00 (sin tratamiento alcalino), que mejora el transporte difusivo de moléculas en el rango del LCO. Así, esas moléculas se verían menos involucradas en reacciones secundarias como las de transferencia de hidrógeno, que conducirían a una mayor formación de aromáticos, debido a su menor tiempo de permanencia en el sistema poroso de las zeolitas (Martínez y col., 2012).



**Figura 4.12** Selectividad a LCO (a) e índice de calidad ( $IC_{LCO}$ , b) en función de la conversión para los diferentes catalizadores (■, Cat-00; △, Cat-05; ○, Cat-10; ▽, Cat-20; ×, 2-Cat-10).

En la Figura 4.12 se observa nuevamente una marcada diferencia entre el catalizador Cat-10 y el resto. Si bien para todos los catalizadores tanto la selectividad a LCO como el índice de cetanos disminuyeron con el grado de conversión, ambos descensos fueron apreciablemente menos pronunciados en el caso del catalizador Cat-10, lo que sugiere que con este catalizador se pueden lograr altas selectividades a LCO, incluso superiores a las de una operación comercial, y una buena calidad del mismo, pero a valores de conversión bastante mayores que con el resto de los catalizadores de la serie. En este sentido, la adecuada combinación de mesoporosidad y acidez de la zeolita Z-10 le proporcionaron una actividad apreciablemente mayor en el craqueo de VGO, en comparación con el resto de las zeolitas. Dicho incremento en la actividad se vio reflejado principalmente en el mayor rendimiento a LCO obtenido con el catalizador Cat-10, ya que las selectividades observadas para los productos más livianos (gasolina, GLP y GS) con ese catalizador fueron menores que con los demás catalizadores de la serie. Esto es consecuencia de las mejoras en los procesos difusivos de moléculas voluminosas en el rango del LCO, producto de una adecuada mesoporosidad de la zeolita Z-10, lo que disminuye la probabilidad de sobre craqueo de los destilados medios. Así, la adecuada combinación de mesoporosidad y acidez de la zeolita Z-10 fueron responsables de la mayor actividad del catalizador Cat-10 pero sin que esto represente mayores selectividades a productos livianos, contribuyendo simultáneamente a incrementar el rendimiento del corte de destilados medios (LCO) y a mejorar su calidad (menor contenido de aromáticos).



**Figura 4.13** Distribuciones de hidrocarburos aromáticos en gasolina pesada y LCO sobre: a) Cat-00, b) Cat-10 (■, Arom C9; △, Arom C10; ○, Arom C11; ▽, Arom C12; ×, Arom C13).

#### 4.4. Conclusiones parciales

La generación de mesoporosidad intracrystalina sobre zeolitas Y mejoró su performance en el craqueo de 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB), el cual puede ser considerado como representativo de las moléculas voluminosas en alimentaciones complejas de FCC. En los experimentos de craqueo de TIPB a 500 °C las zeolitas desilicadas en una sola etapa de lixiviación alcalina (Z-05, Z-10 y Z-20) resultaron más activas que la zeolita sin tratar (Z-00). En cambio, la zeolita tratada mediante dos lixivitaciones sucesivas (2-Z-10) fue la menos activa de la serie, producto de su acidez extremadamente baja. El catalizador más activo de la serie fue el Cat-10, cuya zeolita (Z-10) tuvo una elevada mesoporosidad y la mayor acidez.

El orden de actividades observado en el craqueo de TIPB no se correspondió directamente con la mesoporosidad de las zeolitas, sino más bien con una adecuada combinación de acidez y mesoporosidad. Las distribuciones de productos mostraron que una mayor mesoporosidad ocasionó una menor incidencia de las reacciones de craqueo secundario, independientemente de la acidez de las zeolitas. Esto se evidenció en la mayor selectividad hacia el producto de craqueo primario (1,3-di-isopropilbenceno) y menores selectividades a los productos de craqueo secundario (isopropilbenceno (cumeno) y benceno). Ese comportamiento fue verificado mediante un modelo cinético sencillo que contempla reacciones consecutivas del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . La definición de un “índice de craqueo secundario” ( $i_{cs}$ ), como la relación entre las constantes aparentes de las velocidades de craqueo secundario y primario, permitió cuantificar adecuadamente estas mejoras.

Mediante la determinación de las constantes cinéticas a partir del ajuste de los datos experimentales a tal modelo se encontró una dependencia inversa entre el índice de craqueo secundario y la mesoporosidad de las zeolitas. La menor incidencia del craqueo secundario al incrementarse la mesoporosidad se debe a las mejoras en el transporte difusivo de los productos voluminosos del craqueo primario, que poseen así menores tiempos de permanencia de sus moléculas en el sistema poroso del catalizador y consecuentemente menores probabilidades de que sufran reacciones de craqueo secundario para dar productos más livianos. Cabe destacar que, a pesar de su simplicidad y sus limitaciones, el modelo aquí propuesto ha mostrado adecuadamente el efecto de la mesoporosidad intracrystalina sobre la incidencia relativa de las reacciones de craqueo primario y secundario en sistemas en los que reactivos y productos sufren impedimentos difusivos importantes.

Para estudiar el efecto de la temperatura de reacción también se llevaron a cabo experimentos de craqueo de TIPB a 450 y 530 °C, encontrándose para todas la zeolitas una mayor actividad a mayor temperatura. Además, se observó una mayor incidencia de las reacciones de craqueo secundario al aumentar la temperatura, debido al mayor efecto positivo de ésta sobre las velocidades de reacción química que sobre los procesos difusivos, haciendo que la incidencia de éstos en el control de la velocidad global del proceso sea mayor. Mediante el modelo cinético propuesto se encontró que para todos los catalizadores ensayados el índice de craqueo secundario fue mayor al incrementarse la temperatura de reacción.

En el craqueo de un gas oil de vacío de naturaleza parafínica a 550 °C con las zeolitas en las que se han introducido diferentes grados de mesoporosidad, el catalizador que presentó mayor actividad fue el Cat-10, mientras que con el resto de los catalizadores las conversiones logradas a ese mismo tiempo de reacción fueron significativamente menores. La actividad notablemente mayor del catalizador Cat-10 en comparación con el resto de la serie puede atribuirse a la combinación de su alta mesoporosidad, su estrecha distribución de tamaños de mesoporos y su adecuada acidez. Esa combinación apropiada de acidez y mesoporosidad también fue responsable de que el catalizador Cat-10 haya resultado el más activo en el craqueo de TIPB. A pesar de su elevada mesoporosidad, el catalizador 2-Cat-10 fue el menos activo en el craqueo de VGO, al igual que lo que se observó en el craqueo de TIPB, lo que puede atribuirse a la muy baja acidez de la zeolita 2-Z-10. Esto sugiere que para lograr una buena actividad se requiere de una combinación de mesoporosidad intracrystalina (que favorezca el transporte difusivo de moléculas voluminosas) y una adecuada densidad de sitios ácidos (que catalicen las reacciones de craqueo).

En cuanto a las distribuciones de los diferentes cortes de hidrocarburos obtenidos y sus calidades se observaron diferencias importantes entre el catalizador Cat-10 y el resto. Con el catalizador Cat-10 se obtuvieron menores selectividades a gas seco y gas licuado de petróleo, siendo la olefinicidad de este último similar con todos los catalizadores. La selectividad a gasolina fue similar con todos catalizadores de la serie, y en lo que respecta a la calidad de la gasolina, con el catalizador Cat-10 se observaron menores proporciones de parafinas y mayores proporciones de olefinas y aromáticos, indicadores de buena calidad, que con el resto de los catalizadores. Con respecto al LCO, para el catalizador Cat-10 se observaron notables incrementos en la selectividad en comparación con los demás catalizadores, lo cual es indicativo de un menor sobre craqueo del LCO sobre ese catalizador. Además, el corte LCO obtenido con el catalizador Cat-10 tuvo mejor calidad que con el resto de los catalizadores, producto de su menor proporción de aromáticos. Estas diferencias en las composiciones de ambos cortes se deben a las mejoras en la difusión de las moléculas voluminosas en el rango del LCO, que al permanecer menos tiempo en los poros del catalizador sufren menos reacciones secundarias, como las de transferencia de hidrógeno, que producen hidrocarburos aromáticos.

## **Capítulo 5**

# **CRAQUEO DE BIO-OILS UTILIZANDO ZEOLITAS CON MESOPOROSIDAD INTRACRISTALINA**

## 5.1. Introducción

En la pirólisis de biomasa lignocelulósica, como por ejemplo el aserrín de pino, se obtiene un número muy grande de compuestos distribuidos entre un residuo sólido carbonoso denominado char (20-30 % *p/p*), bio-oil (50-60 % *p/p*) y gases (15-10 % *p/p*). Entre los compuestos presentes en el bio-oil existe una importante proporción de oxigenados (alrededor del 60 % *p/p*), por lo que no resulta apto para ser usado directamente como combustible de transporte, y además es inestable durante su almacenamiento debido a la presencia de ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos. Ante la necesidad de mejora (*upgrading*) de la composición de los bio-oils, es decir, de reducir su contenido de compuestos oxigenados, el procesamiento inmediato de los vapores de la pirólisis con catalizadores ácidos, entre otras opciones como fueron descritas en el Capítulo 1, Apartado 1.1.5.2 “*Necesidad de upgrading de bio-oils. Co-procesamiento en FCC*”, puede resultar adecuado, ya que promueve las reacciones de desoxigenación de los compuestos del bio-oil y la producción de hidrocarburos a partir de ellos.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de craqueo catalítico de bio-oils, destinados a su *upgrading*, utilizando catalizadores basados en zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad intracristalina. La caracterización de las diferentes zeolitas y de los catalizadores compuestos fue presentada y discutida en el Capítulo 3, Apartado 3.2 “*Propiedades de las zeolitas sobre las que se ha generado mesoporosidad*”.

**Tabla 3.1** Condiciones en el tratamiento de desilicación (y nomenclatura utilizada).

	Z-00 *	Z-05	Z-10	Z-20
Concentración de NaOH (M)	-	0,05	0,10	0,20
Número de etapas de lixiviación	-	1	1	1
Catalizador compuesto	Cat-00	Cat -05	Cat -10	Cat -20

\* zeolita base (sin tratamiento de desilicación)

Los experimentos de *upgrading* catalítico se llevaron a cabo en un reactor integrado de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil, cuyos detalles de operación fueron descritos en el Capítulo 2, Apartado 2.8.1 “*Reactor integrado de pirólisis y procesamiento catalítico inmediato*”. La evaluación de las performances de los catalizadores con diferentes grados de mesoporosidad se realizó utilizando aserrín de pino (*Pinus elliotti*) como biomasa lignocelulósica residual.

## 5.2. Upgrading catalítico de bio-oils

Se utilizaron cuatro catalizadores para el craqueo catalítico inmediato de bio-oil generado por pirólisis rápida de aserrín de pino, según se describió en el Capítulo 2, Apartado 2.8 “Conversión catalítica de bio-oil”. Esos catalizadores se prepararon a partir de zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad intracristalina, las cuales fueron obtenidas mediante una sola etapa de lixiviación en medio alcalino utilizando diferentes concentraciones de NaOH (Tabla 3.1); la nomenclatura utilizada en este capítulo, tanto para las zeolitas como para los catalizadores, es la misma que se utilizó en el Capítulo 3.

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades del aserrín de pino utilizado. Tanto la pirólisis como el procesamiento catalítico se llevaron a cabo a 550 °C; la masa de aserrín utilizada en cada experimento fue de 0,50 - 0,75 g, y la relación másica cat/oil acumulativa, que se calculó en base a los compuestos orgánicos presentes en el bio-oil, se varió entre 3,5 y 8,5. Además, se llevaron a cabo experimentos de pirólisis (en adelante denominados simplemente pirólisis), realizados bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción, pero en ausencia de catalizador, los cuales pueden considerarse como información de referencia para comparación en la evaluación de las performances de los catalizadores utilizados.

**Tabla 5.1** Propiedades del aserrín de pino.

<b>Propiedad</b>	<b>(% p/p, base seca)</b>
Humedad	9,0
Cenizas	0,3
Composición elemental	
C	51,6
H	5,2
O	43,2
N	-
Composición del material lignocelulósico	
Celulosa	34,5
Hemicelulosa	28,7
Lignina	27,6
PCS (MJ / kg)	15,4

### 5.3. *Distribuciones de productos*

En la Tabla 5.2 se muestra un ejemplo en el que se enumeran los diferentes productos observados en los experimentos combinados de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil. Como ya se explicó en el Capítulo 2, Apartado 2.8.4 “*Distribuciones de productos*”, en el craqueo catalítico de bio-oils no se puede definir una conversión como se lo hace habitualmente en el craqueo de una alimentación hidrocarbonada, debido a que algunos componentes inicialmente presentes en el bio-oil (como por ejemplo, metanol, acetona, fenol o fenoles alquilados) son, a su vez, productos de la conversión catalítica de otros compuestos (Bertero, 2012; Bertero y Sedran, 2015). No obstante, el análisis de las performances catalíticas puede llevarse a cabo mediante la comparación entre las distribuciones de los grupos de productos observadas en los experimentos de pirólisis y craqueo inmediato, y de éstas con las obtenidas en los experimentos de pirólisis en ausencia de una etapa catalítica posterior. Además, el estudio de las selectividades dentro de los diferentes grupos de productos también proporciona información valiosa acerca del desempeño de los catalizadores utilizados.

La pirólisis de aserrín de pino produjo 61,4 % *p/p* de bio-oil, 17,2 % *p/p* de gases, principalmente constituidos por dióxido de carbono y metano, y 21,4 % *p/p* de char (depósito sólido carbonoso residual en la canasta que inicialmente contenía a la biomasa). En cambio, en los experimentos en los que se incorporó un lecho catalítico aguas abajo de la zona de pirólisis se obtuvieron menos líquidos (entre 49,2 y 56,7 % *p/p*) y más gases (entre 18,8 y 22,7 % *p/p*); este efecto fue más significativo cuanto mayor fue la relación cat/oil utilizada.

En la Tabla 5.3 se presentan las distribuciones de grupos de productos observadas en los experimentos de pirólisis y de pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil generado, sobre los catalizadores con diferentes grados de mesoporosidad en el componente zeolítico, para la mayor relación cat/oil acumulativa.

**Tabla 5.2** Ejemplo de distribución de productos (% p/p, base seca) en el proceso integrado de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil (Cat-00, cat/oil 8,5).

	Rendimiento (% p/p)		Rendimiento (% p/p)
<b>Hidrocarburos</b>	2,99	<b>Cetonas cíclicas</b>	0,60
C <sub>1</sub>	0,49	Ciclopentenona	0,21
C <sub>2</sub> <sup>=</sup> +C <sub>2</sub>	0,21	2-Metil-ciclopentenona	0,20
C <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,26	2-Hidroxi-3-metil-ciclopentanona	0,19
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,01	<b>Furanos</b>	0,22
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	0,06	Furfural	0,20
<i>i</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup> +1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,08	5-Metil-2-furano	0,02
<i>t</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,06	<b>Alcoholes</b>	1,68
<i>c</i> -C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,06	Metanol	1,01
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	0,01	Etanol	0,67
1-C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,06	<b>Fenoles alquilados</b>	9,97
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,08	Fenol	3,43
<i>t</i> -C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,01	<i>o</i> -Cresol	2,13
Tolueno	0,11	<i>m</i> -Cresol	2,09
2-Hexeno	0,10	Dimetilfenoles	1,65
Decano	0,08	Trimetilfenoles	0,66
Trimetilnaftalenos	0,06	<b>Éteres fenólicos</b>	1,08
Metilnaftalenos	0,32	4-Metoxicatecol	0,63
Benceno	0,10	4-Vinilguayacol	0,19
Aromáticos C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub>	0,83	4-Etil-3-metoxifenol	0,18
<b>Oxigenados</b>	16,48	Eugenol	0,09
<b>Ácidos</b>	0,39	<b>Otros oxigenados cíclicos</b>	0,33
Ácido isocrotónico	0,15	1,2,4-Trimetoxibenceno	0,21
Ácido 4-metilpentanoico	0,23	1,2,5-Trimetoxibenceno	0,13
<b>Ésteres</b>	0,34	<b>Agua</b>	29,50
Acetato de vinilo	0,25	<b>H<sub>2</sub></b>	1,95
Butanoato de 2-propilo	0,09	<b>CO</b>	0,01
<b>Aldehídos y cetonas lineales</b>	1,85	<b>CO<sub>2</sub></b>	19,19
Acetaldehído	0,22	<b>Char</b>	22,58
Acetona	0,13	<b>Coque</b>	5,55
2-Butanona	0,33	<b>No identificados</b>	1,71
2,3-Pentadiona	0,49		
4-Hidroxi-3-metil-2-butanona	0,50		
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	0,18		

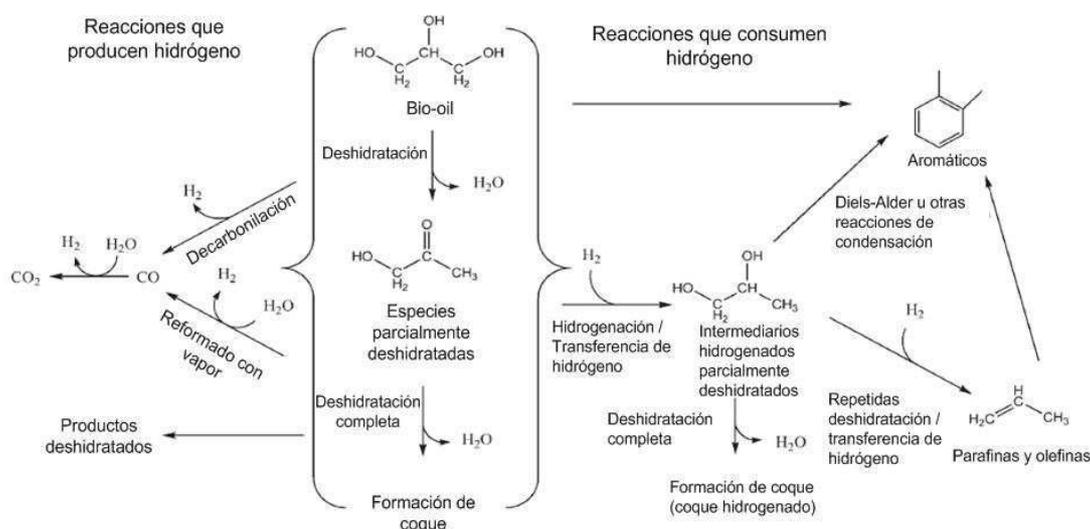
**Tabla 5.3** Distribuciones de productos observadas en los experimentos de pirólisis y pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil (% *p/p*, base seca), cat/oil 8,5.

	Pirólisis	Cat-00	Cat-05	Cat-10	Cat-20
Hidrocarburos	1,5	3,0	3,9	4,3	4,0
Oxigenados	28,3	16,5	17,4	15,5	17,5
Agua	24,9	29,5	29,9	30,1	30,4
H <sub>2</sub>	1,6	1,9	1,4	1,6	1,0
CO <sub>2</sub>	14,3	19,2	17,5	16,5	16,7
Char	21,4	22,6	23,0	24,2	23,5
Coque	-	5,5	5,7	6,6	6,8
No identificados	7,9	1,7	1,0	1,0	0,0

Al comparar con los resultados observados en la pirólisis, el hecho de incluir una etapa catalítica posterior incrementó hasta tres veces el rendimiento a hidrocarburos y redujo hasta en un 45 % la proporción de compuestos oxigenados. Además, al emplear catalizadores en los que se generó mesoporosidad sobre el componente zeolítico, se incrementó el rendimiento a hidrocarburos hasta en un 43 % en comparación con el catalizador base (Cat-00).

En cuanto a los productos de la desoxigenación, puede observarse que en comparación con la pirólisis la inclusión de un lecho catalítico aguas abajo incrementó hasta en un 35 % el rendimiento a dióxido de carbono y hasta en un 21 % la formación de agua. En la Figura 5.1 se muestra un mecanismo para la conversión catalítica de bio-oils sobre sólidos ácidos, propuesto por Corma y col. (2007-b), quienes utilizaron glicerol como compuesto modelo. De acuerdo con ese esquema, la conversión de los compuestos oxigenados del bio-oil puede seguir dos vías. Una involucra reacciones de decarbonilación y reformado para producir dióxido de carbono e hidrógeno. La otra vía incluye reacciones que hidrogenan algunos compuestos, transferencia de hidrógeno, deshidratación y condensación, entre otras, las cuales consumen hidrógeno y producen hidrocarburos, agua y coque. Los resultados presentados en la Tabla 5.3 muestran que cuando se incrementó la mesoporosidad en las zeolitas aumentó el rendimiento a hidrocarburos, agua y coque, mientras los rendimientos a hidrógeno y dióxido de carbono disminuyeron, lo que sugiere que la desilicación de las zeolitas favorece particularmente el segundo mecanismo de reacción como vía principal de desoxigenación; es decir, reacciones que hidrogenan compuestos, transferencia de hidrógeno, deshidratación y condensación. Para que este tipo de reacciones predominen sobre las de decarbonilación y reformado es necesaria la presencia de especies donantes de hidrógeno; en este sentido, los principales candidatos son el hidrógeno molecular, los hidrocarburos nafténicos y el coque parcialmente hidrogenado, que también

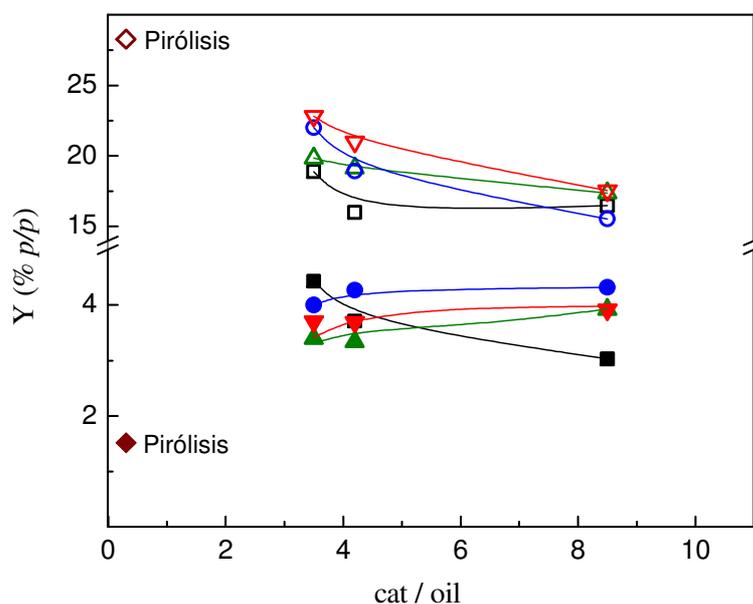
puede actuar como donante de hidrógeno (Senger y Radom, 2000; Huber y Corma, 2007). Dadas las bajas proporciones de hidrógeno (Tabla 5.3) y de naftenos (como se mostrará más adelante, Tabla 5.4) observadas, el principal donante de hidrógeno parece ser el coque parcialmente hidrogenado. El coque tuvo un mayor rendimiento (Tabla 5.3) y un menor grado de condensación (como se discutirá más adelante, Apartado 5.3.2 “Formación de coque”) sobre las zeolitas desilicadas que sobre la zeolita base. Es decir, la generación de mesoporosidad sobre los cristales de zeolita favorece una mayor formación de coque, y con carácter menos condensado (como se mostrará más adelante, Figura 5.5), capaz de actuar como oferente de hidrógeno favoreciendo preferentemente a la segunda vía de conversión de bio-oils sobre zeolitas ácidas. Cabe destacar que el seguimiento de reacciones de transferencia de hidrógeno en sistemas reactivos con presencia de especies oxigenadas, como los bio-oils, ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años (Fogassy y col., 2010; Doronin y col., 2013; To y Resasco, 2015). Sin embargo, la participación de este tipo de reacciones en la desoxigenación de compuestos del bio-oil no ha sido rigurosamente demostrada o cuantificada mediante algún índice de transferencia, por lo que sólo es una conjetura sostenida por varios investigadores.



**Figura 5.1** Mecanismo de conversión catalítica de bio-oils sobre catalizadores ácidos  
(Adaptado de Corma y col., 2007-b).

En la Figura 5.2 se presentan los rendimientos observados para hidrocarburos y compuestos oxigenados en los experimentos de pirólisis y pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil sobre los diferentes catalizadores, en función de la relación cat/oil. La menor proporción de compuestos oxigenados al aumentar la relación cat/oil indica un incremento en el grado de desoxigenación. Para el rango de relaciones cat/oil analizado, el catalizador base (Cat-00) fue el que presentó la menor reducción en la proporción de oxigenados; además, ese catalizador mostró una reducción en el rendimiento a hidrocarburos al

incrementarse la relación cat/oil, a diferencia de demás catalizadores. Sin embargo el rendimiento a coque sobre el catalizador Cat-00 se incrementó desde 2,8 % *p/p* (para cat/oil 3,5) hasta 5,5 % *p/p* (para cat/oil 8,5), lo que explicaría, al menos en parte, el menor rendimiento a hidrocarburos sobre ese catalizador al aumentar la relación cat/oil. Con los catalizadores cuyas zeolitas fueron desilicadas se observó un leve incremento en el rendimiento a hidrocarburos y coque, y una disminución en la proporción de oxigenados al aumentar la relación cat/oil. Cuando se utilizó el catalizador Cat-10 se produjo la mayor reducción en la proporción de oxigenados y el mayor rendimiento a hidrocarburos al incrementarse la relación cat/oil. El hecho de que el catalizador Cat-10 haya resultado el más activo de la serie en la desoxigenación del bio-oil concuerda con lo observado para esta misma serie de catalizadores en el craqueo catalítico de hidrocarburos voluminosos, Capítulo 4, Apartado 4.2.1.1 “Efecto de las propiedades de los catalizadores sobre la actividad”; y de igual manera puede explicarse en términos de la mayor acidez de la zeolita Z-10 con respecto a la Z-20, dado que en ambas la mesoporosidad es elevada y por lo tanto el acceso de las moléculas de la alimentación a los sitios ácidos está menos impedido que en zeolitas con menor grado de mesoporosidad (Z-00 y Z-05).



**Figura 5.2** Rendimientos a compuestos oxigenados (símbolos vacíos) e hidrocarburos (símbolos llenos) observados en los experimentos de pirólisis y pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil (◆, Pirólisis; ■, Cat-00; ▲, Cat-05; ●, Cat-10; ▼, Cat-20).

### 5.3.1. Selectividades de hidrocarburos

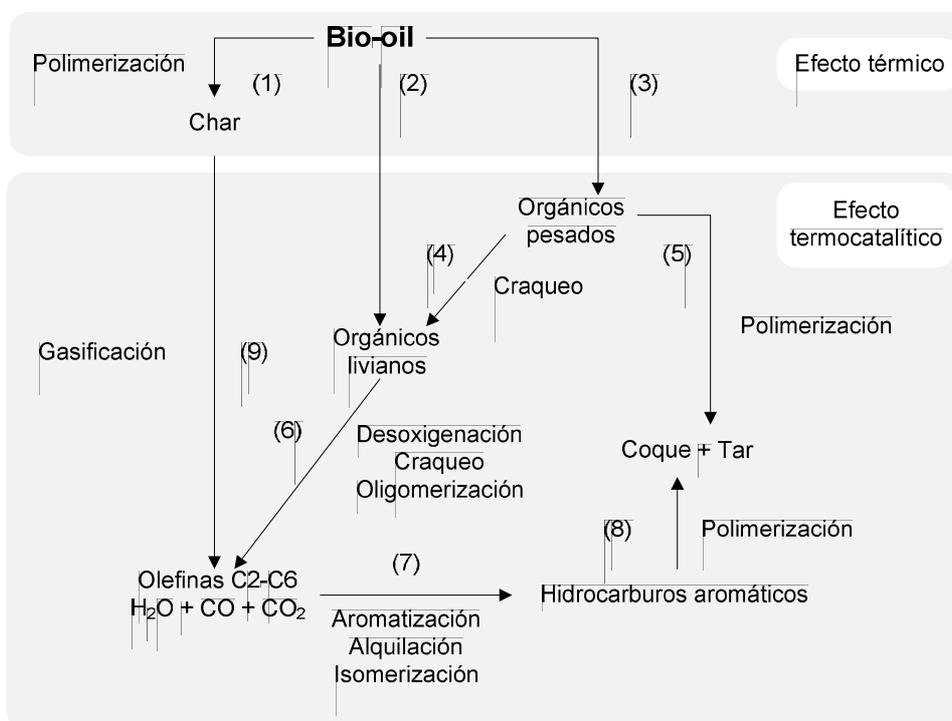
Además de las diferencias observadas en los rendimientos a hidrocarburos (Tabla 5.3 y Figura 5.2), las distribuciones entre los mismos, producidos por la pirólisis y los experimentos con catalizadores, fueron muy diferentes. En la Tabla 5.4 se muestran las selectividades observadas para los hidrocarburos, tanto en la pirólisis como en los experimentos de pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil, a la mayor relación cat/oil. Puede verse que en la pirólisis predominaron los hidrocarburos gaseosos (C<sub>4</sub>-), con una selectividad del 75 % p/p, siendo el metano el principal contribuyente a esta fracción. Por el contrario, en los experimentos catalíticos las selectividades a hidrocarburos gaseosos fueron menores (entre 41 y 56 % p/p) con una importante proporción de etano y etileno. Dentro de los hidrocarburos líquidos alifáticos, en la pirólisis se obtuvieron exclusivamente hexenos, ciclooctano y decano, que están típicamente presentes en bio-oils de aserrines (Bertero y col., 2012; Bertero y Sedran, 2013-a), mientras en los experimentos catalíticos predominaron las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Las selectividades a hidrocarburos aromáticos fueron de dos a tres veces mayores en los experimentos catalíticos que en la pirólisis, con un importante predominio de compuestos aromáticos pesados (C<sub>11</sub>+).

**Tabla 5.4** Distribuciones de hidrocarburos (% p/p) en la pirólisis de aserrín de pino y en los experimentos de pirólisis y craqueo catalítico inmediato del bio-oil (cat/oil 8.5).

	Pirólisis	Cat-00	Cat-05	Cat-10	Cat-20
<b>Hidrocarburos gaseosos</b>	75,0	41,3	51,6	55,9	51,9
C <sub>1</sub>	34,4	7,5	9,0	8,6	6,6
C <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	20,3	16,2	20,9	25,6	24,1
C <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	11,6	8,9	12,4	13,0	14,8
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	1,0	0,4	0,3	0,3	0,3
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	2,9	1,9	1,7	1,3	0,9
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4,8	6,4	7,3	7,0	5,2
<b>Hidrocarburos líquidos alifáticos</b>	11,3	9,0	9,1	9,4	10,7
<i>n</i> -C <sub>5</sub>	0,0	0,2	0,3	0,3	0,2
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	0,0	0,2	0,2	0,2	0,4
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0,0	4,7	4,7	6,0	6,4
C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	8,9	3,6	3,5	2,5	2,9
Alifáticos C <sub>6</sub> +	2,4	0,3	0,4	0,4	0,8
<b>Hidrocarburos líquidos aromáticos</b>	13,7	49,4	39,2	34,8	37,3
Benceno	1,3	3,9	0,6	0,3	2,7
Tolueno	0,3	4,1	1,1	1,5	2,1
Aromáticos C <sub>11</sub> +	12,1	41,4	37,5	33,0	32,5

En la Figura 5.3 se muestra otro esquema, más general, de la conversión térmica y catalítica de bio-oils sobre sólidos ácidos, propuesto por Adjaye y Bakhshi (1995). Éstos, y

otros autores (Sharma y Bakhshi, 1993; Srinivas y col., 2000), coinciden en que en el proceso existe una primera etapa puramente térmica y una segunda etapa termocatalítica.



**Figura 5.3** Mecanismo de transformación térmica y catalítica de bio-oils sobre catalizadores ácidos (Adaptado de Adjaye y Bakhshi, 1995).

En una primera etapa, sólo por efecto de la alta temperatura del proceso, algunos componentes del bio-oil polimerizan debido a su inestabilidad (paso 1), mientras en la fase gas se distinguen compuestos orgánicos livianos (paso 2) y pesados (paso 3). El efecto termocatalítico, que se inicia cuando los compuestos oxigenados (livianos y pesados) presentes en el bio-oil se ponen en contacto con el lecho catalítico, se debe a la acción conjunta de la temperatura y de las propiedades del catalizador; siendo las más importantes su acidez y porosidad. Algunos de los compuestos orgánicos pesados son craqueados para dar compuestos más livianos (paso 4), mientras otros se depositan sobre la superficie del catalizador y polimerizan para formar coque (paso 5). Los compuestos orgánicos livianos, principalmente ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes y fenoles, sufren diversas reacciones sobre el lecho catalítico, incluyendo desoxigenación, craqueo y oligomerización (paso 6). La desoxigenación produce agua y óxidos de carbono, mientras el craqueo y la oligomerización producen olefinas en el rango C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Esas olefinas pueden sufrir luego una serie de reacciones de arommatización, que incluyen ciclización y transferencia de hidrógeno, para producir compuestos aromáticos livianos, seguidas por alquilación e isomerización para dar hidrocarburos aromáticos más pesados (paso 7). Finalmente, algunos de los hidrocarburos aromáticos polimerizan para

producir coque (paso 8). Parte del char formado por polimerización térmica puede a su vez gasificarse, generando óxidos de carbono e hidrocarburos gaseosos, principalmente olefinas (paso 9).

En este mecanismo, el paso 7 resulta clave en la determinación de las selectividades a los diferentes grupos de hidrocarburos y, en ese sentido, las propiedades de los catalizadores utilizados juegan un papel muy importante, dado que pueden condicionar la incidencia de las reacciones que conducen a la formación de hidrocarburos aromáticos.

En comparación con el catalizador base (Cat-00), con los catalizadores cuyas zeolitas fueron desilicadas se observó un mayor predominio de olefinas livianas ( $C_4^-$ ), mientras las selectividades a hidrocarburos aromáticos fueron apreciablemente menores (Tabla 5.4). Este comportamiento parece tener una relación directa con el grado de mesoporosidad de las zeolitas (Tabla 3.2 y Figura 3.1), y refleja el hecho de que cuanto mayor es la mesoporosidad, los productos de la desoxigenación y craqueo primario del bio-oil (paso 6) pueden difundir más rápidamente hacia afuera del sistema poroso, y por lo tanto estarán menos involucrados en las reacciones secundarias de ciclización, oligomerización y transferencia de hidrógeno (paso 7), que son las que consumen olefinas y generan aromáticos. Ese efecto positivo de la mesoporosidad sobre la distribución de hidrocarburos por las mejoras en el transporte difusivo, parece tener más importancia que la creciente posibilidad de acomodar intermediarios voluminosos, debido al mayor volumen libre en el sistema poroso (mayor  $V_{meso}$ , Tabla 3.2). Dichos intermediarios voluminosos son necesarios para que ocurran reacciones bimoleculares, como las de transferencia de hidrógeno que incrementarían la selectividad a aromáticos (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996).

Cuanto mayor fue la mesoporosidad generada sobre las zeolitas, se produjeron más selectivamente hidrocarburos alifáticos, principalmente olefinas  $C_5$ , mientras las selectividades a hidrocarburos aromáticos pesados ( $C_{11+}$ ) fueron menores. Esto último se debe a que los mesoporos generados permiten un mejor acceso de esos hidrocarburos voluminosos a los sitios activos, lo que facilita su conversión hacia productos más livianos.

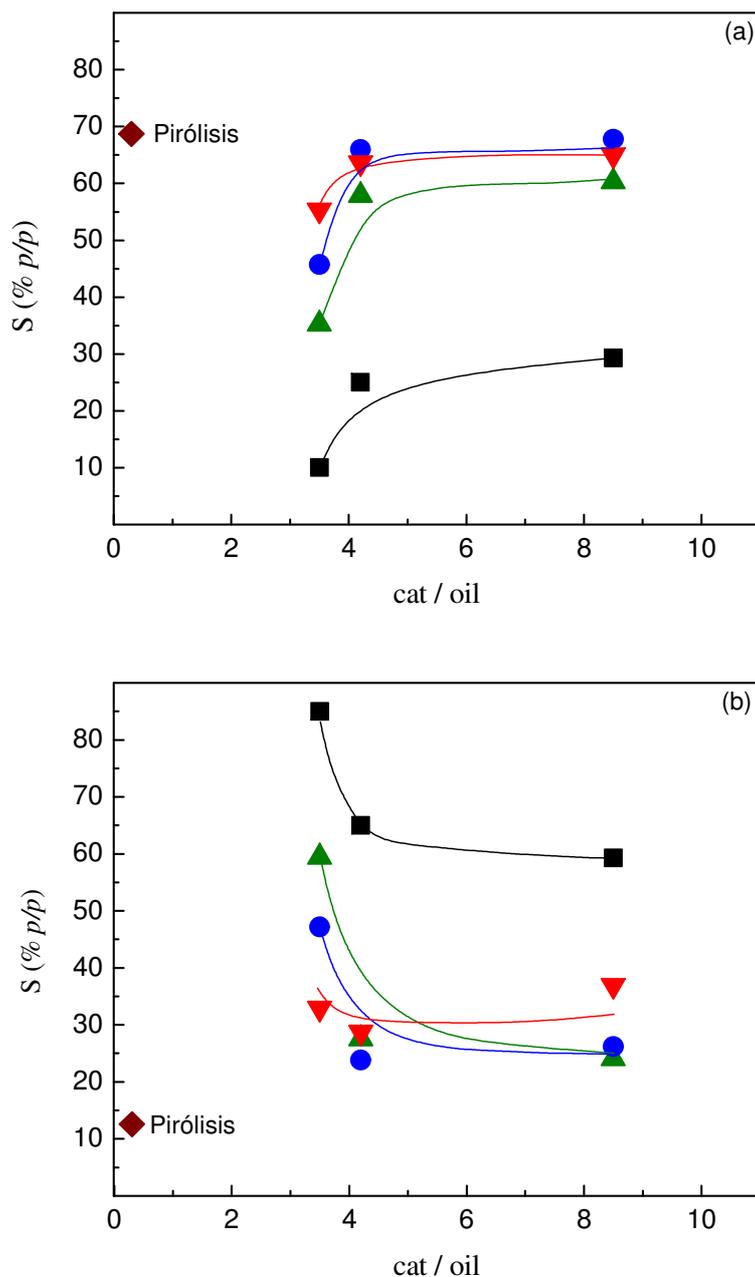
### ***5.3.1.1. Composición de la mezcla de hidrocarburos en el rango de la gasolina***

La producción de hidrocarburos líquidos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina merece particular interés en el área de la generación de combustibles de transporte a partir de biomasa residual. En la pirólisis, la selectividad a hidrocarburos en el rango de la gasolina fue del 11,3 % *p/p*, mientras en los experimentos catalíticos las selectividades variaron

entre 22,3 y 30,0 % *p/p*; siendo mayor en el catalizador Cat-00, debido al apreciablemente mayor rendimiento a aromáticos de ese catalizador con respecto a los catalizadores desilicados. Entre los distintos catalizadores, las selectividades observadas a hidrocarburos alifáticos en el rango de la gasolina variaron entre 9,0 y 10,7 % *p/p*, incrementándose con la mesoporosidad de las zeolitas (Tabla 5.4).

En todos los casos, los hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina fueron principalmente olefinas y aromáticos, presentando bajas proporciones de parafinas (menos de 15 % *p/p*) y de nafténicos (hasta un 4 % *p/p*). En la Figura 5.4 se presentan las selectividades observadas para olefinas y aromáticos en la pirólisis y los experimentos de pirólisis con procesamiento catalítico inmediato sobre los diferentes catalizadores, en función de la relación cat/oil. Pueden observarse importantes diferencias entre el catalizador base (Cat-00) y los catalizadores cuyas zeolitas fueron desilicadas. El Cat-00 produjo selectivamente menos olefinas y más aromáticos que los catalizadores modificados, lo que indicaría que los mayores impedimentos difusivos debidos a la menor mesoporosidad de la zeolita Z-00 ocasionan mayores tiempos de permanencia de las moléculas reactivas en el sistema poroso, y en consecuencia se favorecen preferentemente las reacciones secundarias, como las que consumen olefinas para producir aromáticos (Figura 5.3, paso 7).

En todos los experimentos catalíticos las selectividades a olefinas se incrementaron, mientras las selectividades a aromáticos disminuyeron con la relación cat/oil. Esto puede interpretarse como debido a que la mayor carga de catalizador en el reactor promueve un mayor grado de avance en el mecanismo de reacción de la Figura 5.3, es decir, mayor desoxigenación (paso 6) y formación de aromáticos (paso 7); pero a la vez también podría ser mayor la formación de coque a partir de precursores aromáticos (paso 8) al incrementarse la relación cat/oil. De esta manera, si bien es de esperar que se formen más aromáticos al incrementarse la carga de catalizador, también es posible que los mismos sufran reacciones adicionales (de condensación y polimerización) que conduzcan a la formación de coque. A la luz de los resultados mostrados en la Figura 5.4, resulta evidente que la mayor carga de catalizador favorece preferentemente las reacciones que consumen hidrocarburos aromáticos (paso 8). Cabe recordar que el rendimiento a hidrocarburos se mantuvo aproximadamente constante al variar la relación cat/oil (Figura 5.2), y dado que los hidrocarburos estuvieron constituidos esencialmente por olefinas y aromáticos, las variaciones en sus selectividades en función del cat/oil deben compensarse. El mayor consumo de aromáticos al aumentar la carga de catalizador se manifestó en el mayor rendimiento a coque, como se discutirá más adelante (Apartado 5.3.2 “Formación de coque”).



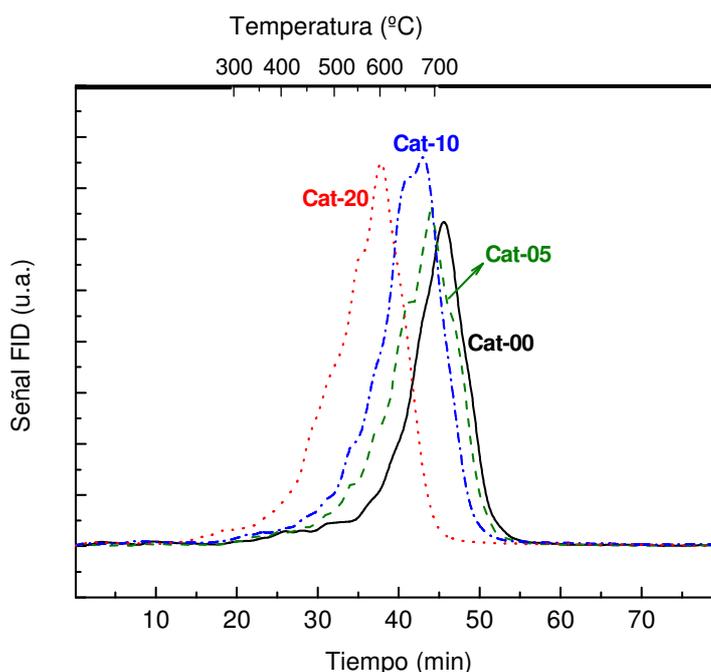
**Figura 5.4** Selectividades a olefinas (a) e hidrocarburos aromáticos (b) observadas en los experimentos de pirólisis y pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil ( $\blacklozenge$ , Pirólisis;  $\blacksquare$ , Cat-00;  $\blacktriangle$ , Cat-05;  $\bullet$ , Cat-10;  $\blacktriangledown$ , Cat-20).

### 5.3.2. Formación de coque

Como se mostró en la Tabla 5.3 (cat/oil 8,5), el rendimiento a coque fue mayor cuanto mayor fue la mesoporosidad en el componente zeolítico de los diferentes catalizadores. Además, para todos los catalizadores, el rendimiento a coque se incrementó con la relación cat/oil. Por

ejemplo, sobre el catalizador base (Cat-00) aumentó de 2,8 a 5,5 % *p/p*, mientras para el catalizador de mayor mesoporosidad (Cat-20) se incrementó de 6,3 a 6,8 % *p/p*, al variar la relación cat/oil entre 3,5 y 8,5. En estudios acerca de la conversión de bio-oils de aserrín de pino utilizando zeolitas ZSM-5 sobre las que se ha generado mesoporosidad mediante el proceso de lixiviación en medio alcalino, Park y col. (2010) observaron incrementos en el rendimiento a coque desde 13,6 hasta 21,3 % *p/p* al incrementarse la mesoporosidad de dichas zeolitas; por otro lado, Foster y col. (2012) reportaron incrementos en el rendimiento a coque de 6,2 a 10,5 % *p/p* durante la pirólisis catalítica de furanos sobre zeolitas ZSM-5 con mesoporosidades crecientes. Esos autores consideraron que el mayor rendimiento a coque al aumentar la mesoporosidad de las zeolitas es consecuencia del mayor volumen libre que existe en el sistema poroso de tales materiales, lo que permite la formación de compuestos poliaromáticos precursores en la formación de coque. Ese mismo razonamiento permitiría explicar el mayor rendimiento a coque observado sobre las zeolitas con mayor mesoporosidad (Tabla 5.3).

En la Figura 5.5 se muestran los perfiles de quemado del coque depositado sobre los catalizadores con diferentes grados de mesoporosidad para la relación cat/oil de 8,5. A partir de las áreas bajo las curvas puede verse que, tal como se indicó en la Tabla 5.3, cuanto mayor fue la mesoporosidad generada sobre las zeolitas, mayor fue la masa de coque depositada sobre el catalizador. Sin embargo debe notarse que, cuanto mayor fue la mesoporosidad, los máximos de los picos de combustión se corrieron hacia temperaturas menores. Por ejemplo, para el catalizador Cat-00 el máximo se observó a 700 °C, mientras para el Cat-20 se observó a 603 °C, lo que sugiere que el grado de condensación del coque fue menor sobre las zeolitas con mayor mesoporosidad. Mediante el uso de diversas técnicas para la caracterización del coque depositado sobre catalizadores de FCC, se ha demostrado que la mayoría de los depósitos carbonosos se localizan en los mesoporos de la matriz, organizándose en dominios poliaromáticos heterogéneamente distribuidos, que pueden atrapar moléculas saturadas de hidrocarburos (Cerqueira y col., 2008). En ese sentido, los nuevos mesoporos generados sobre las zeolitas podrían actuar de manera análoga a los mesoporos de las matrices en los catalizadores de FCC, aportando espacio libre donde puedan alojarse los depósitos carbonosos que, en este caso, además de hidrocarburos atraparán moléculas de compuestos oxigenados (Ibarra Baroja, 2015). Esto justifica el comportamiento observado en la Tabla 5.3 y la Figura 5.5, es decir que cuanto mayor fue la mesoporosidad generada sobre las zeolitas, mayor fue el rendimiento a coque y menor su grado de condensación.



**Figura 5.5** Perfiles de oxidación a temperatura programada del coque depositado sobre los diferentes catalizadores (cat/oil 8,5).

### 5.3.3. *Selectividades de oxigenados*

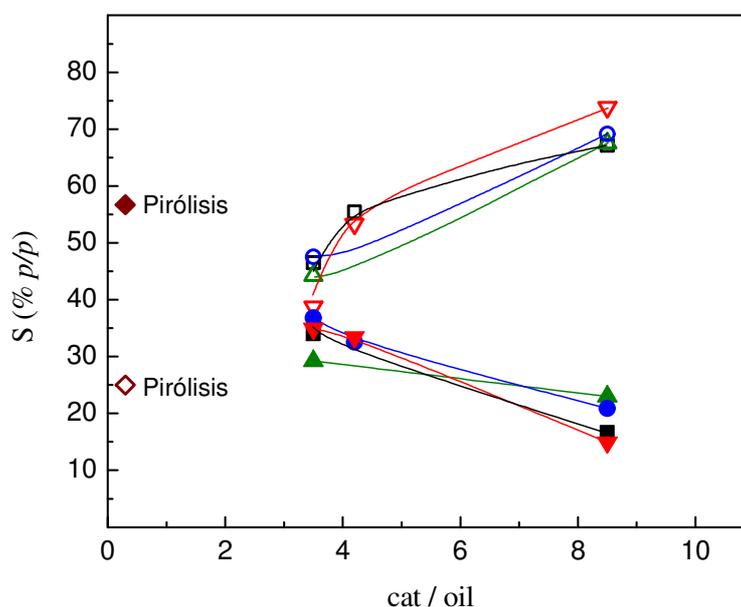
Como ya se mostró en la Tabla 5.3 y en la Figura 5.2, la incorporación de una etapa catalítica inmediatamente posterior a la pirólisis redujo notablemente la proporción de compuestos oxigenados, pero además las selectividades a los diferentes grupos de oxigenados también se vieron alteradas. En la Tabla 5.5 se muestran las selectividades observadas para las diferentes familias de compuestos oxigenados, tanto en la pirólisis como en los experimentos de pirólisis con craqueo catalítico inmediato del bio-oil, a la mayor relación cat/oil. En comparación con la pirólisis, los experimentos catalíticos produjeron selectivamente menos ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas, alcoholes y éteres fenólicos, mientras se observaron selectividades notablemente mayores a fenol y fenoles alquilados, muchos de los cuales son productos de la conversión de otros compuestos, tales como los éteres fenólicos (Graça y col., 2011; Bertero y Sedran, 2013-b; Stefanidis y col., 2014).

En la Figura 5.6 se presentan las selectividades observadas para diferentes grupos de compuestos oxigenados en la pirólisis y en los experimentos de pirólisis con procesamiento catalítico inmediato sobre los diferentes catalizadores, en función de la relación cat/oil. Puede verse que los compuestos oxigenados que derivan de la conversión de la celulosa y la hemicelulosa presentes en la biomasa, tales como ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas y furanos,

mostraron disminuciones en sus selectividades cuando se dispusieron lechos catalíticos aguas abajo de la etapa de pirólisis, lo que sugiere que dichos compuestos fueron convertidos catalíticamente. Por el contrario, las selectividades a compuestos fenólicos, los cuales provienen de la pirólisis de la lignina presente en la biomasa, fueron de dos a cuatro veces mayores en los experimentos catalíticos que en la pirólisis, debido a su menor conversión catalítica, y a que muchos de ellos se generan también por acción catalítica a partir de otros compuestos (Graça y col., 2011; Bertero y Sedran, 2013-b; Stefanidis y col., 2014). Ambos efectos fueron más notorios al incrementarse la relación cat/oil.

**Tabla 5.5** Distribuciones de compuestos oxigenados (% p/p) en la pirólisis de aserrín de pino y en los experimentos catalíticos (cat/oil 8.5).

	Pirólisis	Cat-00	Cat-05	Cat-10	Cat-20
Ácidos y ésteres	28,9	4,3	4,7	0,8	0,0
Aldehídos y cetonas	24,3	14,8	13,3	18,5	14,9
Furanos	4,2	1,3	9,7	2,6	0,0
Alcoholes	12,2	10,2	3,9	6,4	3,4
Fenoles	25,3	67,3	67,5	69,4	73,8
Fenoles alquilados	6,7	60,8	60,5	63,6	63,3
Éteres fenólicos	18,6	6,5	7,0	5,8	10,5
Otros compuestos oxigenados cíclicos	5,0	2,0	0,9	2,1	7,9



**Figura 5.6** Proporciones de compuestos oxigenados en la pirólisis y pirólisis con craqueo catalítico inmediato de bio-oil de aserrín de pino. Símbolos llenos: ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas y furanos Símbolos vacíos: compuestos fenólicos (◆, Pirólisis; ■, Cat-00; ▲, Cat-05; ●, Cat-10; ▼, Cat-20).

5.3.3.1. *Efecto de la mesoporosidad sobre la conversión de oxigenados específicos*

Como ya se mencionó, la incorporación de una etapa catalítica posterior a la pirólisis produjo una importante reducción en la selectividad a éteres fenólicos (Tabla 5.5). Dado que éstos están entre los compuestos del bio-oil que poseen moléculas más voluminosas, es de esperar que su conversión sobre zeolitas esté fuertemente condicionada por los impedimentos difusivos, en comparación con otros oxigenados, como acetona, fenol, o furfural, cuyas moléculas tienen tamaños mucho más pequeños. En ese sentido, conocer el diámetro crítico de las moléculas reactivas puede ser de utilidad para estudiar el efecto de la mesoporosidad generada sobre las zeolitas en la conversión de moléculas voluminosas (Choudhary y col., 1997). No obstante, existen pocos datos en la literatura acerca de esa propiedad para compuestos oxigenados (Yu y col., 2012). Por diámetro crítico de una molécula se entiende el mínimo diámetro de un cilindro capaz de circunscribir a dicha molécula en su conformación más estable (Choudhary y col., 1997).

En la Tabla 5.6 se muestran las selectividades observadas para ciertos compuestos oxigenados individualizados en los experimentos con los diferentes catalizadores, a la menor relación cat/oil, que es a la cual se observó la mayor proporción de compuestos oxigenados (Figura 5.2). Tales compuestos fueron escogidos en virtud de que sus selectividades individuales entre compuestos oxigenados fueron considerables, sus diámetros críticos han sido reportados en la literatura, y además no son productos de la conversión catalítica de otros compuestos presentes en el bio-oil. Teniendo presente que el tamaño de microporos en la zeolita Y es de 7,4 Å, en la Tabla 5.6 se presentan varios compuestos oxigenados con diámetros críticos mayores a ese tamaño, para los que se espera que las restricciones difusivas jueguen un papel clave en su conversión.

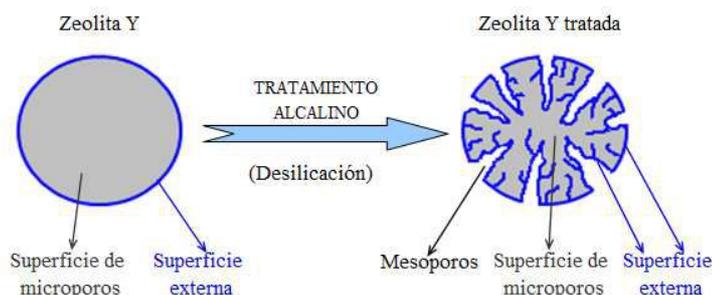
**Tabla 5.6** Selectividades (% p/p) a varios compuestos oxigenados en función de las propiedades de los catalizadores (cat/oil 3,5).

	<b>Diámetro crítico (Å) <sup>a</sup></b>	<b>Cat-00</b>	<b>Cat-05</b>	<b>Cat-10</b>	<b>Cat-20</b>
<b>Selectividad (% p/p)</b>					
Furfural	6,7	3,5	7,7	7,8	10,0
4-Etil-1,3-benzenodiol	7,5	0,5	0,2	0,2	0,1
4-Vinilguayacol	7,9	2,4	0,5	0,3	0,0
Trimetoxibencenos	9,2	9,2	1,4	1,9	0,8
<b>Propiedades de los catalizadores <sup>b</sup></b>					
Sup. de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)		226	358	366	454
Sup. de microporos, $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)		612	477	462	270
Cristalinidad (%)		100	75	66	54

a- Yu y col., 2012.

b- correspondientes al componente zeolítico (Tablas 3.2 y 3.3).

Como ya se mencionó, la mayoría de los sitios activos en las zeolitas se localizan en el interior de los cristales, y resultan prácticamente inaccesibles (Farcasiu y Degnan, 1988; de Jong y col., 2010). Es de esperarse que los sitios ácidos localizados en la superficie externa de los cristales sean principalmente los que catalicen la conversión de moléculas voluminosas de compuestos oxigenados. En este sentido, una mayor superficie externa ( $S_{meso}$ ) aumentará la proporción de sitios ácidos a los que pueden acceder esas moléculas sin grandes impedimentos, como se esquematizó en la Figura 1.6.



**Figura 1.6** Representación esquemática de la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolitas Y.

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.6 puede verse que las selectividades a los compuestos oxigenados voluminosos fue significativamente menor al incrementarse la mesoporosidad de las zeolitas utilizadas, lo que sugiere que los mismos se han convertido en mayor medida sobre las zeolitas con mayor superficie de mesoporos (superficie externa). Además, ese efecto fue más evidente en los compuestos cuyas moléculas tienen mayor tamaño, como los trimetoxibencenos.

Por otro lado, aquellos compuestos oxigenados del bio-oil con tamaños moleculares más pequeños podrán acceder más fácilmente a los sitios ácidos (tanto los ubicados en la superficie externa, como los localizados en los microporos de la zeolita), y es de esperar que su conversión no esté fuertemente influenciada por el tamaño de poros. El furfural se incluyó en la Tabla 5.6 como compuesto representativo de tales compuestos, dado que, además de que sus moléculas son más pequeñas que el tamaño de microporos de las zeolitas, no es producto de la conversión catalítica de otros compuestos del bio-oil, como sí lo son la acetona, el metanol o el fenol, y que por lo tanto no serían una opción válida para estudiar este aspecto (Bertero y Sedran, 2013-a). Puede verse que, al contrario de lo que se observó para los compuestos oxigenados más voluminosos, la selectividad a furfural se incrementó al aumentar la mesoporosidad de las zeolitas, evidenciando una menor conversión de este compuesto. Esto indicaría que la

conversión de furfural no está directamente relacionada con la mesoporosidad, sino más bien con las propiedades del sólido cristalino remanente.

#### 5.4. Conclusiones parciales

La generación de mesoporosidad sobre zeolitas Y impactó positivamente en el procesamiento catalítico inmediato del bio-oil producido por la pirólisis de aserrín de pino. En comparación con la pirólisis puramente térmica, los experimentos de pirólisis y craqueo catalítico inmediato produjeron de dos a tres veces más hidrocarburos y alrededor del 45 % menos de compuestos oxigenados. El efecto positivo también se vio reflejado en los mayores rendimientos hacia los productos de la desoxigenación; CO<sub>2</sub> (incrementos de hasta el 35 %) y agua (incrementos de hasta el 22 %). Además, para las condiciones aquí empleadas, la generación de mesoporosidad intracristalina sobre el componente zeolítico de los catalizadores incrementó el rendimiento de hidrocarburos hasta en un 43 % con respecto al catalizador cuya zeolita no fue tratada.

Entre los hidrocarburos producidos, la pirólisis produjo principalmente gases (75 % *p/p* entre hidrocarburos) siendo metano el principal contribuyente. En los experimentos catalíticos, las selectividades a hidrocarburos gaseosos fueron menores (40-56 % *p/p* entre hidrocarburos, con una importante proporción de etano y etileno) y equiparables a las selectividades a aromáticos (35-50 % *p/p* entre hidrocarburos, principalmente aromáticos pesados, C11+). Los hidrocarburos líquidos alifáticos obtenidos en la pirólisis fueron exclusivamente hexenos, ciclooctano y decano, mientras que en los experimentos catalíticos predominaron las olefinas C5-C6.

Cuanto mayor fue la mesoporosidad generada sobre las zeolitas, mayores fueron las selectividades a hidrocarburos alifáticos, principalmente olefinas, y menores las selectividades a aromáticos. Ese efecto positivo sobre las distribuciones de hidrocarburos se debe a las mejoras en el transporte difusivo de los productos intermedios, que al tener un menor tiempo de permanencia en el sistema poroso del catalizador no se ven fuertemente involucrados en reacciones secundarias que conducirían a una mayor formación de aromáticos. Las mejoras en el transporte de productos intermedios parece imponerse sobre la creciente probabilidad de acomodar intermediarios voluminosos (derivada del mayor volumen de mesoporos) que participan en reacciones bimoleculares como las de transferencia de hidrógeno, que conducen a la formación de aromáticos.

En todos los casos, los hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina fueron principalmente olefinas y aromáticos, siendo las selectividades a olefinas mucho mayores (35-70 % *p/p*) para los catalizadores cuyas zeolitas fueron desilicadas que para el catalizador cuya zeolita no fue tratada (10-30 % *p/p*).

Cuando mayor fue la mesoporosidad intracristalina del componente zeolítico de los diferentes catalizadores mayor fue el rendimiento a coque (pero con menor grado de condensación), como consecuencia del mayor volumen libre que permite la formación de compuestos poliaromáticos precursores de la formación de coque. En todos los casos, el rendimiento a coque se incrementó con la relación *cat/oil*.

Entre los compuestos oxigenados, aquellos que provienen de la conversión de la celulosa y la hemicelulosa presentes en la biomasa (ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas y furanos) mostraron selectividades apreciablemente menores en los experimentos catalíticos que en la pirólisis puramente térmica, lo que sugiere que dichos compuestos fueron convertidos catalíticamente. Por el contrario, los compuestos fenólicos, que provienen de la pirólisis de la lignina presente en la biomasa, mostraron mayores selectividades en los experimentos catalíticos, lo que se debe a su menor conversión catalítica, y a que muchos de ellos pueden formarse también por acción catalítica a partir de otros oxigenados. Ambos efectos fueron más notorios cuanto mayor fue la relación *cat/oil*.

La conversión de ciertos compuestos oxigenados voluminosos del bio-oil, como éteres fenólicos, se vio más favorecida cuanto mayor fue la mesoporosidad de las zeolitas, lo cual puede atribuirse a las mejoras en el transporte difusivo de esos compuestos voluminosos.

## **Capítulo 6**

# **CRAQUEO DE HIDROCARBUROS SOBRE ZEOLITAS CON ACIDEZ ATENUADA**

## 6.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos utilizando zeolitas sobre las que se ha reducido la acidez Brönsted mediante intercambios iónicos con soluciones de NaNO<sub>3</sub> de diferentes concentraciones. Las propiedades de las diferentes zeolitas y de los prototipos de catalizadores compuestos, preparados a partir de ellas, fueron presentadas y discutidas en el Capítulo 3, Apartado 3.3 “Propiedades de las zeolitas en las que se ha atenuado su acidez”.

Los experimentos de craqueo se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, el cual fue específicamente diseñado para el estudio de diversos aspectos vinculados al proceso FCC, cuyos principios de diseño y funcionamiento, y detalles de su operación, fueron explicados en el Capítulo 1, Apartado 1.1.4 “Evaluación en laboratorio del proceso FCC”, y en el Capítulo 2, Apartado 2.7 “Experimentos de craqueo catalítico de hidrocarburos”. La evaluación de las performances de los diferentes catalizadores se realizó utilizando un reactivo modelo (*n*-hexadecano, *n*-C<sub>16</sub>), y una alimentación industrial (gas oil de vacío, VGO).

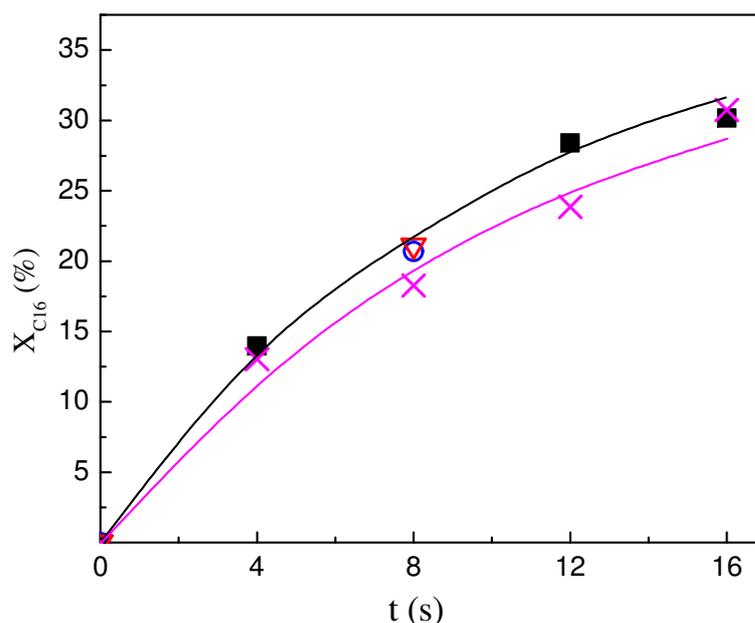
## 6.2. Craqueo de un reactivo modelo puro (*n*-hexadecano)

Para los cuatro prototipos de catalizadores preparados en base a zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted (Tabla 3.9), se realizaron experimentos de craqueo de *n*-hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>, Alfa Aesar, pureza 99 %) en el reactor Simulador de Riser CREC, con una relación másica de catalizador a alimentación (cat/oil) de 7,6, tiempos de reacción de hasta 16 s, y temperatura de reacción de 550 °C. Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.4.2 “Uso de reactivos modelo en el laboratorio”, el *n*-C<sub>16</sub> se ha utilizado en diversos trabajos como reactivo modelo representativo de alimentaciones más complejas, como cortes pesados (gas oils), para el análisis de diversos aspectos del FCC (Galiano y Sedran, 1997; de la Puente y Sedran, 1998-a; Michalakos y col., 1998; Bidabehere y Sedran, 2001; de la Puente y col., 2005; Jeon y col., 2006).

**Tabla 3.9** Concentraciones en el tratamiento de intercambio iónico (y nomenclatura utilizada).

	Y <sub>00</sub>	Y <sub>02</sub>	Y <sub>03</sub>	Y <sub>04</sub>
Concentración de NaNO <sub>3</sub> (M)	-	0,02	0,03	0,04
Catalizador compuesto	Cat-Y <sub>00</sub>	Cat-Y <sub>02</sub>	Cat-Y <sub>03</sub>	Cat-Y <sub>04</sub>

En la Figura 6.1 se presentan, en función del tiempo de reacción, las conversiones de  $n$ -C<sub>16</sub> obtenidas sobre los catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de acidez Brönsted. Como estos catalizadores fueron preparados a partir de las diferentes zeolitas con acidez modificada, empleándose una matriz de sílice, y utilizándose además sílice coloidal como agente ligante (Capítulo 2, Apartado 2.5 “Preparación de catalizadores compuestos”), dado que es sabido que la sílice es un material inerte en las reacciones de craqueo debido a su baja acidez (Gilbert y col., 2011), la actividad catalítica puede atribuirse esencialmente al componente zeolítico (Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Tonetto y col., 2004). Este planteo es análogo al presentado en el Capítulo 4 para la evaluación de la performance catalítica de las zeolitas sobre las que se ha introducido mesoporosidad intracristalina: para efectuar de manera adecuada la evaluación catalítica de las zeolitas modificadas en el reactor Simulador de Riser CREC resulta conveniente que tales zeolitas formen parte de un catalizador compuesto, de manera que se encuentren diluidas y que las partículas catalíticas tengan el tamaño adecuado para una correcta fluidización (Al-Khattaf y col., 2002), aproximándose de este modo a la forma comercial de los catalizadores de FCC.



**Figura 6.1** Conversiones de  $n$ -hexadecano sobre zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , cat/oil 7,6. ■, Cat-Y<sub>00</sub>; ○, Cat-Y<sub>02</sub>; ▽, Cat-Y<sub>03</sub>; ×, Cat-Y<sub>04</sub>).

Para el catalizador base (Cat-Y<sub>00</sub>), cuya zeolita tuvo la mayor acidez de la serie, y para el Cat-Y<sub>04</sub> (de menor acidez, ver Figura 3.3) se realizaron experiencias de craqueo de  $n$ -C<sub>16</sub> a diversos tiempos de reacción, mientras que para los catalizadores cuyas zeolitas tuvieron una acidez intermedia (Cat-Y<sub>02</sub> y Cat-Y<sub>03</sub>) se realizaron experiencias a 8 s de reacción. Como puede

verse, dentro de las condiciones de trabajo utilizadas se observan leves diferencias entre las actividades de las zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted, lo que indicaría que la conversión de  $n\text{-C}_{16}$  no es particularmente sensible a las diferencias de acidez del componente zeolítico de estos prototipos de catalizadores de FCC, al menos dentro de los rangos de valores de acidez de esta serie. A partir de las curvas mostradas en la Figura 6.1 puede observarse que el catalizador cuya zeolita tuvo la mayor acidez (Cat- $Y_{00}$ ) resultó más activo que el preparado a partir de la zeolita menos ácida (Cat- $Y_{04}$ ), y para 8 s de reacción los catalizadores Cat- $Y_{02}$  y Cat- $Y_{03}$  mostraron actividades intermedias. Este es un comportamiento esperado, ya que como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.1.1 “*Reacciones químicas en el proceso FCC*”, tanto el craqueo protolítico vía ion carbonio como el craqueo  $\beta$  clásico vía ion carbenio se pueden llevar a cabo sobre sitios ácidos Brönsted, por lo que una menor acidez Brönsted ocasionaría una menor actividad en el craqueo de alimentaciones parafínicas, como el  $n\text{-C}_{16}$ . En el Capítulo 3, Apartado 3.3.1 “*Propiedades ácidas*”, se mencionó que la acidez Lewis no mostró tendencia alguna con el grado de intercambio catiónico de las zeolitas, y además todas las muestras presentaron acidez Lewis de carácter débil, por lo que es de esperar que esta acidez tenga poca incidencia sobre el mecanismo de reacción.

Además de las diferencias en la actividad de zeolitas con diferentes grados de acidez, se podría esperar que las distribuciones de productos sean diferentes, ya que la extensión de cada una de las diversas reacciones que intervienen en el proceso de craqueo estará condicionada por la densidad de sitios ácidos del catalizador. En ese sentido, en la Tabla 6.1 se muestran los valores de selectividades y ciertos indicadores de calidad para diferentes grupos de hidrocarburos producidos en el craqueo de  $n\text{-C}_{16}$ , a una conversión del 20 %. La clasificación de estos productos del craqueo de un reactivo modelo puro puede considerarse análoga a la clasificación por cortes de la mezcla de hidrocarburos obtenidos en el craqueo de una alimentación compleja, como el VGO. Así, el grupo  $C_1\text{-}C_2$  corresponde al gas seco (GS),  $C_3\text{-}C_4$  al gas licuado de petróleo (GLP),  $C_5\text{-}216\text{ }^\circ\text{C}$  a la gasolina y  $216\text{-}343\text{ }^\circ\text{C}$  corresponde al rango de puntos de ebullición del LCO.

Como puede verse en la Tabla 6.1, a igual conversión, la menor acidez de las zeolitas ocasionó menor selectividad a productos gaseosos ( $C_1\text{-}C_4$ ), y mayores selectividades a productos líquidos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina ( $C_5\text{-}216\text{ }^\circ\text{C}$ ) y del LCO ( $216\text{-}343\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esto podría explicarse debido a que la menor acidez zeolítica ocasionaría un menor craqueo de los productos de peso molecular intermedio, como los comprendidos en el rango de la gasolina y el LCO (Torchio de Oliveira, 2000; Gilbert y col., 2011).

También se observaron diferencias en las calidades de los distintos grupos de productos al variar la acidez de las zeolitas. Por ejemplo, cuanto menor fue la acidez Brønsted de las zeolitas, la olefinicidad de los hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (correspondientes al GLP) fue levemente mayor, lo que es indicativo de una menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno que, como es sabido, consumen olefinas y naftenos para producir parafinas y aromáticos (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski 1996; Sadeghbeigi, 2012). La menor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno al disminuir la acidez Brønsted de las zeolitas utilizadas se evidenció también en la mayor proporción de parafinas y menor proporción de hidrocarburos aromáticos en el rango de puntos de ebullición comprendido entre 216 y 343 °C (correspondiente al LCO) al ser menor la acidez de las zeolitas. Esto también se reflejó en el índice de calidad para el LCO (IC<sub>LCO</sub>), definido en el Capítulo 4, Apartado 4.3.1 “*Experimentos de craqueo de VGO a 550 °C*”, el cual se calculó aplicando la Ecuación 4.7, mediante el uso de las fracciones másicas de cada uno de los productos del craqueo de n-C<sub>16</sub> en el rango 216-343 °C y de sus correspondientes valores de índice de cetanos reportados en la literatura (Diesel Fuel, 1998; Murphy y col., 2004; Santana y col., 2006). Debe tenerse en cuenta que el índice de calidad (IC<sub>LCO</sub>) no tiene valor absoluto y además puede diferir del Número de Cetanos determinado por normas para combustibles diesel. Sin embargo, al estar calculado a partir de la composición del corte LCO, claramente permite comparar las calidades de dicho corte en experimentos de laboratorio llevados a cabo bajo diversas condiciones operativas o con diferentes catalizadores de una serie, y establecer así la aptitud del corte LCO para ser destinado a la formulación de combustible diesel.

**Tabla 6.1** Selectividades y calidades de los diferentes productos en el craqueo de n-C<sub>16</sub>.

	Cat-Y <sub>00</sub>	Cat-Y <sub>02</sub>	Cat-Y <sub>03</sub>	Cat-Y <sub>04</sub>
<b>Conversión (%)</b>	<b>20,0 *</b>	<b>20,7</b>	<b>21,1</b>	<b>18,3</b>
<b>S<sub>C1-C2</sub> (% , p/p)</b>	<b>18,2</b>	<b>17,6</b>	<b>17,8</b>	<b>17,9</b>
<b>S<sub>C3-C4</sub> (% , p/p)</b>	<b>25,7</b>	<b>24,9</b>	<b>24,1</b>	<b>23,4</b>
C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub> totales	0,64	0,65	0,71	0,68
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/(C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> ) totales	0,83	0,83	0,86	0,85
<b>S<sub>C5-216°C</sub> (% , p/p)</b>	<b>42,9</b>	<b>44,8</b>	<b>45,4</b>	<b>45,9</b>
<b>S<sub>216-343°C</sub> (% , p/p)</b>	<b>12,2</b>	<b>12,8</b>	<b>12,7</b>	<b>12,8</b>
Parafinas	19,92	22,56	23,19	27,06
Aromáticos	20,99	17,37	19,35	17,80
Índice de calidad	18,6	18,7	18,7	19,4

\* Los valores para ese catalizador se obtuvieron por interpolación a conversión de 20 % p/p.

Un comportamiento similar se observó sobre los catalizadores Cat-Y<sub>00</sub> (zeolita con la mayor acidez) y Cat-Y<sub>04</sub> (zeolita con la menor acidez), con los que se lograron conversiones de aproximadamente 30 %. En la Tabla 6.2 se presentan las distribuciones de productos observadas en el craqueo de *n*-C<sub>16</sub> con esos catalizadores. Al igual que lo que se observó a conversión del 20 % (Tabla 6.1), también se encontraron mayores valores de olefinicidad en los gases C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> sobre la zeolita con menor acidez (Y<sub>04</sub>). Además se observó mayor proporción de parafinas y menor contenido de aromáticos en el corte con rango de puntos de ebullición comprendido entre 216 y 343 °C. Como consecuencia de esta última observación, el índice de calidad calculado mediante la Ecuación 4.7 también fue mayor sobre el catalizador Cat-Y<sub>04</sub>, debido a que su menor acidez Brönsted desfavorecería las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de aromáticos. Para ambos catalizadores el índice de calidad fue menor cuanto mayor fue la conversión. Ese incremento en el contenido de hidrocarburos aromáticos en el rango del LCO al aumentar la conversión, que también se observó en el craqueo de VGO sobre zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad (Figura 4.12), y ha sido reportado en la literatura (Torchio de Oliveira, 2000; Gilbert y col., 2011), es un comportamiento típico del esquema de reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores de craqueo basados en zeolita, dado el carácter refractario de los hidrocarburos aromáticos (O'Connor, 2007). En la Tabla 6.2 se incluyen las selectividades a ciertos hidrocarburos aromáticos en el rango de la gasolina pesada y el LCO (aromáticos C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), y pueden observarse menores selectividades a ciertos aromáticos, sobre todo aromáticos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>, con el catalizador cuya zeolita tuvo menor acidez (Cat-Y<sub>04</sub>). Además, el rendimiento a hidrocarburos aromáticos totales con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub> fue un 13,5 % menor que el obtenido con el Cat-Y<sub>00</sub>, indicando el efecto positivo de la atenuación de la acidez Brönsted sobre la formación de este tipo de compuestos.

**Tabla 6.2** Distribuciones de productos en el craqueo de  $n\text{-C}_{16}$  sobre los catalizadores Cat-Y<sub>00</sub> y Cat-Y<sub>04</sub>.

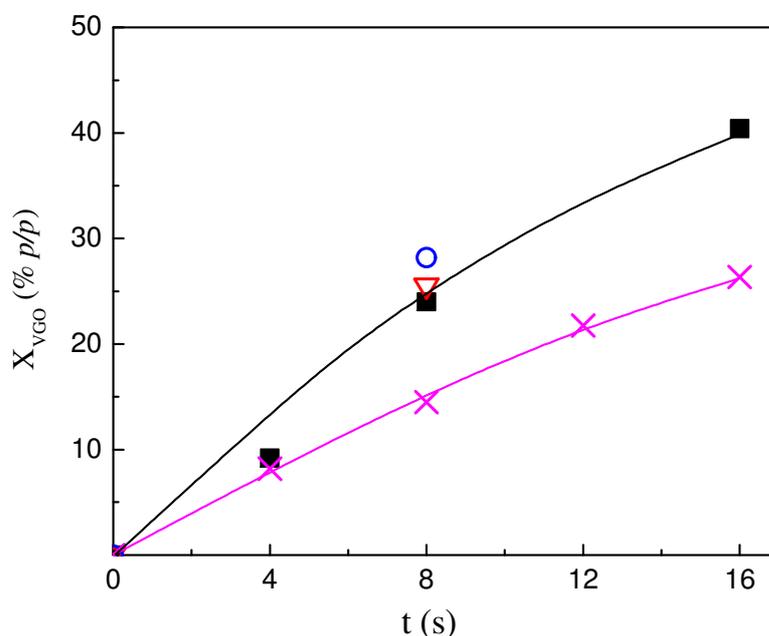
	Cat-Y <sub>00</sub>	Cat-Y <sub>04</sub>
<b>Conversión (%)</b>	<b>30,2</b>	<b>30,8</b>
<b>S<sub>C1-C2</sub> (% , p/p)</b>	<b>18,5</b>	<b>19,4</b>
<b>S<sub>C3-C4</sub> (% , p/p)</b>	<b>26,9</b>	<b>26,2</b>
C <sub>4</sub> <sup>=</sup> /C <sub>4</sub> totales	0,62	0,66
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/(C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> ) totales	0,81	0,84
<b>S<sub>C5-216°C</sub> (% , p/p)</b>	<b>44,9</b>	<b>44,5</b>
<b>S<sub>216-343°C</sub> (% , p/p)</b>	<b>9,7</b>	<b>9,9</b>
Parafinas	24,23	24,56
Aromáticos	23,43	21,46
Indice de calidad	18,1	18,5
Aromáticos totales (Y % , p/p)	1,62	1,40
<b>Selectividades a aromáticos C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub> (% , p/p)</b>		
<b>Aromáticos C9</b>	<b>0,73</b>	<b>0,73</b>
1,2,3-TMeBz	0,33	0,33
1Me2EtBz	0,10	0,10
<b>Aromáticos C10</b>	<b>2,17</b>	<b>2,07</b>
1Me2iPrBz	0,57	0,53
1Me3nPrBz	0,40	0,37
1m4iPrBz	0,30	0,30
1,2,4,5-TetraMeBz	0,27	0,27
1,4DMe2EtBz	0,17	0,17
<b>Aromáticos C11</b>	<b>1,80</b>	<b>1,70</b>
DMe-Indano	0,37	0,33
2Me-naftaleno	0,03	0,13
<b>Aromáticos C12</b>	<b>1,00</b>	<b>0,90</b>
1,2-DMe-naftaleno	0,47	0,43
1-Terbut,3,5-DMeBz	0,13	0,10
2Et-naftaleno	0,10	0,10
<b>Aromáticos C13</b>	<b>0,20</b>	<b>0,23</b>

### 6.3. Craqueo de una alimentación industrial (gas oil de vacío)

Para los cuatro prototipos de catalizadores en base a zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted (Tabla 3.9), se realizaron experimentos de craqueo de un VGO de naturaleza

parafínica, cuyas características se mostraron en la Tabla 4.6. Los experimentos de craqueo se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, con tiempos de reacción de hasta 16 s, una temperatura de reacción de 550 °C y una relación másica de catalizador a alimentación (cat/oil) de 3,5.

En la Figura 6.2 se presentan las conversiones de VGO (calculadas mediante la Ecuación 2.31, como  $X_{VGO} = 100 - Y_{HCO}$ ) en función del tiempo de reacción sobre los prototipos de catalizadores cuyas zeolitas tienen diferentes grados de acidez Brönsted. Puede observarse una menor actividad del catalizador Cat-Y<sub>04</sub> en comparación con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>, lo que concuerda con lo observado en la conversión del *n*-C<sub>16</sub> (Figura 6.1), y puede ser atribuido a la menor acidez Brönsted de la zeolita Y<sub>04</sub>. La diferencia de actividades entre esos dos catalizadores fue más notable en el craqueo de VGO (Figura 6.2) que en los experimentos de conversión de *n*-C<sub>16</sub> (Figura 6.1). La conversión de VGO observada a los 16 s de reacción con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub> fue un 53 % mayor que la observada con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub>. Con los catalizadores preparados a partir de zeolitas que tuvieron valores intermedios de acidez Brönsted (Y<sub>02</sub> e Y<sub>03</sub>) se realizaron experimentos de conversión a 8 s de reacción, y se observaron valores similares, o levemente superiores, a los obtenidos con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>.

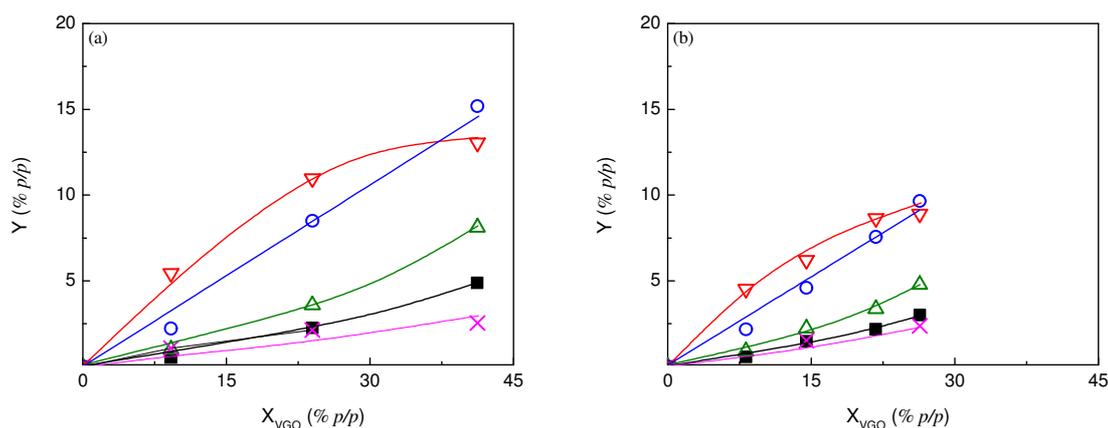


**Figura 6.2** Conversiones de VGO sobre zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted (T = 550 °C, cat/oil 3,5. ■, Cat-Y<sub>00</sub>; ○, Cat-Y<sub>02</sub>; ▽, Cat-Y<sub>03</sub>; ×, Cat-Y<sub>04</sub>).

En la Figura 6.3 se muestran las curvas de producción de los diferentes cortes de hidrocarburos en los experimentos de craqueo de VGO sobre los catalizadores Cat-Y<sub>00</sub> y Cat-

$Y_{04}$ : gas seco (GS,  $C_1-C_2$ ), gas licuado de petróleo (GLP,  $C_3-C_4$ ), gasolina ( $C_5-216^\circ C$ ), LCO ( $216-344^\circ C$ ) y coque. Puede verse que, en términos generales y salvando las diferencias de actividades, las curvas de rendimientos de los diferentes cortes observados con ambos catalizadores fueron similares en sus evoluciones, siendo éstas típicas en la conversión de VGO sobre catalizadores de FCC en un reactor de este tipo (de Lasa y Kraemer, 1992; Gilbert y col., 2011). Esa similitud en las distribuciones de productos sugiere que para este par de catalizadores, y en las condiciones estudiadas, no hay cambios importantes en la vía de reacción del VGO.

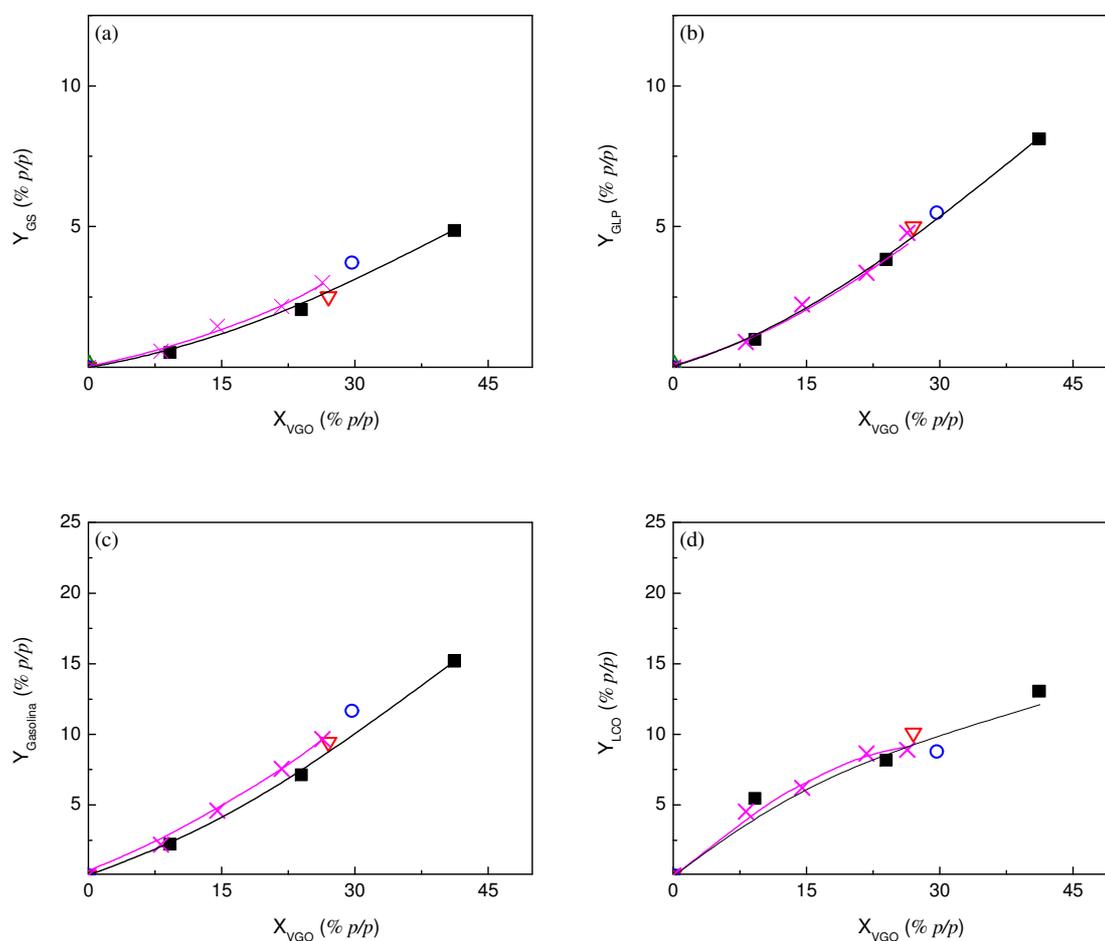
Independientemente del catalizador utilizado, a bajos tiempos de reacción el LCO fue el principal producto, seguido por la gasolina, mientras los cortes GLP y GS tuvieron menores rendimientos. A mayores conversiones el rendimiento de LCO comienza a declinar debido a su sobrecraqueo para dar productos más livianos. Por su parte, los rendimientos de gasolina y gases continúan en aumento, al menos para los valores de conversión observados en los experimentos. Un comportamiento similar fue observado en el craqueo de VGO sobre prototipos de catalizadores cuyas zeolitas tuvieron diferentes grados de mesoporosidad (Capítulo 4, Figura 4.10), siendo además característico de la conversión de VGO en unidades comerciales de FCC (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001; Jiménez-García y col., 2011). No obstante, dadas las relaciones cat/oil típicamente empleadas en unidades de FCC (mayores a las de estos experimentos), suele observarse un máximo en el rendimiento de la gasolina a cierta conversión, para luego declinar debido al sobrecraqueo de ese corte.



**Figura 6.3** Distribuciones de productos en la conversión de VGO sobre: a) Cat- $Y_{00}$ , b) Cat- $Y_{04}$  ( $T = 550^\circ C$ , cat/oil 3,5. ■, GS; △, GLP; ○, gasolina; ▽, LCO; ×, coque).

En la Figura 6.4 se comparan los rendimientos de los cortes de hidrocarburos obtenidos en los experimentos de craqueo de VGO sobre los prototipos de catalizadores con diferentes

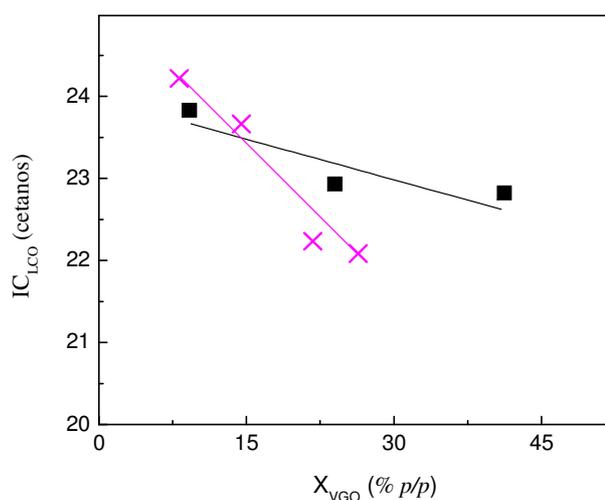
grados de acidez Brönsted. Es evidente que con todos los catalizadores utilizados las curvas de producción observadas para cada uno de los cortes fueron muy similares, por lo que, al menos en el rango de valores de acidez de esta serie de zeolitas, esa propiedad no parece tener influencia sobre el mecanismo de reacción. No obstante, a pesar de que las selectividades de los diferentes cortes no mostraron dependencia con el grado de acidez de las diferentes zeolitas, si podrían esperarse diferencias en las calidades de los diferentes cortes. Así, se esperaría que si una menor acidez zeolítica promueve una menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, se observarían mayores valores de olefinicidad en los cortes GLP y gasolina sobre los catalizadores de menor acidez. Del mismo modo se esperarían menores contenidos de aromáticos en el corte LCO al utilizar catalizadores en base a zeolitas con menor densidad de sitios ácidos.



**Figura 6.4** Rendimientos de a) GS, b) GLP, c) gasolina, d) LCO sobre zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted (■, Cat-Y<sub>00</sub>; ○, Cat-Y<sub>02</sub>; ▽, Cat-Y<sub>03</sub>; ×, Cat-Y<sub>04</sub>).

Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.3.2 “Calidad del corte LCO”, la calidad de ese corte depende fundamentalmente de su contenido en parafinas, lo que se refleja

en su índice de cetanos. Por el contrario, cuanto mayor sea el contenido de hidrocarburos aromáticos de este corte, menor será su índice de cetanos. En ese sentido, uno de los objetivos perseguidos al preparar prototipos de catalizadores cuyas zeolitas tuvieran acidez atenuada fue reprimir las reacciones de transferencia de hidrógeno, a fin de lograr una menor formación de hidrocarburos aromáticos, principalmente en el rango del LCO, como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.3.3.4 “*Modificación de las propiedades ácidas en zeolitas*”. En la Figura 6.5 se muestra la evolución del índice de calidad del corte LCO ( $IC_{LCO}$ , definido en la Ecuación 4.7) en función de la conversión, para los catalizadores Cat-Y<sub>00</sub> y Cat-Y<sub>04</sub>. Para los catalizadores Cat-Y<sub>02</sub> y Cat-Y<sub>03</sub> en los experimentos de craqueo a 8 s de reacción los valores de  $IC_{LCO}$  encontrados fueron 23,6 (conversión 25,5 % *p/p*) y 23,0 (conversión 28,2 % *p/p*) respectivamente. Como puede verse en la Figura 6.5, para un catalizador dado, la calidad del corte LCO disminuye al aumentar la conversión. Ese comportamiento también se observó en los experimentos de craqueo de *n*-C<sub>16</sub> con este mismo par de catalizadores (ver Tablas 6.1 y 6.2), y en el craqueo de VGO sobre la serie de catalizadores en base a zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad (Figura 4.12), y ha sido reportado como un comportamiento típico en el esquema de conversión de VGO sobre catalizadores zeolíticos (Torchio de Oliveira, 2000; O’Connor, 2007; Gilbert y col., 2011).



**Figura 6.5** Índice de calidad del LCO en función de la conversión (■, Cat-Y<sub>00</sub>; ×, Cat-Y<sub>04</sub>).

Puede verse que contrariamente a lo que se hubiera esperado, para un amplio rango de valores de conversiones la calidad del corte LCO obtenido con el catalizador cuya zeolita tuvo menor acidez (Cat-Y<sub>04</sub>) fue menor que la del obtenido con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>, de mayor acidez. Sólo a valores de conversión por debajo del 15 % *p/p* la calidad del LCO obtenido con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub> superó a la del que se obtuvo con el Cat-Y<sub>00</sub>. Para comparar las performances de estos dos catalizadores a bajas conversiones, en la Tabla 6.3 se muestran los

valores de selectividad a los diferentes cortes de hidrocarburos, y ciertos indicadores de calidad de los mismos, para los catalizadores Cat-Y<sub>00</sub> y Cat-Y<sub>04</sub>, observados en el craqueo de VGO a 4 s de reacción, correspondientes a valores de conversión de 8-9 % *p/p*. Como puede verse, a muy bajas conversiones se observaron mayores selectividades a gases (con mayor olefinicidad del GLP) y a gasolina (con menor olefinicidad y mayor contenido de parafinas y naftenos) sobre el catalizador Cat-Y<sub>04</sub>. En cuanto al LCO, a este valor de conversión ese corte tuvo un mayor contenido de parafinas y menor proporción de aromáticos con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub>, lo que se manifiesta en un índice de calidad (IC<sub>LCO</sub>) levemente superior al obtenido con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>; sin embargo, la selectividad a LCO fue menor con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub> que con el Cat-Y<sub>00</sub>. Cabe mencionar que estos valores extremadamente bajos de conversión, del orden de 10 % *p/p*, no tienen interés práctico en unidades industriales de FCC.

**Tabla 6.3** Selectividades e indicadores de calidad de los diferentes grupos de hidrocarburos.

	Cat-Y <sub>00</sub>	Cat-Y <sub>04</sub>
<b>Conversión (% , <i>p/p</i>)</b>	<b>9,2</b>	<b>8,2</b>
<b>S<sub>GS</sub> (% , <i>p/p</i>)</b>	<b>5,7</b>	<b>6,9</b>
<b>S<sub>GLP</sub> (% , <i>p/p</i>)</b>	<b>10,9</b>	<b>11,0</b>
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/GLP	0,76	0,84
<b>S<sub>gasolina</sub> (% , <i>p/p</i>)</b>	<b>24,2</b>	<b>26,6</b>
<i>n</i> -Parafinas	33,06	34,89
<i>i</i> -Parafinas	8,62	9,15
Olefinas	27,26	24,79
Nafténicos	4,42	5,39
Aromáticos	13,46	13,50
<b>S<sub>LCO</sub> (% , <i>p/p</i>)</b>	<b>59,2</b>	<b>55,4</b>
Parafinas	16,39	17,22
Aromáticos	27,33	26,95
Indice de calidad	23,8	24,2

#### 6.4. Conclusiones parciales

Se utilizó el *n*-hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>) como reactivo modelo en el reactor simulador de Riser CREC a 550 °C, para evaluar la performance catalítica de prototipos de catalizadores compuestos de FCC preparados en base a zeolitas Y con diferentes grados de acidez Brönsted,

encontrándose leves diferencias entre las actividades de las diferentes zeolitas en función de su acidez. En este sentido, el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>, preparado a partir de la zeolita de mayor acidez de la serie resultó el más activo, mientras el catalizador preparado con la zeolita de menor acidez (Cat-Y<sub>04</sub>) fue el menos activo.

A pesar de las leves diferencias de actividad observadas en la conversión de *n*-C<sub>16</sub> con las zeolitas de diferente acidez Brönsted, las distribuciones de productos mostraron ciertas tendencias. A igual conversión, la menor acidez de las zeolitas ocasionó menor selectividad a productos gaseosos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y mayores selectividades a productos líquidos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina (C<sub>5</sub>-216 °C) y del LCO (216-343 °C), lo que puede explicarse debido a que la menor acidez zeolítica ocasionaría un menor craqueo de los productos líquidos, intermediarios en el mecanismo de reacción.

Con respecto a las calidades de los productos obtenidos, cuanto menor fue la acidez Brönsted de las zeolitas la olefinicidad de los hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (asociables al corte GLP en refinerías) fue levemente mayor. Además, una menor acidez Brönsted en los catalizadores utilizados ocasionó mayores proporciones de parafinas y menores proporciones de aromáticos en el rango del LCO. Tanto la mayor olefinicidad de los gases, como la menor aromaticidad del LCO, son indicativos de una menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno cuando se utilizaron zeolitas con menor acidez.

La mejora en la calidad de los productos en el rango de puntos de ebullición del LCO cuando se utilizó el catalizador cuya zeolita tuvo la menor acidez (Cat-Y<sub>04</sub>), en comparación el catalizador Cat-Y<sub>00</sub> (zeolita de mayor acidez), fue consecuencia de los menores rendimientos de ciertos hidrocarburos aromáticos, sobre todo aromáticos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>, con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub>.

Los prototipos de catalizadores de FCC preparados en base a zeolitas Y con diferentes grados de acidez fueron también evaluados en el craqueo de gas oil de vacío (VGO) en el reactor Simulador de Riser CREC a 550 °C. En concordancia con lo observado en el craqueo de *n*-C<sub>16</sub>, con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub> se obtuvo una menor actividad en el craqueo de VGO que con el catalizador Cat-Y<sub>00</sub>, que puede ser atribuida a la menor acidez Brönsted de la zeolita Y<sub>04</sub>.

Los rendimientos observados para los diferentes cortes de hidrocarburos fueron muy similares con todos los catalizadores utilizados, por lo que, al menos en el rango de valores de acidez de esta serie de zeolitas, esa propiedad parece no tener influencia alguna sobre el mecanismo de conversión del VGO y, en consecuencia, sobre las selectividades observadas para los diferentes cortes.

La calidad del LCO obtenido con el catalizador Cat-Y<sub>04</sub> superó a la del que se obtuvo con el Cat-Y<sub>00</sub> sólo a valores muy bajos de conversión, que son inviables desde el punto de vista comercial.

## **Capítulo 7**

**DIFUSIÓN-ADSORCIÓN-REACCIÓN EN  
ESTADO TRANSITORIO EN PARTÍCULAS  
DE CATALIZADOR POROSO.  
MODELO TEÓRICO PARA EL ANÁLISIS DE  
REACCIONES CONSECUTIVAS**

## 7.1. *Introducción*

El análisis de selectividades en reacciones consecutivas catalizadas por sólidos en las que reactivos y productos sufren restricciones difusivas ha preocupado a investigadores en el área de la Ingeniería Química desde hace mucho tiempo (Wheeler, 1951), y son bien conocidas las soluciones analíticas para los balances de masas de reactivos y productos en tales sistemas bajo la hipótesis de estado estacionario en las partículas catalíticas. Como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.4.3 “*Fenómenos de difusión-adsorción-reacción en catalizadores porosos*”, la descripción de los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacciones químicas consecutivas llevadas a cabo en catalizadores porosos, bajo condiciones isotérmicas, es de naturaleza inherentemente transitoria; no sólo en términos de las concentraciones observadas para reactivos y productos en la fase fluida, que de por sí son cambiantes con el tiempo en un reactor discontinuo, sino también en términos de los perfiles de concentraciones en las partículas catalíticas. La hipótesis de estado estacionario para dichos perfiles no puede aplicarse en sistemas con alta reactividad y restricciones difusivas, en los que las concentraciones en la fase fluida cambian rápidamente (Marroquín de la Rosa y col., 2002; Bidabehere y Sedran, 2006; Bidabehere y col., 2015). La solución a un modelo que contemple el carácter transitorio de los perfiles de concentraciones de las especies reactivas en las partículas catalíticas implica resolver ecuaciones en derivadas parciales acopladas que describen los balances de masas para reactivos y productos en las partículas catalíticas, debiendo acoplárseles además las ecuaciones que representan los balances de masas en la fase fluida del reactor. Así, pueden hallarse los perfiles transitorios de concentraciones de reactivos y productos en el sólido, y las evoluciones temporales de las concentraciones de cada una de las especies en la fase fluida, que son las directamente observables en cualquier sistema.

En el presente capítulo se desarrolla un modelo riguroso que describe los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacción química, contemplando el carácter transitorio de los perfiles de concentraciones de reactivos y productos en las partículas de catalizador, aplicado al análisis de reacciones consecutivas, del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , en las que reactivos y productos sufren restricciones difusivas. Mediante las simulaciones de las evoluciones temporales de las concentraciones de las especies químicas involucradas se espera discernir el efecto que los diferentes parámetros que caracterizan al modelo tienen sobre la selectividad al producto intermedio, que se considera de interés. Se espera que el modelo aquí propuesto pueda extenderse en el futuro, previas reformulaciones o adaptaciones, a un sistema de mayor complejidad como lo es el proceso FCC, en el que el corte de destilados medios (LCO) jugaría el papel de producto intermedio  $B$  en el esquema de reacciones consecutivas (Harding y col., 2001; Jiménez-García y col., 2011).

## 7.2. Modelo teórico

El sistema en estudio consiste en dos reacciones consecutivas (o en serie):



A la reacción



se la denomina reacción primaria, siendo  $B$  el producto primario.

Por su parte, la reacción



se denomina reacción secundaria, siendo  $C$  el producto secundario.

### 7.2.1. Hipótesis del modelo

Las reacciones mencionadas se llevan a cabo luego de la inyección de reactivo  $A$  en un reactor discontinuo (batch) agitado con partículas de catalizador poroso, las cuales son esféricas y de tamaño uniforme. Las resistencias a la transferencia de materia en la película externa a las partículas de catalizador se consideran despreciables. Además, se asume que el sistema opera en régimen isotérmico y se alcanza el equilibrio de adsorción para reactivos y productos en los poros del catalizador, que puede ser descrito por la ley de Henry ( $Q_i = K_i C_i$ ), considerándose además que no hay saturación de los sitios catalíticos. Como hipótesis adicionales se asume que las reacciones 7.2 y 7.3 son irreversibles y siguen una cinética de primer orden con respecto a los reactivos adsorbidos, con desactivación del catalizador despreciable, y que la difusión de reactivos y productos en los poros del catalizador obedece la ley de Fick, siendo el flujo difusivo de cada una de las especies independiente del de las demás.

Se espera que un adecuado ajuste de los parámetros que caracterizan al modelo que se desarrollará a continuación, a cierto conjunto de resultados experimentales, pueda proporcionar información valiosa en el estudio de problemas de selectividad hacia un producto intermedio de interés en reacciones consecutivas llevadas a cabo en sistemas heterogéneos en los que reactivos y productos sufren impedimentos difusivos. Como ejemplo de tales sistemas puede mencionarse el craqueo de un reactivo modelo como el 1,3,5-tri-isopropilbenceno ( $A$ ) sobre catalizadores basados en zeolita  $Y$ , en el que el 1,3-di-isopropilbenceno se puede considerar como producto primario ( $B$ ), mientras el cumeno y el benceno pueden considerarse, en conjunto, como

productos secundarios (C) (Al-Khattaf y de Lasa, 2002). Ese sistema reactivo fue analizado en el Capítulo 4, Apartado 4.2.3 “*Impacto de la mesoporosidad sobre el craqueo secundario. Esquema cinético simple*”, pero bajo el enfoque de un modelo pseudo-homogéneo. Si bien ese modelo cinético sencillo resultó de utilidad para evaluar la incidencia de la mesoporosidad intracristalina sobre las reacciones de craqueo secundario, presenta las limitaciones propias de todo modelo pseudo-homogéneo, al ignorar la existencia de los fenómenos simultáneos de difusión-adsorción-reacción que ocurren en las partículas catalíticas, y el estado transiente de los perfiles de concentraciones en las partículas catalíticas que ello conlleva.

Sería también de mucha utilidad poder extender este análisis al estudio de sistemas de mayor complejidad, como el proceso FCC, en el que por ejemplo la conversión de VGO (A) en LCO (B) y su posterior craqueo a productos más livianos (C) define un sistema que podría corresponderse con las descripciones previas. A partir del análisis de los resultados que arroje la aplicación de tal modelo a este sistema reactivo complejo, se espera poder asistir la búsqueda de condiciones operativas para maximizar el rendimiento del corte de destilados medios (LCO), como se mencionó en el Capítulo 1, Apartado 1.1.3.1 “*Producción de LCO*”.

El reactor Simulador de Riser CREC constituye una herramienta muy útil para el análisis de este tipo de reacciones, y en ese sentido las hipótesis antes mencionadas pueden aplicarse adecuadamente al estudio del sistema que se propone. Dada su analogía con un reactor riser industrial (Capítulo 2, Apartado 2.7.1 “*Reactor Simulador de Riser CREC*”) resulta particularmente adecuado para la evaluación en el laboratorio de diversos aspectos vinculados al proceso FCC (ver Capítulo 1, Apartado 1.1.4 “*Evaluación en laboratorio del proceso FCC*”). Además, este reactor discontinuo agitado ha sido intensamente utilizado para el estudio de reacciones catalizadas por sólidos porosos, para los que habitualmente se ha asumido geometría esférica y tamaño uniforme (Bidabehere y Sedran, 2001; Al-Khattaf y de de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Jiménez-García y col., 2014; Bidabehere y col., 2015). Dada la turbulencia lograda por la turbina agitadora ubicada por encima de la canasta que contiene al catalizador, se ha demostrado que este reactor opera en ausencia de gradientes de temperatura y concentraciones en la fase fluida (Pekediz y col., 1992) y, debido a la inercia térmica proporcionada por el bloque metálico que constituye el cuerpo del reactor, se asegura la isothermicidad durante el tiempo que dura la reacción. La hipótesis de una ley de distribución con equilibrio de adsorción lineal para reactivos y productos ha sido asumida en estudios de difusión-adsorción-reacción en este reactor (Bidabehere y Sedran, 2001; Al-Khattaf y col., 2002). Además, mediante la incorporación de elementos accesorios en el diseño original del reactor Simulador de Riser CREC, fue posible realizar estudios de adsorción de hidrocarburos sobre catalizadores de FCC bajo condiciones de reacción (de la Puente y col. 2005), en los que

también se consideró que la adsorción puede ser descrita mediante la ley de Henry. La ley de Fick ha sido utilizada para describir el flujo difusivo en el sistema poroso de los catalizadores, y en diversos estudios se ha asumido que las reacciones químicas son irreversibles y siguen una cinética de primer orden con respecto a los reactivos involucrados (Bidabehere y Sedran, 2001; Al-Khattaf y de de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Falco y col., 2006; Jiménez-García y col., 2014; Bidabehere y col., 2015).

Las hipótesis mencionadas conducen a un modelo altamente simplificado en comparación con la situación real encontrada en el sistema FCC. Al respecto, en el Capítulo 1, Apartado 1.1.2 “*Catalizadores de FCC*” se ha mencionado que tal catalizador es de una naturaleza muy particular, ya que consiste en cristales de zeolita Y (microporosa) inmersos en una matriz (mesoporosa), contando además con agentes ligantes, material de relleno y aditivos varios (Scherzer, 1989; Marcilly, 1996). Si bien la geometría de las partículas catalíticas puede ser considerada esférica, es bien sabido que en una unidad de FCC las partículas no tienen un tamaño uniforme, existiendo una distribución de tamaños de partículas con diámetros en el rango de 20 a 130  $\mu\text{m}$  (Meirer y col., 2015). El régimen difusivo en zeolitas es un factor adicional a tener en cuenta en este tipo de catalizadores, lo cual puede incrementar la complejidad del modelo (Kärger y Ruthven, 1992). Si bien la hipótesis de asumir una cinética de primer orden con respecto a los reactivos involucrados ha resultado adecuada en muchos casos (Bidabehere y Sedran, 2001; Al-Khattaf y de de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Falco y col., 2006; Jiménez-García y col., 2014), se ha reportado que el craqueo de VGO, al igual que el de otras alimentaciones complejas, se representa más adecuadamente mediante una cinética de segundo orden (Wojciechowski y Corma, 1986; Wallenstein y Alkemade, 1996). Además, la desactivación del catalizador debida a la formación de coque es importante, aún a tiempos de contacto muy reducidos (Al-Khattaf, 2002). También debe reconocerse la existencia de sitios catalíticos de distinta naturaleza y diferente fuerza ácida, lo que condicionará la actividad intrínseca de esos sitios.

A pesar de que todos estos factores imponen ciertas limitaciones al modelo aquí planteado, se espera que el mismo tenga un mayor alcance a la hora de describir las selectividades a los diferentes productos en un sistema de reacciones consecutivas, en comparación con aquellos que consideran estado estacionario para los perfiles de concentraciones de reactivos y productos en las partículas de catalizador.

### 7.2.2. Nomenclatura

#### Símbolos

$C$	Concentración de especies en fase fluida ( $\text{mol} / \text{m}^3$ ).
$D$	Difusividad efectiva ( $\text{m}^2 / \text{s}$ ).
$k$	Constante de velocidad de reacción en el sólido ( $1 / \text{s}$ ).
$K$	Constante de Henry (adimensional).
$N$	Moles de reactivo inyectados ( $\text{mol}$ ).
$n$	Número de intervalos en el mallado de la coordenada radial.
$Q$	Concentración volumétrica de especies adsorbidas ( $\text{mol} / \text{m}^3$ ).
$R$	Radio de la partícula catalítica ( $\text{m}$ ).
$r$	Coordenada radial ( $\text{m}$ ), velocidad de reacción ( $\text{mol} / (\text{m}^3 \text{s})$ ).
$S$	Selectividad molar (adimensional).
$t$	Tiempo ( $\text{s}$ ).
$V$	Volumen ( $\text{m}^3$ ).
$X$	Conversión (adimensional).
$Y$	Rendimiento molar (adimensional).

#### Subíndices

$A$	Reactivo $A$ .
$B$	Producto primario $B$ .
$C$	Producto secundario $C$ .
$e$	Efectivo o global.
$f$	Fase fluida en el reactor.
$i$	Especie química genérica ( $i = A, B, C$ ).
$j$	Reacción química genérica ( $j = 1, 2$ ).
$p$	Partícula.
1	Reacción primaria.
2	Reacción secundaria.

#### Superíndices

obs	Observado.
<sup>0</sup>	Inicial.
*	Adimensionalización de operador diferencial <i>nabla</i> .
–	Variable promediada en el volumen de la partícula catalítica.
$i$	Índice de un nodo genérico en el esquema de discretización por diferencias finitas.

Letras griegas

$\alpha$	Relación entre las capacidades del sólido y la fase fluida.
$\chi$	Concentración adimensional en la fase fluida del reactor.
$\delta$	Función delta de Kronecker $\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n. \end{cases}$
$\varepsilon$	Porosidad de las partículas catalíticas.
$\phi$	Módulo de reacción.
$\nu$	Coefficiente estequiométrico.
$\rho$	Coordenada radial adimensional.
$\sigma$	Velocidad de reacción adimensional.
$\tau$	Tiempo adimensional.
$\xi$	Concentración adimensional en el volumen de poros del catalizador.

**7.2.3. Planteo del modelo. Balances de masas**

Los balances de masas para cada una de las especies dentro de los poros de las partículas catalíticas pueden expresarse de manera genérica como:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_i \nabla^2 C_i - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \sum_j \nu_{ij} r_j, \quad (i = A, B, C. j = 1, 2.) \quad (7.4)$$

donde los coeficientes estequiométricos para las diferentes especies y las velocidades de reacción primaria y secundaria en el sólido son:

$$\nu_{A1} = \nu_{B2} = -1, \quad \nu_{B1} = \nu_{C2} = +1, \quad \nu_{A2} = \nu_{C1} = 0, \quad r_1 = k_1 Q_A, \quad r_2 = k_2 Q_B \quad (7.5)$$

(en el [Anexo A](#) se desarrollan en forma detallada las ecuaciones de balances de masas para las especies A, B y C, respectivamente).

Si los balances se expresan en términos de las concentraciones en la fase fluida dentro de los poros de la partícula catalítica, resultan

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_i \nabla^2 C_i - (1 - \varepsilon_p) K_i \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \sum_j \nu_{ij} r_j, \quad (7.6)$$

que pueden escribirse de manera más compacta como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{e,i} \nabla^2 C_i + \sum_j \nu_{e,ij} r_{e,j} \quad i = A, B, C. j = 1, 2 \quad (7.7)$$

y tomar así un formato más clásico, con las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$C_i(r, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad C_i(R, t) = C_{if}, \quad (7.8)$$

las cuales provienen de considerar que inicialmente las partículas de catalizador están vacías, de haber asumido simetría, y que es despreciable la resistencia a la transferencia de materia en la película exterior a las partículas catalíticas.

En la Ecuación 7.7 aparecen coeficientes difusivos y estequiométricos globales, que se definen como:

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p D_i}{K_{e,i}}, \quad v_{e,i1} = v_{i1} \frac{K_{e,A}}{K_{e,i}}, \quad v_{e,i2} = v_{i2} \frac{K_{e,B}}{K_{e,i}}, \quad (7.9)$$

siendo  $\varepsilon_p$  la porosidad de las partículas catalíticas, y  $(\varepsilon_p D_i)$  la difusividad efectiva de la especie química  $i$ . Además, la constante global de equilibrio para la especie  $i$

$$K_{e,i} = [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_i] \quad (7.10)$$

contempla la distribución en el equilibrio de tal especie entre el catalizador poroso (ya sea acumulada en el volumen de poros, o adsorbida en la superficie de tales poros) y la fase fluida del reactor.

Dado que las reacciones químicas aquí consideradas son irreversibles y de primer orden con respecto a los reactivos adsorbidos, las expresiones de velocidad de reacción en la Ecuación 7.7 pueden escribirse como

$$r_{e,1} = \frac{(1 - \varepsilon_p)}{K_{e,A}} r_1 = k_{e,1} C_A, \quad r_{e,2} = \frac{(1 - \varepsilon_p)}{K_{e,B}} r_2 = k_{e,2} C_B, \quad (7.11)$$

donde los coeficientes globales de velocidad de reacción son

$$k_{e,1} = \frac{(1 - \varepsilon_p) K_A k_1}{K_{e,A}}, \quad k_{e,2} = \frac{(1 - \varepsilon_p) K_B k_2}{K_{e,B}} \quad (7.12)$$

y  $k_j$  son las constantes de velocidad de reacción intrínsecas para las reacciones primaria ( $j = 1$ ) y secundaria ( $j = 2$ ) en el sólido.

Los balances de masas para cada una de las especies en la fase fluida del reactor (ver [Anexo A](#)) pueden expresarse de manera genérica como:

$$V_f \frac{dC_{if}}{dt} = -V_p \frac{3}{R} \varepsilon_p D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (7.13)$$

sujetos a las siguientes condiciones iniciales:

$$C_{if}(t=0) = \begin{cases} C_{Af}^0 = N_A^0 / V_f \\ 0, \end{cases} \quad i = B, C, \quad (7.14)$$

donde  $N_A^0$  son los moles del reactivo  $A$  inyectados en el reactor discontinuo agitado.

A fin de generalizar las soluciones para el análisis de diversos casos (diferentes conjuntos de parámetros), y también reducir el número de parámetros, es útil recurrir a la adimensionalización de las ecuaciones de balance. Así, mediante el uso de las siguientes magnitudes adimensionales

$$\tau = \frac{t D_{e,A}}{R^2}, \quad \rho = \frac{r}{R}, \quad \xi_i = \frac{C_i}{C_{Af}^0}, \quad \chi_i = \frac{C_{if}}{C_{Af}^0}, \quad \nabla^* = R \nabla, \quad (7.15)$$

pueden definirse los parámetros

$$\phi_j = R \sqrt{\frac{k_{e,j}}{D_{e,A}}} \quad (7.16)$$

y

$$\alpha = \frac{V_p K_{e,A}}{V_f}. \quad (7.17)$$

El parámetro  $\phi_j$  es lo que en su trabajo pionero Thiele (1939) denominó “módulo de reacción” para la reacción  $j$ , y representa una relación entre la máxima velocidad a la que ocurre la reacción  $j$  y la máxima velocidad a la que difunde el reactivo A en el sistema poroso del sólido. En el caso de  $j=1$ ,  $\phi_1$  es el bien conocido módulo de Thiele para la reacción  $A \rightarrow B$ . Para

$$j=2, \quad \phi_2 = \sqrt{\frac{D_B K_{e,A}}{D_A K_{e,B}}} \left( R \sqrt{\frac{k_{e,2}}{D_{e,B}}} \right),$$

donde lo que aparece entre paréntesis es el módulo de Thiele

para la reacción  $B \rightarrow C$ . El parámetro  $\alpha$  definido en el Ecuación 7.17 representa la relación entre las capacidades del sólido y de la fase fluida para acumular el reactivo A, y puede considerarse como la capacidad de adsorción global del sistema.

Mediante el uso de las Ecuaciones 7.9–7.12, y 7.15–7.17, los balances de masas para las distintas especies en la fase fluida del reactor (Ecuación 7.13) y en las partículas catalíticas (Ecuación 7.7), expresados en forma adimensional, junto con las diferentes condiciones iniciales y de contorno, los coeficientes estequiométricos y expresiones de velocidad de reacción, resultan:

$$\frac{d\chi_i}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_i}{D_A} \right) \left. \frac{\partial \xi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} \quad (7.18)$$

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial \tau} = \left( \frac{D_i}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,i}} \right) \nabla^2 \xi_i + \sum_j v_{e,ij} \sigma_j \quad (7.19)$$

$$\chi_{i(0)} = \delta_{iA}, \quad \xi_{i(\rho,0)} = 0 \quad (7.20)$$

$$\left. \frac{\partial \xi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \xi_{i(1,\tau)} = \chi_{i(\tau)} \quad (7.21)$$

$$v_{e,i1} = v_{i1} \frac{K_{e,A}}{K_{e,i}}, \quad v_{e,i2} = v_{i2} \frac{K_{e,B}}{K_{e,i}} \quad (7.9)$$

$$\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A, \quad \sigma_2 = \phi_2^2 \xi_B \quad (7.22)$$

para  $i = A, B, C$  y  $j = 1, 2$ .

Las Ecuaciones 7.18–7.22 pueden resolverse numéricamente en forma simultánea para un conjunto dado de parámetros, lo que permite analizar el comportamiento del sistema de reacciones descrito, dentro de un reactor batch en el que se introduce un pulso de reactivo A ( $\chi_{A(0)} = 1$ ).

La Ecuación 7.19 constituye el típico balance de masa de la especie  $i$  en la partícula catalítica para difusión-adsorción-reacción en estado transitorio (Kim, 1989). Por su parte, la Ecuación 7.18 representa el balance de masa de la especie  $i$  en la fase fluida del reactor (Bidabehere y Sedran, 2006), cuyo miembro del lado izquierdo es directamente observable en experimentos de laboratorio. Las variables  $\sigma_j$  en las Ecuaciones 7.19 y 7.22 representan las velocidades adimensionales de reacción, que se obtienen a partir de sus correspondientes formas dimensionales (Ecuación 7.11 y 7.12) utilizando las Ecuaciones 7.15 y 7.16.

#### 7.2.4. Método de resolución

La Ecuación 7.19 (balance de masa para la especie  $i$  en la partícula catalítica) tiene como condiciones de contorno a las Ecuaciones 7.21. Por lo tanto, su resolución requiere conocer en todo momento el valor de la concentración de la especie  $i$  en el borde de la partícula de catalizador; la cual es igual a la concentración de dicha especie en el seno de la fase fluida, por considerarse despreciable la resistencia a la transferencia de materia en el film que rodea a la partícula (condición de borde tipo Dirichlet,  $\xi_{i(1,\tau)} = \chi_{i(\tau)}$ ). Por su parte, la Ecuación 7.18 (balance de masa para la especie  $i$  en la fase fluida) tiene en su miembro del lado derecho (flujo

de la especie  $i$  hacia el sólido) el valor del gradiente de concentración en el borde de la partícula catalítica, por lo que su solución implica conocer en todo momento los perfiles de concentraciones en el sólido.

Para el caso del reactivo ( $i = A$ ) el término de reacción en la Ecuación 7.19 sólo contiene a la concentración de la especie  $A$  ( $\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A$  (Ecuación 7.22), y además  $v_{e,A1} = -1$  y  $v_{e,A2} = 0$  en la Ecuación 7.9), y por lo tanto puede resolverse independientemente de los balances de masas para los productos ( $B$  y  $C$ ). Kim (1989) ha reportado la solución formal a la Ecuación 7.19 para  $i = A$ , la cual consiste en un desarrollo en series de Fourier e implica la aplicación del principio de Duhamel (condiciones de borde variables en el tiempo). En el caso de los productos ( $i = B, C$ ), además del acoplamiento entre los balances de masas en el sólido y en la fase fluida para cada especie, el problema tiene una complicación adicional; debido a que en el término de reacción de la Ecuación 7.19 intervienen no sólo la concentración de la especie que se está balanceando, sino además las concentraciones de otras especies reactivas. Por lo tanto, para poder resolver los balances para el producto primario  $B$  se requiere conocer la solución completa al problema para el reactivo  $A$  (ver Ecuación A.14 en [Anexo A](#)), y para resolver los balances para el producto secundario  $C$  se requiere conocer la solución completa del problema para  $B$  (ver Ecuación A.22 en [Anexo A](#)).

Para la resolución numérica de un sistema de ecuaciones en derivadas parciales acopladas entre sí y acopladas a ecuaciones diferenciales ordinarias, características en procesos simultáneos de difusión-adsorción-reacción en estado no estacionario, una herramienta de mucha utilidad es el método de diferencias finitas (Nigro y Storti, 2007). Dicho método consiste en transformar el problema de ecuaciones en derivadas espaciales en el dominio continuo ( $0 \leq \rho \leq 1$ ) en un problema algebraico en un conjunto discreto de puntos o nodos ( $0, 1, 2, \dots, n-1, n$ ), separados entre sí una distancia de  $1/n$ , y resolver las ecuaciones algebraicas sólo en esos puntos. Para ello, las derivadas espaciales pueden aproximarse mediante un desarrollo en series de Taylor y posterior truncamiento. Así, una ecuación diferencial en el dominio continuo puede convertirse en un sistema de  $n+1$  ecuaciones algebraicas en el dominio discreto. Las  $n+1$  incógnitas representan los valores de concentraciones en cada uno de los nodos. Una vez resuelto el problema espacial, a un instante de tiempo dado, el problema temporal puede resolverse mediante el método de Euler.

Así, el sistema de Ecuaciones 7.18–7.22 se resolvió numéricamente mediante el método de diferencias finitas centradas (Larsson y Thomée, 2009), utilizando un esquema de discretización del dominio espacial con paso constante ( $1/n$ ). Este esquema numérico para

resolución de ecuaciones en derivadas parciales que describen los balances de masas en las partículas de catalizador, conjuntamente con las ecuaciones diferenciales ordinarias para los balances de masas en la fase fluida del reactor, condujo a un sistema de  $(n+1)$  ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas (siendo  $n$  la cantidad de intervalos en que se dividió el dominio espacial), las cuales se resolvieron en el dominio temporal mediante el método de Euler hacia adelante con paso constante (Atkinson, 1989).

Típicamente la coordenada radial de la partícula catalítica se discretizó en 50 intervalos (51 nodos), y el intervalo de tiempo adimensional fue de  $0 < \tau < 2,00$ , con un avance en el tiempo de  $\Delta\tau = 0,01$ . En el [Anexo B](#) se detalla la discretización de las ecuaciones de balance para cada una de las especies químicas consideradas.

### 7.3. Resultados y discusión

El modelo desarrollado en el apartado anterior permite analizar un sistema en el que se llevan a cabo reacciones consecutivas con restricciones difusivas para reactivos y productos, en un reactor discontinuo agitado operado isotérmicamente, con partículas catalíticas porosas de geometría esférica, en las que la resistencia a la transferencia de materia en la película que las rodea es despreciable. Como ya se mencionó en la introducción, el sistema en estudio es inherentemente transitorio, no solo en términos de las concentraciones observadas para reactivos y productos en la fase fluida, que de por sí son cambiantes con el tiempo en un reactor discontinuo, sino también en términos de los perfiles de concentraciones en las partículas catalíticas. La hipótesis de estado estacionario para dichos perfiles no puede aplicarse en sistemas con alta reactividad y restricciones difusivas, en los que las concentraciones en la fase fluida cambian rápidamente (Marroquín de la Rosa y col., 2002; Bidabehere y Sedran, 2006; Bidabehere y col., 2015).

El sistema descrito por las Ecuaciones 7.18–7.22 está caracterizado mediante un conjunto de siete parámetros ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\alpha$ ,  $K_{e,A}/K_{e,B}$ ,  $K_{e,A}/K_{e,C}$ ,  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ ), y describe de manera rigurosa las evoluciones de los perfiles de concentraciones en el sólido ( $\xi_i = \xi_{i(\rho,\tau)}$ ) y de las concentraciones en la fase fluida ( $\chi_i = \chi_{i(\tau)}$ ) para las diferentes especies químicas consideradas (A, B y C), bajo las hipótesis planteadas en el Apartado 7.2.1.

Dado que las constantes de equilibrio de adsorción en el sólido para las especies químicas  $A$ ,  $B$  y  $C$  pueden tomar cualquier valor, los parámetros  $K_{e,A}/K_{e,B}$  y  $K_{e,A}/K_{e,C}$  también podrán adoptar diferentes valores, que dependerán tanto de las constantes de adsorción de las especies reactivas como de la porosidad del sólido, ya que  $K_{e,A}/K_{e,i} = [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K_A] / [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K_i]$ . No obstante, debido a que en este capítulo se pretende estudiar el efecto de los impedimentos difusivos de reactivos y productos sobre la incidencia de las reacciones primaria y secundaria, y no el efecto de la adsorción de las diferentes especies sobre las selectividades a cada uno de los productos, la discusión del impacto que tengan los parámetros  $K_{e,A}/K_{e,B}$  y  $K_{e,A}/K_{e,C}$  sobre la dinámica del sistema queda fuera del alcance de este estudio. Así, como los valores de los parámetros que se utilizarán a continuación para el estudio de diferentes situaciones fueron elegidos de manera arbitraria, pero dentro de rangos típicamente encontrados en situaciones prácticas (Do y Rice, 1995; Bidabehere y Sedran, 2001), se asumirán valores unitarios para las relaciones  $K_{e,A}/K_{e,B}$  y  $K_{e,A}/K_{e,C}$ . De esta manera, el número de parámetros que se requiere para caracterizar el sistema representado por las Ecuaciones 7.18–7.22 se reduce de siete a cinco ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\alpha$ ,  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ ).

En un sistema reactivo como éste, en el que se llevan a cabo reacciones complejas, es de interés analizar las selectividades hacia los diferentes productos, en particular cuando el producto primario  $B$  es un producto intermedio de interés. Para reacciones secuenciales en un reactor batch es posible definir las selectividades hacia los diferentes productos de diversas maneras. Una forma conveniente de expresar la selectividad a un producto  $i$  es mediante la relación entre el rendimiento de ese compuesto y la conversión del reactivo. Para un reactor discontinuo, como el que aquí se considera, por rendimiento del producto  $i$  se entiende la cantidad que se obtiene de dicho producto, luego de transcurrido un cierto tiempo de reacción, en relación a la cantidad de reactivo que se inyectó inicialmente. Dicho rendimiento puede expresarse de diversas formas (másica, molar, etc.), y en este caso, dado que la estequiometría de la reacción es uno a uno, resulta conveniente expresarlo en términos molares.

En todo momento los moles de la especie genérica  $i$  se distribuyen entre la fase fluida en el reactor ( $V_f C_{i,f}$ ), el volumen de poros de las partículas catalíticas ( $V_p \varepsilon_p \bar{C}_i$ ) y lo adsorbido en la superficie de los poros del catalizador ( $V_p (1 - \varepsilon_p) \bar{Q}_i$ ). De este modo, a la relación entre los moles totales del producto  $i$  que se producen a partir de los moles verdaderamente convertidos del reactivo  $A$  se la puede denominar “selectividad verdadera”, la cual en términos porcentuales resulta:

$$S_i (\%) = \frac{Y_i}{X_A} 100, \quad \text{para } i = B, C \quad (7.23)$$

donde tal rendimiento (molar) verdadero del producto  $i$  viene dado por:

$$Y_i = \frac{V_f C_{if} + V_p [\varepsilon_p \bar{C}_i + (1 - \varepsilon_p) \bar{Q}_i]}{V_f C_{Af}^o} = \chi_i + \alpha (K_{e,i} / K_{e,A}) \bar{\xi}_i, \quad \text{para } i = B, C \quad (7.24)$$

siendo  $\bar{C}_i$  la concentración de la especie química  $i$  (en la fase fluida de los poros del catalizador) promediada en el volumen de la partícula catalítica

$$\bar{C}_{i(t)} = \frac{\int_0^R \varepsilon_p C_{i(r,t)} 4\pi r^2 dr}{\left( \varepsilon_p \frac{4\pi}{3} R^3 \right)} = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_{i(r,t)} r^2 dr, \quad (7.25)$$

mientras la concentración de la especie química  $i$  adsorbida en el catalizador, promediada en la partícula, es

$$\bar{Q}_{i(t)} = K_i \bar{C}_{i(t)}. \quad (7.26)$$

La conversión verdadera del reactivo A es

$$X_A = \frac{V_f C_{Af}^o - (V_f C_{Af} + V_p [\varepsilon_p \bar{C}_A + (1 - \varepsilon_p) \bar{Q}_A])}{V_f C_{Af}^o} = 1 - (\chi_A + \alpha \bar{\xi}_A). \quad (7.27)$$

Obsérvese que las Ecuaciones 7.24 y 7.27 contabilizan los moles del reactivo y de los productos teniendo en cuenta la distribución de los mismos tanto en la fase fluida del reactor (directamente observables), como en el sistema poroso del catalizador (no observables, pero calculables).

La Ecuación 7.23 puede escribirse en términos de concentraciones como

$$S_i (\%) = \left( \frac{V_f C_{if} + V_p [\varepsilon_p \bar{C}_i + (1 - \varepsilon_p) \bar{Q}_i]}{V_f C_{Af}^o - (V_f C_{Af} + V_p [\varepsilon_p \bar{C}_A + (1 - \varepsilon_p) \bar{Q}_A])} \right) 100, \quad \text{para } i = B, C \quad (7.28)$$

lo que en forma adimensional resulta

$$S_i (\%) = \frac{\chi_i + \alpha (K_{e,i} / K_{e,A}) \bar{\xi}_i}{1 - (\chi_A + \alpha \bar{\xi}_A)} 100 \quad \text{para } i = B, C. \quad (7.29)$$

Dados los impedimentos difusivos sufridos tanto por el reactivo como por los productos de reacción, se desarrollan perfiles transitorios de concentraciones para las diferentes especies en las partículas catalíticas, lo que ocasiona que tanto la conversión observada para el reactivo

como los rendimientos observados para los productos, no coincidan con sus valores verdaderos. Debido a que las concentraciones que pueden observarse experimentalmente, tanto para el reactivo como para los productos, son las de la fase fluida ( $C_{if}$ ), conviene expresar las selectividades en términos de la conversión y los rendimientos observados, ya que esta definición resulta más útil y responde a una situación más realista. Así, se denomina “selectividad observada” para el producto  $i$  a la relación:

$$S_i^{obs} (\%) = \frac{Y_i^{obs}}{X_A^{obs}} 100, \quad \text{para } i = B, C \quad (7.30)$$

donde el rendimiento (molar) observado del producto  $i$  viene dado por su fracción molar en la fase fluida del reactor:

$$Y_i^{obs} = \frac{C_{if}}{C_{Af}^o} = Y_i - \alpha (K_{e,i}/K_{e,A}) \bar{\xi}_i, \quad \text{para } i = B, C \quad (7.31)$$

y la conversión observada del reactivo  $A$  es:

$$X_A^{obs} = \frac{C_{Af}^o - C_{Af}}{C_{Af}^o} = 1 - \chi_A = X_A + \alpha \bar{\xi}_A. \quad (7.32)$$

De manera que la Ecuación 7.30 resulta:

$$S_i^{obs} (\%) = \frac{\chi_i}{1 - \chi_A} 100. \quad \text{para } i = B, C. \quad (7.33)$$

A continuación se discutirán los efectos de los diferentes parámetros que caracterizan al modelo propuesto sobre la conversión y las selectividades, poniendo particular énfasis en la selectividad observada para el producto intermedio de interés (producto  $B$ ). Los valores numéricos de los parámetros  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  y  $\alpha$  fueron escogidos de manera arbitraria, pero teniendo en cuenta los rangos típicamente encontrados en la literatura correspondientes a diversas situaciones prácticas (Do y Rice, 1995; Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006; Al-Khattaf y de Lasa, 2002; Al-Khattaf y col., 2002; Jiménez-García y col., 2014). En cuanto a los parámetros  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ , sus valores numéricos fueron escogidos arbitrariamente, siendo los mismos próximos a la unidad en los Apartados 7.3.1 “*Influencia de las velocidades de difusión-reacción*” y 7.3.2 “*Influencia de la capacidad de adsorción del sistema*”, lo que correspondería a un caso en que el reactivo y los productos tienen similar naturaleza y por lo tanto se espera que sus difusividades sean similares. En el Apartado 7.3.3 “*Influencia de las difusividades de los productos*” se variaron en dos órdenes de magnitud los valores de los parámetros  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ , a fin de ilustrar los efectos de la formación de productos con grandes impedimentos difusivos o con restricciones difusivas despreciables.

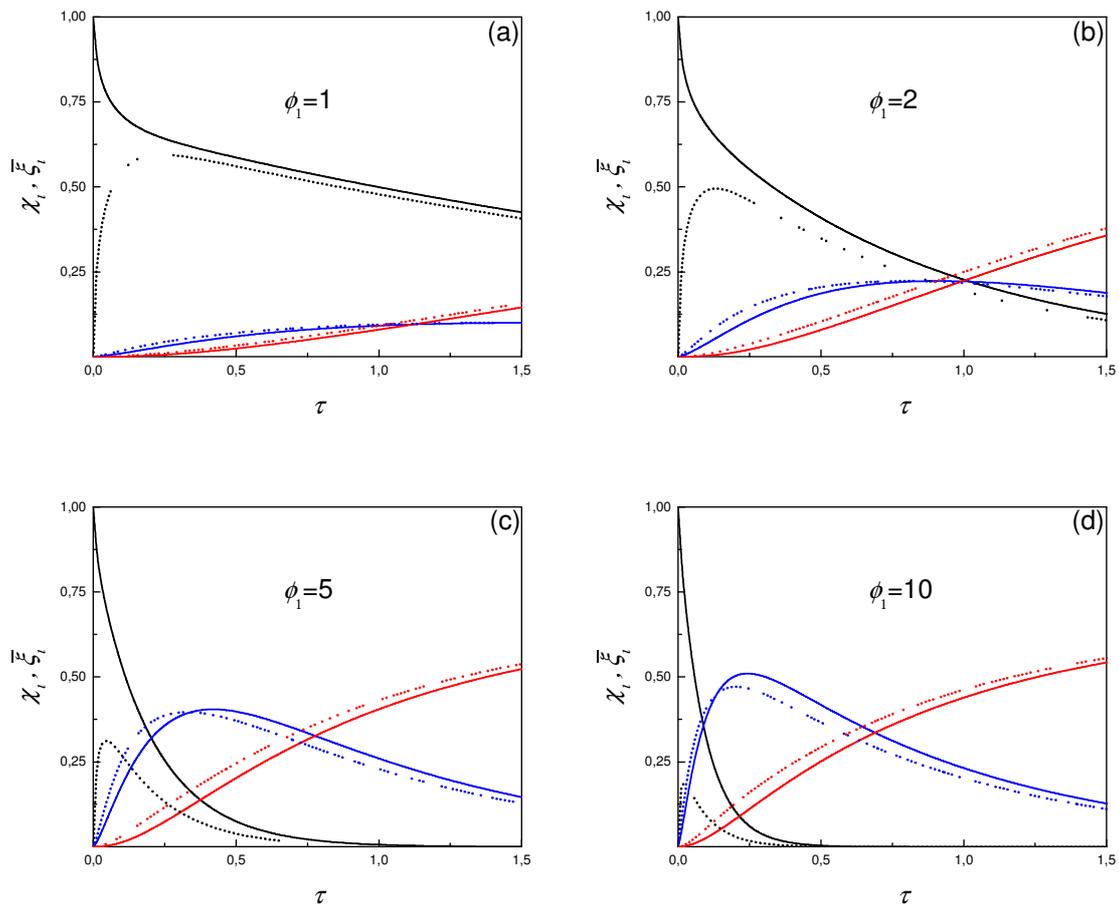
### 7.3.1. *Influencia de las velocidades de difusión-reacción*

#### 7.3.1.1. *Módulo de reacción primaria ( $\phi_1$ )*

Como se indicó en la Ecuación 7.22, el término correspondiente a la velocidad de reacción primaria expresado en forma adimensional es  $\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A$ . En la Figura 7.1 se muestran, para diferentes valores del módulo  $\phi_1$ , las evoluciones de las concentraciones de las especies A, B y C en la fase fluida, como así también sus respectivas concentraciones promediadas en las partículas catalíticas en función del tiempo adimensional. Como es de esperarse, si se mantienen constantes todos los demás parámetros, cuanto más grande es la constante de velocidad de la reacción primaria (mayor valor de  $\phi_1$ ) más pronunciada es la caída de concentración del reactivo A en la fase fluida ( $\chi_A$ ). La concentración promedio del reactivo A en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_A$ ) alcanza un valor máximo y luego decrece con el transcurso del tiempo. Esto se debe a que, a medida que transcurre el tiempo, disminuye la diferencia entre la concentración del reactivo en la fase fluida ( $\chi_A$ ) y su concentración promedio en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_A$ ), que constituye la fuerza impulsora para el transporte hacia las partículas y su difusión, adsorción y reacción en las mismas. El máximo valor alcanzado por  $\bar{\xi}_A$  es menor cuanto mayor es el valor de  $\phi_1$ , lo que indica que el reactivo A se consume de un modo cada vez más rápido por reacción química al aumentar  $\phi_1$ , y por lo tanto tiene menos posibilidades de acumularse en las partículas de catalizador. Además, el tiempo adimensional al que se da el máximo valor de la concentración promedio de A en las partículas es menor cuanto mayor es  $\phi_1$ .

El producto primario (producto B) se genera por reacción química a partir del reactivo A en las partículas de catalizador y, dado que en la fase fluida no ocurre reacción química e inicialmente no existía B en dicha fase, en la etapa inicial ( $\tau$  bajo) la concentración promedio de este producto en las partículas de catalizador ( $\bar{\xi}_B$ ) es mayor que su concentración en la fase fluida del reactor ( $\chi_B$ ). Pero luego de cierto tiempo, tanto el consumo de B por la reacción química secundaria en las partículas catalíticas, como su flujo difusivo neto hacia la fase fluida hacen que su concentración en dicha fase ( $\chi_B$ ) supere a la concentración promedio en el catalizador ( $\bar{\xi}_B$ ), por lo que el sentido del flujo difusivo neto de B pasará a ser hacia el interior de las partículas catalíticas. Puede verse que para un tiempo adimensional dado, a mayor valor de  $\phi_1$  mayor es la concentración del producto B (tanto en la fase fluida, como en las partículas

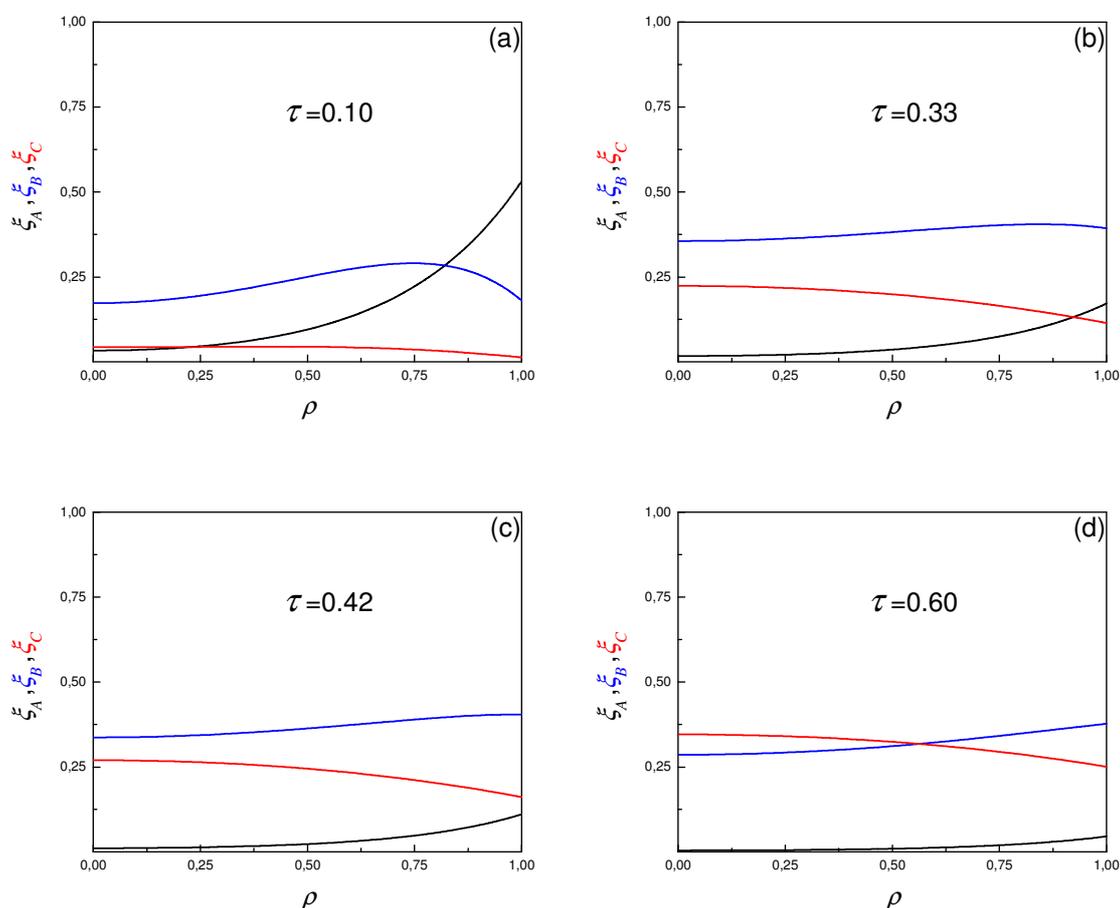
catalíticas). Esto se debe a que es mayor la velocidad de la reacción por la cual se forma ese producto, mientras la velocidad de consumo de esa especie ( $\sigma_2$ ) es proporcional a su concentración local, siendo la constante de proporcionalidad ( $\phi_2^2$ ) la misma en todos los casos considerados en la Figura 7.1 (ver Ecuación 7.22).



**Figura 7.1** Evolución de las concentraciones adimensionales en la fase fluida ( $\chi_i$ , líneas llenas) y de las concentraciones promedio en las partículas catalíticas ( $\xi_i$ , líneas de puntos), para las especies A (negro), B (azul) y C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del módulo de reacción  $\phi_1$  ( $\phi_2 = 2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

En cuanto al producto C (producto secundario), su concentración a un tiempo adimensional dado, tanto en la partícula catalítica y como en la fase fluida, también es mayor cuanto más grande es  $\phi_1$ , lo que se debe a que su velocidad de formación es proporcional a la concentración de la especie B que, como ya se discutió antes, es mayor cuanto más grande es  $\phi_1$ .

Dado que la variación de la concentración promedio del producto primario (producto  $B$ ) en las partículas catalíticas será el resultado de la competencia entre sus velocidades de formación/consumo por reacción química, y el flujo difusivo hacia/desde la fase fluida, es interesante prestar particular atención a la evolución de los perfiles radiales de concentración de ese producto intermedio con el transcurso del tiempo. La resolución numérica del modelo planteado en las Ecuaciones 7.18–7.22 permite conocer, para un determinado set de parámetros, los perfiles de concentraciones de reactivos y productos en el interior de las partículas catalíticas en todo momento. En la Figura 7.2 se muestran los perfiles radiales de concentraciones para el reactivo ( $A$ ), el producto primario ( $B$ ) y el producto secundario ( $C$ ) a diferentes valores de tiempo adimensional ( $\tau$ ) y para un conjunto particular de parámetros (aquellos correspondientes a la Figura 7.1-c).



**Figura 7.2** Perfiles de concentración en la partícula catalítica ( $\xi_i$ ) para las especies  $A$  (negro),  $B$  (rojo) y  $C$  (azul) a distintos valores de tiempo adimensional ( $\tau$ ) ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

Puede observarse que:

- Para tiempos adimensionales bajos, por ejemplo  $\tau = 0.10$  (Figura 7.2-a),  $\left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} < 0$ , lo que

indica que existe un flujo difusivo neto de la especie  $B$  hacia fuera de la partícula catalítica y, por lo tanto, en ese instante la concentración de  $B$  en la fase fluida irá en aumento (ver Figura 7.1-c).

- A un tiempo adimensional  $\tau = 0.33$  (Figura 7.2-b) aún sigue existiendo un flujo difusivo neto

del producto primario  $B$  hacia la fase fluida  $\left( \left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} < 0 \right)$ , aunque de menor magnitud que en

el caso de la Figura 7.2-a. Este valor de tiempo adimensional corresponde precisamente al instante en el que la concentración promedio de  $B$  en la partícula catalítica es máxima (ver Figura 7.1-c), lo que significa que en ese momento el flujo difusivo hacia la fase fluida se ha igualado con la velocidad neta de formación/consumo por reacción química.

- Para el tiempo correspondiente a  $\tau = 0.42$ ,  $\left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = 0$  (Figura 7.2-c), por lo que en ese

instante el flujo difusivo neto del producto primario  $B$  hacia/desde la fase fluida es nulo. Esto también se evidencia en la Figura 7.1-c ya que la concentración de  $B$  en la fase fluida alcanza su valor máximo en ese mismo momento (debe recordarse que en la fase fluida no ocurre reacción química alguna). Por lo tanto, para el conjunto de parámetros correspondientes a la Figura 7.1-c, ese tiempo adimensional es precisamente el que maximiza el rendimiento observado para el producto intermedio de interés  $B$ .

- A tiempos mayores a  $\tau = 0.42$  (por ejemplo  $\tau = 0.60$ , Figura 7.2-d) existe un flujo difusivo

neto del producto  $B$  hacia el interior de la partícula catalítica  $\left( \left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} > 0 \right)$ , lo cual también se

evidencia en la Figura 7.1-c ya que para  $\tau > 0.42$  la concentración de  $B$  en la fase fluida ( $\chi_B$ ) disminuye con el tiempo. Para estos valores de  $\tau$  la concentración del reactivo  $A$  en la partícula catalítica ha caído tanto que la velocidad de formación de  $B$  por reacción química es prácticamente despreciable. Sin embargo, la concentración de  $B$  en la partícula catalítica es aún apreciable y por lo tanto también lo será su velocidad de desaparición por reacción química, a tal punto que supera a la velocidad de flujo neto difusivo desde la fase fluida y la escasa formación a partir del reactivo  $A$ . Como resultado de este desbalance la concentración promedio de  $B$  en la partícula catalítica ( $\bar{\xi}_B$ ) irá disminuyendo con el transcurso del tiempo.

En cuanto a los perfiles de concentración del reactivo  $A$ , puede verse que en todo momento  $\left. \frac{\partial \xi_A}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} > 0$ , lo que indica que siempre existe un flujo difusivo neto de reactivo desde la fase fluida hacia la partícula de catalizador; consecuentemente, la concentración del reactivo  $A$  en la fase fluida ( $\chi_A$ ) disminuye monótonicamente con el tiempo. Este comportamiento es característico de reactores batch, ya que en todo momento la concentración del reactivo en la fase fluida es mayor que su concentración promedio en las partículas (Figura 7.1). Lo opuesto ocurre con el producto secundario  $C$ , es decir que en todo momento  $\left. \frac{\partial \xi_C}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} < 0$ , indicando que siempre existe un flujo difusivo neto de este producto hacia la fase fluida, debido a que en todo momento la concentración promedio de  $C$  en la partícula catalítica ( $\bar{\xi}_C$ ) supera a la concentración de ese producto en la fase fluida ( $\chi_C$ ). Por lo tanto, la concentración de  $C$  en la fase fluida siempre irá en aumento a lo largo del tiempo (Figura 7.1).

Como consecuencia inmediata de los impedimentos difusivos, sufridos tanto por el reactivo como por los productos, surgen diferencias entre las concentraciones de cada una de las especies en la fase fluida ( $\chi_i$ ) con respecto a sus concentraciones promedio en el sólido ( $\bar{\xi}_i$ ), lo que se refleja en el análisis de las selectividades hacia los diferentes productos. En sus estudios pioneros acerca de la influencia de limitaciones difusivas sobre las selectividades en reacciones complejas, Wheeler (1951) realizó un análisis riguroso sobre fenómenos de difusión-reacción en estado estacionario para reacciones independientes, consecutivas y competitivas, y llegó a la conclusión de que en reacciones en serie, como las que aquí se estudian, las restricciones difusivas pueden impactar fuertemente sobre la selectividad observada para el producto primario.

En la Figura 7.3 se muestran, para dos valores de  $\phi_1$ , las selectividades verdaderas (Ecuación 7.29) y observadas (Ecuación 7.33), tanto para el producto primario (producto  $B$ ) como para el producto secundario (producto  $C$ ), en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ). Como es de esperarse para reacciones con estequiometría uno a uno, la suma de las selectividades verdaderas en todo momento es igual a 100 %. En cambio, la suma de las selectividades observadas es siempre menor, dado que en este caso sólo se contabilizan las concentraciones de reactivos y productos en la fase fluida (Ecuación 7.33), sin considerar los términos que contemplan lo acumulado en el sólido ( $\alpha(K_{e,i}/K_{e,A})\xi_i$ ). De hecho, para  $\tau=0$  las

concentraciones observadas para ambos productos en la fase fluida son nulas ( $\chi_B = \chi_C = 0$ ), y por lo tanto también lo serán sus selectividades observadas (ver Ecuación 7.33). Sin embargo es obvio que en el instante inicial solo hay conversión de  $A$  en  $B$ , y dado que inicialmente no existe este producto primario, la formación de  $C$  a partir de él es nula, por lo que la selectividad verdadera inicial hacia el producto primario  $B$  será de 100 %.

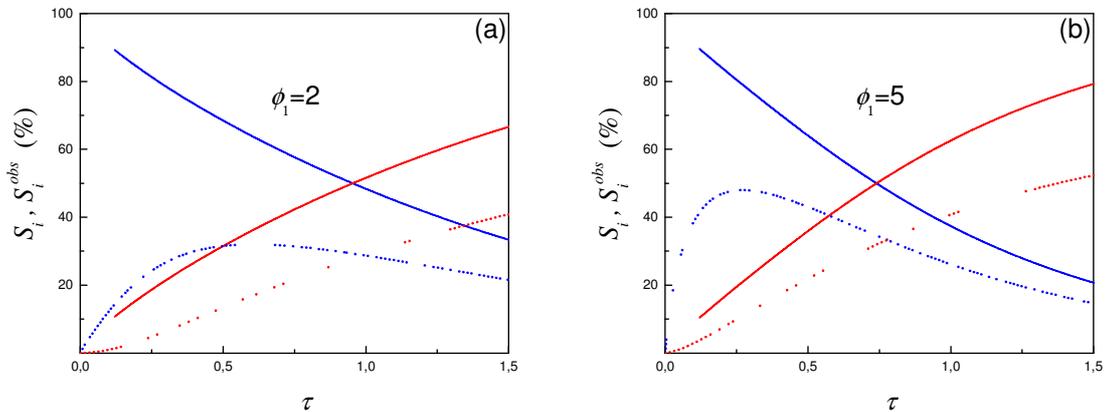
Reemplazando las expresiones de las Ecuaciones 7.31 y 7.32 en la Ecuación 7.29 puede verse que la selectividad verdadera hacia el producto  $i$  es

$$S_i (\%) = \frac{Y_i}{X_A} 100 = \frac{Y_i^{obs} + \alpha (K_{e,i}/K_{e,A}) \bar{\xi}_i}{X_A^{obs} - \alpha \bar{\xi}_A} 100 \quad \text{para } i = B, C, \quad (7.34)$$

mientras la selectividad observada para ese mismo producto viene dada por la Ecuación 7.30:

$$S_i^{obs} (\%) = \frac{Y_i^{obs}}{X_A^{obs}} 100 \quad \text{para } i = B, C, \quad (7.30)$$

es decir que en todo momento la selectividad observada para un determinado producto  $i$  va a ser menor que su selectividad verdadera. Esto se debe, por un lado, a que el rendimiento observado del producto  $i$  es menor que el verdadero (numerador de la Ecuación 7.34), y por otro lado, a que la conversión observada para el reactivo  $A$  es mayor que la verdadera (denominador de la Ecuación 7.34).



**Figura 7.3** Selectividades verdaderas ( $S_i$ , líneas llenas) y observadas ( $S_i^{obs}$ , líneas de puntos) para el producto primario  $B$  (azul) y para el producto secundario  $C$  (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del módulo de reacción  $\phi_1$  ( $\phi_2 = 2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

Al observar la Figura 7.3 puede verse que un mayor valor de  $\phi_1$  hace que sea mayor la máxima selectividad observada para el producto primario  $B$ , ya que en este análisis, mientras el valor de  $\phi_2$  (indicativo de su velocidad de consumo) es el mismo, mayores valores de  $\phi_1$  implican mayores velocidades de formación de este producto. Además, el máximo valor de la selectividad observada para  $B$  se alcanza a un menor valor del tiempo adimensional ( $\tau$ ) a medida que es mayor el valor de  $\phi_1$ .

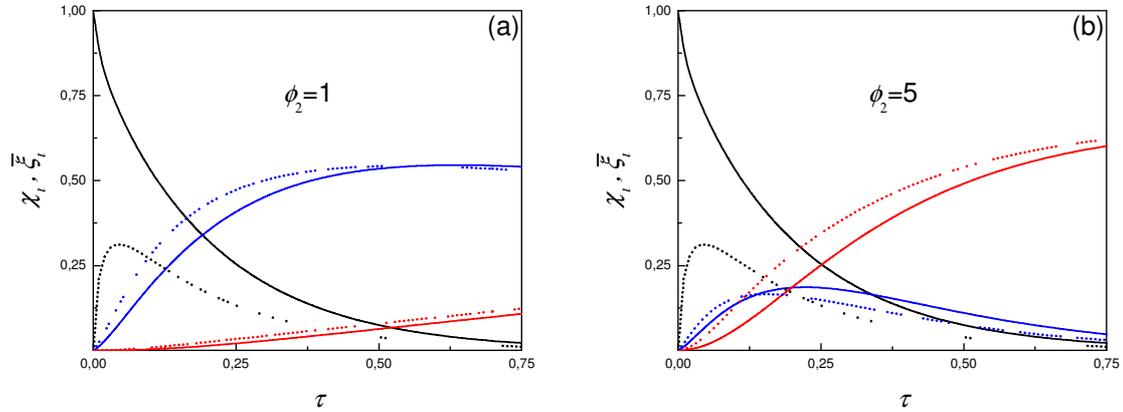
Otra característica que se observa al comparar las Figuras 7.3-a y b es el hecho de que un cambio en el módulo de reacción primaria ( $\phi_1$ ) afecta más sensiblemente a la selectividad observada del producto  $B$  que a la correspondiente para el producto  $C$ . Esto se debe a que  $\phi_1$  está estrechamente relacionado con la velocidad de formación del producto primario  $B$  (ver Ecuaciones 7.19 y 7.22), mientras la selectividad observada del producto  $C$  es más sensible al parámetro  $\phi_2$ , como se discutirá más adelante.

#### 7.3.1.2. **Módulo de reacción secundaria ( $\phi_2$ )**

A fin de analizar la influencia de la velocidad de la reacción secundaria, cuyo término en las ecuaciones adimensionales de balances de masas está dado por  $\sigma_2 = \phi_2^2 \xi_B$ , en este apartado se estudiará el impacto del módulo de reacción secundaria ( $\phi_2$ ) sobre las selectividades en el sistema, manteniéndose constante el resto de los parámetros.

En la Figura 7.4 se muestran, para dos valores de  $\phi_2$ , las evoluciones de las concentraciones de las especies  $A$ ,  $B$  y  $C$  en la fase fluida, como así también sus respectivas concentraciones promediadas en las partículas catalíticas, en función del tiempo adimensional. Una primera característica que surge de la comparación de las Figuras 7.4-a y 7.4-b es el hecho de que las evoluciones de las concentraciones del reactivo  $A$  son idénticas en ambos casos, independientemente del valor que tome el parámetro  $\phi_2$ . Este es un comportamiento esperado, ya que los parámetros que intervienen en los balances de masa para el reactivo  $A$  ( $\phi_1$  y  $\alpha$ ) son los mismos en ambas figuras, y los balances de masas para esa especie (Ecuaciones 7.18–7.22, para  $i = A$ ) pueden resolverse independientemente de los balances de masa para las especies  $B$  y  $C$ , por tratarse de reacciones irreversibles. Puede señalarse que, a excepción de  $\phi_2$ , los parámetros que intervienen en la Figura 7.1-c son los mismos que los correspondientes a la Figura 7.4, por lo que las concentraciones del reactivo siguen la misma evolución en ambas

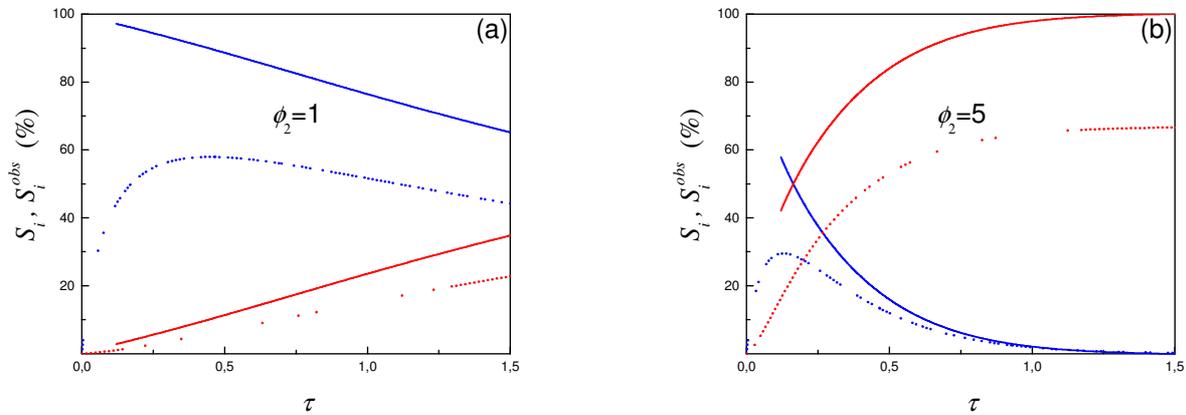
figuras, y la Figura 7.1-c ( $\phi_2 = 2$ ) corresponde a un caso intermedio a los representados por las Figuras 7.4-a ( $\phi_2 = 1$ ) y 7.4-b ( $\phi_2 = 5$ ).



**Figura 7.4** Evolución de las concentraciones adimensionales en la fase fluida ( $\chi_i$ , líneas llenas) y de las concentraciones promedio en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_i$ , líneas de puntos), para las especies A (negro), B (azul) y C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del módulo de reacción  $\phi_2$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

Resulta evidente la influencia del parámetro  $\phi_2$  sobre las evoluciones en el tiempo de las concentraciones de los productos. Como puede verse, un mayor valor de  $\phi_2$  implica que para un tiempo adimensional dado será menor la concentración del producto primario B y mayor la concentración del producto secundario C, tanto en la fase fluida del reactor como en las partículas catalíticas (concentración promediada). Este comportamiento puede comprenderse teniendo en cuenta que la velocidad de formación del producto primario B es la misma (mismo valor de  $\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A$ ), mientras la velocidad de conversión del producto B en C (reacción secundaria) es mayor cuanto mayor es el valor de  $\phi_2$ . Debe recordarse que las Figuras 7.4-a, 7.1-c y 7.4-b difieren únicamente en el parámetro  $\phi_2$ , mientras los demás parámetros ( $\phi_1$ ,  $\alpha$ ,  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ ) se mantuvieron constantes. Otra característica que se observa en la Figura 7.4 (ver también Figura 7.1-c, como caso intermedio) es el hecho de que cuanto mayor es el valor de  $\phi_2$  menor es el valor máximo alcanzado por la concentración promedio de B en la partícula catalítica ( $\bar{\xi}_B$ ), lo cual es consistente con la mayor velocidad de consumo del producto B, ya que su velocidad de formación es la misma (mismo valor de  $\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A$ ).

Dado que el término que representa a la velocidad de reacción secundaria en los balances adimensionales es  $\sigma_2 = \phi_2^2 \xi_B$ , el valor del parámetro  $\phi_2$  impactará fuertemente en la velocidad de conversión de  $B$  en  $C$ , modificando así las selectividades hacia esos productos. En la Figura 7.5 se presentan las selectividades verdaderas y observadas para los productos  $B$  y  $C$  en función del tiempo adimensional, para el mismo conjunto de parámetros que en la Figura 7.4. Obsérvese que, a excepción de  $\phi_2$ , el conjunto de parámetros de la Figura 7.5 se corresponde a los parámetros de la Figura 7.3-b ( $\phi_2=2$ ), que representa un caso intermedio a los de las Figuras 7.5-a ( $\phi_2=1$ ) y 7.5-b ( $\phi_2=5$ ). Dado que, como ya se mencionó, la evolución de los perfiles de concentración para el reactivo  $A$  es independiente del valor que tome  $\phi_2$ , el término de generación por reacción química en el balance de masa para  $B$  ( $\sigma_1$ ) también lo será. Sin embargo, el término de consumo por reacción química ( $\sigma_2$ ) es proporcional al cuadrado de  $\phi_2$ , y por lo tanto valores grandes de  $\phi_2$  ocasionarán una mayor velocidad de conversión del producto primario  $B$  en el producto secundario  $C$ , lo que se traduce en una menor selectividad hacia  $B$  y una mayor selectividad hacia  $C$ . Este comportamiento es cierto tanto en términos de selectividades verdaderas, como de selectividades observadas.



**Figura 7.5** Selectividades verdaderas ( $S_i$ , líneas llenas) y observadas ( $S_i^{obs}$ , líneas de puntos) para el producto primario  $B$  (azul) y para el producto secundario  $C$  (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del módulo de reacción  $\phi_2$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

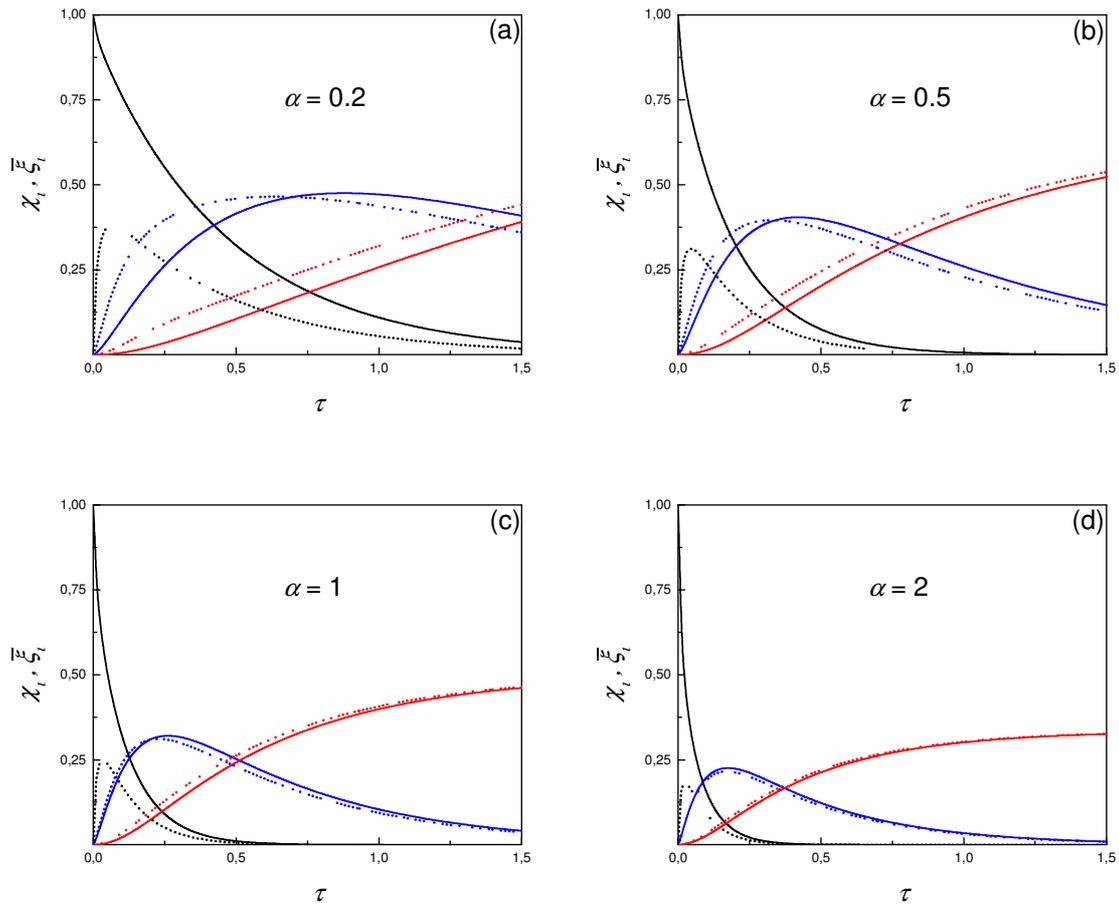
Debe notarse que, al igual que lo que ocurre al variar  $\phi_1$  (ver Figura 7.3), la suma de las selectividades observadas no es igual a 100%. Como ya se discutió, a tiempo cero la selectividad verdadera hacia el producto  $B$  es 100%, mientras su selectividad observada es 0%. Sin embargo, como puede verse en la Figura 7.5, la diferencia entre ambas selectividades para el

producto primario  $B$  tiende a disminuir con el transcurso del tiempo de reacción, y para un tiempo adimensional dado, esa diferencia será menor cuanto mayor es el valor de  $\phi_2$ . Resulta esperable que un mayor valor de  $\phi_2$  provoque una mayor incidencia de la reacción secundaria, incrementando la selectividad hacia el producto secundario  $C$ . Sin embargo, dado que ese producto también sufre restricciones difusivas, al aumentar el valor de  $\phi_2$  el incremento en su selectividad observada será algo menor que el de su selectividad verdadera.

### 7.3.2. *Influencia de la capacidad de adsorción del sistema ( $\alpha$ )*

Como ya se mencionó en el Apartado 7.2.3 “Planteo del modelo. Balances de masas”, el parámetro  $\alpha$  representa la relación entre las capacidades del sólido y de la fase fluida para acumular al reactivo  $A$ , y puede considerarse como la capacidad de adsorción global del sistema. Dada la definición de este parámetro ( $\alpha = (V_p/V_f)[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K_A]$ ), para un sistema reactivo determinado, en el que la constante de adsorción del reactivo en el sólido ( $K_A$ ) toma un valor dado a cierta temperatura y la porosidad del sólido ( $\varepsilon_p$ ) tiene un valor fijo, el parámetro  $\alpha$  involucra a la cantidad de catalizador cargada en el reactor discontinuo. Así, mediante una adecuada manipulación de la carga de catalizador es posible variar deliberadamente la capacidad de adsorción del sistema.

En la Figura 7.6 se muestran las evoluciones de las concentraciones de las especies  $A$ ,  $B$  y  $C$  en la fase fluida y sus respectivas concentraciones promediadas en las partículas catalíticas en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores de  $\alpha$ . Como en los balances de masas para todas las especies consideradas interviene el parámetro  $\alpha$ , es obvio que las evoluciones de las concentraciones de cada una de esas especies serán distintas según los valores que adopte ese parámetro.



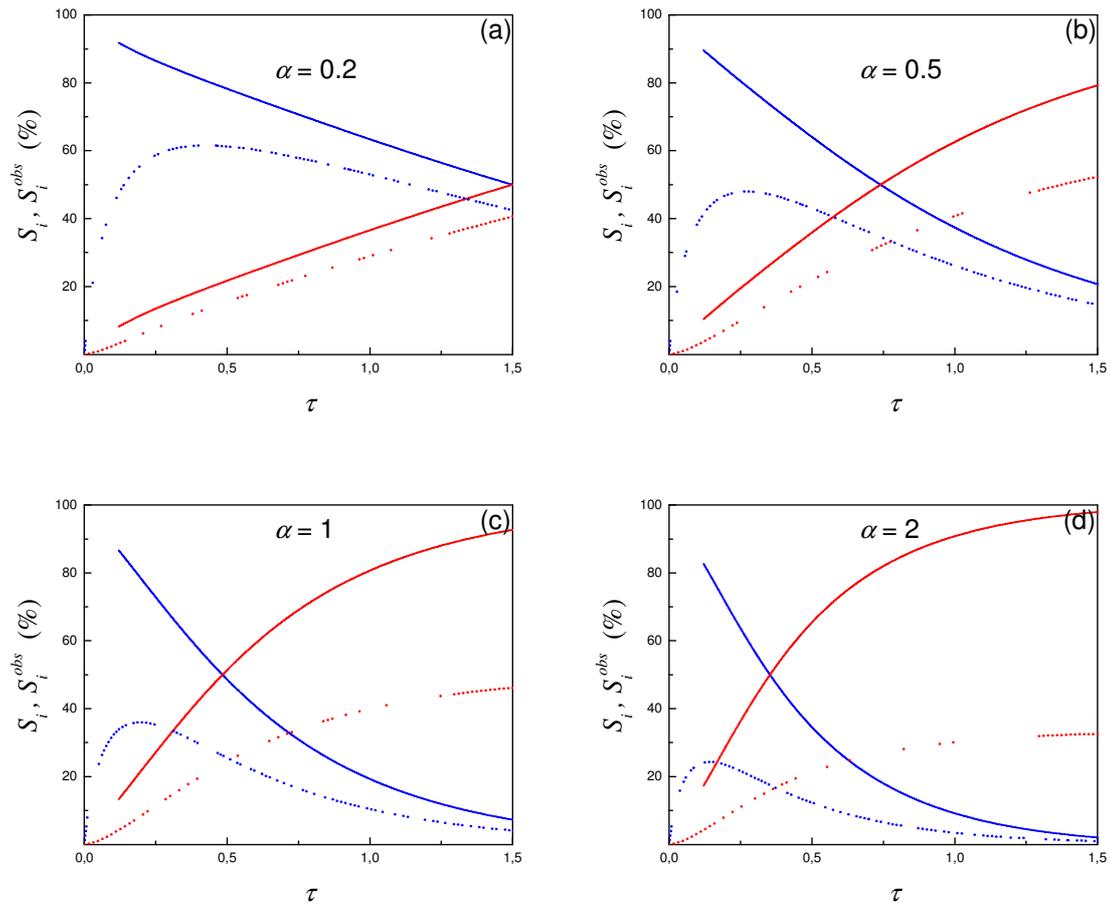
**Figura 7.6** Evolución de las concentraciones adimensionales en la fase fluida ( $\chi_i$ , líneas llenas) y de las concentraciones promedio en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_i$ , líneas de puntos), para las especies A (negro), B (azul) y C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores de capacidad de adsorción del sistema ( $\alpha$ ) ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

Resulta obvio que para un volumen de reactor dado, cuanto mayor es la masa de catalizador mayor será la velocidad de conversión observada del reactivo (A) en el producto primario (B) y la de éste en el producto secundario (C). Esto se evidencia en la caída más pronunciada de la concentración del reactivo A en la fase fluida ( $\chi_A$ ) cuanto mayor es el valor de  $\alpha$ , en el hecho de que la concentración del producto primario B alcanza más rápidamente su valor máximo para luego declinar, y también en que la concentración del producto secundario C tiende a un valor estable más rápidamente cuando mayor es  $\alpha$ .

Como puede verse en la Figura 7.6, una mayor masa de catalizador por unidad de volumen de reactor incrementará las velocidades de conversión de A en B (reacción primaria) y de B en C (reacción secundaria). Sin embargo, ese incremento no tiene necesariamente porqué

afectar por igual a ambas velocidades y, en consecuencia, las selectividades hacia los productos  $B$  y  $C$  estarán influenciadas de diferente manera por el valor que tome el parámetro  $\alpha$ . En la Figura 7.7 se presentan las selectividades verdaderas y observadas para los productos  $B$  y  $C$  en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para el mismo conjunto de parámetros que en la Figura 7.6.

Como siempre ocurre en las reacciones irreversibles en serie que se llevan a cabo en reactores batch, la selectividad verdadera para el producto primario disminuye con el tiempo (o con la conversión), mientras la selectividad verdadera hacia el producto secundario siempre se incrementa en igual sentido y, como puede verse en la Figura 7.7, esas evoluciones son más aceleradas cuanto mayor es el valor de  $\alpha$ . En cuanto a la selectividad observada para el producto  $B$ , puede verse que para un tiempo adimensional dado cuanto mayor es el valor de  $\alpha$  menor es dicha selectividad. Lo mismo se observa con la selectividad verdadera hacia el producto  $B$ ; es decir, menor selectividad a un tiempo dado al aumentar el valor de  $\alpha$ . Ese mayor avance en el esquema de reacción (Ecuación 7.1) es consecuencia de una mayor acción catalítica debida a que es más alta la carga de catalizador en el reactor, lo que favorece tanto a la reacción primaria como a la reacción secundaria. En cuanto al producto secundario  $C$ , un aumento en el valor de  $\alpha$  incrementa su selectividad verdadera; sin embargo, y contrariamente a lo que se esperaría, su selectividad observada para valores grandes de  $\tau$  disminuye al aumentar  $\alpha$ . Además, para un valor fijo de  $\alpha$ , la diferencia entre las selectividades verdadera y observada para el producto  $C$  se vuelve más pronunciada con el transcurso del tiempo; y a un tiempo dado, esa diferencia es mayor cuanto mayor es el valor de  $\alpha$ . Esto puede racionalizarse teniendo en cuenta el hecho de que, si bien un aumento de  $\alpha$  induce un mayor avance en el esquema de reacción, y por lo tanto un mayor rendimiento del producto  $C$ , una alta proporción de este producto aún permanecerá acumulada en el sólido, por lo que no será contabilizada en la fase fluida y no se traducirá en un aumento de su selectividad observada. A partir de las Ecuaciones 7.29 y 7.33 es posible demostrar que la máxima selectividad observada para el producto secundario  $C$  viene dada por  $(S_C^{obs})_{MAX} = 1/(1 + \alpha)$ ; esto puede verse en las Figuras 7.7-c y 7.7-d, para las que los rangos de tiempo adimensional ( $\tau$ ) graficados son tales que la selectividad observada para el producto  $C$  está próxima a alcanzar su valor estable. Debe tenerse presente que en todo momento  $\sum_{i=A,B,C} (\chi_i + \alpha(K_{e,i}/K_{e,A})\bar{\xi}_i) = 1$ .



**Figura 7.7** Selectividades verdaderas ( $S_i$ , líneas llenas) y observadas ( $S_i^{obs}$ , líneas de puntos) para el producto primario B (azul) y para el producto secundario C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del parámetro  $\alpha$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 2$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

### 7.3.3. Influencia de las difusividades de los productos ( $D_B/D_A$ y $D_C/D_A$ )

En las ecuaciones de balances de masas para la especie genérica  $i$ , tanto en la fase fluida del reactor (Ecuación 7.13) como en el sólido (Ecuación 7.7), la adimensionalización del tiempo se efectuó utilizando el tiempo característico de difusión efectiva del reactivo  $A$  en el sólido ( $R^2/D_{e,A}$ ). De este modo, en las correspondientes formas adimensionales (Ecuaciones 7.18 y 7.19 respectivamente) aparece la relación de difusividades  $D_i/D_A$ . Como la difusividad del reactivo ( $D_A$ ) puede suponerse que es un dato del problema, por otro lado necesario según este enfoque para adimensionalizar la escala de tiempo de reacción, resulta conveniente analizar los efectos de las difusividades de los productos mediante la relación de las mismas con la

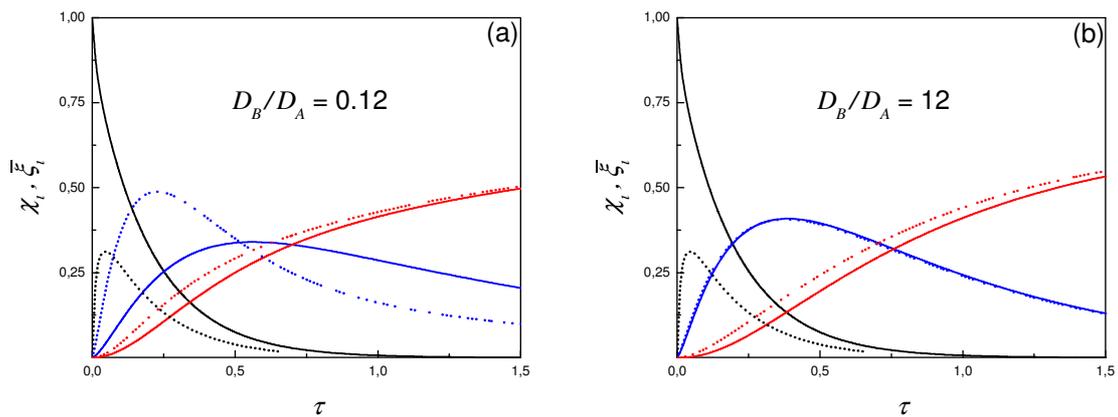
correspondiente difusividad del reactivo; es decir, mediante los parámetros adimensionales  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ .

Como puede verse en las Ecuaciones 7.18 y 7.19, los parámetros  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$  no intervienen en los balances de masa para el reactivo  $A$ , y dado que esos balances pueden resolverse independientemente de los balances de masa correspondientes a los productos  $B$  y  $C$ , las evoluciones de las concentraciones del reactivo  $A$  tanto en la partícula catalítica como en la fase fluida no se verán afectadas por esos parámetros. En cambio, los balances de masas para los productos sí estarán condicionados por los parámetros  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ , y por lo tanto es de esperarse que sus valores afecten a las selectividades verdaderas y observadas para tales productos.

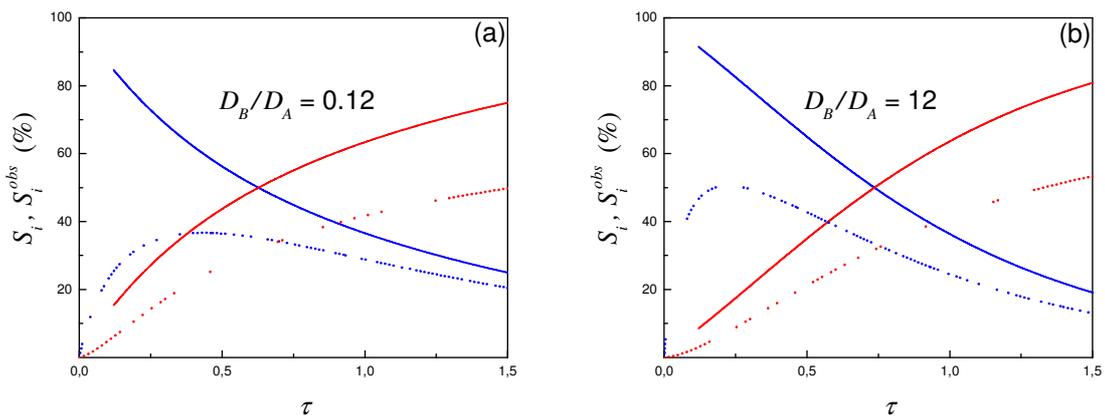
La Figura 7.8 muestra las evoluciones de las concentraciones de las especies  $A$ ,  $B$  y  $C$  en función del tiempo adimensional para dos valores del parámetro  $D_B/D_A$ , y la Figura 7.9 muestra las selectividades hacia los productos  $B$  y  $C$  para el mismo conjunto de parámetros. Los valores del parámetro  $D_B/D_A$  en la Figura 7.8-a y 7.8-b son apreciablemente diferentes entre sí, variando en dos órdenes de magnitud entre ambos casos por decisión arbitraria para visualizar el impacto de un modo más notorio (la Figura 7.1-c puede considerarse un caso intermedio, con  $D_B/D_A = 1,2$  y los mismos valores para el resto de los parámetros). En situaciones prácticas son esperables variaciones de hasta un orden de magnitud, por exceso (Figura 7.8-a) o por defecto (Figura 7.8-b), entre las difusividades de reactivo y producto de una reacción dada, pudiendo considerarse éstos como valores extremos.

Como puede verse en la Figura 7.9, el valor máximo de la selectividad observada para el producto  $B$  es mayor cuanto mayor es la difusividad de dicho producto primario (mayor  $D_B/D_A$ ). Este es un resultado esperable, ya que los mayores impedimentos difusivos sobre el producto primario  $B$  (bajos valores de  $D_B/D_A$ ) ocasionarán mayores tiempos de permanencia de sus moléculas en el sistema poroso del catalizador, lo que le dará mayores probabilidades de seguir reaccionando para formar el producto secundario  $C$ . Como se mencionó en el Apartado 7.3.1.1 (discusión de la Figura 7.2), luego de transcurrido suficiente tiempo, la concentración del producto primario  $B$  en la fase fluida ( $\chi_B$ ) superará a su concentración promedio en la partícula ( $\bar{\xi}_B$ ), y por lo tanto habrá un flujo difusivo neto de ese producto hacia el interior de la partícula catalítica, donde continuará reaccionando. Cuanto mayor es la difusividad del producto primario (mayor  $D_B/D_A$ ) mayor será la velocidad a la que ese producto difunda nuevamente hacia el interior de las partículas, donde termine por convertirse en el producto secundario  $C$ . Por lo tanto, y como puede verse en la Figura 7.9, a altos valores de tiempo adimensional ( $\tau$ )

un mayor valor de  $D_B/D_A$  ocasiona una menor selectividad, tanto verdadera como observada, hacia el producto primario  $B$  y una mayor selectividad hacia el producto secundario  $C$ . Este efecto apenas se evidencia para las condiciones graficadas en la Figura 7.9, a pesar de que el parámetro  $D_B/D_A$  es cien veces mayor en la Figura 7.9-b en comparación con la 7.9-a. El rango de variación de los valores de adoptados para el parámetro  $D_B/D_A$  probablemente sea demasiado amplio, no obstante se recurrió a esos valores extremos para poder percibir diferencias apreciables en las selectividades a los diferentes productos; sobre todo, en sus selectividades observadas.

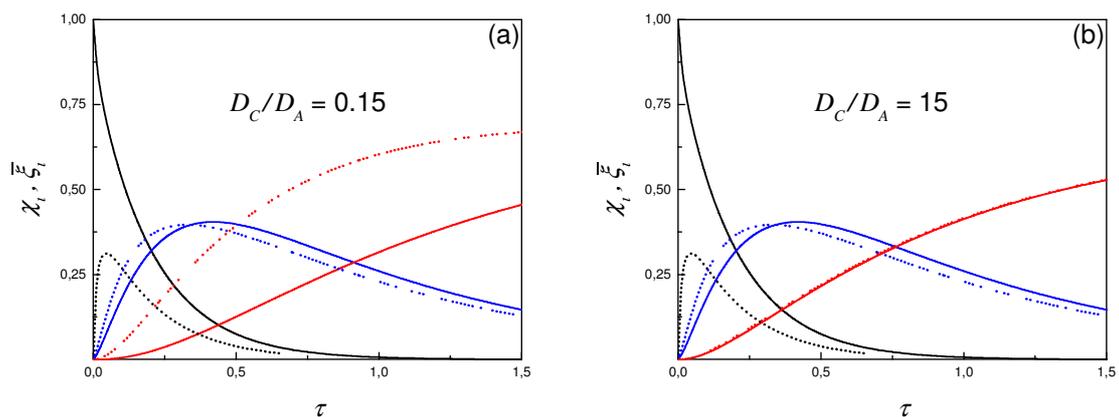


**Figura 7.8** Evolución de las concentraciones adimensionales en la fase fluida ( $\chi_i$ , líneas llenas) y de las concentraciones promedio en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_i$ , líneas de puntos), para las especies A (negro), B (azul) y C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del parámetro  $D_B/D_A$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).



**Figura 7.9** Selectividades verdaderas ( $S_i$ , líneas llenas) y observadas ( $S_i^{obs}$ , líneas de puntos) para el producto primario  $B$  (azul) y para el producto secundario  $C$  (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del parámetro  $D_B/D_A$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_C/D_A = 1,5$ ).

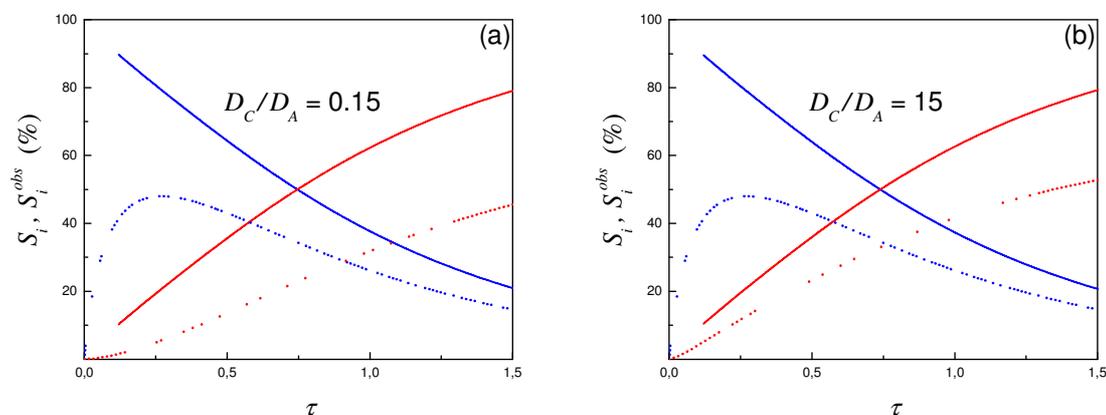
La Figura 7.10 muestra las evoluciones de las concentraciones de las especies  $A$ ,  $B$  y  $C$  en función del tiempo adimensional para dos valores del parámetro  $D_C/D_A$ , y la Figura 7.11 muestra las selectividades hacia los productos  $B$  y  $C$  para el mismo conjunto de parámetros. Puede verse en las Ecuaciones 7.18 y 7.19 que el parámetro  $D_C/D_A$  no afecta a los balances de masa para el reactivo  $A$  y para el producto primario  $B$ ; por lo tanto, y como se evidencia al comparar la Figura 7.10-a con la Figura 7.10-b, las evoluciones de las concentraciones del reactivo  $A$  y del producto primario  $B$  son independientes del valor del parámetro  $D_C/D_A$ . Además, en la Figura 7.10-b puede verse que para el valor escogido de  $D_C/D_A$  no hay diferencias apreciables entre la concentración del producto secundario  $C$  en la fase fluida ( $\chi_C$ ) y su concentración en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_C$ ). En la Figura 7.11 puede verse que, como era de esperarse, tanto la selectividad verdadera (Ecuación 7.29) como la observada (Ecuación 7.33) para el producto primario  $B$  no se ven afectadas por el valor de  $D_C/D_A$ , ya que solo dependen de las concentraciones  $\chi_A$ ,  $\chi_B$ ,  $\bar{\xi}_A$  y  $\bar{\xi}_B$ , que son independientes de ese parámetro (Figura 7.10).



**Figura 7.10** Evolución de las concentraciones adimensionales en la fase fluida ( $\chi_i$ , líneas llenas) y de las concentraciones promedio en las partículas catalíticas ( $\bar{\xi}_i$ , líneas de puntos), para las especies  $A$  (negro),  $B$  (azul) y  $C$  (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del parámetro  $D_C/D_A$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 5$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ).

Como ya se mencionó en los apartados anteriores, la suma de las selectividades verdaderas es igual al 100%. Por lo tanto, la selectividad verdadera hacia el producto  $C$  ( $S_C = 100 - S_B$ ) será independiente del parámetro  $D_C/D_A$ , ya que como se discutió anteriormente  $S_B$  también lo es. En cambio, al variar el parámetro  $D_C/D_A$  sí se ve modificada la selectividad observada hacia el producto secundario  $C$ , y de la comparación entre las Figuras

7.11-a y 7.11-b puede notarse que cuanto mayor es el valor de  $D_C/D_A$  la selectividad observada para el producto C será más cercana a su selectividad verdadera, dado que son menores los impedimentos difusivos sobre este producto secundario.



**Figura 7.11** Selectividades verdaderas ( $S_i$ , líneas llenas) y observadas ( $S_i^{obs}$ , líneas de puntos) para el producto primario B (azul) y para el producto secundario C (rojo) en función del tiempo adimensional ( $\tau$ ), para diferentes valores del parámetro  $D_C/D_A$  ( $\phi_1 = 5$ ,  $\phi_2 = 5$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $D_B/D_A = 1,2$ ).

#### 7.3.4. Posibilidades de mejora de la selectividad observada para el producto B

A partir de los análisis realizados en los apartados anteriores fue posible discriminar el efecto de cada uno de los diferentes parámetros ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\alpha$ ,  $D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ ) que caracterizan al modelo descrito por las Ecuaciones 7.18–7.22 sobre la selectividad observada para el producto primario de interés.

En cuanto a las velocidades de reacción primaria y secundaria, en el Apartado 7.3.1.1 se demostró que un mayor valor de  $\phi_1$  ocasiona una mayor selectividad hacia el producto primario B; por otro lado, en el Apartado 7.3.1.2 se determinó que un mayor valor de  $\phi_2$  provoca una menor selectividad hacia el producto primario. Por lo tanto, para lograr un incremento de la selectividad hacia el producto intermedio mediante el control de las velocidades de reacción primaria ( $\sigma_1$ ) y secundaria ( $\sigma_2$ ) deberán efectuarse acciones tendientes a incrementar el módulo de reacción primaria  $\phi_1$  y reducir el módulo de la reacción secundaria  $\phi_2$ . Esto podría lograrse variando el tamaño de las partículas catalíticas o mediante la elección de una temperatura de operación que favorezca particularmente a la constante de velocidad de la reacción primaria

$(k_{e,1})$  por sobre la de reacción secundaria  $(k_{e,2})$ . En este sentido, es de esperar que si la energía de activación de la reacción primaria  $(E_{a,1})$  es mayor que la de la reacción secundaria  $(E_{a,2})$ , un incremento en la temperatura favorezca preferentemente a la reacción primaria. Si por el contrario  $E_{a,1} < E_{a,2}$ , una mayor temperatura favorecerá en mayor medida a la reacción secundaria.

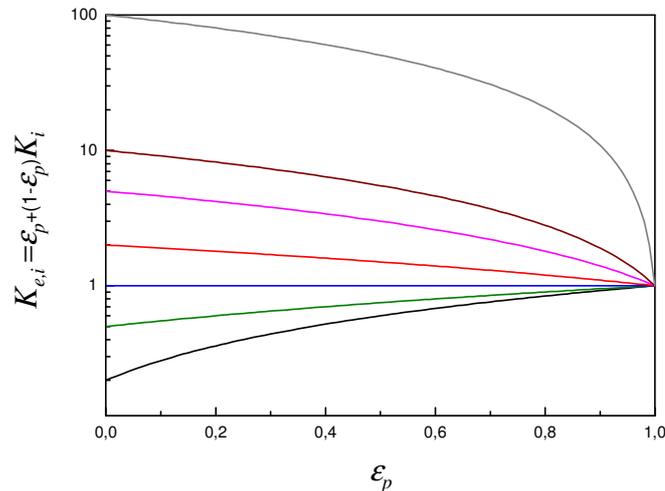
En cuanto a las propiedades texturales del catalizador, reemplazando las expresiones correspondientes en la Ecuación 7.16 puede comprobarse fácilmente que  $\phi_1 = R \sqrt{\frac{(1-\varepsilon_p) K_A k_1}{\varepsilon_p D_A}}$  y

$$\phi_2 = R \sqrt{\frac{(1-\varepsilon_p) K_B k_2}{\varepsilon_p D_B} \left(\frac{D_B}{D_A}\right) \left(\frac{K_{e,A}}{K_{e,B}}\right)}$$

y, por lo tanto, cuanto mayor sea la porosidad de las partículas de catalizador, menores serán los módulos de reacción. Dado que  $\alpha = (V_p/V_f) [\varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) K_A]$ , la porosidad del sólido  $\varepsilon_p$  afectará a la capacidad de adsorción del sistema de diferente manera según el valor que tome la constante de equilibrio de adsorción  $K_A$ . En este sentido, en la Figura 7.12 se muestra cómo varía el valor de  $K_{e,i} = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p) K_i$  en función de la porosidad del sólido ( $\varepsilon_p$ ) para diferentes valores de la constante de equilibrio de adsorción ( $K_i$ ). Puede verse que, para una carga de catalizador ( $V_p/V_f$ ) fija, dependiendo del valor de la constante de adsorción, la porosidad del catalizador afectará de diferente manera a la capacidad de adsorción del sistema ( $\alpha$ ) y, consecuentemente, a las distribuciones de productos. Así, si  $K_A$  toma valores menores a la unidad, una mayor porosidad ocasionará un mayor valor de  $\alpha$ . Por el contrario, si  $K_A$  es mayor a 1, a mayor porosidad menor será  $\alpha$ .

En lo que respecta a las difusividades de los productos, en el Apartado 7.3.3 se demostró que cuanto mayor es el valor del parámetro  $D_B/D_A$  puede alcanzarse una mayor selectividad observada para el producto primario  $B$ , mientras la selectividad hacia ese producto es independiente del valor que tome el parámetro  $D_C/D_A$ . No obstante, para un determinado sistema reactivo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , las relaciones entre las difusividades de las especies involucradas toma un valor definido, que no puede ser modificado mediante la elección de las condiciones operativas, a menos que la difusión sea un proceso activado. En tal caso, sólo si  $D_B/D_A$  cambiara fuertemente con la temperatura sería posible lograr cambios en la selectividad observada para el producto  $B$ ; ya que, como se mostró en la Figura 7.9, se requieren variaciones de uno o dos órdenes de magnitud en el parámetro  $D_B/D_A$  para observar diferencias apreciables en la

selectividad hacia producto *B*. Sin embargo, es previsible que los cambios en las difusividades del reactivo *A* y del producto primario *B* con la temperatura, si los hay, sean similares, por lo que la relación entre ambas se verá poco afectada. Por lo dicho, poco puede hacerse en cuanto al parámetro  $D_B/D_A$  como estrategia para incrementar la selectividad al producto primario *B*.



**Figura 7.12**  $K_{e,i}$  en función de la porosidad del sólido ( $\varepsilon_p$ )  
 ( $K_i = 0,1$  (—),  $0,5$  (—),  $1$  (—),  $2$  (—),  $5$  (—),  $10$  (—),  $100$  (—)).

En cuanto a la capacidad de adsorción del sistema, en el Apartado 7.3.2 se mostró que cuanto mayor es el valor de  $\alpha = (V_p/V_f)K_{e,A}$  menor es la selectividad observada para el producto primario *B*. Esto se debe a que la mayor acción catalítica, que resulta de una mayor carga de catalizador por unidad de volumen de fase fluida en el reactor, favorece el grado de avance en el esquema de reacciones en serie (Ecuación 7.1) hacia el producto secundario *C*. Desde el punto de vista operativo es sencillo ajustar el parámetro  $\alpha$ , ya que en un reactor batch depende directamente de la masa de catalizador cargada para cada experimento de laboratorio. Como se explicó en el Capítulo 2, Apartado 2.7.1 “Reactor Simulador de Riser CREC”, la carga de catalizador en ese reactor, que en definitiva condiciona el valor del parámetro  $\alpha$ , está asociada con la relación cat/oil. Esto justifica lo mencionado en el Capítulo 1, Apartado 1.1.1 “El proceso FCC en la refinación del petróleo”, en el sentido de que el modo de operación de una unidad de FCC para maximización de destilados medios requiere operar con una relación cat/oil menor a la utilizada en el modo estándar para maximizar el rendimiento de gasolina. Así, si se considera al LCO como un producto intermedio de interés, deberá trabajarse a una relación cat/oil lo suficientemente baja para asegurar una buena selectividad a LCO, pero que a la vez mantenga niveles de conversión aceptables.

#### 7.4. Conclusiones parciales

Para describir los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacción química en partículas de catalizador poroso en un reactor discontinuo de mezcla perfecta, operado bajo condiciones isotérmicas, y en el que se inyecta un pulso de reactivo, en este capítulo se desarrolló un modelo riguroso aplicado al análisis de reacciones consecutivas del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , en las que reactivos y productos sufren restricciones difusivas, contemplando el carácter transitorio de los perfiles de concentraciones de las diferentes especies en las partículas de catalizador. Cabe destacar que al presente no se han reportado en la literatura modelos de esta naturaleza (reacciones consecutivas con restricciones difusivas en estado transitorio), por lo que este enfoque permitirá efectuar un análisis riguroso de tales sistemas con el fin de mejorar la selectividad hacia el producto de interés. Al presente se recurren a enfoque más bien empíricos para la optimización de la selectividad a productos intermedios en sistemas de reacciones consecutivas.

Los parámetros que caracterizan al modelo son el módulo de reacción primaria ( $A \rightarrow B$ ,  $\phi_1$ ), el módulo de reacción secundaria ( $B \rightarrow C$ ,  $\phi_2$ ), la capacidad de adsorción de sistema ( $\alpha$ ), y las relaciones entre las constantes globales de equilibrio de adsorción ( $K_{e,A}/K_{e,i}$ ) y las relaciones de difusividades ( $D_i/D_A$ ). La solución al modelo implica resolver ecuaciones en derivadas parciales acopladas, que describen los balances de masas de las especies reactivas en el sólido, y el acoplamiento adicional con ecuaciones diferenciales ordinarias para los balances de masas en el reactor. La resolución numérica de tal sistema de ecuaciones, mediante la discretización del dominio espacial por el método de diferencias finitas centradas, y lo propio en el dominio temporal mediante el método de Euler hacia adelante, permitió hallar las evoluciones de los perfiles de concentraciones en el sólido y de las concentraciones en la fase fluida para las diferentes especies químicas ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ). La simulación del sistema para diferentes conjuntos de parámetros, dentro de los rangos de valores típicamente encontrados en situaciones prácticas, permitió evaluar el impacto de los diferentes parámetros del sistema sobre la selectividad observada para el producto intermedio de interés  $B$ .

Es importante notar que en un instante dado las selectividades observadas para cada producto (que son aquellas calculadas a partir de las concentraciones de reactivos y productos contabilizadas en la fase fluida en el reactor) son siempre menores a sus selectividades verdaderas (que se calculan teniendo en cuenta no sólo las concentraciones de la fase fluida sino también lo acumulado en el sólido). Además, las diferencias entre las selectividades observadas con respecto a las verdaderas, originadas por los impedimentos difusivos sobre reactivos y

productos, están fuertemente condicionadas por los valores de los parámetros del modelo.

Las simulaciones realizadas demostraron que para incrementar la selectividad observada para el producto intermedio *B* debe trabajarse con altos valores del módulo de reacción primaria ( $\phi_1$ ) y bajos valores del módulo de reacción secundaria ( $\phi_2$ ). En ese sentido, un mayor tamaño de partícula, y una mayor porosidad del sólido incrementarían ambos módulos de reacción, y de acuerdo a cómo se vean afectados  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se tendrán efectos positivos o negativos sobre la selectividad hacia el producto de interés. En cuanto a la temperatura de operación, un incremento de la misma favorecerá la selectividad hacia el producto primario siempre que la energía de activación de la reacción primaria supere a la de la reacción secundaria. La capacidad de adsorción del sistema ( $\alpha$ ) es un parámetro fácilmente manejable, mediante la adecuada manipulación de la carga de catalizador en el reactor, que condiciona fuertemente la selectividad al producto intermedio, debido a que la mayor acción catalítica favorece el avance en el esquema de reacción hacia el producto secundario *C*.

Debe reconocerse que las hipótesis planteadas para este modelo lo limitan en cuanto a su aplicación a sistemas reales, como el FCC; ya que, al no contemplar la naturaleza compleja del catalizador compuesto (zeolita en una matriz mesoporosa), la distribución variable de tamaños de partículas, el régimen difusivo en zeolitas, los órdenes de reacción distintos de uno, y la desactivación del catalizador debida a la formación de coque, hacen que tal modelo resulte altamente simplificado.

A pesar de que este modelo represente una simplificación de un sistema real, sus hipótesis pueden ser adecuadamente satisfechas en el reactor Simulador de Riser CREC. Así, este reactor constituye una importante herramienta de análisis, ya que mediante el uso de resultados experimentales para el cálculo de los parámetros de dicho modelo, se podría obtener información valiosa que permita hallar las condiciones operativas para maximizar la selectividad hacia un producto intermedio de interés en reacciones consecutivas. Según el esquema de conversión comúnmente aceptado para una alimentación típica de FCC, dicho proceso podría describirse mediante el enfoque de reacciones en serie (del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), en el que la conversión de VGO (*A*) en LCO (*B*), y su posterior craqueo a productos más livianos (*C*), define un sistema que podría corresponderse con el aquí descrito. Se espera que la aplicación del modelo de reacciones consecutivas con restricciones difusivas a este sistema reactivo complejo pueda explicar ciertos aspectos de particular relevancia, y predecir condiciones operativas para maximizar el rendimiento del corte de destilados medios (LCO), el

cual puede ser considerado un producto intermedio de interés (*B*) en el craqueo catalítico de alimentaciones comerciales complejas.

## 7.5. ANEXOS

### 7.5.1. ANEXO A. Desarrollo detallado de los balances de masas

#### Balance de masa para el reactivo A en el sólido

El balance de masa para el reactivo A en las partículas catalíticas es (Kim, 1989):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} = \varepsilon_p D_A \nabla^2 C_A - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q_A}{\partial t} - (1 - \varepsilon_p) k_1 Q_A. \quad (\text{A.1})$$

Expresado en términos de las concentraciones en la fase fluida (dado que  $Q_A = K_A C_A$ ) resulta

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_A}{\partial t} = \varepsilon_p D_A \nabla^2 C_A - (1 - \varepsilon_p) K_A \frac{\partial C_A}{\partial t} - (1 - \varepsilon_p) K_A k_1 C_A, \quad (\text{A.2})$$

y reacomodando se obtiene

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{e,A} \nabla^2 C_A - k_{e,1} C_A \quad (\text{A.3})$$

donde

$$D_{e,A} = \frac{\varepsilon_p D_A}{K_{e,A}}, \quad k_{e,1} = \frac{(1 - \varepsilon_p) K_A k_1}{K_{e,A}}, \quad K_{e,A} = [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_A]. \quad (\text{A.4})$$

Si la Ecuación A.3 se adimensionaliza con

$$\tau = \frac{t D_{e,A}}{R^2}, \quad \rho = \frac{r}{R}, \quad \xi_A = \frac{C_A}{C_{A,f}^0}, \quad \nabla^* = R \nabla, \quad (\text{A.5})$$

puede escribirse como

$$\frac{\partial \xi_A}{\partial \tau} = \nabla^{*2} \xi_A - \phi_1^2 \xi_A \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\phi_1 = R \sqrt{\frac{k_{e,1}}{D_{e,A}}} \quad (\text{A.7})$$

es el módulo de Thiele para la reacción  $A \rightarrow B$ .

Las condiciones inicial y de contorno correspondientes a la Ecuación A.6 son:

$$\xi_A(\rho, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \xi_A}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \xi_A(1, \tau) = \chi_A, \quad (\text{A.8})$$

donde

$$\chi_A = \frac{C_{Af}}{C_{Af}^0}. \quad (\text{A.9})$$

Balace de masa para el producto primario  $B$  en el sólido

El balace de masa para el producto  $B$  en las partículas catalíticas es:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_B}{\partial t} = \varepsilon_p D_B \nabla^2 C_B - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q_B}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) k_1 Q_A - (1 - \varepsilon_p) k_2 Q_B. \quad (\text{A.10})$$

Expresado en términos de las concentraciones en la fase fluida (dado que  $Q_B = K_B C_B$ ) resulta

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_B}{\partial t} = \varepsilon_p D_B \nabla^2 C_B - (1 - \varepsilon_p) K_B \frac{\partial C_B}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) [K_A k_1 C_A - K_B k_2 C_B], \quad (\text{A.11})$$

y reacomodando

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{e,B} \nabla^2 C_B + \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) k_{e,1} C_A - k_{e,2} C_B \quad (\text{A.12})$$

donde

$$D_{e,B} = \frac{\varepsilon_p D_B}{K_{e,B}}, \quad k_{e,2} = \frac{(1 - \varepsilon_p) K_B k_2}{K_{e,B}}, \quad K_{e,B} = [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_B]. \quad (\text{A.13})$$

Si la Ecuación A.12 se adimensionaliza con A.5, puede escribirse como

$$\frac{\partial \xi_B}{\partial \tau} = \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \nabla^{*2} \xi_B + \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \phi_1^2 \xi_A - \phi_2^2 \xi_B \quad (\text{A.14})$$

donde

$$\xi_B = \frac{C_B}{C_{Af}^0}, \quad \phi_2 = R \sqrt{\frac{k_{e,2}}{D_{e,A}}}. \quad (\text{A.15})$$

Las condiciones inicial y de contorno correspondientes a la Ecuación A.14 son:

$$\xi_B(\rho, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \xi_B(1, \tau) = \chi_B, \quad (\text{A.16})$$

donde

$$\chi_B = \frac{C_{Bf}}{C_{Af}^0}. \quad (\text{A.17})$$

Balace de masa para el producto secundario C en el sólido

El balance de masa para el producto C en las partículas catalíticas es:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_C}{\partial t} = \varepsilon_p D_C \nabla^2 C_C - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q_C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) k_2 Q_B. \quad (\text{A.18})$$

Expresado en términos de las concentraciones en la fase fluida (dado que  $Q_C = K_C C_C$ )

resulta

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_C}{\partial t} = \varepsilon_p D_C \nabla^2 C_C - (1 - \varepsilon_p) K_C \frac{\partial C_C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) K_B k_2 C_B, \quad (\text{A.19})$$

y reacomodando, se obtiene

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_{e,C} \nabla^2 C_C + \left( \frac{K_{e,B}}{K_{e,C}} \right) k_{e,2} C_B \quad (\text{A.20})$$

donde

$$D_{e,C} = \frac{\varepsilon_p D_C}{K_{e,C}}, \quad K_{e,C} = [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_C]. \quad (\text{A.21})$$

Si la Ecuación A.21 se adimensionaliza con A.5, puede escribirse como

$$\frac{\partial \xi_C}{\partial \tau} = \left( \frac{D_C}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,C}} \right) \nabla^{*2} \xi_C + \left( \frac{K_{e,B}}{K_{e,C}} \right) \phi_2^2 \xi_B \quad (\text{A.22})$$

donde

$$\xi_C = \frac{C_C}{C_{Af}^0}. \quad (\text{A.23})$$

Las condiciones inicial y de contorno correspondientes a la Ecuación A.22 son:

$$\xi_C(\rho, 0) = 0, \quad \left. \frac{\partial \xi_C}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \xi_C(1, \tau) = \chi_C, \quad (\text{A.24})$$

donde

$$\chi_C = \frac{C_{Cf}}{C_{Af}^0}. \quad (\text{A.25})$$

Balances de masa para la especie química  $i$  en el sólido (genérico)

Las Ecuaciones A.6, A.14 y A.22 pueden escribirse de manera genérica como:

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \left( \frac{D_i}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,i}} \right) \nabla^{*2} \xi_i + \sum_j v_{e,ij} \sigma_j \quad (7.19)$$

donde los coeficientes estequiométricos globales son:

$$v_{e,A1} = v_{e,B2} = -1, \quad v_{e,B1} = \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}}, \quad v_{e,C2} = \frac{K_{e,B}}{K_{e,C}}, \quad v_{e,A2} = v_{e,C1} = 0, \quad (7.9)$$

y las velocidades de reacción adimensionales resultan:

$$\sigma_1 = \phi_1^2 \xi_A, \quad \sigma_2 = \phi_2^2 \xi_B. \quad (7.22)$$

Las condiciones iniciales y de contorno para la ecuación 7.19 son:

$$\xi_{i(\rho,0)} = 0, \quad \left. \frac{\partial \xi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=0} = 0, \quad \xi_{i(1,\tau)} = \chi_{i(\tau)}. \quad (7.20 \text{ y } 7.21)$$

Balances de masas en la fase fluida

El balance de masa para el reactivo  $A$  en la fase fluida es:

$$V_f \frac{dC_{Af}}{dt} = -V_p \frac{3}{R} \epsilon_p D_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (A.26)$$

Adimensionalizando esta expresión con las Ecuaciones A.4, A.5, A.9 y A.15 se obtiene:

$$\frac{d\chi_A}{d\tau} = -3\alpha \left. \frac{\partial \xi_A}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}, \quad \chi_{A(\tau=0)} = 1. \quad (A.27)$$

De manera similar, el balance de masa para el producto primario  $B$  en la fase fluida es:

$$V_f \frac{dC_{Bf}}{dt} = -V_p \frac{3}{R} \epsilon_p D_B \left. \frac{\partial C_B}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (A.28)$$

Adimensionalizando esta expresión con las Ecuaciones A.4, A.5, A.15 y A.17 se obtiene:

$$\frac{d\chi_B}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \left. \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}, \quad \chi_{B(\tau=0)} = 0. \quad (A.29)$$

Análogamente, el balance de masa para el producto secundario  $C$  en la fase fluida es:

$$V_f \frac{dC_{cf}}{dt} = -V_p \frac{3}{R} \varepsilon_p D_C \left. \frac{\partial C_C}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (\text{A.30})$$

Adimensionalizando esta expresión con las Ecuaciones A.4, A.5, A.15, A.23 y A.25 se obtiene:

$$\frac{d\chi_C}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_C}{D_A} \right) \left. \frac{\partial \xi_C}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}, \quad \chi_{A(\tau=0)} = 0. \quad (\text{A.31})$$

Balances de masa para la especie química  $i$  en la fase fluida (genérico)

Las ecuaciones A.27, A.29 y A.31 pueden escribirse de manera genérica como:

$$\frac{d\chi_i}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_i}{D_A} \right) \left. \frac{\partial \xi_i}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}, \quad \chi_{i(\tau=0)} = \delta_{iA}. \quad (\text{7.18 y 7.20})$$

## 7.5.2. ANEXO B. Discretización de los balances de masas

Discretización de las ecuaciones de balances (Diferencias finitas centradas)

El operador laplaciano en coordenadas esféricas es:

$$\nabla^2 y = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho^2 \frac{\partial y}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\rho^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 y}{\partial \varphi^2}. \quad (\text{B.1})$$

Asumiendo simetría y desarrollando el primer término del miembro derecho de la ecuación:

$$\nabla^2 y = \frac{\partial^2 y}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial y}{\partial \rho}. \quad (\text{B.2})$$

Mediante desarrollos en series de Taylor, la derivada primera puede aproximarse (en forma centrada) como

$$\frac{\partial \xi}{\partial \rho} \cong \frac{\xi^{(i+1)} - \xi^{(i-1)}}{2\Delta\rho}, \quad (\text{B.3})$$

y la derivada segunda, como

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \rho^2} \cong \frac{\xi^{(i+1)} - 2\xi^{(i)} + \xi^{(i-1)}}{(\Delta\rho)^2}. \quad (\text{B.4})$$

#### Balances de masa para el reactivo A

La discretización del balance de masa para el reactivo A en la partícula catalítica (Ecuación A.6) en los nodos interiores ( $i = 1, 2, \dots, (n-1)$ ) del dominio espacial ( $0 < \rho < 1$ ) es:

$$\frac{d\xi_A^{(i)}}{d\tau} = \left( \frac{\xi_A^{(i+1)} - 2\xi_A^{(i)} + \xi_A^{(i-1)}}{(\Delta\rho)^2} + \frac{2}{i\Delta\rho} \left( \frac{\xi_A^{(i+1)} - \xi_A^{(i-1)}}{2\Delta\rho} \right) \right) - \phi_1^2 \xi_A^{(i)}. \quad (\text{B.5})$$

En el centro de la partícula ( $\rho = 0, i = 0$ ) se hace uso de la condición de simetría

$\left( \frac{\partial \xi_A}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0 \right)$ , luego, mediante la aplicación de la regla de l'Hôpital se llega a:

$$\frac{d\xi_A^{(0)}}{d\tau} = 6 \left( \frac{\xi_A^{(1)} - \xi_A^{(0)}}{(\Delta\rho)^2} \right) - \phi_1^2 \xi_A^{(0)}. \quad (\text{B.6})$$

Y en el borde de la partícula ( $\rho = 1$ ) el balance de masa en la partícula (Ecuación A.6) se acopla con el balance de masa en el reactor (Ecuación A.27) mediante una condición de contorno tipo Dirichlet (Ecuación A.8), dado que se desprecia la resistencia a la transferencia de materia en la película que rodea a las partículas, por lo tanto en  $i = n$ :

$$\frac{d\xi_A^{(n)}}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{\xi_A^{(n)} - \xi_A^{(n-1)}}{\Delta\rho} \right). \quad (\text{B.7})$$

Las Ecuaciones B.5 a B.7 representan un sistema de  $(n+1)$  incógnitas y  $(n+1)$  ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, el cual puede resolverse numéricamente especificando los valores de los parámetros ( $\phi_1$  y  $\alpha$ ), y obtener así las soluciones  $\xi_A^{(i)} = \xi_A^{(i)}(\tau)$  que proporcionan los valores de la variable dependiente ( $\xi_A$ ) en todo nodo  $i$  en el instante  $\tau$ ; lo que en el dominio continuo espacio-temporal representa la evolución del perfil de concentraciones del reactivo A,  $\xi_A = \xi_A(\rho, \tau) \forall (0 \leq \rho \leq 1; 0 \leq \tau)$ .

### Balances de masa para el producto B

La discretización del balance de masa para el producto primario B en la partícula catalítica (Ecuación A.14) en los nodos interiores ( $i = 1, 2, \dots, (n-1)$ ) del dominio espacial ( $0 < \rho < 1$ ) es:

$$\frac{d\xi_B^{(i)}}{d\tau} = \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \left( \frac{\xi_B^{(i+1)} - 2\xi_B^{(i)} + \xi_B^{(i-1)}}{(\Delta\rho)^2} + \frac{2}{i\Delta\rho} \left( \frac{\xi_B^{(i+1)} - \xi_B^{(i-1)}}{2\Delta\rho} \right) \right) + \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \phi_1^2 \xi_A^{(i)} - \phi_2^2 \xi_B^{(i)}. \quad (\text{B.8})$$

En el centro de la partícula ( $\rho = 0, i = 0$ ) se hace uso de la condición de simetría

$\left( \frac{\partial \xi_B}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0 \right)$ , luego, mediante la aplicación de la regla de l'Hôpital se llega a:

$$\frac{d\xi_B^{(0)}}{d\tau} = 6 \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \left( \frac{\xi_B^{(1)} - \xi_B^{(0)}}{(\Delta\rho)^2} \right) + \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,B}} \right) \phi_1^2 \xi_A^{(0)} - \phi_2^2 \xi_B^{(0)}. \quad (\text{B.9})$$

Y en el borde de la partícula ( $\rho = 1$ ) el balance de masa en la partícula (Ecuación A.14) se acopla con el balance de masa en el reactor (Ecuación A.29) mediante una condición de contorno tipo Dirichlet (Ecuación A.16), dado que se desprecia la resistencia a la transferencia de materia en la película que rodea a las partículas, por lo tanto en  $i = n$ :

$$\frac{d\xi_B^{(n)}}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \left( \frac{\xi_B^{(n)} - \xi_B^{(n-1)}}{\Delta\rho} \right). \quad (\text{B.10})$$

El sistema de Ecuaciones B.8 a B.10 puede resolverse numéricamente, acoplado con las soluciones del sistema definido por las Ecuaciones B.5 a B.7, y especificando los valores de los parámetros ( $\phi_1, \phi_2, \alpha, K_{e,A}/K_{e,B}$  y  $D_B/D_A$ ), para obtener el perfil de concentraciones del producto primario B,  $\xi_B = \xi_B(\rho, \tau) \forall (0 \leq \rho \leq 1; 0 \leq \tau)$ .

### Balances de masa para el producto C

La discretización del balance de masa para el producto secundario C en la partícula catalítica (Ecuación A.22) en los nodos interiores ( $i = 1, 2, \dots, (n-1)$ ) del dominio espacial ( $0 < \rho < 1$ ) es:

$$\frac{d\xi_C^{(i)}}{d\tau} = \left( \frac{D_C}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,C}} \right) \left( \frac{\xi_C^{(i+1)} - 2\xi_C^{(i)} + \xi_C^{(i-1)}}{(\Delta\rho)^2} + \frac{2}{i\Delta\rho} \left( \frac{\xi_C^{(i+1)} - \xi_C^{(i-1)}}{2\Delta\rho} \right) \right) + \left( \frac{K_{e,B}}{K_{e,C}} \right) \phi_2^2 \xi_B^{(i)}. \quad (\text{B.11})$$

En el centro de la partícula ( $\rho = 0, i = 0$ ) se hace uso de la condición de simetría

$\left( \frac{\partial \xi_C}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0 \right)$ , luego, mediante la aplicación de la regla de l'Hôpital se llega a:

$$\frac{d\xi_C^{(0)}}{d\tau} = 6 \left( \frac{D_C}{D_A} \right) \left( \frac{K_{e,A}}{K_{e,C}} \right) \left( \frac{\xi_C^{(1)} - \xi_C^{(0)}}{(\Delta\rho)^2} \right) + \left( \frac{K_{e,B}}{K_{e,C}} \right) \phi_2^2 \xi_B^{(0)}. \quad (\text{B.12})$$

Y en el borde de la partícula ( $\rho = 1$ ) el balance de masa en la partícula (Ecuación A.22) se acopla con el balance de masa en el reactor (Ecuación A.31) mediante una condición de contorno tipo Dirichlet (Ecuación A.24), dado que se desprecia la resistencia a la transferencia de materia en la película que rodea a las partículas, por lo tanto en  $i = n$ :

$$\frac{d\xi_C^{(n)}}{d\tau} = -3\alpha \left( \frac{D_C}{D_A} \right) \left( \frac{\xi_C^{(n)} - \xi_C^{(n-1)}}{\Delta\rho} \right). \quad (\text{B.13})$$

El sistema de Ecuaciones B.11 a B.13 puede resolverse numéricamente, acoplado con las soluciones del sistema definido por las Ecuaciones B.8 a B.10 (que a su vez implica conocer la solución al sistema de Ecuaciones B.5 a B.7), y especificando los valores de los parámetros ( $\phi_1, \phi_2, \alpha, K_{e,A}/K_{e,B}, K_{e,A}/K_{e,C}, D_B/D_A$  y  $D_C/D_A$ ), para obtener el perfil de concentraciones del producto secundario C,  $\xi_C = \xi_C(\rho, \tau) \forall (0 \leq \rho \leq 1; 0 \leq \tau)$ .

## **Capítulo 8**

# **CONCLUSIONES Y ACCIONES A FUTURO**

## 8.1. Conclusiones

En el marco de cambios en la operación de refinerías, y del craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) como proceso de conversión central en las mismas, originados por la mayor demanda de productos destilados medios (combustibles diesel), la creciente necesidad de procesamiento de alimentaciones residuales y la mayor toma de conciencia acerca del cuidado ambiental, que derivó en legislaciones más severas, se desarrollaron prototipos de catalizadores de FCC para maximizar la producción y mejorar la calidad del corte de destilados medios (Light Cycle Oil, LCO), como también mejorar el procesamiento de otras alimentaciones complejas que contengan moléculas voluminosas. Dicho desarrollo estuvo basado en dos líneas de acción: una consistió en la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolita Y (principal componente en los catalizadores de FCC), y la otra se basó en la atenuación de la acidez de la zeolita Y.

### 8.1.1. *De la generación de mesoporosidad intracristalina sobre zeolitas Y*

Con el propósito de desarrollar un nuevo sistema poroso en los cristales de zeolitas Y, en el que coexistan micro y mesoporos, fue posible generar mesoporosidad intracristalina sobre tales zeolitas mediante un tratamiento de lixiviación en medio alcalino (desilicación), buscando mejorar el transporte difusivo de moléculas reactivas de gran tamaño. En este proceso, tanto la concentración del agente alcalino utilizado (NaOH 0,05, 0,10 y 0,20 M), como el número de etapas de lixiviación (1 y 2 etapas), impactaron sobre la mesoporosidad de las zeolitas tratadas. Según la severidad del tratamiento de desilicación se lograron incrementos graduales en la superficie y volumen de mesoporos, teniendo los mesoporos generados diámetros de poros comprendidos en el rango 20-300 Å, con diámetros medios de mesoporos de entre 28 y 56 Å.

En todos los casos el incremento de la mesoporosidad de las zeolitas tratadas se vio acompañado de una pérdida en la cristalinidad (de hasta un 60 % con respecto a la zeolita sin tratar), la cual fue más pronunciada para las muestras que han sido desilicadas en condiciones más severas.

La acidez de las zeolitas también resultó alterada por el proceso de desilicación. En ese sentido, las zeolitas tratadas mediante una sola etapa de lixiviación tuvieron mayor acidez que la zeolita base, debido a la remoción preferencial de átomos de silicio de la red cristalina, conducente a una menor relación Si/Al y, en consecuencia, a un mayor número de sitios ácidos por celda unitaria. En cambio, la muestra obtenida mediante dos etapas de lixiviación en medio

alcalino tuvo una acidez muy baja, incluso mucho menor que la de la zeolita sin tratar, lo que se debe a una mayor pérdida de cristalinidad y a una remoción menos selectiva de silicio de la red.

Al someter las diferentes zeolitas a tratamiento hidrotérmico con vapor (steaming) se observó una disminución en la porosidad (meso y microporosidad) y, debido a un fenómeno de coalescencia, los diámetros medios de mesoporos presentaron valores mayores luego del steaming. Todas las muestras sufrieron una reducción en la cristalinidad con el proceso de steaming (entre 5 y 65 %), y las pérdidas tanto de área como de cristalinidad fueron más intensas cuanto más severo fue el proceso de desilicación previo. En términos generales, las tendencias observadas en la serie de zeolitas antes de llevar a cabo el proceso de steaming (orden de mesoporosidades, cristalinidades, diámetros medios de mesoporos y acidez) se mantuvieron luego de dicho tratamiento.

Con las zeolitas modificadas mediante la generación de mesoporosidad intracrystalina se prepararon prototipos de catalizadores compuestos de FCC (zeolita sobre una matriz inerte de sílice), cuyas performances catalíticas fueron evaluadas en el reactor Simulador de Riser CREC, el cual ha sido específicamente diseñado para la evaluación en el laboratorio de diversos aspectos del proceso FCC, buscando reproducir las condiciones ideales de un reactor riser industrial. Se utilizó 1,3,5-tri-isopropilbenceno (TIPB) como reactivo modelo representativo de moléculas voluminosas en el FCC, y gas oil de vacío (VGO), que constituye una alimentación típica del proceso.

En los experimentos de craqueo de TIPB a 500 °C las zeolitas desilicadas mediante una sola etapa de lixiviación alcalina resultaron más activas que la zeolita sin tratar, producto de las mejoras en el transporte difusivo de las moléculas de reactivo. En cambio, la zeolita tratada mediante dos lixivaciones sucesivas fue la menos activa de la serie, a pesar de su elevada mesoporosidad, debido a su acidez extremadamente baja. Al comparar las conversiones obtenidas con dos catalizadores cuyas zeolitas tuvieron una acidez muy cercana entre sí, pero con diferentes grados de mesoporosidad, aquel cuya zeolita tuvo la mayor mesoporosidad fue el que presentó mayor actividad, confirmando así el efecto beneficioso del incremento de la mesoporosidad. El catalizador más activo de la serie fue el preparado a partir de una zeolita tratada mediante una etapa de lixiviación con solución de NaOH 0,10 M, que tuvo una elevada mesoporosidad y la mayor acidez de la serie. Estos resultados indican que para mejorar la actividad en el procesamiento catalítico de alimentaciones que contienen moléculas voluminosas es necesaria la combinación de una apropiada mesoporosidad intracrystalina y una adecuada acidez zeolítica.

Además del apropiado tamaño molecular del TIPB, que permite su uso para el análisis de efectos difusionales, este reactivo es atractivo porque su vía principal de reacción consiste en reacciones consecutivas de craqueo de las cadenas laterales al anillo aromático, permaneciendo este último esencialmente inalterado. Así, el 1,3-di-isopropilbenceno constituye el producto del craqueo primario, mientras el isopropilbenceno (cumeno) y el benceno constituyen, en conjunto, los productos del craqueo secundario. Las distribuciones de productos observadas en los experimentos de craqueo de TIPB mostraron que, independientemente de la acidez de las zeolitas, una mayor mesoporosidad intracristalina ocasionó una menor incidencia de las reacciones de craqueo secundario. Esto puede atribuirse a las mejoras en el transporte difusivo de los productos voluminosos del craqueo primario, que poseen así menores tiempos de permanencia de sus moléculas en el sistema poroso del catalizador y consecuentemente menores probabilidades de que sufran reacciones de craqueo secundario para dar productos más livianos.

Ese comportamiento fue verificado mediante un modelo cinético pseudo-homogéneo sencillo que contempla reacciones consecutivas de tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ . La definición de un “índice de craqueo secundario” ( $i_{cs}$ ), como la relación entre las constantes cinéticas aparentes de las velocidades de craqueo secundario y primario, permitió cuantificar adecuadamente las mejoras en el transporte difusivo. Mediante la determinación de las constantes cinéticas a partir del ajuste de los datos experimentales a tal modelo se encontró que el índice de craqueo secundario fue menor cuanto mayor fue la mesoporosidad de las zeolitas.

Se realizaron además experimentos de craqueo de TIPB a 450 y 530 °C, encontrándose para todas las zeolitas una mayor actividad a mayor temperatura. Además, las distribuciones de productos observadas revelaron una mayor incidencia de las reacciones de craqueo secundario al aumentar la temperatura, debido al mayor efecto positivo de ésta sobre la velocidad de las reacciones químicas que sobre los procesos difusivos, haciendo que el impacto de éstos en el control de la velocidad global del proceso sea mayor. Mediante el modelo cinético propuesto se encontró que para todos los catalizadores ensayados el índice de craqueo secundario fue mayor al incrementarse la temperatura de reacción.

Las zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad intracristalina fueron evaluadas también en el craqueo de un gas oil de vacío de naturaleza parafínica a 550 °C. Al igual que lo que se observó en el craqueo de TIPB, el catalizador más activo en el craqueo de VGO fue el preparado a partir de la zeolita tratada mediante una etapa de lixiviación con NaOH 0,10 M, que tuvo la mayor acidez y una adecuada mesoporosidad. Por el contrario, el catalizador menos activo fue el preparado a partir de la zeolita tratada mediante dos etapas de lixiviación con NaOH 0,10 M, que a pesar de tener una alta mesoporosidad, presentó la más baja acidez. Estos

resultados, que fueron consistentes con lo observado con el reactivo modelo TIPB, también sugieren que para lograr una buena actividad observada se requiere la combinación de una adecuada mesoporosidad intracristalina (que favorezca el transporte difusivo de moléculas voluminosas), y una apropiada densidad de sitios ácidos (que catalicen suficientemente las reacciones de craqueo).

Además de la mayor actividad en el craqueo de VGO observada con la zeolita tratada mediante una etapa de lixiviación con NaOH 0,10 M, la distribución de productos obtenida con ella fue notablemente diferente a las observadas con el resto. El catalizador que resultó más activo a su vez mostró menores selectividades a gas seco y gas licuado de petróleo, y una notablemente mayor selectividad a LCO, siendo esto indicativo de un menor sobrecraqueo debido a la mejor difusión de las moléculas en el rango del LCO. Además, en este caso, dicho corte tuvo mejor calidad que el producido con el resto de los catalizadores de la serie, producto de su menor proporción de aromáticos. Esto también se debe a las mejoras en la difusión de las moléculas voluminosas en el rango del LCO, que al permanecer menos tiempo en los poros del catalizador sufren menos reacciones secundarias, como las de transferencia de hidrógeno, que producen hidrocarburos aromáticos. Cabe recordar que, tanto el incremento en el rendimiento de LCO como las mejoras en la calidad de ese corte, logrados a través de la generación de mesoporosidad en la zeolita tratada mediante una etapa de lixiviación con NaOH 0,10 M, constituían uno de los objetivos centrales de esta Tesis.

Dada la necesidad de utilizar recursos alternativos, renovables y de bajo costo como fuente energética y/o de materias primas para la industria química, el bio-oil obtenido por pirólisis de biomasa lignocelulósica residual resulta particularmente atractivo, aunque su elevado contenido de compuestos oxigenados atentan contra su estabilidad y calidad, si el objetivo es utilizarlo como combustibles de transporte. A fin de evaluar el efecto de la mesoporosidad intracristalina en zeolitas Y sobre la acción desoxigenante de éstas en el upgrading de bio-oil, los catalizadores preparados a partir de zeolitas con diferentes grados de mesoporosidad fueron también evaluados en experimentos de pirólisis y craqueo catalítico inmediato de bio-oil de aserrín de pino. En ese sentido, la generación de mesoporosidad sobre zeolitas Y impactó positivamente en el procesamiento catalítico del bio-oil, lo que se vio reflejado en incrementos de hasta un 43 % en los rendimientos de hidrocarburos con las zeolitas modificadas en comparación con la zeolita que no fue tratada. Además, se observaron importantes diferencias en cuanto a las distribuciones de los hidrocarburos producidos. Cuanto mayor fue la mesoporosidad generada sobre las zeolitas, mayores fueron las selectividades a hidrocarburos alifáticos, principalmente olefinas, y menores las selectividades a aromáticos. Ese efecto positivo sobre las distribuciones de hidrocarburos se debió a las mejoras en el transporte

difusivo de los productos intermedios, que al tener un menor tiempo de permanencia en el sistema poroso del catalizador no se vieron fuertemente involucrados en reacciones secundarias que conducirían a una mayor formación de aromáticos. En todos los casos los hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina fueron principalmente olefinas y aromáticos, siendo las selectividades a olefinas mucho mayores (35-70 % *p/p*) para los catalizadores cuyas zeolitas fueron desilicadas que para el catalizador cuya zeolita no fue tratada (10-30 % *p/p*). El efecto positivo de la presencia de mesoporosidad intracrystalina en zeolitas Y se vio evidenciado en la conversión de ciertos compuestos oxigenados voluminosos, tales como éteres fenólicos, cuya mayor desoxigenación estuvo particularmente favorecida por las mejoras en el transporte difusivo de tales compuestos voluminosos. Finalmente, cuanto mayor fue la mesoporosidad intracrystalina del componente zeolítico de los diferentes catalizadores mayor fue el rendimiento a coque (pero con menor grado de condensación), como consecuencia de un mayor volumen libre en los poros que permite la formación de compuestos poliaromáticos precursores de la formación de coque.

Las evidencias experimentales obtenidas en la conversión de alimentaciones que contienen moléculas voluminosas, como 1,3,5-tri-isopropilbenceno, gas oil de vacío y bio-oil, sobre prototipos de catalizadores cuyos componentes zeolíticos poseen mesoporosidad intracrystalina, provocada por los tratamientos de desilicación con soluciones alcalinas, confirmaron en todos los casos la hipótesis central de esta Tesis acerca de la posibilidad de mejorar sustancialmente los procesos difusivos en zeolitas Y. Esto condujo a mejoras en la actividad observada a la hora de procesar moléculas voluminosas, debido a una mejor accesibilidad de las mismas a los sitios catalíticos, y a distribuciones de productos más favorables, con mayores selectividades a productos intermedios en el mecanismo de reacción debido a sus menores tiempos de permanencia en el sistema poroso de las zeolitas que disminuyen las posibilidades de que sufran reacciones secundarias.

### **8.1.2. De la atenuación de acidez en zeolitas Y**

Con el propósito de atenuar la acidez de la zeolita Y a fin de moderar su actividad y controlar particularmente las reacciones de transferencia de hidrógeno, ambas derivadas de su alta densidad de sitios ácidos, se produjeron reducciones paulatinas en la acidez Brönsted de una zeolita Y protónica mediante intercambios iónicos graduales, empleando soluciones de NaNO<sub>3</sub> de diferentes concentraciones. La reducción en la acidez Brönsted total fue de entre 20 y 35 %, mientras la acidez Brönsted fuerte sufrió reducciones de entre 30 y 60 %, mostrando que el proceso de intercambio con iones sodio afecta en mayor medida a los sitios más fuertes. En todas las muestras, aproximadamente el 65 % de la acidez Lewis presentó un carácter débil, y

como era de esperarse, no se observó una tendencia notoria entre la variación de la densidad de sitios ácidos Lewis y el grado de intercambio con iones sodio. Las propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas modificadas por intercambio con iones sodio no se vieron afectadas significativamente por el intercambio iónico.

Con las zeolitas modificadas por intercambio iónico para la atenuación de la acidez Brönsted se prepararon prototipos de catalizadores de FCC (zeolita sobre una matriz inerte de sílice), cuyas performances catalíticas fueron evaluadas en el reactor Simulador de Riser CREC, mediante el craqueo de un reactivo modelo puro (*n*-hexadecano, *n*-C<sub>16</sub>), y gas oil de vacío (VGO).

En los experimentos de craqueo de *n*-C<sub>16</sub> a 550 °C se observaron leves diferencias entre las actividades de las diferentes zeolitas en función de su acidez Brönsted. En este sentido, la zeolita de mayor acidez de la serie resultó la más activa, mientras la zeolita de menor acidez fue la menos activa. A pesar de que las diferencias en la actividad fueron muy leves, las distribuciones de productos mostraron ciertas tendencias en función de la acidez Brönsted. A igual conversión, las zeolitas de menor acidez mostraron menores selectividades a productos gaseosos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y mayores selectividades a productos líquidos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina (C<sub>5</sub>-216 °C) y del LCO (216-343 °C), lo que puede explicarse debido a que la menor acidez zeolítica ocasionaría un menor craqueo de los productos líquidos, intermedios en el mecanismo de reacción.

Con respecto a la calidad de los productos obtenidos, cuanto menor fue la acidez Brönsted de las zeolitas la olefinicidad de los hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (asociables al corte GLP en refinerías) fue levemente mayor. Además, una menor acidez Brönsted en los catalizadores utilizados condujo a mayores proporciones de parafinas y menores proporciones de aromáticos en el rango del LCO. Tanto la mayor olefinicidad de los gases como la menor aromaticidad del corte 216-343°C (LCO) son indicativos de una menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno cuando se utilizaron zeolitas con menor acidez. La mejora en la calidad de los productos en el rango de puntos de ebullición del LCO cuando se utilizó la zeolita de menor acidez fue consecuencia de los menores rendimientos de ciertos hidrocarburos aromáticos, sobre todo aromáticos C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>.

En concordancia con lo observado en el craqueo de *n*-C<sub>16</sub>, en los experimentos de craqueo de un VGO parafínico a 550 °C con los prototipos de catalizadores preparados en base a zeolitas con diferentes grados de acidez Brönsted, con la zeolita de menor acidez se obtuvo menor actividad que con la zeolita base. Los rendimientos observados para los diferentes cortes

de hidrocarburos fueron muy similares con todos los catalizadores utilizados, por lo que, al menos en el rango de valores de acidez de esta serie de zeolitas, esa propiedad parece no tener influencia importante sobre el mecanismo de conversión del VGO, y en consecuencia sobre las evoluciones de las selectividades observadas para los diferentes cortes en función de la conversión. La calidad del LCO obtenido con la zeolita de menor acidez superó a la del que se obtuvo con la zeolita más ácida, lo que constituía la hipótesis de trabajo, sólo a valores muy bajos de conversión, que son inviables desde el punto de vista comercial.

### 8.1.3. *Del análisis de reacciones consecutivas con impedimentos difusivos*

Según el esquema de conversión comúnmente aceptado para una alimentación típica de FCC, dicho proceso podría describirse en términos simples mediante reacciones en serie, representado por la conversión de VGO ( $A$ ) en LCO ( $B$ ), y su posterior craqueo a productos más livianos ( $C$ ). Este enfoque define un sistema para el que se postuló un modelo considerando los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacción química en partículas de un catalizador poroso en un reactor discontinuo de mezcla perfecta, operado bajo condiciones isotérmicas en el que se inyecta un pulso de reactivo. Así, se desarrolló un modelo riguroso aplicado al análisis de reacciones consecutivas del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , contemplando el carácter transitorio de los perfiles de concentraciones de las diferentes especies reactivas en las partículas de catalizador en las que reactivos y productos sufren restricciones difusivas.

Los parámetros que caracterizan al modelo son: el módulo de reacción primaria ( $A \rightarrow B$ ,  $\phi_1$ ), el módulo de reacción secundaria ( $B \rightarrow C$ ,  $\phi_2$ ), las capacidades de adsorción del sistema ( $\alpha$ ), las relaciones entre constantes globales de equilibrio de adsorción ( $K_{e,A}/K_{e,i}$ ) y las relaciones entre las difusividades de los productos y el reactivo ( $D_i/D_A$ ). La solución al modelo implicó resolver ecuaciones en derivadas parciales acopladas, que describen los balances de masas de las especies reactivas en el sólido, y el acoplamiento adicional con ecuaciones diferenciales ordinarias, para los balances de masas en el reactor. La resolución numérica de tal sistema de ecuaciones permitió hallar las evoluciones de los perfiles de concentraciones en el sólido y de las concentraciones en la fase fluida para las diferentes especies químicas consideradas ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ). La definición de selectividad verdadera contempla la cantidad formada de un dado producto en relación a la cantidad convertida de reactivo, contabilizadas ambas teniendo en cuenta no sólo lo observado en la fase fluida del reactor, sino también lo acumulado en las partículas catalíticas. En cambio, la selectividad observada expresa la relación entre la cantidad formada de un determinado producto y la cantidad convertida de reactivo, calculadas sólo a partir de lo observado en la fase fluida del reactor. Cabe destacar que estas definiciones

son una característica única de este enfoque, que no se ha reportado hasta el momento en la literatura para sistemas transientes como el que aquí se analizó. Las simulaciones del sistema para diferentes conjuntos de parámetros, dentro de los rangos de valores típicamente encontrados en situaciones prácticas, permitió evaluar el impacto de los diferentes parámetros sobre la selectividad observada para el producto intermedio de interés  $B$  (vale decir, idealmente, el LCO). A raíz de los impedimentos difusivos sufridos por reactivos y productos en las partículas de catalizador las selectividades observadas para los productos primario ( $B$ ) y secundario ( $C$ ) fueron, en algunos casos, muy diferentes a sus selectividades verdaderas.

Los resultados de las simulaciones realizadas mostraron que para incrementar la selectividad observada para el producto intermedio debe trabajarse con altos valores del módulo de reacción primaria ( $\phi_1$ ) y bajos valores del módulo de reacción secundaria ( $\phi_2$ ). En ese sentido, el tamaño de las partículas catalíticas y su porosidad afectarán a ambos módulos de reacción, y según cuál de los dos módulos resulte más afectado se tendrán efectos positivos o negativos sobre la selectividad hacia el producto de interés. En cuanto a la temperatura de operación, un incremento de la misma favorecerá la selectividad hacia el producto primario siempre que la energía de activación de la reacción primaria supere a la de la reacción secundaria. La carga de catalizador en el reactor es un parámetro operativo de fácil manejo que condiciona fuertemente la selectividad al producto intermedio, debido a que la mayor acción catalítica favorece el avance en el esquema de reacción hacia el producto secundario  $C$ .

Las hipótesis del modelo pueden ser adecuadamente satisfechas en el reactor Simulador de Riser CREC, que constituye una herramienta de análisis sumamente apropiada. Mediante el uso de resultados experimentales para el ajuste de los parámetros de dicho modelo se podría obtener información valiosa que permita hallar las condiciones operativas para maximizar la selectividad hacia un producto intermedio de interés en reacciones consecutivas.

Se espera que la extensión del modelo de reacciones consecutivas con restricciones difusivas a un sistema reactivo más complejo, como el FCC, pueda explicar ciertos aspectos de particular relevancia, y predecir condiciones operativas para maximizar el rendimiento del corte de destilados medios (LCO), el cual puede ser considerado un producto intermedio de interés ( $B$ ) en el craqueo catalítico de hidrocarburos.

## 8.2. Acciones a futuro

Los resultados obtenidos en esta Tesis permitieron lograr conclusiones sobre aspectos relevantes acerca de la influencia de la mesoporosidad intracristalina en zeolitas Y en relación a la mejora de la actividad observada y la selectividad a productos intermedios en procesos que involucren moléculas de gran tamaño, sujetas a restricciones difusivas. No obstante, surgieron interrogantes desde el punto de vista académico y de aplicación, que deberían ser explorados adecuadamente en el futuro a fin de consolidar los resultados aquí obtenidos. En este sentido se puede indicar que:

- Dado lo promisorio de los resultados hallados en cuanto a la performance catalítica de las zeolitas con mesoporosidad intracristalina, es necesario evaluar los prototipos de catalizadores que contienen estas zeolitas en el craqueo de alimentaciones de diversas características, entre las que pueden mencionarse VGOs de diversa naturaleza (nafténicos, aromáticos) o mezclas de VGO con residuos de destilación atmosférica. También sería necesario explorar diferentes condiciones operativas, como por ejemplo tiempos de reacción más prolongados o mayores relaciones cat/oil, a fin de lograr mayores conversiones, que permitan comparar más directamente los resultados obtenidos con los del proceso a escala comercial.
- Es necesario explorar nuevas condiciones de preparación de zeolitas con mesoporosidad intracristalina, que permitan obtener una óptima distribución de tamaños de mesoporos, mayor rendimiento del material modificado, buena estabilidad hidrotérmica y la posibilidad de preparación en mayor escala.
- Se considera además necesaria la extensión o adecuación del modelo de difusión-adsorción-reacción en estado transitorio para reacciones consecutivas desarrollado en esta Tesis, de modo que contemple factores como la naturaleza no-uniforme de los catalizadores de craqueo (dada la presencia de zeolita y matriz), el régimen difusivo en zeolitas, la desactivación de los sitios catalíticos, etc. Se tiene la esperanza de que, mediante el adecuado ajuste de resultados experimentales, puedan determinarse los parámetros que caracterizan al sistema de modo óptimo o al menos más eficiente. Asimismo, se considera factible el desarrollo de soluciones analíticas a dicho modelo, lo que facilitaría la determinación de los parámetros a partir de mediciones experimentales al demandar menor tiempo de procesamiento computacional.

## **REFERENCIAS**

- Adjaye, J.; Bakhshi, N. *Biomass Bioenergy* 8 (1995) 131.
- Aghakhani, M.; Khodadadi, A.; Najafi, S.; Mortazavi, Y. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3037.
- Al-Khattaf, S. *Appl. Catal. A: Gen.* 231 (2002) 293.
- Al-Khattaf, S.; de Lasa, H. *Appl. Catal. A: Gen.* 226 (2002) 139.
- Al-Khattaf, S.; Atias, J.; Jarosch, K.; de Lasa, H. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4909.
- Al-Sabawi, M.; de Lasa, H. *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 626.
- Anderson, P.; Sharkey, J.; Walsh, R. *Journal of the Institute of Petroleum* 58 (1972) 83.
- Ascher, U.; Petzold, L. *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations.* (1998) Philadelphia (USA): SIAM. ISBN 0898714125.
- Atkinson, K. *An Introduction to Numerical Analysis 2° Ed.* (1989) John Wiley & Sons. New York.
- Avidan, A. *Stud. Surf. Catal. Sci.* 76 (1993) 1.
- Ávila A.; Bidabehere, C.; Sedran, U. *Chem. Eng. J.* 132 (2007-a) 67.
- Ávila A.; Bidabehere, C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007-b) 7927.
- Awayssa, O.; Al-Yassir, N.; Aitani, A.; Al-Khattaf, S. *Appl. Catal. A: Gen.* 477 (2014) 172.
- Baas, M.; *Catal. Courier* 51 (2003) C51-A3.
- Baerlocher, Ch.; McCusker, L.; Olson, D.H. *Atlas of zeolite framework type.* 6° Ed. (2007) IZA, Elsevier.
- Barrett, E.; Joyner, L.; Halenda P. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- Bazyari, A.; Khodadadi, A.; Hosseinpour, N.; Mortazavi, Y. *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1226.
- Behera, B.; Ray, S. S.; Singh, I. D. *Fuel* 87 (2008) 2322.
- Bertero, M. *Tesis doctoral, FIQ-UNL,* (2012).
- Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran U. *Fuel* 95 (2012) 263.
- Bertero, M.; Sedran, U. *Bioresource Technology* 135 (2013-a) 644.
- Bertero, M.; Sedran, U. *Catal. Today* 212 (2013-b) 10.
- Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Renewable Energy* 60 (2013) 349.
- Bertero, M.; Sedran, U. en *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass.* Pandey, A.; Bhaskar, T.; Stöcker, M.; Sukumaran R. Eds. (2015) 355.
- Bertero, M.; Sedran, U. *Energy* 94 (2016) 171.
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2048.
- Bidabehere, C.; García J.R.; Sedran, U. *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 293.
- Biswas, J.; Maxwell, I. *Appl. Catal.* 63 (1990) 197.
- Bonetto, L.; Corma, A.; Herrero, H. *9° International Zeolite Conference, Montreal, Canadá, Anales* (1992).
- Bridgewater, A.; Cottam, M. *Energy Fuels* 6 (1992) 113.

- Bridgwater, A. *Appl. Catal. A: Gen.* 116 (1994) 5-47.
- Bridgwater, A. *Biomass Bioenergy* 38 (2012) 68.
- Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- Buchanan, J.; Adewuyi, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 247.
- Burden, R.; Faires, D. *Análisis Numérico 7º Ed.* (2001) Cengage Learning Latin America. ISBN 9706861343.
- Butt, J. *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966) 275.
- Cerqueira, H.; Caeiro, G.; Costa, L.; Ramôa Ribeiro, F. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 292 (2008) 1.
- Chang, C.; Silvestri, A. *J. Catal.* 47 (1977) 249.
- Cheng, W.; Rajagopalan, K. *J. Catal.* 119 (1989) 354
- Cheng, W.; Suarez, W.; Young, G. en *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series 291 (1992) 38.
- Chiaramonti, D.; Bonini, M.; Fratini, E.; Tondi, G.; Gartner, K.; Bridgwater, A.; Grimm, H.; Soldaini, I.; Webster, A.; Baglioni, P. *Biomass Bioenergy* 25 (2003) 85.
- Choudhary, V.; Nayak, V.; Choudhary, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1812.
- Chu, P. *Personal Communication* (1986), citado en Farcasiu y Degnan (1988).
- Corma, A., Miguel, P., Orchillés, A. *J. Catal.* 145 (1994) 171.
- Corma, A.; Díaz-Cabañas, M.; Jord, J.; Martínez, C.; Moliner, M. *Nature* 443 (2006) 842
- Corma, A.; Sauvanaud, L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 166 (2007) 41.
- Corma, A.; Martínez, C.; Sauvanaud, L. *Catal. Today* 127 (2007-a) 3.
- Corma, A.; Huber, G.; Sauvanaud, L. O'Connor, P. *J. Catal.* 247 (2007-b) 307.
- Corma, A.; Sauvanaud, L. *Catal. Today* 218–219 (2013) 107.
- Cranston, R.; Inkley, F., *Adv. Catal.* 9 (1957) 143.
- Cumming, K.; Wojciechowski, B. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- Czernik, S.; French, R.; Feik, C.; Chornet, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4209.
- Czernik, S.; Bridgwater, A. *Energy Fuels* 18 (2004) 590.
- Datka, J.; Tarach, K.; Góra-Marek, K. en *Mesoporous Zeolites, Preparation, Characterization and Applications*. García-Martínez, J.; Li K. Eds. (2015) Wiley-VCH.
- de Boer, J.; Lippens, B.; Linsen, B.; Broekhoff, J.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405.
- de Jong, K. *Catal. Today* 29 (1996) 171.
- de Jong, K.; Zečević, J.; Friedrich, H.; de Jongh P.; Bulut, M.; van Donk, S.; Kenmogne, R.; Finiels, A.; Hulea, V.; Fajula, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 10074.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Microporous Mater.* 12 (1997) 251
- de la Puente, G.; Sedran, U. *J. Catal.* 179 (1998-a) 36.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Appl. Catal. B: Env.* 19 (1998-b) 305.

- de la Puente, G.; Chiovetta, G.; Sedran, U. *3° Encuentro Sudamericano de FCC*, Río de Janeiro, Brasil, Anales (1998) 193.
- 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.; Zanon, F.; Camorin, V.; Sedran, U. *Appl. Catal A: Gen.* 197 (2000) 41.
- de la Puente, G.; Klocker, C.; Sedran, U. *Appl. Catal. B: Env.* 36 (2002) 279.
- de la Puente, G.; Falabella, E.; Figueiredo Costa, A.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 381.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Energy Fuels* 18 (2004) 460.
- de la Puente, G.; Ávila, A.; Chiovetta, G.; Martignoni, W.P.; Cerqueira, H.S.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3879.
- de Lasa, H. (1992) *U.S. Pat.* 5.102.628.
- de Lasa, H.; Kraemer, D. en *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*. de Lasa, H.; Dogu, G.; Ravella, A. Eds. NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) Kluwer Academic Publishers.
- de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M.; Kersten, S.; Way, N.; Schaverien, C.; Hogendoorn, J. *Appl. Catal. B: Env.* 96 (2010) 57.
- Degnan, T.; Chitnis, G.; Schipper, P. *Microporous Mesoporous Mater.* 35 (2000) 245.
- Del Rio, D.; Bastos, R.; Sedran, U. *Catal. Today* 213 (2013) 206.
- Devard, A.; de la Puente, G.; Passamonti, F.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 223.
- Devard, A. *Tesis doctoral*, FIQ-UNL, (2011).
- Diesel Fuel. *Specifications and Demands for the 21<sup>st</sup> Century*. UOP LLC: Des Plaines, Illinois, 1998.
- Do, D.; Rice, R. *AIChE J.* 41 (1995) 426.
- Doronin, V.; Potapenko, O.; Lipin, P.; Sorokina, T. *Fuel* 106 (2013) 757.
- Dougan, T.; Alkemade, U.; Boock, L.; Lakhanpal, B. *Advances in FCC Vanadium Tolerance, Oil Gas J.* (1994) 92.
- Dupain, X.; Krul, R.; Makkee, M.; Moulijn, J.; *Catal. Today* 106 (2005) 288.
- Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulot, H.; Bertoncini, F.; Vial, J.; Hennion, M.C. *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 2905.
- Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. *Renew. Sus. Energy Rev.* 12 (2008) 2092.
- Elliott, D. *Fuels* 21 (2007) 1815.
- Emeis, C. *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- Falabella Souza-Aguiar, E.; Murta Valle, M.; Silva, M.; Silva, D. *Zeolites* 15 (1995) 620.
- Falco, M.; Morgado, E.; Amadeo, N.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 315 (2006) 29.
- Farcasiu M. ; Degnan T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 45.

- Fogassy, G.; Thegarid, N.; Toussaint, G.; van Veen, A.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. *Appl. Catal. B: Env.* 96 (2010) 476.
- Foster, A.; Jae, J.; Cheng, Y.; Huber, G.; Lobo, R. *Appl. Catal. A: Gen.* 423 (2012) 154.
- French, R.; Hrdlicka, J.; Baldwin, J. *Energy* 29 (2010) 142.
- Froment G., Bischoff K., De Wilde J. *Chemical reactor analysis and design 3° Ed.* (2011) John Wiley & Sons, New York.
- Fung, S.; Querini, C. *J. Catal.* 138 (1992) 240.
- Fusco, J.; Einsfeldt, M.; Medeiros, J.; Freire, P.; Patricio, N.; Tan, M.; Ramos, J.; Torem, M. *IV Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Manaus, Brasil, Anales (2000) 91.
- Galiano, M.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4207.
- García-Martínez, J.; Li, K. Eds. (2015) *Mesoporous Zeolites, Preparation, Characterization and Applications*. Wiley-VCH.
- Gates, B.; Katzer, J.; Schuit, G. *Chemistry of Catalytic Process.* (1979) Mc.Graw-Hill, New York.
- Gayubo, A.; Aguayo, A.; Alonso, A.; Atutxa, A.; Bilbao, J. *Catal. Today* 106 (2005) 112.
- Gayubo, A.; Alonso, A.; Valle, B.; Aguayo, A.; Bilbao, J. *Appl. Catal. B: Env.* 97 (2010) 299.
- Gianetto, G.; Sansare, S.; Guisnet, M. *Chem. Commun.* (1986) 1302.
- Gilbert, W.; Baptista, C.; Pinho, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 166 (2007) 31.
- Gilbert, W.; Morgado, E.; Santos de Abreu, M.A.; Alvarenga, C.M.; de la Puente, G.; Passamonti, F.; Sedran, U. *7° Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Salvador, Bahia-Brasil, Anales (2008).
- Gilbert, W.; Morgado, E.; Santos de Abreu, M.; de la Puente, G.; Passamonti, F.; Sedran, U. *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 2235.
- Graça, I.; Lopes, J.; Ribeiro, M.; Ramoa, F.; Cerqueira, H.; de Almeida, M. *Appl Catal B: Env.* 101 (2011) 613.
- Gregg S.; Sing, K. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* (1982) Academic Press, New York.
- Groen, J.; Zhu, W.; Brouwer, S.; Huynink, S.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.; Pérez-Ramírez, J. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007-a) 355.
- Groen, J.; Moulijn, J.; Pérez-Ramírez, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007-b) 4193.
- Guerzoni, F.; Abbot, J. *J. Catal.* 139 (1993) 289.
- Gupalo, I.; Novikov, V.; Riazantsev, I. *Prikl. Matem. Mekan. U.R.S.S.* 46 (1982) 190.
- Gutiérrez, A.; Arandes, J.M.; Castaño, P.; Olazar, M.; Bilbao J. *Fuel* 94 (2012-a) 504.
- Gutiérrez, A.; Arandes, J.M.; Castaño, P.; Olazar, M.; Barona A.; Bilbao J. *Fuel Process. Technol.* 95 (2012-b) 8.
- Guzmán-Castillo, M.; Armendáriz-Herrera, H.; Pérez-Romo, P.; Hernández-Beltrán, F.; Ibarra, S.; Valente, J.; Fripiat, J. *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 375.

- Haag, W.; Dessau, R.; *Proc. 8th. Int. Congr. Catal.*, Berlin, Verlag Chemie, Weinheim, Vol 2 (1984) 305.
- Haag, W.; Dessau, R.; Lago R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60 (1990) 255.
- Habib, E.T. Jr. en *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphta Formation*. Lovnik, H.; Pine L. Eds. (1989) Technip, Paris.
- Harding, R.; Peters, A.; Nee, J. *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 389.
- Hayward, C.; Winkler, W. *Hydroc. Process.* (1990) 55.
- He, M. *Catal. Today* 73 (2002) 49.
- Hill, C. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. (1977) Johan Wiley & Sons, New York.
- Hoffman, H.; *Hydroc. Process.* 53 (1990).
- Huber, G.; Corma, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7184.
- Humphries, A.; Harris, D.; O'Connor P.; Avidan, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- Ibarra Baroja, A. *Tesis doctoral*, FCT-UPV, (2015).
- Jacquinet, E.; Mendes, A.; Raatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F.R.; Caeiro J.; *Appl. Catal.* 60 (1990) 101.
- Janssen, A.; Koster, A.; de Jong, K. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11905.
- Jeon, H.; Park, S.; Woo, S. *Appl. Catal. A: Gen.* 306 (2006) 1.
- Jiménez-García, G.; Aguilar-López, R.; Maya-Yescas, R. *Fuel* 90 (2011) 3531.
- Jiménez-García, G.; de Lasa, H.; Maya-Yescas, R. *Catal. Today* 220– 222 (2014) 178.
- Johnson, M.; *J. Catal.* 52 (1978) 425.
- Jorik, V. *Zeolites* 13 (1993) 187.
- Kanaujia, P.; Sharma, Y.; Garg, M.; Tripathi, D.; Singh, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 150 (2014) 55.
- Kärger, J.; Ruthven, D. *Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids*. (1992) John Wiley & Sons, New York.
- Kim, D. *AIChE J.* 35 (1989) 343.
- King, D. en *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*. de Lasa, H.; Dogu, G.; Ravella, A. Eds. NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) Kluwer Academic Publishers.
- Lappas, A.; Patiaka, D.; Dimitriadis, B.; Vasalos I. *Appl. Catal. A: Gen.* 152 (1997) 7.
- Lappas, A.; Bezergianni, S.; Vasalos, I. *Catal. Today* 145 (2009) 55
- Larsson, S.; Thomée, V. *Partial Differential Equations with Numerical Methods*. (2009) Springer-Verlag, New York.
- Lemos, F.; Ramoa Ribeiro, F.; Kern, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.; *Appl. Catal.* 39 (1988) 227.
- Lercher, J.; Gründling, Ch.; Eder-Mirth, G. *Catal. Today* 27 (1996) 353.

- Li, K.; Beaver, M.; Speronello, B.; García-Martínez, J. en *Mesoporous Zeolites, Preparation, Characterization and Applications*. García-Martínez, J.; Li K. Eds. (2015) Wiley-VCH.
- Lipson, L.; Valeri, F. *Reunión Anual Grupo Especializado Catálisis R.S.E.Co.*, Madrid, 87 (1987).
- Magnoux, P.; Cerqueira, H.; Guisnet, M. *Appl. Catal. A: Gen.* 235 (2002) 93.
- Mante, O.; Agblevor, F.; Oyama, S.; McClung, R. *Fuel* 117 (2014) 649.
- Marcilly, Ch. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 21 (1996) 297.
- Marroquin de la Rosa, J., Morones Escobar, R., Viveros García, T., Ochoa-Tapia J. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1409.
- Martinez, C.; Verboekend, D.; Pérez-Ramírez, J.; Corma, A. *Catal. Sci. Technol.* 3 (2012) 972.
- Martra, G.; Ocule, R.; Marchese, L.; Centi, G.; Coluccia S. *Catal. Today* 73 (2002) 83.
- Meirer, F.; Kalirai, S.; Morris, D.; Soparawalla, S.; Liu, Y.; Mesu, G.; Andrews, J.; Weckhuysen, B.; *Sci. Adv.* (2015) e1400199 3
- Michalakos, P.; Robinson, R.; Tang, Y. *Catal. Today* 46 (1998) 13
- Miró, E.; Ardiles, D.; Lombardo, E.; Petunchi, J. *J. Catal.* 97 (1986) 43.
- Montgomery, D.; Runger, G.. *Applied Statistics and Probability for Engineers* 3<sup>o</sup> Ed. (2003) John Wiley & sons, New York.
- Morales-Pacheco, P.; Domínguez, J.; Bucio, L.; Alvarez, F.; Sedran, U.; Falco, M. *Catal. Today* 166 (2011) 25.
- Mortensen, P.; Grunwaldt, J.; Jensen, P.; Knudsen, K.; Jensen, A. *Appl. Catal. A: Gen.* 407 (2011) 1.
- Moscou, L.; Moné, R. *J. Catal.* 30 (1973) 471.
- Murphy, M.; Taylor, J.; McCormick, R. *Compendium of Experimental Cetane Number Data*. (2004) National Renewable Energy Laboratory.
- Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. *Microporous Mesoporous Mater.* 166 (2013) 3.
- Narbeshuber, T.; Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J. *Appl. Catal. A: Gen.* 146 (1996) 119.
- Nigro, N.; Storti, M. *Métodos Numéricos en Fenómenos de Transporte* (apunte del curso de posgrado, 2007) CIMEC-UNL.
- O'Connor, P.; Yanik, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100 (1996) 323.
- O'Connor, P.; Hakuli-Pieterse, A.; Humphries, A.; Francis, J. *5<sup>o</sup> Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Maceio, Brasil, Anales (2002) 25.
- O'Connor, P. *6<sup>o</sup> Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Gramado, Brasil, Anales (2005) 250.
- O'Connor, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 166 (2007) 227.
- O'Connor, P.; Yun, K.; Corma A.; Arjan de Graaf, E.; Rautiainen, E. *PCT WO* (2007) /082629 A1.

- Oasmaa, A.; Peacocke, C. *A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids*. VTT Publications: Espoo, Finland, 2001.
- Oasmaa, A.; Elliot, D.; Korhonen, J. *Energy Fuels* 24 (2010) 6548.
- Ocelli, M.; Ritz, P. *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 53.
- Olah, G.; Prakash, G.; Sommer, J. *Superacids*. (1985) Wiley & Sons, New York.
- Park, H.; Heo, H.; Jeon, J.; Kim, J.; Ryoo, R.; Jeong, K. *Appl. Catal., B: Env.* 95 (2010) 365.
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1405.
- 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.
- Passamonti, F.; Sedran, U. *Appl. Catal. B: Env.* 125 (2012) 499.
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Gilbert, W.; Morgado, E.; Sedran, U. *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 433.
- Pecharsky, V.; Zavalij, P. Eds. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. (2009) Springer, New York.
- Pekediz, A.; Kraemer, D.; Chabot, J.; de Lasa, H. en *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*. de Lasa, H.; Dogu, G.; Ravella, A. Eds. NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) Kluwer Academic Publishers.
- Pérez-Ramírez, J.; Verboekend, D.; Bonilla, A.; Abelló, S. *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3972.
- Peters, A.; Cheng, W.; Shatlock, M.; Wormsbecher, R. Habib, E.T. Jr. en *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. Barthomeuf, D.; Derouane, E.; Holderich, W. Eds. (1990). Springer.
- Peters, A.; Cheng, W.; Roberie, T. en *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*. de Lasa, H.; Dogu, G.; Ravella, A. Eds. NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) Kluwer Academic Publishers.
- Pine, L.; Mahler, P.; Wachter, W. *J. Catal.* 85 (1984) 466.
- Pujro, R.; Falco, M.; Garrido Pedrosa, A.; Souza, M.; Morgado, E.; Sedran U. *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 1378.
- Pujro, R. *Tesis doctoral*, FIQ-UNL, (2013).
- Pujro, R.; Falco, M.; Devard, A.; Sedran U. *Fuel* 119 (2014) 219.
- Qin, Z.; Shen, B.; Yu, Z.; Deng, F.; Zhao, L.; Zhou, S.; Yuan, D.; Gao, X.; Wang, B.; Zhao, H.; Liu, H. *J. Catal.* 298 (2013) 102.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc.* COPPE (1998) Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil.
- Rawet, R.; Cerqueira, H.; Pinto, J. *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 199.
- Remy, M.; Poncelet, G. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 773.

- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.; Everett, D.; Haynes, J.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.; Unger, K. *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- Sadeghbeigi, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. 3° Ed. (2012) Elsevier.
- Sadowska, K.; Gora-Marek, K.; Datka, J. *Vib. Spectrosc.* 63 (2012) 418.
- Sadowska, K.; Wach, A.; Olejniczak, Z.; Kustrowski, P.; Datka, J. *Microporous Mesoporous Mater.* 167 (2013) 82.
- Samolada, M.; Baldauf, W.; Vasalos, I. *Fuel* 77 (1998) 1667.
- Santana, R.; Do, P.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W.; Taylor J.; Sughrue, E.; Resasco, D. *Fuel* 85 (2006) 643.
- Sato, K.; Nishimura, Y.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Shimada, H. *Microporous Mesoporous Mater.* 59 (2003) 133.
- Scherzer, J.; Ritter, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 17 (1978) 219.
- Scherzer, J. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 31 (1989) 215.
- 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 (2001) F-8.
- Schobert, M., Ma, Y. *J. Catal.* 70 (1981-a) 102.
- Schobert, M., Ma, Y. *J. Catal.* 70 (1981-b) 111.
- Secretaría de Energía de la Nación. *Res. N°1283/2006*. Ministerio de Economía y Finanzas Públicas.
- Sedran, U. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 36 (1994) 405.
- Senger, S.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2613.
- Sharma, R.; Brakhshi, N. *Biomass Bioenergy* 5 (1993) 445.
- Spretz, R.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 199.
- Srinivas, S.; Dalai, A.; Bakhshi, N. *Can. J. Chem. Eng.* 78 (2000) 343.
- Stefanidis, S.; Kalogiannis K.; Iliopoulou E.; Michailof, Ch.; Pilavachi, P.; Lappas, A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105 (2014) 143.
- Sullivan R, Egan C, Langlois G. *J. Catal.* 3 (1964) 183.
- Sutradhar, B.; Ray, P.; Ray P.; Dutta, B. *Chem. Eng. J.* 46 (1991) 91.
- Taarning, E.; Osmundsen, C.; Yang, X.; Voss, B.; Andersen, S.; Christensen, C. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 793.
- Tan, S.; Satbhai, P. *PTQ (Spring)* (2002) 93.
- Tanabe, K.; Misono, M.; Ono Y.; Harttori, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989)
- Tauster, S.; Ho, T.; Fung, S. *J. Catal.* 106 (1987) 105.
- Thiele, E. *Ind. Eng. Chem.* 31 (1939) 916.
- Tiscornia, I.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5976.
- To, A.; Resasco, D. *J. Catal.* 329 (2015) 57.

- Tonetto, G.; Atias, J.; de Lasa, H. *Appl. Catal. A: Gen.* 270 (2004) 9.
- Topsøe, N.; Pedersen, K.; Derouane, E.; *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- Torchio de Oliveira, R.; 4° *Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Manaus, Brasil, Anales (2000) 101.
- Tukur, N.; Al-Khattaf S. *Chem. Eng. Process.* 44 (2005) 1257.
- Valle, B.; Gayubo, A.; Atutxa, A.; Alonso, A.; Bilbao, J. *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007) A86.
- van der Werf, R. 39° *International Petroleum Conference*, Bratislava (1999).
- Vayenas, C.; Pavlou, S. *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 1655.
- Verboekend, D.; Groen J.; Pérez-Ramírez. *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1441.
- Verboekend, D.; Mitchell, S.; Milina, M.; Groen, J.; Perez-Ramírez, J. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14193.
- Verboekend, D.; Vilé G., Pérez-Ramírez. *Cryst. Growth Des.* 12 (2012-a) 3123
- Verboekend, D.; Vilé G., Pérez-Ramírez. *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012-b) 881.
- Verboekend, D.; Milina, M.; Mitchell, S., Pérez-Ramírez. *Cryst. Growth Des.* 13 (2013-a) 5025.
- Verboekend, D.; Keller, T.; Mitchell, S., Pérez-Ramírez. *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013-b) 1923.
- Verstraete, J.; Coupard, V.; Thomazeau, C.; Etienne, P. *Catal. Today* 106 (2005) 62.
- Vieira, R.; Pinto, J.; Biscaia, E.; Baptista, C.; Cerqueira, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.
- Vitolo, S.; Seggiani, M.; Frediani, P.; Ambrosini, G.; Politi, L. *Fuel* 78 (1999) 1147.
- Wallenstein, D.; Alkemade, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 137 (1996) 37.
- Wang, D.; Czernik, S.; Montante, D.; Mann, M.; Chornet, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- Weisz, P.B.; Swegler, E.W. *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 823.
- Wheeler, A. *Adv. Catal.* 3 (1951) 250.
- Wielers, A.; Vaarkamp, M.; Post, F. *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Williams, P.; Horne, P. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 31 (1995) 39.
- Wilson, J. *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations.* (1997) PennWell Publishing Company, USA.
- Wirge, H.; Rähse, W. *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 647.
- Wojciechowski, B.; Corma, A. *Catalytic Cracking. Catalysts, Chemistry, and Kinetics.* (1986) Marcel Dekker, New York.
- Wu, W.; Weitz, E. *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 405.
- Young, G.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 257.
- Yu, Y.; Li, X.; Su, L.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, H. *Appl. Catal., A: Gen.* 447 (2012) 115.
- Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z. *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 545.
- Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y.; *Energy Conv. Manag.* 48 (2007) 87.