PLAN DE GESTIÓN DE DATOS

Código asignado: 85520240100154LI

INFORMACION SOBRE EL PROYECTO
1. – Titulo del Proyecto
- Título del Proyecto (en castellano)
Refinación de crudo no convencional orientada a petroquímica y control de compuestos azufrados en el FCC.
- Título del Proyecto (en inglés)
Refining of non-conventional crudes aimed at petrochemistry and sulfur compound control in FCC.
- Descripción del Proyecto (en castellano) Resumen
En el marco de la situación energética nacional, con enormes reservas de recursos hidrocarburíferos de extracción no convencional, tanto de gas natural como de crudo (shale oil), que aseguran un fuerte crecimiento de la actividad gasífera-petrolera, el procesamiento de shale oil plantea un desafío para las refinerías nacionales que, con diseño y configuración para operar con crudos de otras características, no están preparadas para su aprovechamiento óptimo. Una de las opciones de mejor uso es separar tales líquidos livianos del shale oil y procesarlos en el craqueo catalítico de hidrocarburos FCC o, probablemente con incorporación de mayor valor agregado mediante la obtención de olefinas livianas, petroquímicas, en la variante deep catalytic cracking DCC. Otra opción es procesar el shale oil "completo" bajo esas condiciones. Algunas de las cuestiones más importantes a ser resuelta es la probable mejor performance de catalizadores con zeolitas jerarquizadas con mesoporosidad intracristalina asociada. Sin duda, un sistema catalítico que combine un catalizador de propiedades adecuadas, aditivos catalíticos específicos y condiciones operativas óptimas, jugará un rol fundamental en la conversión de estos recursos no convencionales, en la formación de coque y comportamiento de compuestos azufrados. Es claro el enlace entre el objetivo del proyecto dado por la propuesta de utilizar alimentaciones no convencionales en el proceso de craqueo catalítico y el catalizador, dado que tiene un rol de altísima incidencia.
- Descripción del Proyecto (en inglés) Resumen
As per the national energy situation, including huge natural gas and shale oil hydrocarbon reserves with non-conventional extraction, which ensure a strong increase in the oil and gas economy activity, shale oil refining imposes a severe challenege to national refineries. Certainly, their designs and configurations were defined to process heavier crudes. One of the options to benefit from shale oils is to remove the lighter fractions

and process them in the catalytic cracking of hydrocarbons (FCC) process or, in order to increase the added value by increasing the yield of petrochemical light olefins, in the similar deep catalytic cracking (DCC) process. Also, the complete shale oil could be processed under those conditions. One of the technical issues to be solved is the probable better performance of cracking catalysts formulated with hierarchical zeolites including intracrystalline mesoporosity. Undoubtedly, such a catalytic system, combining an appropriate catalyst and specific additives, together with optimum operative conditions, will play a fundamental role in the conversion of these non-conventional extraction resources and in the control of the yields of coke and sulfur compounds. There is a strong link between the objective of the project and the catalyst used.

- **Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en castellano)**

FCC/DCC – CRUDO NO CONVENCIONAL – ZEOLITAS JERARQUICAS – COMPUESTOS DE AZUFRE

- **Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en inglés)**

FCC/DCC – SHAIL OIL – HIERARCHICAL ZEOLITES – SULFUR COMPOUNDS

2 – Datos del Director/ar del Proyecto

- Nombre y Apellido

Marisa Guadalupe Falco

- Unidad Académica

FIQ

- Teléfono oficial de contacto

(0342) 4511370 int 6112

-Teléfono movil de contacto

(0342) 155 216 366

-E-mail del Director/a del Proyecto

mfalco@fiq.unl.edu.ar

DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO

-Describa la toma de muestras / datos a realizar

Los datos resultantes de la ejecución del proyecto se generan en laboratorio, la componente experimental en el proyecto es muy importante (síntesis, evaluación catalítica, caracterización de materiales, etc).

a) <u>Sobre la procesabilidad de shale oils y sus fracciones livianas mediante procesos catalíticos de refinación (FCC / DCC)</u>

Para la realización de las experiencias el primer paso será la construcción de un destilador de laboratorio que pueda a operar a presión atmosférica y a vacío para poder simular estos mismos procesos de refinería. El equipo consta de un balón de destilación donde

Marisa Falco

se coloca el crudo a destilar, seguido por una columna de fraccionamiento para separar eficientemente los distintos cortes, un refrigerante, una conexión a vacío con una trampa para evitar la succión de los hidrocarburos hacia la bomba, y finalmente un balón de recolección. La construcción y puesta a punto de este equipo permitirá la obtención de los diferentes cortes tanto de crudos de extracción convencional como así también de shale oils de yacimientos de Vaca Muerta. Iniciando con una destilación atmosférica los cortes obtenidos serán, nafta de topping (punto de ebullición -PE- < 220 °C), gas oil de topping (220 °C < PE < 370 °C) y un residuo atmosférico (ATR, PE > 370 °C); el ATR luego se destila a vacío (~20 mmHg) para obtener VGO (PE < 370 °C) y un residuo de vacío (PE > 370 °C).

Los crudos y sus respectivos VGOs se caracterizan mediante destilación simulada, de acuerdo con una adaptación de la norma ASTM D1160, en un cromatógrafo gaseoso HP 6890 utilizando una columna HP-1 no polar (fase estacionaria de polidimetilsiloxano) y un detector FID. La gravedad API se determinada de acuerdo con la norma ASTM D287-12b. El contenido de azufre se determina mediante fluorescencia de rayos X (XRF) en un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X Shimadzu EDX-720. El contenido de metales contaminantes mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) usando un espectrómetro Perkin-Elmer Optima 2100.

Las reacciones de craqueo con los VGOs tanto de origen convencional como no convencional se realizan en el reactor Simulador de Riser CREC. Las condiciones térmicas son, por un lado, las típicas de FCC a 550 °C, y por otro, una aproximación al DCC a 600 °C; para ambas condiciones un cat/oil de 5. Para ambos casos los tiempos de reacción varian entre 5 y 45 s con el fin de poder construir curvas de conversión y poder conocer los mecanismos que se llevan a cabo en las reacciones de craqueo. Se utiliza un catalizador equilibrado típico de FCC de tipo gasolina.

Las propiedades texturales del catalizador se determinan mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C utilizando un sortómetro Micrometrics ASAP 2020. Las propiedades cristalográficas por difracción de rayos X con un difractómetro Shimadzu XD-D1. Los metales contaminantes por ICP-OES, luego de una digestión acida. Las propiedades acidas mediante desorción a temperatura programada (TPD) de piridina con posterior metanación, la cantidad de metano se cuantificada luego con un detector FID en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A.

Los productos gaseosos y líquidos se analizan mediante una inyección online, inmediatamente después de la reacción, en un cromatógrafo HP 6890 Series equipado con una columna HP-1 y detectores FID y PFPD. La cantidad de coque se determinada mediante oxidación a temperatura programada (TPO) y posterior metanación de los óxidos de carbono, la cantidad de metano se cuantifica con un detector FID en un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8A.

Para las reacciones catalíticas utilizando crudos enteros de extracción no convencional como alimentación las condiciones de reacción son más severas que las típicas para FCC y más comparables con las condiciones de DCC, 600 y 630 °C, cat/oil de 5. Para ambas temperaturas los tiempos varian entre 5 y 45 s. Se utiliza el mismo catalizador tipo

gasolina mencionado anteriormente. Los productos fueron analizados de la manera mencionada párrafos atrás.
Para la fabricación de aditivos catalíticos con zeolita ZSM-5, se utilizan dos zeolitas con diferente relación Si/Al. Previo a la preparación del aditivo, las zeolitas son tratadas mediante steaming. La matriz utilizada es pseudo-bohemita y alúmina. La proporción de zeolitas en los aditivos fue del 50 %. Los ingredientes secos se mezclan en un recipiente con el agregado de agua, agitando hasta la formación de un gel que es extrudido sobre papel secante, y una vez seco, se muele hasta el tamaño de partícula deseado procurando no desperdiciar material con una molienda muy fina.

b) Sobre catalizadores y aditivos catalíticos con propiedades mejoradas

La mayor demanda de combustibles ha generado un incremento en el empleo de fracciones más pesadas (con puntos de ebullición mayores a 455 °C) en el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC). A su vez, la presencia de azufre en las cargas de FCC tiene consecuencias ambientales, lo que genera regulaciones más severas en cuanto al contenido de azufre en combustibles. Los catalizadores empleados en este proceso utilizan zeolita Y microporosa como principal componente activo.
Para maximizar el craqueo de las moléculas voluminosas presentes en alimentaciones más pesadas y favorecer la salida de azufre de las mismas para su posterior adsorción, se busca generar mesoporosidad intracristalina y atenuar la acidez propia la zeolita Y, manteniendo a su vez un alto grado de cristalinidad. Para esto, se modifica zeolita HY con la técnica de despolimerización-recristalización (D-R), se emplea un equipo desarrollado en el grupo y un reactor PARR. En la etapa de despolimerización se estudian el impacto de las variables HY/glicerol, temperatura, tiempo, mientras que en la etapa de recristalización se evalúa la variación de la concentración de CTAB y el pH de trabajo. La generación de mesoporisadad en los materiales se verifica por sortometría de N2 y micrografías obtenidas por TEM. La atenuación de la acidez es verificada por TPD de piridina. La recuperación de cristalinidad se confirma por DRX y micrografias TEM.
Las zeolitas modificadas son sometidas a un tratamiento de steaming para su estabilización previa a la evaluacion catalítica. La porosidad, acidez, y cristalinidad se verifica nuevamente por las técnicas ya mencionadas (DRX, TPD py, Sortometría de N2 y TEM).
Los catalizadores son generados por el mezclado de zeolita Y modificada, SiO_2 mesoporosa que actuá como matriz y SiO_2 coloidal como ligante. La evaluación de los mismos es llevada a cabo en un Reactor discontinuo, Simulador Riser CREC, bajo las siguientes condiciones: masa de catalizador 0,4, temperatura 500oC, una relación aproximada reactivo/catalizador de 4g/g y tiempos de contacto de 4,8,12 y 16 segundos. Las evaluciones se llevarán a cabo en una primera instancia con TIPB (triisopropilbeceno) como reactivo test y posteriormente se evaluarán alimentaciones comerciles (VGO). Los análisis de hidrocarburos se realizan por cromatografía gaseosa (Agilent 6890N).
Posteriormente, para estudiar el impacto en el contenido/adsorción de azufre se utilizarán reactivos modelo como alquilbenzotiofénos. El análisis de azufrados en la matriz de

hidrocarburos se llevará a cabo empleando un detector pulsado de fotometría de llama (PFPD) que se encuentra incorporado al cromatógrafo de gases.

c) <u>Sobre el control de compuestos azufrados en el FCC</u>

En la línea de control de compuestos azufrados en el proceso FCC, se emplearán catalizadores comerciales equilibrados de refinería, con y sin aditivos para la reducción de azufre, y las alimentaciones serán: VGO comercial con alto contenido de azufre, un residuo (de torre atmosférica) y sus fracciones SARA. Se medirá el contenido de azufre inicial en cada alimentación, y se lo tomará como azufre total. Luego de que cada alimentación sea procesada sobre un catalizador se volverá a medir el contenido de azufre en los productos de reacción y en la alimentación no reaccionada, luego por diferencia se conocerá el azufre eliminado en el proceso.

En la línea de control de compuestos azufrados en los productos del FCC por adsorción superficial se emplearán catalizadores desechados en refinerías (equilibrados convencionales y para residuos, con y sin incorporación de aditivos de diferente acción), sobre productos típicos del FCC, tales como diferentes cortes de gasolina y LCO (Light Cycle Oil). Se medirá el contenido de azufrados inicial en cada alimentación, y se lo tomará como carga de azufrados totales. Luego de realizada la adsorción de azufrados por los catalizadores, en condiciones de temperatura moderados (< 200°C) y tiempo necesario (hasta 12 hrs) se volverá a medir el contenido de azufrados, determinando por diferencia el azufre eliminado en el proceso.

– Datos: ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad / ser de acceso público? (marque X)	
X	**NO**
	SI. Elija una de las opciones:
	se encuentra en evaluación de protección por medio de patentes no se inició el proceso de evaluación de patentabilidad, pero podría ser protegible existe un contrato con un tercero que impide la divulgación Otro. Justifique.
– Período de Confidencialidad: Es el periodo durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El periodo máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad / serán de acceso público. **Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios. Marque su opción con "X".**	
	1 (UN) año

	2 (DOS) años
	3 (TRES) años
	4 (CUATRO) año
	5 (CINCO) años
	Otro. //
	Motivos: //

Dependencia: Secretaria de Ciencia, Arte y Tecnología

Bv. Pellegrini 2750 S3000ADQ Santa Fe
Tel: (0342) 457 1110 int.: 195
Email: cienciaytecnica@unl.edu.ar

INSTRUCTIVO PARA LLENADO DEL PLAN DE GESTIÓN DE DATOS

El PGD no es un documento definitivo, sino que se desarrollará a lo largo del ciclo de vida del proyecto.

INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO

1- Título del Proyecto (en castellano): Deberá ingresar el titulo completo del proyecto (en castellano), indicando además el código asignado por la SCAyT.

- Título del Proyecto (en inglés): Deberá ingresar el título completo del proyecto en ingles.

- Descripción del Proyecto (en castellano): Deberá ingresar la descripción del Proyecto en castellano.

- Descripción del Proyecto (en inglés): Deberá ingresar la descripción del Proyecto en inglés.

- Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en castellano): Deberá ingresar tres palabras clave descriptivas del Proyecto, en castellano.

- Palabras Clave descriptivas del Proyecto (en inglés): Deberá ingresar tres palabras clave descriptivas del Proyecto, en inglés.

2- Datos del Director/a del Proyecto

- Nombre y Apellido del Titular del Proyecto: Nombre completo y apellido del Titular del Proyecto.

- Unidad Académica: Nombre de la UA a la que pertenece el /la directora/a del Proyecto.

- Teléfono oficial de contacto: Número de teléfono de la oficina / laboratorio / Institución del Director/a del Proyecto, donde pueda ser contactado, incluyendo número de área / país (ej: Para la Santa Fe: + 54 9 342 4999-9999).

- Teléfono móvil de contacto: Número de t

- E-mail del Director/a del Proyecto: Correo electrónico de contacto del Director/a del Proyecto.

DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO

- Describa la toma de muestras / datos a realizar: Información descriptiva sobre la toma de muestras que resultaran en datos / conjuntos de datos. La descripción deberá incluir información de contexto (lugar de toman los datos; instrumentos etc).

Datos: ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad / ser de acceso público? Deberá marcar con una "X" la opción correcta. En caso de responder afirmativamente, deberá justificar debidamente, comprendiendo que solo en casos de extrema excepcionalidad esta restricción de acceso a los datos resulta practicable / aceptable.

-Período de Confidencialidad: Es el periodo durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El periodo máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad / serán de acceso público. Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios.