



*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 Química en el campo de la Catálisis Heterogénea.

# **PROCESAMIENTO EN FCC DE CORTES RESIDUALES DE ORIGEN CONVENCIONAL Y NO CONVENCIONAL**

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

**Tesista: Msc. Jayson Fals Guerra**

Director: Dr. Ulises Sedran

Jurados: Dr. Carlos Vera (INCAPE-UNL)  
Dr. Jorge Sambeth (CINDECA-UNLP)  
Dr. Eduardo Lopez (PLAPIQUI-UNS)

**21 de marzo de 2019**

Ante todo, quiero agradecer a Dios por guiar mis pasos cada día, a mi padre Jhonny Fals que en paz descanse, por todo el sacrificio y esfuerzo para brindarme las mejores oportunidades. A mi amada madre Luz Marina por todo su amor y apoyo incondicional, a Wendy mi compañera de aventuras y a mis dos amados hijos, Samantha y Joseph, por llenar mis días de amor y felicidad...A mis hermanos David, Jhonny y Jair, a mis cuñadas Lennis, Lore y Lorenita por todo el apoyo incondicional que me brindaron a la distancia.

Al Dr. Ulises Sedran, director de esta Tesis, por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo, por su dedicación y entrega durante estos cinco años. A mis compañeros del Grupo GIAC-FCC por su apoyo en los momentos que los necesité. A todo el personal de INCAPE, las chicas de administración, Gaby, Ivana y Maricel por su amable atención; a los chicos del taller mecánico, por su disposición en todo momento. A todas estas personas, y a las que no nombro aquí para no extenderme demasiado, pero que sin duda me han hecho pasar momentos amenos al compartir charlas, peñas, viajes, 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 por permitirme estudiar el Doctorado; y al Concejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por su aporte económico.

## RESUMEN

Dado el crecimiento demográfico y económico de las últimas décadas, que se tradujo en una mayor demanda de energía en las actividades productivas, como también de parte de la población general en busca de mayor confort, se ha profundizado el consumo de los recursos hidrocarburíferos convencionales. Ante esta problemática, la necesidad de incrementar el aprovechamiento de estos recursos (es decir, lograr una “mayor conversión de fondo de barril”), la existencia de mayor demanda de productos destilados medios (diesel), la creciente severidad de la legislación orientada al control ambiental y el potencial generado por el descubrimiento de importantes yacimientos de crudos no convencionales en el ámbito nacional, motivan a optimizar la utilización de cortes residuales de crudos en unidades de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC). El FCC es el principal proceso de conversión en las refinerías. A escala laboratorio se puede evaluar la reactividad de diferentes alimentaciones sobre catalizadores de FCC en un reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial, lo cual permite una aproximación real a los resultados observados en el proceso comercial de refinación.

Con base en la problemática planteada, el desarrollo de esta Tesis Doctoral se rigió por las siguientes líneas de acción:

Inicialmente se evaluó el craqueo de un gas oíl de vacío de origen convencional suministrado por una refinería (VGO<sub>M</sub>) y sus fracciones más representativas (saturada FS, aromática FA y resinas FR) a través de la performance catalítica de dos catalizadores equilibrados de FCC (ECAT-D y ECAT-R), los cuales fueron formulados específicamente para procesar distintas alimentaciones. Se utilizó el reactor de laboratorio Simulador de Riser CREC. De este modo se generó información de referencia. La conversión, la distribución de productos y la desactivación por deposición de coque estuvieron dominadas por las propiedades del catalizador y las características de la alimentación. Así, el catalizador de mayor acidez, contenido de zeolita y microporosidad (ECAT-D), fue más activo en el craqueo de las cargas con mayor carácter parafínico, como la fracción FS y el VGO<sub>M</sub>, favoreció la producción de gases en el craqueo de la fracción FS y el VGO<sub>M</sub>, y sufrió el mayor impacto por la deposición

de coque al favorecer su producción, siendo las fracciones FA y FR las que forman más coque.

La segunda línea de trabajo se basó en la generación de mesoporosidad sobre una zeolita Y, para mejorar el acceso de las moléculas voluminosas presentes en las alimentaciones a los sitios catalíticos. Las modificaciones se realizaron por lixiviación en medio alcalino, empleando una solución de NaOH 0.1 M. Luego del tratamiento de desilicación no sólo se observó un incremento de la mesoporosidad intracristalina, sino que además se incrementó su acidez, tanto Brønsted como Lewis. La evaluación catalítica de ambas zeolitas Y, patrón y desilicada, se realizó en el reactor Simulador de Riser CREC utilizando el VGO<sub>M</sub> de origen convencional y sus fracciones de saturados, aromáticos y resinas. Los experimentos con las fracciones mostraron a qué tipo de productos contribuyen especialmente cada una de ellas. En líneas generales mediante el tratamiento alcalino se logró mejorar la actividad de la zeolita Y, la que tuvo mayor selectividad a coque.

Los experimentos de conversión de alimentaciones de origen no convencional se realizaron con tres alimentaciones: el Crudo<sub>NC</sub>, proveniente de un yacimiento de la región de Vaca Muerta en la provincia de Neuquén; el VGO<sub>NC</sub> y el ATR<sub>NC</sub>, ambos obtenidos en laboratorio a partir del Crudo<sub>NC</sub>. Además de estas tres alimentaciones, también se realizó el craqueo de la fracción mayoritaria (saturados, FS) presente en el VGO<sub>NC</sub> y, a modo comparativo, también se realizaron experimentos con VGO<sub>C</sub>, gas oil de vacío de origen convencional. Los valores de conversión obtenidos con el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub> (en el orden de 60-90 % *p/p*) sobre ambos catalizadores equilibrados fueron mayores que los observados comercialmente para alimentaciones de origen convencional. Se pudo observar que estas alimentaciones de origen no convencional favorecieron notablemente la producción de gases y presentaron bajas producciones de gasolina, LCO y coque en relación al de origen convencional VGO<sub>C</sub>. Con el objetivo de predecir el resultado de la incorporación parcial de cortes de origen no convencional a esquemas típicos de refinación, donde el FCC opera con VGOs convencionales, representados en esta Tesis por la carga VGO<sub>C</sub>, se realizaron mezclas de VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> con relación másica 50:50 y VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> con relación másica 80:20 y se evaluaron sobre los dos catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R. La incorporación parcial de residuos y gas oil de vacío de origen convencional mejoró la producción de los

productos de mayor demanda como los combustibles líquidos (gasolina y LCO) y coque, que favorece el balance energético del proceso.

Con el desarrollo de estas líneas de acción se contribuyó al conocimiento de la procesabilidad de cargas de origen no convencional, abarcando no sólo el corte típico de procesamiento en FCC (el gas oíl de vacío), sino también el co-procesamiento de un residuo de origen no convencional ( $ATR_{NC}$ ) y el co-procesamiento de VGOs de origen convencional ( $VGO_C$ ) y no convencional ( $VGO_{NC}$ ). También se evaluó el procesamiento en FCC del crudo de origen no convencional ( $Crud_{NC}$ ), alternativa que bajo la configuración actual de las refinerías nacionales no se presenta como viable, pero que complementa la definición del potencial de procesabilidad de estos recursos hidrocarburíferos no convencionales.

## ÍNDICE

### Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1. Introducción.....	1.1
1.2. Craqueo de hidrocarburos.....	1.4
1.2.1. Evolución histórica del craqueo catalítico de hidrocarburos.....	1.4
1.2.2. Craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (FCC).....	1.7
1.2.2.1. Economía del proceso.....	1.11
1.2.3. Catalizadores de FCC.....	1.12
1.2.3.1. Zeolitas.....	1.13
1.2.3.1.1. Actividad y selectividad de zeolitas.....	1.15
1.2.3.2. Propiedades y caracterización de los catalizadores de FCC.....	1.19
1.2.4. Reacciones típicas en el proceso FCC.....	1.24
1.2.5. Desactivación catalítica.....	1.31
1.2.5.1. Formación y naturaleza del coque.....	1.32
1.3. Crudo de extracción convencional y no convencional.....	1.34
1.3.1. Residuos de petróleo y sus fracciones SARA.....	1.37
1.3.1.2. Fraccionamiento SARA.....	1.38
1.4. Evaluación de FCC en el laboratorio.....	1.39
1.5. Objetivos.....	1.43

### Capítulo 2. Experimental

2.1. Introducción.....	2.1
2.2. Esquema experimental.....	2.1
2.3. Modificación de la estructura porosa de una zeolita Y.....	2.3
2.3.1. Tratamiento alcalino.....	2.3
2.3.2. Estabilización hidrotérmica.....	2.5
2.4. Caracterización fisicoquímica de catalizadores.....	2.7
2.4.1. Análisis espectroscópico.....	2.8
2.4.1.1. Espectroscopía infrarroja (IR).....	2.8
2.4.1.2. Difracción de rayos X.....	2.12

2.4.1.3. Análisis elemental.....	2.14
2.4.2. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Py).....	2.14
2.4.3. Análisis textural.....	2.15
2.5. Obtención de alimentaciones a emplear en los experimentos de craqueo.....	2.21
2.5.1. Obtención de los VGOs y ATR en laboratorio .....	2.22
2.5.2. Fraccionamiento SARA.....	2.25
2.5.2.1. Prueba de actividad de la arcilla .....	2.25
2.5.2.2. Obtención de las fracciones SARA .....	2.27
2.5.3. Destilación simulada.....	2.28
2.6. Craqueo catalítico de hidrocarburos en el reactor Simulador de Riser CREC.	2.30
2.6.1. Reactor Simulador de Riser CREC .....	2.31
2.6.2. Análisis de los productos de reacción .....	2.37
2.6.2.1. Análisis de los productos gaseosos por GC.....	2.38
2.6.2.2. Determinación del coque depositado sobre la superficie del catalizador...	2.42
2.6.3. Balances de masas en el reactor Simulador de Riser CREC .....	2.45
2.6.4. Conversiones, rendimientos y selectividades .....	2.48

### Capítulo 3. Caracterización de catalizadores y alimentaciones

3.1. Introducción.....	3.1
3.2. Propiedades estructurales y ácidas de las zeolitas Y (fresca y sometida a desilicación).....	3.1
3.2.1. Propiedades texturales y cristalinas .....	3.2
3.2.2. Propiedades ácidas.....	3.7
3.3. Propiedades estructurales y ácidas de los catalizadores comerciales .....	3.10
3.3.1. Propiedades texturales y cristalinas .....	3.11
3.3.2. Propiedades ácidas.....	3.13
3.4. Propiedades de las alimentaciones .....	3.16
3.4.1. Fracciones SARA .....	3.18
3.4.2. Caracterización de las alimentaciones usadas en el proceso FCC .....	3.19
3.5. Conclusiones parciales .....	3.24

**Capítulo 4.** Reactividad de un VGO de origen convencional y de sus fracciones SAR sobre catalizadores equilibrados de FCC y zeolitas Y modificadas

4.1. Introducción.....	4.1
4.2. Craqueo catalítico de VGO <sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre catalizadores equilibrados de FCC .....	4.2
4.2.1. Performance catalítica .....	4.2
4.2.1.1. Conversión.....	4.3
4.2.1.2. Distribución de productos.....	4.5
4.2.2. Producción de coque sobre catalizadores equilibrados .....	4.8
4.2.2.1. Rendimientos a coque .....	4.9
4.2.2.2. Naturaleza del coque .....	4.11
4.2.3. Cambios en las propiedades del catalizador por la deposición de coque .....	4.15
4.2.3.1. Propiedades texturales .....	4.15
4.2.3.2. Pérdida de acidez.....	4.18
4.3. Craqueo catalítico de VGO <sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre zeolitas Y .....	4.21
4.3.1. Performance catalítica .....	4.21
4.3.1.1. Conversión.....	4.22
4.3.1.2. Distribución de productos.....	4.24
4.3.2. Producción de coque sobre las zeolitas Y .....	4.26
4.3.2.1. Rendimientos a coque.....	4.26
4.3.2.2. Naturaleza del coque .....	4.27
4.3.3. Cambios en las propiedades de las zeolitas por deposición de coque .....	4.31
4.3.3.1. Propiedades texturales .....	4.31
4.3.3.2. Pérdida de acidez .....	4.34
4.4. Conclusiones parciales .....	4.37

**Capítulo 5.** Craqueo catalítico de hidrocarburos de origen no convencional

5.1. Introducción.....	5.1
5.2. Craqueo catalítico de Crudo <sub>NC</sub> , VGO <sub>NC</sub> y su fracción FS, ATR <sub>NC</sub> y VGO <sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R .....	5.2
5.2.1. Conversión.....	5.2

5.2.2. Distribución de productos.....	5.5
5.2.2.1. Gases (gas seco, GS y gas licuado de petróleo, GLP) .....	5.5
5.2.2.2. Gasolina.....	5.8
5.2.2.3. LCO .....	5.12
5.2.2.4. Coque. Rendimientos y propiedades .....	5.15
5.3. Efecto de la temperatura de reacción en el craqueo de VGO <sub>NC</sub> y VGO <sub>C</sub> .....	5.18
5.4. Conclusiones parciales .....	5.21

**Capítulo 6.** Co-procesamiento catalítico de fracciones de crudo de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub> y ATR<sub>NC</sub>) en FCC

6.1. Introducción.....	6.1
6.2. Co-procesamiento catalítico de VGO <sub>NC</sub> con VGO <sub>C</sub> .....	6.2
6.2.1. Conversión.....	6.3
6.2.2. Distribución de productos.....	6.4
6.2.2.1. Gases (gas seco, GS y gas licuado de petróleo, GLP) .....	6.4
6.2.2.2. Gasolina.....	6.7
6.2.2.3. LCO .....	6.9
6.2.3. Coque. Rendimientos y propiedades .....	6.11
6.3. Co-procesamiento catalítico de VGO <sub>NC</sub> con ATR <sub>NC</sub> .....	6.14
6.3.1. Conversión.....	6.15
6.3.2. Distribución de productos.....	6.16
6.3.2.1. Gases (gas seco, GS y gas licuado de petróleo, GLP) .....	6.16
6.3.2.2. Gasolina.....	6.18
6.3.2.3. LCO .....	6.20
6.3.3. Coque. Rendimientos y propiedades .....	6.22
6.4. Conclusiones parciales .....	6.26

**Capítulo 7.** Conclusiones y acciones a futuro

7.1. Conclusiones.....	7.1
7.2. Acciones a futuro.....	7.16

# **Capítulo 1**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Introducción**

En la actualidad el petróleo, junto a otros recursos fósiles, como el gas natural, son la principal fuente de energía a nivel nacional, representando más del 85 % de la matriz energética del país (Secretaría de Energía de la Nación). Buena parte de los hidrocarburos que componen el petróleo poseen elevados pesos moleculares, por lo cual deben ser procesados para ser convertidos en compuestos de mayor utilidad. Este aspecto constituye la principal fuerza impulsora para procesos de refinación orientados a la reducción del tamaño molecular de tales componentes.

Entre los procesos de conversión más antiguos en las refinerías se encuentra el craqueo térmico, cuyo objetivo es reducir el tamaño molecular por aplicación de energía térmica, sin otros complementos externos como catalizador o incorporación de hidrógeno. Ante la necesidad de mejorar el proceso se implementó el uso de catalizadores, dando origen al craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (FCC), que en la actualidad es el proceso de conversión más importante en la refinación de hidrocarburos. La alimentación usualmente empleada en el proceso 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>). El VGO es uno de los cortes separados en la torre de destilación a vacío, aguas abajo de la torre de destilación atmosférica, cuyos fondos la alimentan. En el FCC los hidrocarburos de elevado peso molecular presentes en el VGO entran en contacto con un catalizador a altas temperaturas, dando origen a una gran variedad de productos de interés como gases, olefinas livianas que se constituyen en materia prima para la industria petroquímica, gasolina y destilados medios.

En general, el mayor consumo de diesel (particularmente en las economías de fuerte crecimiento) lleva a incrementar las producciones de dicho producto. Es previsible entonces que las refinerías operen en modo de maximización de diesel, sujetas al empleo de crudos de menor calidad (Fusco y col., 2000) y al cumplimiento de la legislación ambiental. Por otro lado, sumado a la menor demanda de fuel oil, el agotamiento progresivo de las fuentes de mayor calidad y las oscilaciones en el costo del crudo motivan la mayor utilización de residuos en las unidades de FCC (Harding, 2001).

Los residuos son mezclas complejas de hidrocarburos que se caracterizan por su elevada densidad, viscosidad y peso molecular, además de una baja relación H/C (Golmohammadi y col., 2016). En los distintos cortes pesados y residuos de petróleo es usual definir cuatro tipos de componentes (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, lo que es designado comúnmente con la sigla SARA), que poseen elevados pesos moleculares y puntos de ebullición. Sus estructuras son complejas y, como en el caso de los asfaltenos, no son conocidas en profundidad (Letzsch y col., 1993). El aprovechamiento de estos residuos representa un aumento en la conversión del fondo del barril, y el diferencial de precios entre los crudos livianos y los de menor calidad constituye un fuerte incentivo para su procesamiento.

El procesamiento de cortes residuales para la obtención de productos con relación H/C mayor incluye procesos de rechazo de carbono, entre los que el delayed coking ofrece ventajas importantes, y procesos catalíticos (con agregado de hidrógeno, como el hidro craqueo, o sin agregado de hidrógeno, como el FCC, tanto en su versión convencional como la desarrollada para residuos (RFCC)). Los procesos catalíticos que necesitan hidrógeno a alta presión requieren altas inversiones. En los de rechazo de carbono, que pueden presentar soluciones más efectivas en sus aspectos económicos, el uso del carbón rechazado (coque, asfalto) puede obligar a la incorporación de sistemas de combustión o gasificación para generar energía eléctrica, lo que en ocasiones puede representar muy importantes inversiones. Frente a otras alternativas tecnológicas para procesar estas alimentaciones, como hidro craqueo, coking, desasfaltado por solventes, etc., el FCC resulta una de las más eficientes (Phillips, 2002) y actualmente existen tecnologías de FCC que pueden procesar 100 % de residuos (Fusco y col., 2000).

El procesamiento de cortes residuales en el FCC demanda conocimientos fundamentales y de evaluación de catalizadores y alimentaciones. Parte de esta necesidad radica en que los crudos más pesados y las fracciones residuales contienen mayor cantidad de metales contaminantes para el catalizador, aromáticos polinucleares (precursores de coque) y especies con heteroátomos como azufre y nitrógeno (productoras de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>) (Sahu y col., 2015). Otro hecho a considerar es que la proporción de residuos en la alimentación es cambiada con frecuencia en las refinerías, de acuerdo con la economía global de la planta y siguiendo procedimientos empíricos. Así, los métodos de selección de catalizadores y de evaluación del proceso, cuando se

agregan residuos, deben considerar tanto a los mismos como a las alimentaciones (de origen convencional y no convencional) a las que se incorporan, lo que agrega un factor de fuerte complejidad.

En relación a aspectos fundamentales, se conocen con pocos detalles las reactividades de los componentes característicos de los distintos cortes residuales que se pueden introducir al FCC y sus contribuciones específicas a los diferentes productos de reacción (Gilbert y col., 2000), como también el efecto causado en la desactivación del catalizador. En uno de los pocos trabajos existentes en la literatura al respecto, se reportó el fraccionamiento de un residuo atmosférico proveniente de un crudo nafténico, mediante la aplicación de la norma ASTM D2007-11, en sus cuatro fracciones SARA constituyentes y se evaluó la reactividad de cada una de ellas utilizando catalizadores comerciales suministrados por una refinería (Pujro y col., 2014). De ese trabajo se obtuvo información sobre la dependencia de la distribución de productos de la naturaleza de la alimentación.

Este análisis introductorio define la relevancia fundamental y tecnológica del problema del procesamiento de cortes pesados y residuos del petróleo. De lo expuesto, se deduce que es absolutamente conveniente conocer con anticipación el impacto sobre la producción y la composición de los productos de mayor demanda (gases, gasolina y diesel) y sobre la producción de coque, derivado de la incorporación de distintos cortes residuales al FCC. Estos interrogantes se acentúan si el crudo a procesar es de origen no convencional y, en particular, si aún no ha sido incorporado de modo sistemático como carga a los procesos de refinación, tal como sucede en el caso nacional.

En este sentido, se hace necesario predecir el resultado de la incorporación parcial de cortes de origen no convencional a esquemas típicos de refinación, donde el FCC opera con VGOs convencionales. También se estudia el caso representado por una refinería donde el crudo sea totalmente de origen no convencional. Esta opción no es en principio esperable en lo inmediato, pero los experimentos podrían aportar información de interés, particularmente para el caso en que el FCC utilice como carga un VGO de origen no convencional al que se le incorporen residuos.

## **1.2. Craqueo de hidrocarburos**

### **1.2.1. Evolución histórica del craqueo catalítico de hidrocarburos**

El petróleo está conformado por una gran cantidad de compuestos, en su mayoría hidrocarburos, estando presente también moléculas con heteroátomos (azufre, hierro, cobre, sodio, vanadio, níquel, entre otros), los cuales son elementos indeseables en su procesamiento posterior. Estos hidrocarburos que componen el petróleo se descomponen a temperaturas mayores a 450 °C, dando origen a moléculas más pequeñas. A este fenómeno de transformación de moléculas pesadas en otras de menor peso molecular por efecto de la temperatura se le denomina craqueo térmico, siendo éste el proceso de craqueo de hidrocarburos más antiguo y simple (Avidan, 1993). A comienzos del siglo XX, con la aparición del automóvil, el petróleo se convirtió en la principal fuente de energía empleada por el hombre. Hasta ese momento la gasolina obtenida y utilizada como combustible era un subproducto del proceso, pasando entonces a convertirse en el producto principal. Este hecho provocó el rápido auge del craqueo térmico y ya en 1913 fué desarrollado industrialmente. Frente al rápido incremento de la demanda, M.W. Kellogg en 1924 desarrolló un nuevo proceso a alta presión que permitió aumentar considerablemente la producción de gasolina (Johnson, 1996).

Ya en 1943 más del 50 % de la gasolina obtenida se producía por craqueo térmico (Blazek, 1971). Desafortunadamente, la gasolina producida por craqueo térmico era rica en olefinas y diolefinas, las cuales polimerizaban durante su almacenamiento provocando una disminución del octanaje de la misma. Simultáneamente a los avances del craqueo térmico, se empezó a desarrollar el proceso de craqueo catalítico, que acabaría desplazando a su predecesor. Los primeros intentos de craqueo catalítico fueron llevados a cabo en 1915 por E.W. Gray y A.M. McAfee de la Gulf Oil Corporation, quienes pretendían convertir residuos de destilación empleando tricloruro de aluminio. Sin embargo, el proceso resultaba inviable económicamente debido a la dificultad de recuperar el catalizador.

En 1936, la Socony-Vacuum Oil Company, basándose en los descubrimientos de E. Houdry, comercializó la primera unidad de craqueo catalítico en lecho fijo utilizando

una arcilla de tipo montmorillonita acidificada. La unidad funcionaba cíclicamente, es decir, una vez el catalizador se había desactivado, era tratado con vapor y finalmente se regeneraba, volviendo a iniciar el ciclo tal como se muestra en la Figura 1.1. Posteriormente se desarrolló el concepto de lecho móvil, lo que permitía incrementar la capacidad de esas unidades. Éste fue aplicado a través de un sistema de cangilones desde el regenerador hasta el reactor. Este sistema mecánico fue sustituido posteriormente por uno neumático, el cual es conocido como Thermofor Catalytic Cracking (TCC).

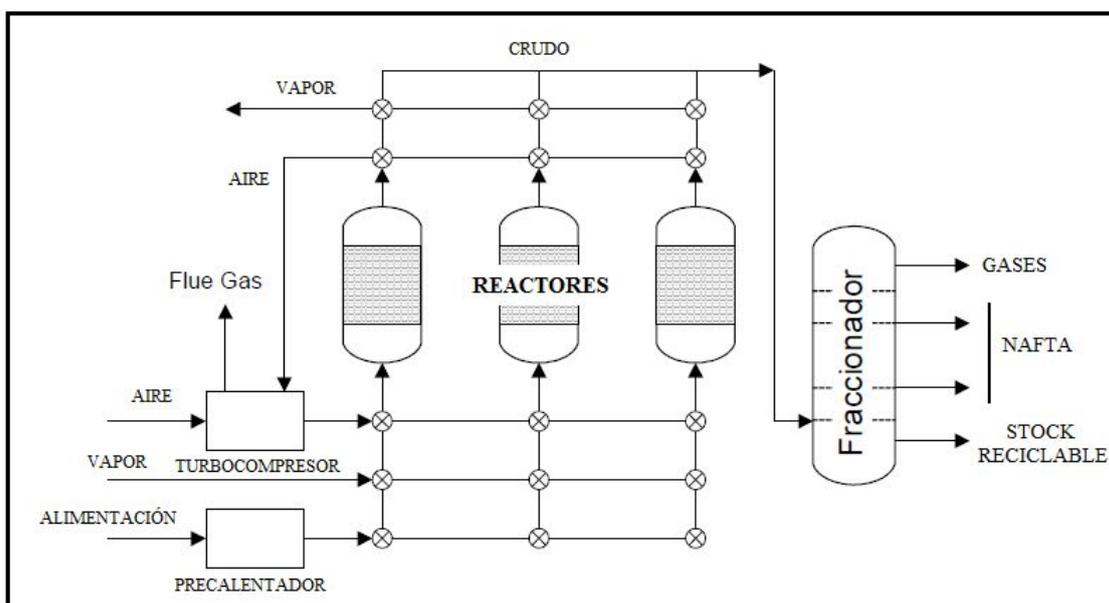


Figura 1.1. Esquema de la unidad de craqueo catalítico desarrollada por Houdry.

A principios de los años 50 las arcillas naturales fueron sustituidas por el primer catalizador sintético microesferoidal, las sílices-alúminas amorfas con bajo contenido en alúmina, lo que produjo un incremento en la actividad, estabilidad y selectividad. La mayor estabilidad permitió alcanzar mayores temperaturas en el regenerador (Murcia, 1992), disminuyendo así el tiempo de residencia en éste. Con todos los cambios incorporados en el proceso, aún así, la actividad del catalizador seguía siendo relativamente baja y el craqueo se llevaba a cabo en un lecho fluidizado con tiempos de residencia del catalizador del orden de 30 a 120 segundos. A mediados de esa década se aumentó la proporción de alúmina en el catalizador hasta un 25 %, mejorando la actividad y la estabilidad hidrotérmica. Este hecho posibilitó el desarrollo, por parte de Shell, del reactor tipo riser (Murcia, 1992), o sea, el craqueo catalítico en lecho

fluidizado, permitiendo reducir considerablemente el tiempo de residencia del catalizador con respecto al lecho denso (entre 5 y 15 segundos con esta nueva disposición), incrementando aún más la capacidad de producción.

Sin embargo, la verdadera revolución estaría dada por la utilización de zeolitas sintéticas como catalizador, propuesta en 1960 (Rabo y col., 1960; Weisz y col., 1960). El empleo de las zeolitas presentaba varias ventajas frente a las sílice-alúmina amorfas: i) mayor actividad debido a una mayor densidad de sitios ácidos, ii) mayor selectividad a gasolina y menor a gas seco y coque, iii) mayor estabilidad frente a procesos térmicos e hidrotérmicos, mayor resistencia mecánica y mayor resistencia frente a la presencia de metales contaminantes, como níquel y vanadio.

Las propiedades de estos catalizadores permitieron emplear condiciones más severas en las unidades de craqueo, con el fin de aumentar la conversión y capacidad de procesamiento. Se generalizó el empleo del reactor tipo riser, lo que condujo a su vez a una modificación de los antiguos diseños del FCC. La preparación de la zeolita Y también sufrió una serie de modificaciones durante los siguientes años, tal como la ultraestabilización (USY), obtenida por tratamiento hidrotérmico, con el fin de llevar a cabo una desaluminización controlada, o la introducción de tierras raras (REY), mejorando la estabilidad y selectividad.

A mediados de los años 70, y en plena crisis energética, fue necesario mejorar la economía del proceso introduciendo en el FCC un porcentaje cada vez mayor de residuos de destilación. El problema principal era el alto contenido en metales, fundamentalmente níquel y vanadio, así como el alto nivel de carbón Conradson, principal contribuyente a la formación de coque. Las ventajas que conllevaría el procesamiento de residuos serían un mayor aprovechamiento de los fondos del barril, con menor producción de asfalto y mayor rendimiento a gasolina, aunque la fracción diesel fuese de baja calidad (Biswas y col., 1990).

En 1974 aparecieron en el mercado los primeros aditivos de catalizador, los promotores de combustión basados generalmente en platino. A finales de los años 70 surgieron los aditivos pasivadores de metales, basados en compuestos de antimonio o bismuto, con lo que se conseguía mejorar el procesamiento de residuos. En las

siguientes décadas, la creciente presión para el cuidado medioambiental marcó la evolución del proceso de FCC. Dichas restricciones medioambientales apuntaban tanto a las emisiones nocivas de estas unidades como a las emisiones provocadas por los vehículos que emplean los productos del FCC. En este escenario se propició la introducción de numerosos aditivos destinados, por una parte, a limitar las emisiones nocivas, principalmente de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> a la salida del regenerador, así como a mejorar la distribución de productos (reformulación de gasolina, aumento del octanaje, producción de propeno y butenos para alquilación).

En la actualidad el craqueo catalítico en lecho fluidizado continúa siendo el proceso más importante dentro de la refinación de petróleo, desarrollándose continuamente nuevas tecnologías.

### **1.2.2. Craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (FCC)**

Dentro del conjunto de procesos que conforman una refinería, el de craqueo catalítico de hidrocarburos es considerado el de mayor rentabilidad e importancia (Speight, 2003). Las unidades de FCC procesan principalmente gas oils de vacío, a los que se suele incorporar cierta proporción de residuos o cortes más pesados, de bajo valor económico, para producir combustibles líquidos (gasolinas y destilados medios) y gaseosos (gas seco y gas licuado de petróleo), y materias primas para procesos derivados (King, 1992; O'Connor, 2007; Jiménez-García y col., 2011). Desde su desarrollo inicial en la década de 1940 ha sufrido diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y a los catalizadores empleados, incrementando su eficiencia y los beneficios económicos, y atendiendo las demandas específicas de cada refinería (King, 1992; Sadeghbeigi, 2012).

En el año 2002 la capacidad mundial de procesamiento de estas unidades era de 14.21 millones de barriles por día (b/d), con un incremento anual estimado de 0.92 millones de b/d hasta 2005, únicamente superado por las unidades de hidrotratamiento (Prada, 2004), lo que da idea de su importancia dentro de la industria de refinación del petróleo.

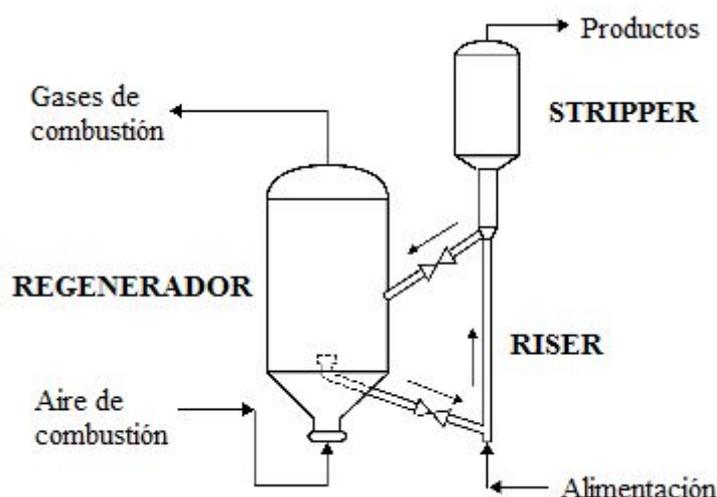
La unidad de FCC está compuesta por tres secciones principales: el reactor/regenerador, la fraccionadora principal y la sección de recuperación de gases (conocida también como unidad de concentración de gases o de recuperación de vapores). En la primera sección, la alimentación precalentada (a aproximadamente 250 °C) (van der Werf, 1999) entra en contacto en la base del reactor riser con el catalizador que fue regenerado a alta temperatura (aproximadamente 700 °C) (Sadeghbeigi, 2012). Debido al contacto con el catalizador muy caliente, se produce la vaporización y el craqueo inicial de la alimentación, con 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 y 530 °C. Durante dicho ascenso suceden las reacciones de craqueo, generándose múltiples productos, dentro de los cuales el coque que se deposita sobre los sitios activos del catalizador lo desactiva. El tiempo de residencia es en general menor a 5 segundos. En la parte superior del reactor el catalizador es separado de los productos por medio de una batería de ciclones. Luego, para recuperar la mayor cantidad de productos posibles, los hidrocarburos que quedan adsorbidos sobre el catalizador a la salida del riser, son desprendidos inyectando vapor en contracorriente con un tiempo de residencia suficiente (entre uno y dos minutos) para su arrastre. Esta etapa del proceso es conocida como stripping, que es un proceso de transferencia de masa, aunque pueden darse reacciones de craqueo, desalquilación y condensación (Magnoux y col., 2002).

Luego el catalizador desactivado pasa al regenerador, donde se produce la combustión del coque depositado, lo que aporta la energía necesaria para que el reactor mantenga su temperatura, teniendo en cuenta que las reacciones de craqueo son fuertemente endotérmicas. Esta energía es transportada por las partículas calientes de catalizador. Durante esta etapa las condiciones a las que se somete el catalizador son muy severas, con temperaturas superiores a 700 °C y en presencia de vapor de agua. Luego el catalizador regresa al riser para comenzar un nuevo ciclo de reacción como se ilustra en la Figura 1.2 (King, 1992; Jiménez-García y col., 2011; Sadeghbeigi, 2012). El conjunto de partículas de catalizador circulante se denomina catalizador equilibrado o de equilibrio.

En la unidad de fraccionamiento son separados los productos de reacción, según sus correspondientes puntos de ebullición, en fondos, aceite pesado de ciclo (HCO),

aceite liviano de ciclo (LCO), gasolina y gases; luego, cada una de estas corrientes será sometida a operaciones adicionales de separación y acondicionamiento.

Las drásticas condiciones con las que el catalizador se encuentra en el regenerador, junto con el envenenamiento producido por metales pesados, principalmente Ni y V, hacen que el catalizador pierda actividad de forma irreversible. Además, parte del catalizador se pierde en forma de finos a la salida del regenerador. Por estas razones, para mantener el nivel de actividad deseado se extrae catalizador de equilibrio y se reemplaza por catalizador fresco (Make-up), en proporción aproximada a 1-2 % diario del inventario.



**Figura 1.2.** Sección de reactor/regenerador en unidad de FCC.

Las unidades de FCC presentan diferentes modos de operación, dependiendo de los productos que se quieran maximizar. Existen tres maneras típicas de operación: modo olefinas, modo gasolina y modo 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.

**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
C4 Olefinas/Parafinas	1.6	1.8	2.1
Gasolina C5+ (% v/v)	43	60	55
RON	90.5	93.2	94.8
LCO (% v/v)	37.5	13.9	10.1
Índice de cetanos	34.3	24.3	20.6

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

Cabe mencionar que existe relativamente poca información en la literatura abierta en la que se describa el efecto del tipo de alimentación, particularmente de sus componentes según el tipo de crudo, sobre la desactivación de catalizadores y la distribución de productos. En general, estos aspectos son encarados en las refinerías mediante enfoques empíricos, los que suelen resultar muy costosos en términos de productividad y valores económicos. Es por ello que se ha planteado como principal objetivo de esta Tesis Doctoral determinar el potencial de aprovechamiento de crudos nacionales convencionales y no convencionales, y sus fracciones residuales (atmosférica y gas oil de vacío), al ser incorporadas como parte de las cargas al craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC). Con el cumplimiento de este objetivo general se obtendría un conocimiento detallado del impacto de la composición de diferentes tipos de alimentaciones, tanto convencionales como no convencionales, frente a zeolitas con diferente grado de mesoporosidad intracristalina y diversos catalizadores equilibrados, sobre la producción y composición de los productos, con énfasis sobre la incidencia de la formación de coque en la desactivación.

### 1.2.2.1. *Economía del proceso*

La refinación del petróleo, como cualquier actividad industrial, debe generar rentabilidad para resultar viable. Así, se obtienen combustibles y otros derivados del petróleo, de alta calidad, en la cantidad que demande el mercado y a un precio razonable. Conjuntamente, deben generarse márgenes que aseguren una rentabilidad razonable con las altas inversiones. El margen económico de la refinación está relacionado con el precio del crudo, de los productos obtenidos y los costos de producción:

$$[(\text{valor comercial de los productos}) - (\text{precio de los crudos} + \text{costo de operación})].$$

El mercado de los productos obtenidos en la refinación del petróleo demanda cada vez mejor calidad, tanto en términos técnicos como de impacto medioambiental, lo que conlleva elevados costos de inversión para poder brindar soluciones. Sin embargo, dentro de este mercado, el precio del producto final no suele compensar el mayor costo de inversión asociado a la mejora en su calidad, debido a mercados muy competitivos, tecnologías fácilmente accesibles y a las nuevas reglamentaciones (por ejemplo, contenido de azufre en gasolina y diesel). En general, con las nuevas especificaciones de calidad que han entrado en vigencia en las últimas décadas, se han producido aumentos en los precios de los productos.

El incremento del margen económico que debe compensar este costo extra, debe generarse mediante la obtención de más cantidad de productos procesados (economías de escala) y de mayor valor añadido (conversión de pesados a livianos). Además, es necesario sumar otros factores de competitividad como:

Combinación adecuada de la calidad de los crudos con tecnologías apropiadas para su procesamiento.

Ubicación geográfica favorable.

Adecuación de la capacidad de producción a la demanda (flexibilidad).

Reducción de costos de operación.

Sumado a los factores de competitividad mencionados, la economía del proceso también puede ser mejorada incorporando cargas con cantidades crecientes de residuos (mayor conversión de fondo de barril), aunque surgen problemas asociados al empleo

de estas alimentaciones. También se debe tener presente el incremento de la demanda de olefinas ligeras que se está produciendo en el mercado (propileno, isobuteno e isoamileno) (Weirauch, 2004).

En este sentido, la unidad de FCC, dada su gran rentabilidad e importancia económica dentro del esquema general de refinación, así como su gran adaptabilidad y versatilidad para el procesamiento de distintas alimentaciones, juega un papel central, como una de las tecnologías primarias sobre las que se puede actuar para incrementar el margen económico de la refinación (Buchanan, 2000; Cundy, 2003; Henz y col., 2004).

### **1.2.3. Catalizadores de FCC**

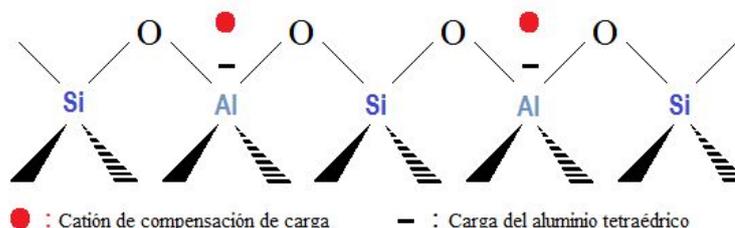
Usualmente, sobre el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad, selectivos a los productos de interés y estables frente a las condiciones de operación. Los catalizadores empleados en unidades de FCC son compuestos, teniendo como componente principal a la zeolita Y sobre una matriz con diferentes características (activa o inactiva) y diversos aditivos. Dentro de las matrices activas se encuentran la alúmina o la sílice-alúmina, que mejoran el craqueo de alimentaciones pesadas por medio del pre-craqueo de moléculas voluminosas en su superficie. Las inactivas son aquellas conformadas por sílice. La matriz actúa también como soporte y medio diluyente, modera la actividad de la zeolita Y y proporciona un medio de difusión para las moléculas de la alimentación y los productos de reacción.

Los catalizadores de FCC son usualmente microsferas porosas con un tamaño de partícula distribuido entre aproximadamente 20 y 130  $\mu\text{m}$  (tamaño promedio 70  $\mu\text{m}$ ), y con una densidad de partícula de aproximadamente 1.4  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Avidan, 1993; Marcilly, 1996; Meirer y col., 2015). Estas partículas son sometidas a procesos cíclicos muy severos, debiendo circular entre la zona de reacción y la de regeneración, lo que produce cambios importantes en su estructura debido a las permanentes variaciones de las condiciones ambientales a las que están sujetas (Meirer y col., 2015). En el reactor existe un ambiente reductor y temperaturas promedio de 525 °C, mientras que el regenerador opera en un ambiente oxidante a aproximadamente 705 °C, con presencia

de vapor de agua. La circulación del catalizador bajo estas condiciones provoca modificaciones en sus componentes, afectando sus propiedades y consecuentemente su performance catalítica, hasta que las partículas inicialmente frescas alcanzan en promedio, como se mencionara, un estado denominado “de equilibrio” (Sadeghbeigi, 2012).

### 1.2.3.1. Zeolitas

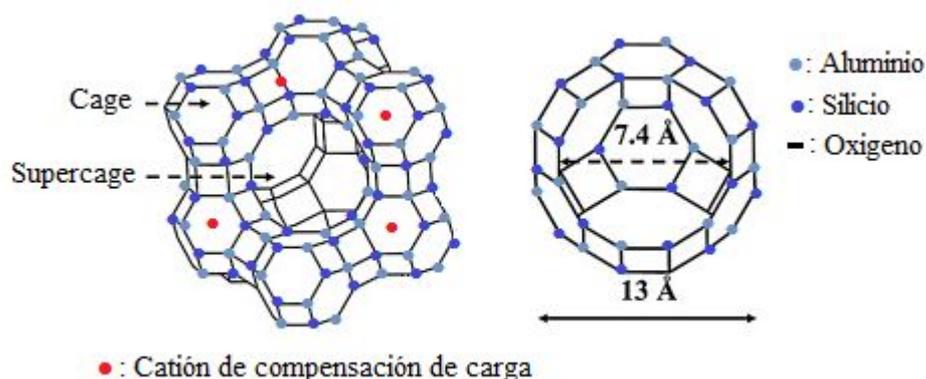
Como se mencionó, la zeolita Y es el principal componente de los catalizadores de FCC, dado que es responsable de gran parte de su actividad y selectividad. Las zeolitas son estructuras cristalinas formadas por tetraedros de silicio ( $\text{SiO}_4$ ) y aluminio ( $\text{AlO}_4^-$ ) unidos entre sí mediante átomos de oxígeno (ver Figura 1.3) (Baerlocher y col., 2007). La presencia de átomos de aluminio tetraédrico en estas estructuras genera una carga negativa en la red que debe ser compensada por la presencia de un catión, el cual se localiza en los canales y cavidades. Estos cationes suelen pertenecer al grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos.



**Figura 1.3.** Estructura tetraédrica de Si y Al en la zeolita Y.

La unión de los tetraedros de silicio y aluminio, y sus ordenamientos respectivos, provocan la aparición de canales y cavidades de diferentes tamaños. El tamaño de los poros y canales de las zeolitas varía habitualmente entre 3.5 Å y 12 Å, pudiendo conformar un sistema de canales mono, bi o tridireccional. En función de los tamaños de poros, las zeolitas se pueden clasificar en zeolitas de poros pequeños, medianos, grandes o extragrandes según que el número de átomos de oxígeno presentes en el anillo que los define sea 8, 10, 12 o mayor a 12, respectivamente. Su fórmula general puede ser escrita como  $\text{M}_2/n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , siendo n la carga del catión M de compensación.

El número y la disposición de los tetraedros en la unidad estructural básica y la relación Si/Al definen el tipo de zeolita. En el caso particular de la zeolita Y, la unidad básica está conformada por veinticuatro tetraedros que se agrupan de manera de formar un cubo-octaedro truncado llamado unidad de sodalita o unidad  $\beta$ . Estos cubo-octaedros se unen por prismas hexagonales originando cavidades de gran tamaño llamadas supercages o unidades  $\alpha$ , que tienen un diámetro aproximado de 13 Å. Las supercages se conectan entre sí mediante canales cuyas aperturas son anillos con 12 miembros (átomos de silicio y aluminio), de 7.4 Å de diámetro, que forman el sistema tridimensional poroso de las zeolitas (Scherzer, 1989). En la Figura 1.4 se presenta la estructura denominada faujasítica (tanto la faujasita, una zeolita natural, como la Y, que es sintética, poseen esta estructura), donde cada vértice representa un átomo de Al o Si y cada línea a un átomo de O.



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

La celda unitaria constituye la mínima expresión que define a una zeolita; en el caso de la zeolita Y está conformada por 192 tetraedros de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{AlO}_2$ . La faujasita tiene una celda unitaria definida por la composición  $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]\cdot 250\text{H}_2\text{O}$  (Breck, 1974).

En la síntesis de zeolitas los cationes de compensación de carga suelen ser iones sodio (Na-Y), pero cuando los mismos son intercambiados por iones amonio ( $\text{NH}_4$ -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.

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 (*ver* Figura 1.3), por la hidrólisis de cationes polivalentes (tierras raras) o por la reducción de iones metálicos. Por su parte, los sitios ácidos Lewis se forman por la deshidroxilación de los sitios Brönsted (Wojciechowski y col., 1986; Scherzer, 1989).

#### 1.2.3.1.1. *Actividad y selectividad de zeolitas*

Debido a su estructura microporosa, las partículas de zeolitas tienen superficies internas extremadamente elevadas con relación a sus superficies externas. Esta estructura porosa permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea, propiedad que le permite adsorber una gran cantidad de moléculas. Este hecho, junto a la posibilidad de generar centros activos dentro de los canales, ha llevado a considerar a una zeolita como un microrreactor catalítico (Corma, 1995, 1997). La molécula dentro de este microrreactor sigue un conjunto de etapas consecutivas: difusión a través de los poros, adsorción del reactante sobre el centro activo, reacción química, desorción del producto y difusión del mismo a través de los canales. Todo este conjunto de etapas consecutivas afecta la actividad y selectividad final del catalizador.

Como ha sido mencionado, la presencia de átomos de aluminio en la red tetraédrica le confiere a la estructura un defecto de carga que debe ser contrarrestado con la introducción de cationes de compensación. Si estos cationes son intercambiados por protones, se generan centros ácidos Brönsted dando lugar a la forma ácida de la zeolita. El protón se encuentra conectado al átomo de oxígeno perteneciente a los átomos de silicio y aluminio vecinos, generando un grupo hidroxilo ácido. El número de sitios ácidos de Brönsted totales depende de la concentración de aluminio en la red. Así, cuanto mayor sea la cantidad de aluminio presente en la estructura, mayor número de sitios ácidos de Brönsted podrá poseer la misma. Sin embargo, tan importante como el número de sitios ácidos es la fuerza ácida de los mismos. Como será descrito con detalle en la Sección 1.2.4 las distintas reacciones en el proceso FCC suelen requerir sitios con diferente fuerza ácida (Wojciechowski, 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. 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. La acidez puede medirse por diversas técnicas, como la espectroscopia infrarroja (FTIR) y la resonancia magnética nuclear protónica (RMN- $H^+$ ). Freude y col (1986) estudiaron la acidez de diferentes zeolitas, encontrando que la fuerza ácida por sitio aumenta cuando disminuye la concentración de aluminio en la segunda esfera de coordinación del átomo de aluminio asociado. Así, el entorno químico de los centros ácidos afecta a la fuerza de los mismos.

Además de la influencia de la concentración de aluminio en la segunda esfera de coordinación de un dado sitio, existen otras variables que también afectan las propiedades ácidas de las zeolitas. La presencia de especies de aluminio extra-red (EFAL) puede modificar dichas propiedades ácidas. Este aluminio no estructural es capaz de generar acidez Lewis (Corma, 1987), y en determinadas condiciones llegar a aumentar la acidez del centro ácido Brønsted por un efecto de polarización (Mirodatos y col., 1981; Corma y col., 1985; Garralon y col., 1989). Este efecto inductivo se ve favorecido cuando dichas especies se encuentran muy dispersas y poco polimerizadas.

Las características estructurales de cada zeolita también pueden afectar la acidez. Por ejemplo, el ángulo del enlace Si-O-Al y su longitud afectan la fuerza ácida del sitio, presentando una mayor fuerza ácida aquellas zeolitas que poseen menor ángulo de enlace T-O-T (Kassab y col., 1988; Datka y col., 2015).

Derouane introdujo el concepto de efecto de confinamiento para explicar el aumento de la reactividad de las moléculas debido a las interacciones que sufren en el sistema de canales de las zeolitas. En los canales microporosos las moléculas adsorbidas

tienden a fortalecer sus interacciones de van der Waals (Derouane, 1986). Además de este efecto de confinamiento, también se considera un efecto de confinamiento electrónico (Corma y col., 1994), provocado por los elevados gradientes de campo presentes en el interior de los canales. Este efecto se basa, fundamentalmente, en una contracción de los orbitales de la molécula alojada en el interior de los canales y cavidades con el cambio consecuente en los niveles energéticos, lo que provoca un aumento de la energía de los orbitales frontera y por tanto una preactivación de la molécula. Este fenómeno causa un aumento en la fuerza del sitio ácido por el hecho de actuar en un espacio confinado.

Más allá de la importancia en la actividad catalítica, tanto de las propiedades químicas como estructurales, debe destacarse la influencia que presentan sobre la selectividad catalítica. Como se ha mencionado, los centros activos de las zeolitas se encuentran localizados en canales y cavidades, por lo que las velocidades de difusión de reactivos y productos, así como la formación de productos intermedios, va a estar influenciada por el tamaño de las moléculas respecto a los canales y cavidades. Esta influencia del tamaño de las moléculas reactivas y productos relacionada con el tamaño de los poros y cavidades intracristalinas se conoce como selectividad de forma (shape selectivity). Este tipo de selectividad está ligada al tamaño y la forma de las moléculas que difunden y se generan en el interior de la zeolita. Este tipo de selectividad puede manifestarse como (Derouane, 1986; Csicsery, 1995):

Selectividad a reactivos: las moléculas muy voluminosas no pueden difundir por los poros hacia el interior de las zeolitas.

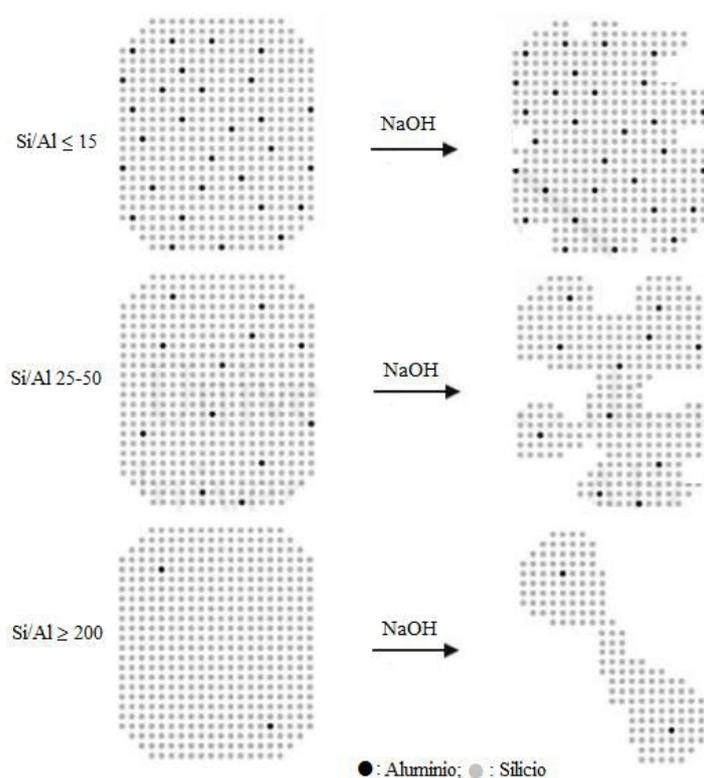
Selectividad a productos: únicamente podrán difundir aquellas moléculas de productos formados en el interior de las cavidades que tengan diámetros cinéticos inferiores al diámetro de los poros.

Selectividad al estado de transición: solo podrán tener lugar los mecanismos de reacción que presenten estados de transición que puedan alojarse en el espacio interior de las cavidades.

Selectividad de tránsito molecular: en una misma zeolita con diferentes tamaños o geometría de canales los reactivos y productos de diferente tamaño pueden difundir sólo por ciertos canales.

La selectividad puede ser modificada variando las propiedades adsorptivas de la zeolita. Es posible modificar la adsorción de productos de reacción que compiten con los reactivos por los sitios activos, variando un parámetro de composición química como la relación Si/Al. Un aumento de este parámetro confiere una mayor hidrofobicidad a la zeolita (Dessau, 1980). En el craqueo catalítico de hidrocarburos sobre zeolitas ultraestabilizadas (USY) de diferentes relaciones Si/Al, la disminución de la capacidad de adsorción de la zeolita Y al ser desaluminizada (aumento de la relación Si/Al), conduce a un aumento del craqueo monomolecular frente al bimolecular, con el consiguiente aumento de la olefinicidad de los productos y el número de octanos de la gasolina (Corma y col., 1989, 1990).

Otra forma de variar la relación Si/Al y modificar la estructura porosa en zeolitas es mediante la remoción del silicio contenido en la red cristalina por lixiviación en medio alcalino (desilicación), lo que provoca una destrucción parcial de dicha red y genera mesoporosidad sobre los cristales de la zeolita (Na y col., 2013; Garcia y col., 2015). Como se observa en la Figura 1.5, la generación de mesoporosidad está limitada por la relación molar de Si/Al en la zeolita. Una alta concentración de Al en la estructura previene la extracción de silicio, mientras que a mayores relaciones molares Si/Al (menos acidez de Brønsted) la extracción de sílice puede ser descontrolada, produciendo la formación de poros grandes. De este modo, el rango de valores de la relación Si/Al más apropiado para producir desilicación controlada es entre 25 y 50 (Groen y col., 2007-a). En general, la generación de mesoporosidad sobre los cristales de la zeolita Y incrementa la superficie de mesoporos y acorta los caminos difusivos, lo que mejora el transporte de moléculas voluminosas (Groen y col., 2007-b). Mediante este enfoque sería posible obtener zeolitas con 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. Durante el tratamiento alcalino también se produce la extracción de parte del Al de la zeolita, quedando tras el proceso una fase amorfa fuera de la estructura. Esta alúmina amorfa bloquea parcialmente los poros de la estructura zeolítica, por lo que es necesario realizar un lavado ácido para eliminarla y desbloquear la microporosidad (Su y col., 2003).



**Figura 1.5.** Esquema del tratamiento de lixiviación alcalina en zeolitas con diferente relación Si/Al.

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 informado que tal sistema poroso resulta muy adecuado para aplicaciones catalíticas diversas (de Jong y col., 2010; Verboekend y col., 2013-a y b, 2011; Xu y col., 2013).

Como se ha discutido con anterioridad, tanto la actividad como la selectividad catalítica de una zeolita dependen de diversos factores, como la composición química, la estructura, el tamaño y geometría de los poros, etc. Modificando alguna de estas propiedades, se podría producir una zeolita “a medida” para las necesidades que se requieran en un dado proceso.

### 1.2.3.2. *Propiedades y caracterización de los catalizadores de FCC*

Como se mencionó anteriormente, el componente principal y mayor responsable de la actividad de los catalizadores de FCC es la zeolita Y. Es por ello que las propiedades tanto físicas como químicas de estos catalizadores están controladas por su

contenido de zeolita Y. Dentro del conjunto de propiedades que caracterizan a estos catalizadores se destacan sus propiedades texturales, tamaño de celda unitaria y sus propiedades ácidas. A continuación, se describen cada una de éstas y los métodos típicamente utilizados para su determinación:

**Tamaño de celda unitaria (TCU).** Este parámetro es determinado por difracción de rayos X (DRX) de acuerdo a la norma ASTM-D 3942-91. La celda unitaria es la mínima expresión que se requiere para definir una zeolita. La zeolita Y, por ser una estructura tridimensional tipo faujasita, posee una celda unitaria cúbica, por lo 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 (Tanabe y col., 1989; Baerlocher y col., 2007). 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*. Su magnitud está relacionada directamente con el contenido de aluminio de la zeolita, ya que la longitud del enlace aluminio-oxígeno es ligeramente mayor que la del enlace silicio-oxígeno (Jorik, 1993); por este motivo, a medida que la zeolita sufre un proceso de desaluminización, su tamaño de celda unitaria disminuye.

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).

A su vez, el TCU en la zeolita Y también es un parámetro representativo de su acidez (tanto de la densidad de sitios, como de su fuerza). 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 (Sedran, 1994; Cumming y col., 1996). Por lo tanto, el TCU condicionará la incidencia relativa de las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, entre otras (Al-Khattaf, 2002).

**Propiedades texturales.** Estas propiedades pueden determinarse por la adsorción de gases inertes sobre la superficie del sólido poroso. Dentro de este conjunto de propiedades se destacan las siguientes:

- Superficie específica, mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET, 1938).
- Volumen total de poros (Gregg y col., 1982).
- Volumen de microporos y superficie de mesoporos, mediante el método t (de Boer y col., 1966), el método de Dubbinin-Radushkevich (Gregg y col., 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).

Dentro del conjunto de propiedades que caracterizan a las zeolitas, uno de sus principales atractivos para su uso en catálisis heterogénea es su sistema poroso. Como se mencionó en la sección anterior, se caracterizan por poseer elevada superficie específica, además de poseer superficies y poros homogéneos. Su superficie específica proporciona una relación directa entre la actividad y la densidad de sitios activos. Por lo tanto, una alta superficie específica ( $S_{BET}$ ) representaría una elevada actividad por unidad de masa de catalizador. Dentro de la superficie específica total, una propiedad importante en este tipo de catalizadores compuestos es la superficie de microporos, siendo la zeolita Y el único contribuyente a su microporosidad. 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 propiedad

importante es su distribución de tamaños de mesoporos porque, ante la necesidad de procesar moléculas voluminosas, como las presentes en los 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).

**Acidez.** Esta propiedad suele determinarse mediante la adsorción de una molécula sonda con carácter básico (típicamente  $\text{NH}_3$  o piridina) y posterior detección por espectroscopía FTIR para determinar los tipos de sitios ácidos presentes (tanto Brönsted como Lewis) (Lercher y col., 1996). También por adsorción y luego desorción a temperatura programada de moléculas básicas, y cuantificación por algún detector apropiado, para determinar su acidez total y la fuerza de los centros ácidos (Topsøe y col., 1981; Humphries y col., 1993).

La acidez juega un rol importante, dado que, como se mencionó, las reacciones de craqueo se llevan a cabo sobre los sitios ácidos mediante dos vías posibles: el craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado y el craqueo  $\beta$  clásico vía ion carbenio tricoordinado (Cumming y col., 1996; Sadeghbeigi, 2012). Así, en un catalizador de FCC cuyo componente activo es la zeolita Y, la naturaleza, densidad y fuerza de sus sitios ácidos condicionarán su actividad y selectividad. Estos sitios ácidos pueden ser de naturaleza Brönsted, cuando un protón compensa la carga negativa que cada átomo de aluminio tetraédrico le confiere a la red cristalina de una zeolita, o de naturaleza Lewis, cuando hay vacancia de un par de electrones en un átomo de aluminio. La acidez Brönsted es contribuida fundamentalmente por el componente zeolítico del catalizador, mientras que los sitios ácidos de Lewis pueden estar presentes tanto en la zeolita (generados por deshidroxilación de sitios de Brönsted) como en la matriz, si esta última es activa. Además de los cationes de compensación, una zeolita puede poseer como cationes de intercambio iones de tierras raras. La presencia de tales iones en la zeolita Y incrementa su estabilidad y actividad catalítica, ya que el tratamiento térmico de estas zeolitas provoca la hidrólisis de 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 de catalizador o zeolita, mientras la fuerza ácida hace referencia a

la afinidad que tales sitios tienen por las moléculas de hidrocarburos o cualquier otra molécula que pueda adsorberse en ellos.

De los sitios ácidos de distinta naturaleza (Brönsted y Lewis) presentes en las zeolitas, los de Brönsted tienen una mayor participación en la propagación de las reacciones de craqueo que los de Lewis (Wojciechowski y col., 1986; Gilbert y col., 2011), de manera que, si un catalizador de FCC tiene una elevada acidez Brönsted, probablemente tenga también una elevada actividad y se vean favorecidas las reacciones de craqueo.

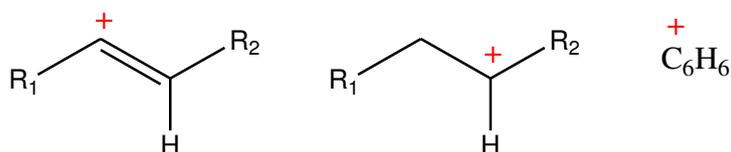
Dentro del conjunto de reacciones que ocurren en el proceso de FCC las de transferencia de hidrógeno son claves, ya que convierten olefinas y naftenos en parafinas y aromáticos, condicionando así la calidad de los productos obtenidos (Sedran, 1994; Cumming y col., 1996; Sadeghbeigi, 2012). Además, sucesivas 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 col., 2000).

Finalmente se puede concluir que la acidez y la porosidad son dos propiedades claves en los catalizadores de FCC, de segura influencia en su actividad y selectividad, con las que, mediante una adecuada modulación, sería posible lograr cierto grado de control sobre las diferentes reacciones que ocurren. En el desarrollo de esta Tesis se modificarán las propiedades de una zeolita Y protónica comercial por tratamiento de lixiviación alcalina, y estas zeolitas serán evaluadas junto a dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC.

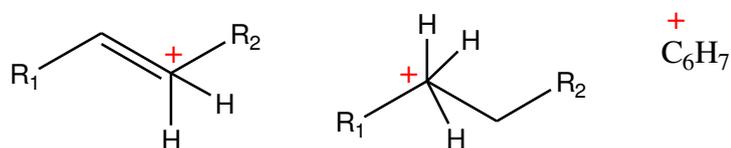
### 1.2.4. Reacciones típicas en el proceso FCC

De acuerdo a las condiciones operativas de elevada temperatura y el tipo de catalizador empleado, en el proceso de FCC se llevan a cabo un gran número de reacciones químicas de elevada complejidad, catalizadas por los sitios ácidos de la zeolita, y en cierta medida por la matriz, siempre que ésta sea activa (Cumming y col., 1996; Sadeghbeigi, 2012). Las 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, como parte del proceso global, 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 col., 1986; Scherzer, 1989). Los carbocationes formados pueden ser iones carbenio, que contienen un átomo de carbono tricoordinado cargado positivamente



o iones carbonio, el cual contiene un átomo de carbono pentacoordinado cargado positivamente



Como consecuencia de un efecto inductivo de los grupos alquilo (donantes) y a un efecto de hiperconjugación de carga, la estabilidad de los carbocationes aumenta con la ramificación ( $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ). Así, los carbocationes terciarios son más estables que los secundarios, y estos a su vez más que los primarios (Wojciechowski y col., 1986). 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 gasolinas.

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 generando productos de elevado 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 (Cumming y col., 1996; Corma y col., 2000):

- *Craqueo protolítico vía ion carbonio (pentacoordinado)*: Haag y Dessau (1984) han propuesto una vía de reacción monomolecular propia de temperaturas elevadas, superiores a 500 °C. Una parafina de la alimentación se adsorbe sobre un sitio Brønsted, se protona para dar un ion carbonio intermediario, que luego se craquea para dar un ion carbenio más una parafina de menor peso molecular, estableciendo la etapa de iniciación.
- *Craqueo  $\beta$  clásico vía ion carbenio (tricoordinado)*: un ion carbenio (el cual se puede generar por la protonación de una olefina sobre un sitio ácido Brønsted, 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.

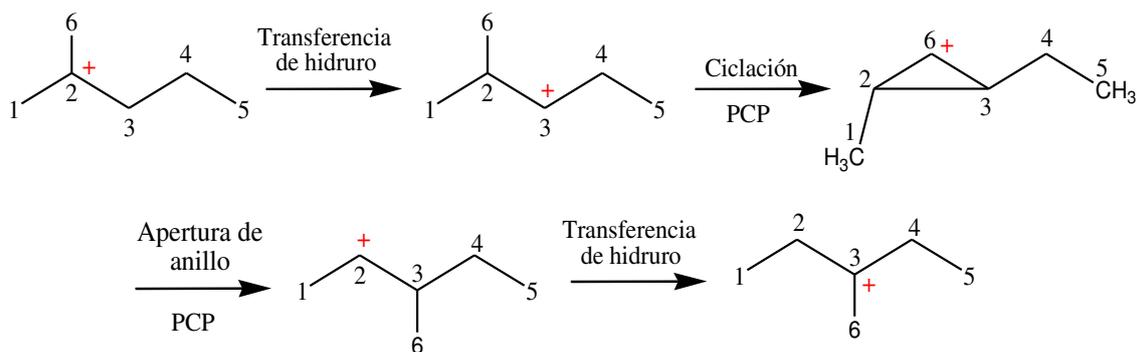
### ***b- Isomerización***

Las reacciones de isomerización se dan a través de un mecanismo monomolecular mediante la isomerización de carga o de la cadena. La isomerización de carga se da por el movimiento de un ion hidruro presente en un ion carbenio hacia un átomo de carbono vecino en la cadena; este movimiento de carga en la cadena es conocido como una transferencia de hidruro intramolecular.

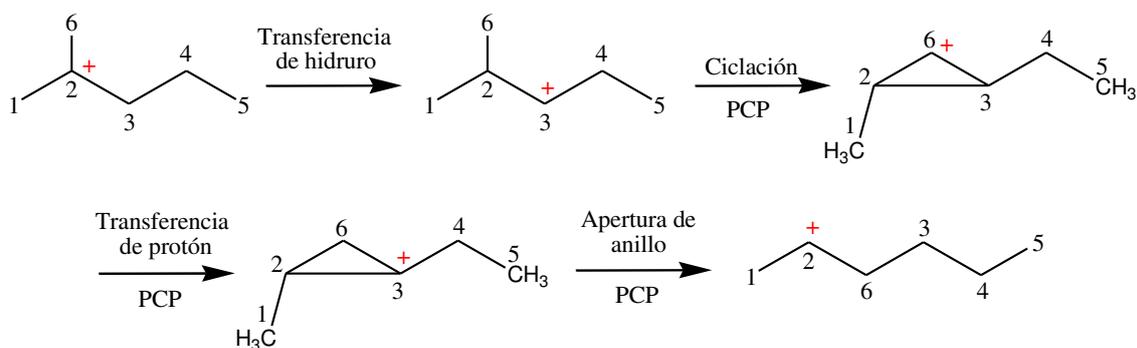


La isomerización de cadena por su parte suele ser del orden de 1000 veces más lenta que la isomerización de carga y puede ser de dos tipos:

Tipo A: se produce en iones carbenio con grupo metilo (alquilo) ramificado, por un proceso de transferencia de grupo metilo (alquilo) de tipo 1-2 (1-2 Methyl Shift). Este proceso tiene lugar a través de un mecanismo que implica un sistema de anillos de ciclopropano protonado (PCP) (Brouwer y col., 1972). El resultado es el desplazamiento del grupo metilo (alquilo) sin variación en la ramificación de la cadena.

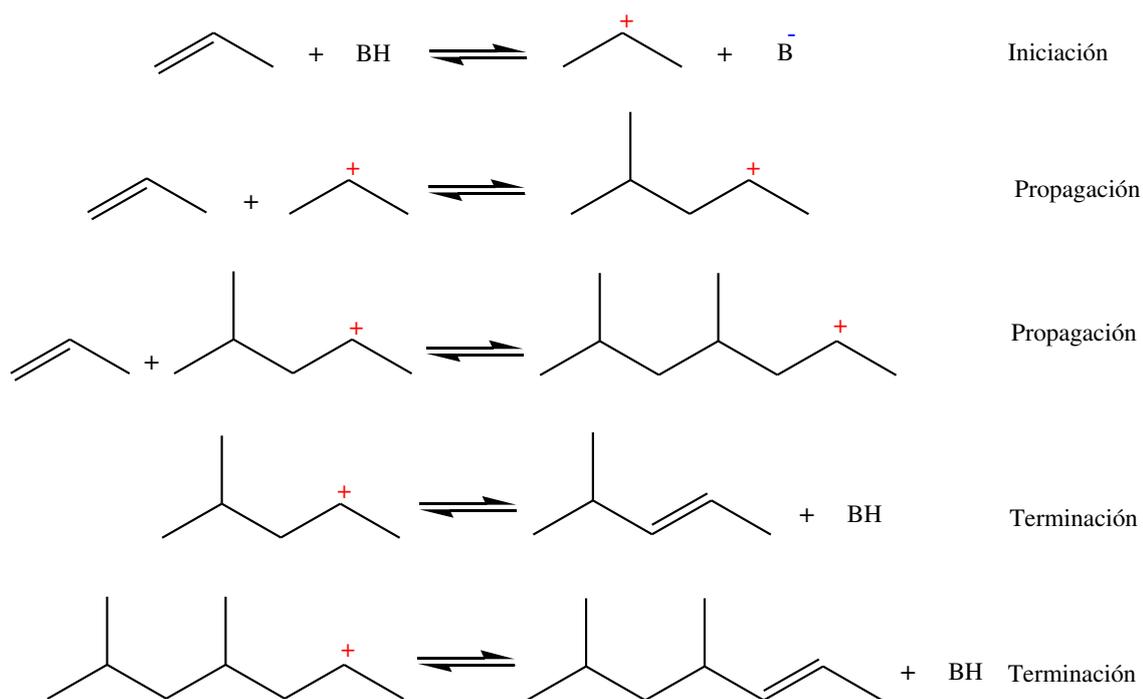


Tipo B: este proceso causa una variación en la ramificación de la cadena. El mecanismo es similar al anterior pero con un paso adicional, la transferencia de un protón en el ciclo PCP, lo cual explica la menor velocidad de este proceso frente al de tipo A (Jacobs y col., 1991).



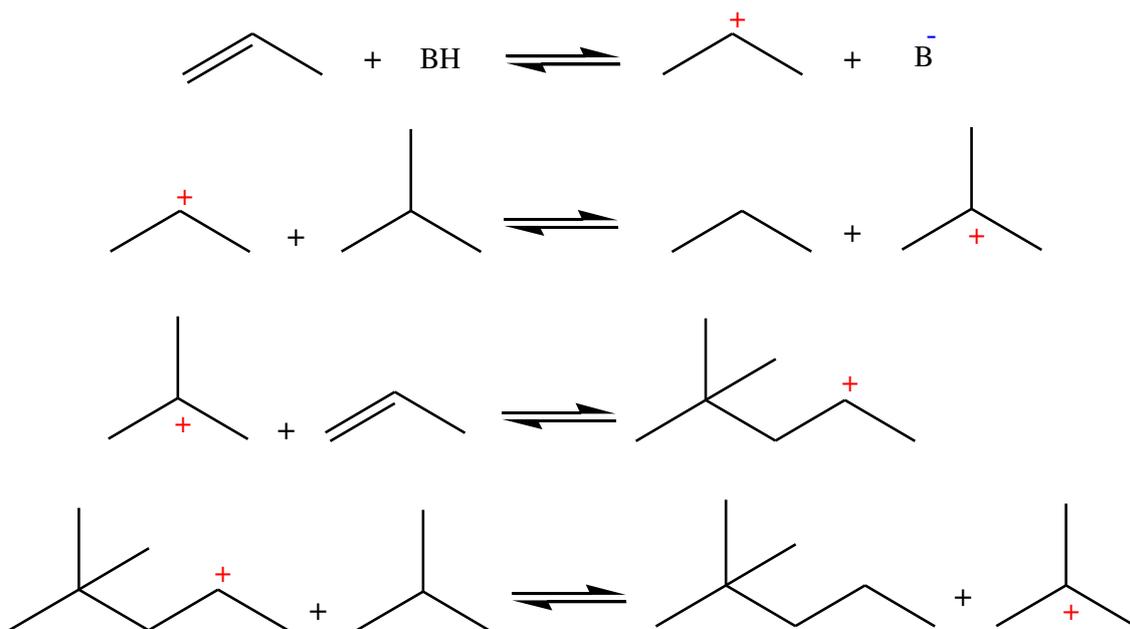
### c- Polimerización

Estas reacciones se inician con el ataque de un sitio ácido de Brönsted a una olefina que da origen a un ion carbenio, que luego en una etapa de propagación interacciona con nuevas moléculas de olefina para generar un nuevo ion carbenio de cadena más larga.



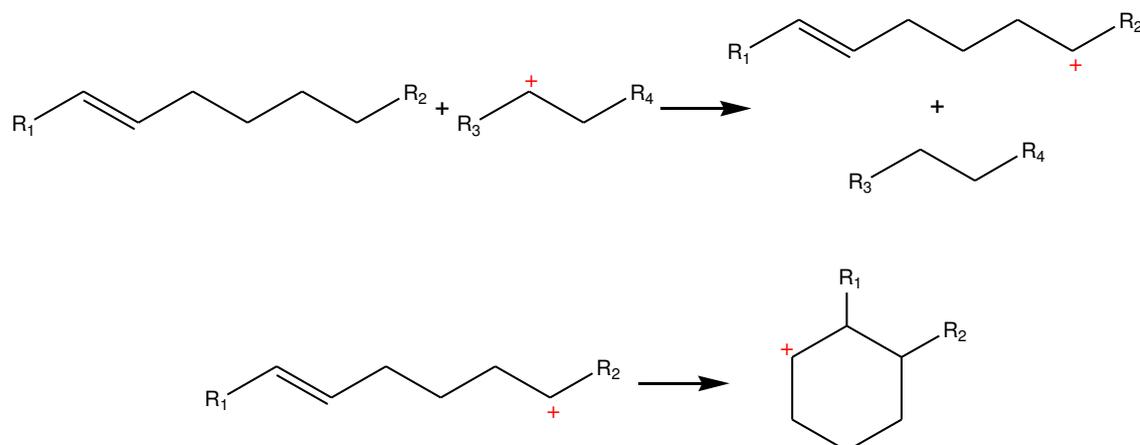
### *c- Alquilación*

Estas reacciones se dan entre una isoparafina y una olefina, y constan de varias etapas (Biswas y col., 1990). Comienzan con la protonación de la olefina, que se adsorbe sobre un sitio ácido formando un ion carbenio. Paso seguido 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.



#### d- Ciclización

Este tipo de reacciones permite obtener compuestos aromáticos mediante la formación de un ion carbenio olefínico por transferencia de hidruro en un átomo alejado del doble enlace, el cual puede evolucionar con un ataque intramolecular sobre el doble enlace. Las reacciones de ciclización se dan mediante la adsorción de una molécula olefínica de cadena larga, y ésta pueda acomodarse de tal manera que el otro extremo de la molécula quede cerca del sitio activo donde está adsorbida y se unan formando una molécula nafténica (cíclica), con la consiguiente ciclización:



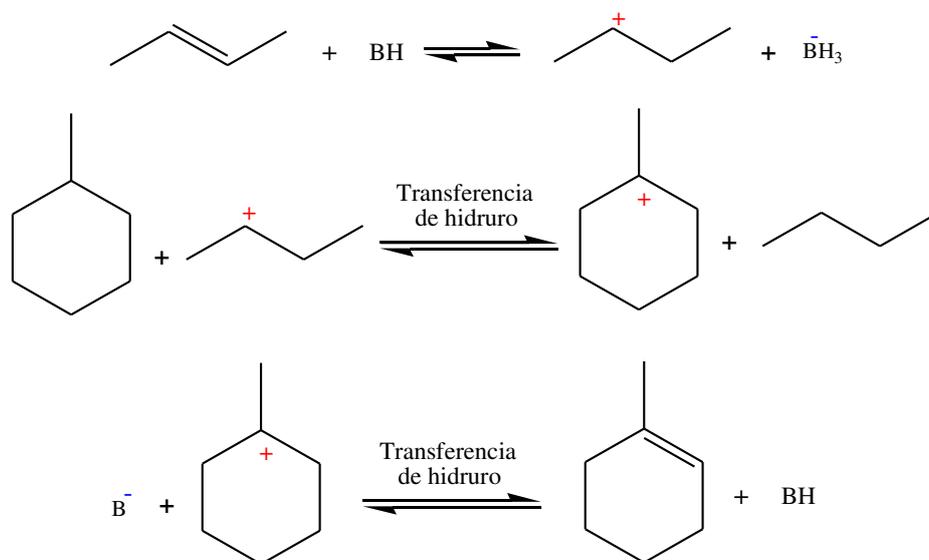
Una vez generado el ion carbenio cíclico, puede deshidrogenarse hasta producir un compuesto aromático.

**e- Transferencia de hidrógeno**

Estas reacciones son las más influyentes sobre la calidad de los productos y la desactivación de los catalizadores en FCC, ya que afecta el balance global de olefinas y nafténicos generando parafinas y aromáticos, a partir de la reacción genérica. A su vez, pueden considerarse precursoras de la formación de los depósitos carbonosos (coque) sobre el catalizador (Cumming y col., 1996; Cerqueira y col., 2008). La reacción de transferencia de hidrógeno tiene lugar en dos etapas: una transferencia de ion hidruro y una posterior transferencia de protón. Produce la hidrogenación de una especie y la deshidrogenación de la otra, tal como sucede entre naftenos y olefinas (Jacquinot y col., 1990)



Este proceso puede suceder también tras la etapa de ciclización para dar lugar a aromáticos



Los precursores de coque, entre los que aparecen las olefinas, poliolefinas, naftenos, cicloolefinas y aromáticos, son moléculas muy activas como dadores de hidrógeno, que evolucionan hacia productos con mayores relaciones C/H, a través de reacciones de alquilación, condensación y polimerización con pérdidas de H<sub>2</sub>, para dar especies cíclicas y policíclicas condensadas además de parafinas (Venuto, 1968).

### 1.2.5. Desactivación catalítica

En catálisis heterogénea la desactivación de los catalizadores se manifiesta a través de una pérdida progresiva de la actividad y/o selectividad, y puede presentarse debido a dos tipos de causas: físicas y químicas. Las causas físicas incluyen sinterización, oclusión y pérdida de área superficial. Sin embargo, ésta no sería la principal causa de desactivación para los catalizadores empleados en FCC, dado que las zeolitas utilizadas industrialmente son normalmente suficientemente estables para soportar las condiciones de operación en el proceso de FCC. Es por ello que la principal causa de desactivación de los catalizadores zeolíticos de FCC es debida a fenómenos químicos. A continuación, se resumen las principales causas de desactivación en los catalizadores de FCC (Cerqueira, 2008):

**Ensuciamiento (Fouling).** Dentro del conjunto de reacciones químicas que ocurren en el proceso FCC, algunas conducen a la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador, provocando así su desactivación parcial. Las deposiciones carbonosas pueden darse sobre sitios ácidos del catalizador o bloqueando los poros que conducen a los mismos, siendo esto último responsable de la mayor pérdida de actividad. La cantidad y naturaleza (relación H/C, grado de condensación) del coque formado dependerán de la composición de la alimentación, las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción (Ibarra y col., 2016). Este proceso de desactivación es reversible por combustión y no puede ser evitado con el tratamiento previo de la corriente de alimentación, aunque si puede atenuarse empleando catalizadores formulados especialmente. El coque formado en el riser es luego quemado en el regenerador para recuperar la actividad del catalizador, lo que define el carácter cíclico de la operación del FCC.

**Degradación química.** Reacción de un compuesto con algún componente del catalizador, causando su destrucción o pérdida de actividad. Los principales responsables son los metales alcalinos, los cuales neutralizan los sitios ácidos, el vapor que causa desaluminización y el V que destruye la estructura de la zeolita.

**Sinterización.** Es un proceso de naturaleza física e irreversible que se fundamenta en la pérdida progresiva de superficie catalítica por colapso como consecuencia de temperaturas muy altas.

En esta Tesis se estudiará la desactivación por formación de residuos carbonosos (coque) y el impacto causado sobre las propiedades ácidas y estructurales del catalizador, teniendo en cuenta la naturaleza de las alimentaciones y el tipo de reacciones que forman parte del proceso, que conducen a la formación de coque como uno de los productos de reacción.

#### 1.2.5.1. *Formación y naturaleza del coque*

El coque originado en el FCC es un depósito carbonoso deficiente en hidrógeno que se forma gradualmente sobre la superficie del catalizador durante el transcurso de las reacciones catalíticas. En consecuencia, la acumulación de estos depósitos carbonosos reduce la actividad del catalizador. El coque formado se define como compuestos con relación H/C = 0.3-1.0 y se han identificado cinco tipos formados en el craqueo catalítico (Cerqueira y col., 1997):

- Coque catalítico; producido por las reacciones de condensación y deshidrogenación.
- Coque térmico; formado por un mecanismo de radicales libres, sólo se produce a altas temperaturas de reacción y también conduce a la producción de hidrógeno.
- Coque Conradson; formado por moléculas pesadas presentes en la alimentación. Presenta una correlación directa con el residuo de carbón Conradson (residuo remanente luego de pirolizar hidrocarburos a temperaturas mayores a 800 °C).
- Coque contaminante; se forma por deshidrogenación, catalizada particularmente por Ni, Fe y V.
- Coque atrapado; hidrocarburos atrapados en pequeños poros y no removidos en el stripper.

La naturaleza del coque es compleja y varía sustancialmente con las condiciones bajo las que se ha formado (propiedades de la alimentación, condiciones de operación, acidez y estructura porosa de la zeolita) (Wojciechowski y col., 1986; Cerqueira y col., 2008):

*Propiedades de la alimentación.* Las propiedades de la alimentación están definidas por la composición de los distintos tipos de hidrocarburos presentes en ella. Cerqueira y col. (2008) encontraron una correlación directa entre la presencia de alquenos y aromáticos en la alimentación y la velocidad de formación de coque. Su formación se inicia con una serie de reacciones de alquilación de aromáticos y oligomerización de olefinas, seguidas por ciclización, aromatización a través de reacciones de transferencia de hidrógeno y condensación entre reactivos y productos. Las olefinas formadas durante el craqueo pueden oligomerizarse, ciclarse y sufrir transferencia de hidrógeno, formando moléculas altamente deshidrogenadas y fuertemente adsorbidas que pueden actuar como precursoras de coque. De todos los precursores de coque, los aromáticos polinucleares, las olefinas y las poliolefinas producen mayores cantidades en comparación con los naftenos y parafinas. En el caso de los aromáticos, estas especies también pueden sufrir reacciones de condensación bimolecular que dan origen a depósitos carbonosos (Cerqueira y col., 2008; Jiménez-García y col., 2011; Chunming y col., 2005).

*Condiciones de operación.* La temperatura juega un rol determinante sobre la velocidad de formación de coque y su composición. A bajas temperaturas, cercanas a 250 °C, la relación H/C es similar a la de los reactivos y el tipo de coque formado depende directamente de la naturaleza de la alimentación. Al contrario, a altas temperaturas de reacción, el coque formado es altamente poliaromático (baja relación H/C). En cuanto a la presión, las reacciones de formación de coque, debido a su naturaleza bimolecular, son favorecidas por una alta presión parcial de los reactivos. Con respecto al tiempo, la evolución con el tiempo es creciente, con una producción inicial rápida seguida de una producción menor conforme avanzan las reacciones.

*Acidez.* La densidad y fuerza de los sitios ácidos es determinante en la formación del coque. Una mayor densidad de sitios implica una mayor proximidad entre estos, lo que favorece las reacciones bimoleculares, aumentando así la velocidad de formación de coque y la desactivación del catalizador. En cuanto a su fuerza, una mayor fuerza por parte del sitio aumenta la adsorción de los precursores del coque, favoreciendo así su producción.

*Estructura porosa.* La estructura porosa es un parámetro determinante en la composición del coque formado sobre zeolitas a altas temperaturas. Las zeolitas con poros y cavidades pequeñas forman moléculas más pequeñas, como antracenos o pirenos, mientras que las zeolitas con poros y cavidades grandes permiten la producción de depósitos con agrupamientos moleculares más voluminosos. En el caso de la zeolita Y, con poros grandes y amplias cavidades tridimensionales, se presenta una fuerte tendencia a la formación de coque con base en moléculas voluminosas.

Mediante las reacciones de craqueo catalítico en lecho fluidizado en el reactor Simulador de Riser CREC se estudiará el impacto de la composición de diferentes tipos de alimentaciones sobre la desactivación de distintos catalizadores equilibrados y zeolitas modificadas, causada por pérdida selectiva de acidez y alteración de las propiedades físicas como consecuencia de la formación de coque.

### **1.3. Crudos de extracción convencional y no convencional**

El crudo, también conocido como petróleo crudo, es un recurso no renovable y actualmente la principal fuente de energía y materia prima para la generación de una gran variedad de derivados. Está constituido por mezclas complejas de hidrocarburos de elevados pesos moleculares y puntos de ebullición que cubren un muy amplio rango. Tradicionalmente los crudos se han clasificado de diferentes maneras de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas; por ejemplo, en función de su contenido de azufre, como dulces (sweet) o ácidos (sour), o según su densidad/viscosidad, como ligeros o pesados. También, según la abundancia de determinadas familias de compuestos, en nafténicos, aromáticos o parafínicos (Peters y col., 2016; Caineng, 2017).

Cabe asimismo clasificarlos entre convencionales y no convencionales según los procedimientos que se emplean en su extracción. Los crudos convencionales (de extracción convencional) son los que, independientemente de su origen, fluyen y se acumulan en una roca almacén o roca reservorio de carácter poroso y permeable. Normalmente la roca almacén presenta partes superiores selladas por una roca impermeable que evita el flujo del hidrocarburo hacia la superficie (Peters y col., 2016). El término poroso aplicado a una roca significa que la misma no es totalmente masiva,

sino que una parte de su volumen está constituida por espacios abiertos, poros, fracturas, etc. Y permeable significa que esos espacios abiertos están conectados entre sí. Una roca almacén o generadora porosa y permeable que contenga hidrocarburos (convencionales) se denomina reservorio convencional (Caineng, 2017).

Los crudos no convencionales (de extracción no convencional) son hidrocarburos que se encuentran en condiciones tales que no permiten el movimiento del fluido, bien por estar atrapados en rocas poco permeables o de baja porosidad, o por tratarse de petróleos de muy alta viscosidad. Por estos motivos, los hidrocarburos no pueden desplazarse por el interior de la formación ni escaparse de ella. Se requiere el empleo de tecnologías especiales para su extracción, ya sea por las propiedades del propio hidrocarburo o por las características de la roca que lo contiene (Caineng, 2017). Por lo general, esas tecnologías son apreciablemente más costosas que las convencionales.

La técnica empleada para dicha extracción no convencional incluye la estimulación hidráulica, más conocida como fracking o fracturación hidráulica. Esta técnica consiste en la perforación de un pozo, primero en forma vertical y luego horizontal, con el objetivo de crear micro-fracturas en las rocas que contienen los hidrocarburos. La micro-fracturación se realiza mediante la inyección de agua y aditivos con la presión suficiente para fracturar la roca de forma controlada en el fondo del pozo. El objetivo es que con las micro-fracturas que se producen se genere porosidad y permeabilidad artificial en la roca, con lo que se consigue que los hidrocarburos contenidos fluyan (López, 2013).

En la actualidad los crudos no convencionales representan internacionalmente una importante fuente potencial de recursos, puesto que muchos de ellos se encuentran en nuevos yacimientos, o en antiguos que se daban por agotados; además, se estima que se encuentran en grandes volúmenes. En cuanto a los tipos de crudos no convencionales se conocen distintas definiciones, que no siempre coinciden. Las más conocidas son (Miró, 2016):

Crudos extrapesados. Petróleos en estado líquido, de alta densidad. Se extraen de la roca mediante la inyección de vapor o polímeros.

Shale Oil/Gas. Petróleo/gas producidos directamente de la roca madre o generadora y atrapados en ésta. Su extracción se realiza mediante técnicas de fracturación hidráulica (fracking), que permiten incrementar la permeabilidad del yacimiento.

Arenas bituminosas. Son arenas impregnadas en bitumen (hidrocarburos de muy alta densidad y viscosidad). Su extracción se realiza mediante la perforación de pozos en forma horizontal, inyectando vapor de agua a alta temperatura para reducir la viscosidad del crudo de forma que le permita fluir.

Tight Oil/Gas. Petróleo/gas proveniente de reservorios con baja porosidad y permeabilidad. Para su extracción se utiliza también la fracturación hidráulica. Adicionalmente se incluyen como hidrocarburos no convencionales al gas de yacimientos de carbón (coalbed methane, CBM), las pizarras bituminosas, los hidrocarburos líquidos de los procesos coal-to-liquids (CTL) y gas-to-liquids (GTL), el gas procedente del proceso coal-to-gas (CTG), y los hidratos de metano.

Un informe reciente de la Agencia de Información de Energía de los Estados Unidos ubicó a la Argentina en el cuarto puesto de la lista de países poseedores de las mayores reservas de crudos no convencionales después de Estados Unidos, Rusia y China (Lopez, 2013). Una de las reservas de crudo no convencional más importante a nivel mundial, conocida como Vaca Muerta, se encuentra ubicada en el sur del país, en la provincia de Neuquén. El anuncio de estos hallazgos en 2011 planteó la posibilidad de explotar estos recursos con los que cuenta el país en su subsuelo.

El gran potencial de generación de energía del país, sostenido por el descubrimiento de importantes yacimientos de crudos no convencionales, motiva a mejorar los métodos de extracción y procesamiento de los mismos, para así aprovechar al máximo estos recursos hidrocarburíferos. En esta Tesis Doctoral, mediante el procesamiento y co-procesamiento de cortes de origen no convencional en el proceso FCC, se espera contribuir al conocimiento detallado en cuanto a los rendimientos y la distribución de productos, al igual que de la producción de coque, de vital importancia en la desactivación del catalizador y en el balance energético del proceso.

### **1.3.1. Residuos de petróleo y sus fracciones SARA**

Los residuos son subproductos generados en las diferentes etapas de refinación del petróleo. En la destilación primaria, a presión atmosférica, se separan fracciones útiles con puntos de ebullición por debajo de 343° C, dejando residuos atmosféricos (ATR) que luego pueden destilarse al vacío y producir, entre otros cortes, gas oil de vacío (VGO), bases de lubricantes y residuos de vacío (VR). Estos cortes son mezclas complejas de compuestos que se dividen en dos grandes grupos, los maltenos y asfaltenos. Los asfaltenos son macromoléculas de múltiples anillos aromáticos con alto contenido de heteroátomos y metales. Los maltenos están compuestos a su vez por tres fracciones: saturados, aromáticos y resinas (Gilbert y col., 2000).

Existe una variedad de técnicas que permiten estudiar las propiedades de estos cortes y ayudan a definir su aplicación (Speight, 2003). Algunas de las propiedades características de los residuos son su alto contenido de asfaltenos, su elevada densidad y su contenido de metales, mientras la densidad es usada frecuentemente para definir el carácter del residuo.

Una vez conocidas las propiedades del residuo se pueden definir las técnicas adecuadas para su procesamiento. Entre los principales procesos se encuentran el hidrocraqueo, el craqueo catalítico (FCC), el delayed coking y el desasfaltado, siendo el FCC el más eficiente para el procesamiento de este tipo de hidrocarburos (Phillips, 2002). Para optimizar el procesamiento de residuos por FCC se requiere una evaluación previa de los catalizadores que puedan usarse. Teniendo en cuenta las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso y la presencia de venenos en este tipo de alimentación, los catalizadores deben cumplir con una serie de exigencias para lograr performances apropiadas, tales como: a) mayor resistencia térmica e hidrotérmica; b) mayor tolerancia a los metales contaminantes; c) bajo rendimiento a coque; d) buena relación entre la conversión catalítica y térmica de los fondos y e) mínimas limitaciones a la transferencia de masa intrapartícula. Bajo esta suma de consideraciones, un catalizador dado no será útil en todos los casos. Por lo tanto, se necesitan catalizadores “a medida” para el tratamiento de diferentes tipos de alimentación.

### 1.3.1.2. *Fraccionamiento SARA*

Para analizar la composición de muestras de petróleo y sus derivados puede realizarse un fraccionamiento basado en la solubilidad de los grupos SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) en diferentes solventes orgánicos. Dicho fraccionamiento está descrito por la norma ASTM D2007-11. El método permite separar cuatro fracciones:

*Fracción de saturados (FS)*: constituida por compuestos no polares que incluyen hidrocarburos lineales, cíclicos y ramificados (Mullins, 2007).

*Fracción de aromáticos (FA)*: constituida por compuestos más polares, que contienen uno o más anillos aromáticos (Mullins, 2007).

*Fracción de resinas (FR)*: constituida por estructuras poliaromáticas condensadas de elevada polaridad que se asocian con la estabilización de los asfaltenos en el residuo, dado que las moléculas de resina se adsorben en la superficie de las partículas coloidales de asfalto y actúan como dispersante estérico (Nalwaya y col., 1999; Pereira y col., 2007).

*Fracción de asfaltenos (FAs)*: son estructuras complejas que se encuentran presentes en forma minoritaria en los residuos. El término asfalteno es ampliamente usado para la fracción del crudo correspondiente a una clase de solubilidad más que a una clase química. Se refiere a un precipitado del crudo por adición de un exceso de hidrocarburos parafínicos líquidos tales como n-heptano o n-pentano (Pereira y col., 2007). Constituyen la fracción más polar de los residuos y están formados por anillos poliaromáticos condensados con cadenas alifáticas cortas y heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre y metales. Según Nalwaya y col (1999), la teoría tradicional de estabilidad de los asfaltenos establece que las resinas rodean a las partículas de asfaltenos, forman una capa, y de esta forma los estabilizan. De este modo las partículas de asfaltenos se mantienen dispersas en el residuo formando un centro poliaromático fuertemente polar, con una capa de resinas. Los asfaltenos constituyen la fracción de menor valor del residuo, entre otras causas porque producen aumento de la viscosidad y dificultan su transporte y procesamiento. No tienen punto de fusión bien definido, su peso molecular es mayor a 1000, y su punto de ebullición superior a 540 °C (Centeno y col., 2004).

La norma ASTM D2007-11 describe un método de adsorción en arcilla/silica-gel, en el cual previamente se utiliza *n-pentano* para separar los asfaltenos por precipitación, pero también ha sido aplicada con *n-hexano*, *n-heptano* y con algunas otras variantes (Kaminski y col., 2000; Fan y col., 2002). Luego se produce una separación cromatográfica de la fracción no asfáltica mediante dos columnas conectadas. La superior empacada con una fase estacionaria de arcilla (*Atapulgita*), la cual adsorbe las resinas. La inferior empacada con una fase estacionaria de sílica gel que separa aromáticos de saturados, reteniendo los primeros. El método tiene la desventaja de consumir importantes cantidades de solventes y material adsorbente. Frente a éste, los métodos de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) (Kharrat y col., 2007) representan una opción mejorada, dado que son rápidos, reproducibles y automatizables. Al igual que con la técnica ASTM D2007-11, se requiere la separación previa de los asfaltenos, ya que éstos se adsorben irreversiblemente durante la elución de la fracción saturada.

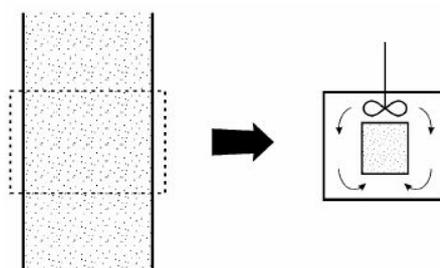
Basado en la contribución específica de las fracciones SARA constituyentes de los cortes típicos que ingresan al proceso FCC, se desarrollarán en esta Tesis métodos de evaluación que permitan mejorar el conocimiento del potencial de aprovechamiento de los recursos hidrocarbúricos.

#### **1.4. Evaluación de FCC en el laboratorio**

En el proceso de FCC a escala industrial se procesan grandes volúmenes de alimentación, por lo cual una pequeña diferencia en la conversión y/o la distribución de productos, como consecuencia de mejoras en las condiciones del proceso o por cambios en el catalizador, puede resultar decisiva 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.

Para la evaluación de catalizadores, alimentaciones o condiciones de proceso a escala laboratorio se han empleado diferentes metodologías, las cuales incluyen variadas configuraciones de reactores y condiciones de operación (Corma y Sauvanud, 2013). Dentro de estos reactores se destacan algunos como los de lecho fijo con flujo continuo de reactivos (Test de Micro Actividad, MAT), los de lecho fluidizado confinado con flujo continuo de reactivos (FFB, Fixed Fluidized Bed; ACE (Advanced Catalyst Evaluation, Kayser Technonoly, USA)) y el reactor discontinuo de lecho catalítico fluidizado, reactor Simulador de Riser CREC. Esta última es la unidad a escala de laboratorio que mejor reproduce las condiciones operativas de las unidades comerciales de craqueo catalítico en lecho fluidizado, por lo cual es una herramienta de suma importancia a la hora de predecir comportamientos del conjunto alimentación-catalizador-condiciones de FCC.

En esta unidad (Simulador de Riser CREC), el que será descrito adecuadamente en el *Capítulo 2*, el catalizador es confinado en una cámara entre placas porosas y fluidizado por medio de una turbina que hace recircular la alimentación junto con los productos de reacción, generando condiciones homogéneas de temperatura y concentraciones, como se observa en el esquema conceptual del reactor, Figura 1.6. La turbina gira a muy alta velocidad, produciendo una succión en la zona central superior, lo cual impulsa los gases hacia las paredes del reactor y los hace pasar a través de la cámara en forma ascendente, logrando, de esta manera, la fluidización del lecho. 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 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).



**Figura 1.6.** Representación esquemática del concepto de diseño del Simulador de Riser CREC.

Como se mencionó anteriormente, el VGO es la alimentación típica que ingresa al proceso FCC y proviene de una serie de etapas de destilación del crudo. Este representa entre un 25 y 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 aproximadamente (Wilson, 1997; Behera, 2008). Sus características y composición dependen del crudo del cual proviene y las condiciones 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 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). Además del VGO en la unidad de FCC también pueden incorporarse otros cortes, inclusive algunos más pesados, como residuos atmosféricos, o corrientes provenientes de otros procesos de separación o conversión.

La selección del catalizador es una de las etapas claves del proceso, dado que condiciona las conversiones y la distribución de productos, por lo cual es de vital importancia en términos económicos (Sedran, 1994). Por lo general, en el mercado de catalizadores existen múltiples opciones para una necesidad dada, por lo que el proceso de selección previo a la compra deberá ser tal que refleje un comportamiento del catalizador lo más semejante posible a la performance que tendrá en un reactor industrial. El catalizador fresco, tal cual es comercializado, sufre continuos cambios en

su estructura debido a las permanentes variaciones en las condiciones operativas en las distintas secciones de la unidad de FCC, desde el momento en que ingresa hasta que alcanza lo que se denomina el estado de equilibrio. Para una adecuada evaluación y selección de los catalizadores a escala de laboratorio, que hayan sido recibidos frescos, éstos deben equilibrarse mediante un método adecuado, previo a su evaluación catalítica. Es por esto que al evaluar un catalizador nuevo o realizar tests de cambios en los parámetros operativos del proceso, resulta inapropiado realizarlos a nivel industrial, ya que implicaría mucho tiempo de pruebas y grandes pérdidas de productividad hasta encontrar el catalizador óptimo y ajustar los parámetros operativos.

Así, a la hora de evaluar la performance catalítica de los catalizadores y alimentaciones, es indispensable el uso de herramientas confiables que simulen el verdadero comportamiento que tendrán bajo las condiciones de operación industrial, en cuanto a actividad, selectividad y estabilidad.

En el grupo de investigación donde se desarrolló la presente Tesis se posee amplia experiencia en la utilización y aplicaciones del reactor Simulador de Riser CREC, y se han producido significativas mejoras en su diseño y operación. Los enfoques novedosos desarrollados en el grupo incluyen la operación con inyecciones múltiples y con reciclaje de catalizador, la generación de datos para modelado, particularmente de adsorción bajo condiciones de reacción (de la Puente y col., 2005), el rediseño instrumental y operativo del Simulador (luego incorporado en las otras tres unidades que existen en el mundo (España, Canadá y Arabia Saudita)), y el desarrollo de un método confiable para el cálculo de la conversión. Se han logrado resolver dificultades a la hora de trabajar con alimentaciones pesadas, como vaporización rápida, seguimiento instantáneo y registro de presión en el reactor, evacuación rápida de productos, análisis cromatográfico de mezclas complejas, etc. De igual forma en el grupo se han realizado diversas investigaciones relacionadas al FCC, dentro de las que se destacan: la evaluación de catalizadores y alimentaciones (Sedran, 1994; de la Puente y col., 1998; Passamonti, 2008); reacciones de transferencia de hidrógeno (de la Puente y Sedran, 2000); impacto de tierras raras (de la Puente y Sedran., 1997; de la Puente y col., 2000) y del tipo de matriz (de la Puente y col., 2003) sobre dichas reacciones; incidencia de la desaluminización sobre el craqueo (de la Puente y Sedran, 1998-a) y la adsorción en microporos (de la Puente y Sedran, 1997); contribución de plásticos

reciclados a los productos de FCC (de la Puente y col., 1997 y 2002; de la Puente y Sedran, 1998-b; Passamonti y Sedran, 2012); selectividad a olefinas livianas (Galiano y Sedran, 1997); opciones de operación de unidades de FCC (de la Puente y col., 1999; Spretz y Sedran, 2001); reconversión de cortes de bajo valor (Tiscornia y col., 2002; Passamonti y col., 2004); evaluación catalítica de matrices (Falco y col., 2006); cinética (de la Puente y Sedran, 2000; Kraemer y col., 1991); modelado (Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006); mecanismos (Pujro y col., 2012); estabilidad de productos (de la Puente y Sedran, 2004); adsorción de hidrocarburos (de la Puente y col., 2005); estudio comparativo de la conversión de VGO y producciones, en reactores Simulador de Riser CREC y MAT (Passamonti y col., 2009-a) y de composición de gasolinas obtenidas sobre ambos reactores (Passamonti y col., 2009-b); procesamiento de cortes residuales (Devard y col., 2009; Pujro y col., 2014); reducción de compuestos azufrados en gasolina (del Río y col. 2013); co-procesamiento de bio-oil en FCC (Bertero y Sedran, 2015); vías catalíticas para maximizar la producción y mejorar la calidad del corte LCO (diesel) (García, 2016); y procesamiento de VGO y mezclas de residuo-VGO sobre zeolitas Y con mesoporosidad intracristalina (García y col., 2017).

### **1.1.8. *Objetivos***

Ante la necesidad de optimizar el aprovechamiento de los recursos hidrocarburíferos mediante el logro de “mayor conversión de fondo de barril”, la mayor demanda de productos destilados medios como los combustibles diesel, y la creciente severidad de la legislación en el cuidado ambiental, en el marco del potencial generado por el descubrimiento de importantes yacimientos de crudos no convencionales en el ámbito nacional, el objetivo general de esta Tesis Doctoral en Química es:

- Determinar el potencial de aprovechamiento de crudos no convencionales y sus fracciones residuales (atmosférica y gas oil de vacío) al ser incorporadas como parte de las cargas al craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC).

Los objetivos específicos son:

- Contribuir al conocimiento detallado del impacto de la composición de diferentes tipos de alimentaciones residuales sobre la producción y la composición de los productos de mayor demanda, y sobre la formación de coque al incorporar al FCC distintas fracciones residuales de crudos nacionales convencionales y no convencionales.

- Aportar conocimiento acerca de las propiedades de los crudos y sus cortes típicos de origen no convencionales y de estas propiedades sobre su reactividad frente a catalizadores equilibrados de FCC.

- Evaluar el impacto causado por la mesoporosidad intracristalina generada en zeolitas Y, como forma de optimización, sobre su actividad catalítica en la conversión de un gas oil de vacío de origen convencional (VGO<sub>M</sub>) y sus fracciones mayoritarias (FS, FA y FR).

- Estudiar el efecto de desactivación causado por la pérdida selectiva de acidez y porosidad sobre zeolitas Y modificadas, como consecuencia de la formación de coque, empleando alimentaciones con diferente composición y sus fracciones constitutivas.

- Determinar el impacto causado sobre las propiedades de los catalizadores comerciales, tanto convencionales como de residuos, al incorporar cortes residuales de distinta naturaleza, provenientes de crudos convencionales y no convencionales.

- Generar la información necesaria que permita procesar alimentaciones provenientes de extracciones no convencionales en el proceso FCC.

## **Capítulo 2**

### **EXPERIMENTAL**

### 2.1. Introducción

En el presente capítulo se describe el esquema experimental empleado en el desarrollo de esta Tesis Doctoral. El esquema experimental es presentado y discutido en el siguiente orden: i) modificación de la estructura porosa de la zeolita Y; ii) caracterización fisicoquímica de catalizadores; iii) obtención de alimentaciones; iv) craqueo catalítico de hidrocarburos en el reactor Simulador de Riser CREC; y v) análisis de los productos de reacción.

### 2.2. Esquema experimental

Para el cumplimiento de los objetivos propuestos en la presente Tesis Doctoral en Química, se planteó el siguiente esquema experimental, que fue desarrollado en el Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" INCAPE (UNL-CONICET):

Modificación de la estructura porosa de una zeolita Y. Una zeolita Y comercial fue sometida a un proceso de lixiviación en medio alcalino (desilicación) con el propósito de generar mesoporosidad intracristalina. Seguido al tratamiento alcalino, ambas zeolitas, la patrón y la modificada, fueron sometidas a un proceso de estabilización a alta temperatura en presencia de vapor de agua. El tratamiento se realizó en un reactor de lecho fijo y se desarrolló con el objetivo de poder simular las condiciones severas a las que son sometidos los catalizadores cuando ingresan frescos a una unidad de FCC hasta alcanzar el denominado estado "equilibrado".

Caracterización fisicoquímica de catalizadores. Las zeolitas, tanto la patrón como la modificada, y los catalizadores comerciales empleados en esta Tesis fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas. Las propiedades texturales de los materiales antes (frescos) y después de la reacción (muestras con depósitos carbonosos) fueron analizadas por adsorción de nitrógeno usando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. La acidez, tanto su concentración como su naturaleza y fuerza ácida, se caracterizó por espectroscopía FTIR y desorción a temperatura programada (TPD) usando piridina como molécula sonda. El coque depositado sobre los catalizadores

durante la reacción fue medido por oxidación a temperatura programada (TPO) y su naturaleza determinada por espectroscopía FTIR. El análisis de metales se realizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES) utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer Optima 2100. Finalmente, las propiedades cristalinas se determinaron por difracción de Rayos X (DRX) en un difractor Shimadzu XD-D1. La totalidad de los análisis de caracterización fueron realizados en las instalaciones de INCAPE empleando equipos pertenecientes al instituto. Los análisis de TPO, DRX y acidez (por FTIR y TPD-Py) se llevaron a cabo íntegramente por el tesista, mientras que los análisis de metales por ICP-OES y los de propiedades texturales fueron realizados con colaboración de personal especializado responsable de los equipos empleados.

Obtención de alimentaciones. Dos crudos, uno de origen convencional ( $\text{Crudo}_C$ ) y otro de origen no convencional ( $\text{Crudo}_{NC}$ ) fueron destilados en laboratorio, inicialmente a presión atmosférica y luego a vacío, para obtener diversos cortes de interés para el proceso FCC. Los cortes obtenidos fueron: gas oils de vacío (VGOs) y residuo atmosférico (ATR), los cuales fueron identificados acorde al crudo de origen como  $\text{VGO}_C$ , el obtenido a partir del crudo de origen convencional; y  $\text{VGO}_{NC}$  y  $\text{ATR}_{NC}$ , los obtenidos a partir del crudo de origen no convencional.

Los cortes ( $\text{VGO}_C$ ,  $\text{VGO}_{NC}$  y  $\text{ATR}_{NC}$ ) y mezclas de estos ( $\text{VGO}_{NC}:\text{VGO}_C$  y  $\text{VGO}_{NC}:\text{ATR}_{NC}$ ) se usaron como alimentación en el Simulador de Riser CREC. También se utilizaron como alimentaciones un VGO de origen convencional suministrado por una refinería mexicana ( $\text{VGO}_M$ ) y el  $\text{Crudo}_{NC}$ . Los tres VGOs ( $\text{VGO}_C$ ,  $\text{VGO}_{NC}$  y  $\text{VGO}_M$ ) fueron separados en sus fracciones SARA basados en la norma ASTM 2007-11, y las fracciones SAR del  $\text{VGO}_M$  y la mayoritaria (FS) del  $\text{VGO}_{NC}$  empleadas también como alimentación. Las mezclas  $\text{VGO}_{NC}:\text{VGO}_C$  y  $\text{VGO}_{NC}:\text{ATR}_{NC}$  representan opciones de co-procesamiento y de incorporación de residuos.

Craqueo catalítico de hidrocarburos en el reactor Simulador de Riser CREC. Las reacciones de craqueo catalítico se llevaron a cabo en un reactor Simulador de Riser CREC. Este es un reactor de recirculación interna donde el catalizador se encuentra fluidizado durante el transcurso de la reacción, que fue diseñado específicamente para reproducir las condiciones del proceso comercial de FCC (de Lasa, 1992). Estos experimentos permitieron evaluar la reactividad de las distintas alimentaciones y la

performance catalítica de los diferentes materiales, tanto las zeolitas Y como los catalizadores comerciales. Se emplearon relaciones másicas catalizador/alimentación, temperaturas y tiempos de reacción diferentes, completándose un número total de 150 experimentos.

Análisis de los productos de reacción. Los productos de reacción fueron analizados *on line* por cromatografía de gases (GC) y el coque depositado sobre los catalizadores fue determinado por oxidación a temperatura programada (TPO), y su naturaleza estudiada por espectroscopía FTIR. Ambos análisis fueron realizados y procesados en las instalaciones de INCAPE por el mismo tesista.

A continuación se describe detalladamente cada una de las etapas experimentales cumplidas en el desarrollo de este trabajo de Tesis Doctoral.

### **2.3. Modificación de la estructura porosa de una zeolita Y**

#### **2.3.1. Tratamiento alcalino**

Si bien la zeolita Y ha sido utilizada durante años en la industria de refinación, en el proceso FCC, debido a su muy buena actividad, selectividad y estabilidad hidrotérmica, su naturaleza microporosa genera problemas difusivos que condicionan el acceso de las moléculas voluminosas de hidrocarburos a los sitios ácidos. Una solución a estos problemas podría encararse mediante la generación de mesoporosidad intracristalina a través del proceso de lixiviación en medio alcalino, por medio del cual es posible remover parte del silicio de la red cristalina. Se conocen diversos trabajos en los cuales la técnica de lixiviación alcalina ha sido empleada para generar mesoporosidad intracristalina en zeolitas Y (de Jong y col., 2010; Verboekend y col., 2012-a y b, y 2013-a y b; Na y col., 2013; Garcia y col., 2016; Kyungho y col., 2017).

La técnica empleada para la generación de mesoporosidad fue basada en el trabajo de Garcia y col (2016), desarrollado en este grupo de investigación. Para el proceso de desilicación se empleó una zeolita Y comercial en forma protónica (Zeolyst CBV 760), la cual ha sido usada previamente por otros autores en procesos catalíticos

(Martinez, 2012). Groen y col (2006) realizaron desilicación de zeolitas con distinta relación Si/Al, encontrando que las zeolitas con relaciones Si/Al entre 25-50 produjeron un balance apropiado de mesoporosidad y acidez, mientras que las zeolitas con relaciones por encima de este rango producen una desilicación descontrolada, generando poros demasiado grandes, o si la relación Si/Al es menor a 25 se previene la extracción de silicio. En este sentido, la zeolita CBV 760 cuenta con una relación Si/Al de 30, que la hace atractiva para su uso en procesos de desilicación.

La metodología empleada fue:

- 10 gramos de zeolita Y fueron suspendidos en 300 ml de una solución acuosa de NaOH (Cicarelli) 0.1 M y mantenidos bajo agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente.
- Luego la suspensión se neutralizó con una cantidad equivalente de solución de HCl (Anedra) 1.0 M para detener el proceso de desilicación, y el sólido se separó de la solución por filtración.
- La zeolita tratada fue sometida a tres ciclos de intercambio iónico con solución acuosa de NH<sub>4</sub>Cl (Carlo Erba, 99.5 % v/v) 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 que pudiera haber sido introducido durante la etapa de lixiviación.
- Finalmente, la zeolita modificada fue filtrada y lavada con agua desionizada, secada en estufa a 110 °C durante 16 horas y calcinada en mufla con una rampa de 12 °C/min hasta 550 °C y mantenida a esa temperatura durante 4 horas.

La zeolita patrón y la zeolita modificada fueron identificadas como Y-00 e Y-10 respectivamente y su caracterización se presenta en el *Capítulo 3*. Finalmente, el rendimiento de la zeolita tratada se calculó como la relación entre la masa de zeolita recuperada luego de la calcinación y la masa de zeolita suspendida en la solución alcalina, observándose que fue del 80 %.

### 2.3.2. Estabilización hidrotérmica

Los catalizadores de FCC a escala industrial son sometidos a procesos cíclicos muy severos que causan alteraciones en sus propiedades. Dentro del reactor, su conjunto posee propiedades estables que pueden considerarse representativas del promedio, a pesar de existir una distribución de edades de las partículas, debido a las pérdidas, extracciones y reposiciones que se realizan diariamente para mantener la actividad del inventario. En este sentido, los catalizadores sintetizados o modificados en el laboratorio, y que son usados en el Simulador de Riser CREC, deben ser estabilizados hidrotérmicamente. Mediante este tratamiento 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, particularmente en el stripper y el regenerador.

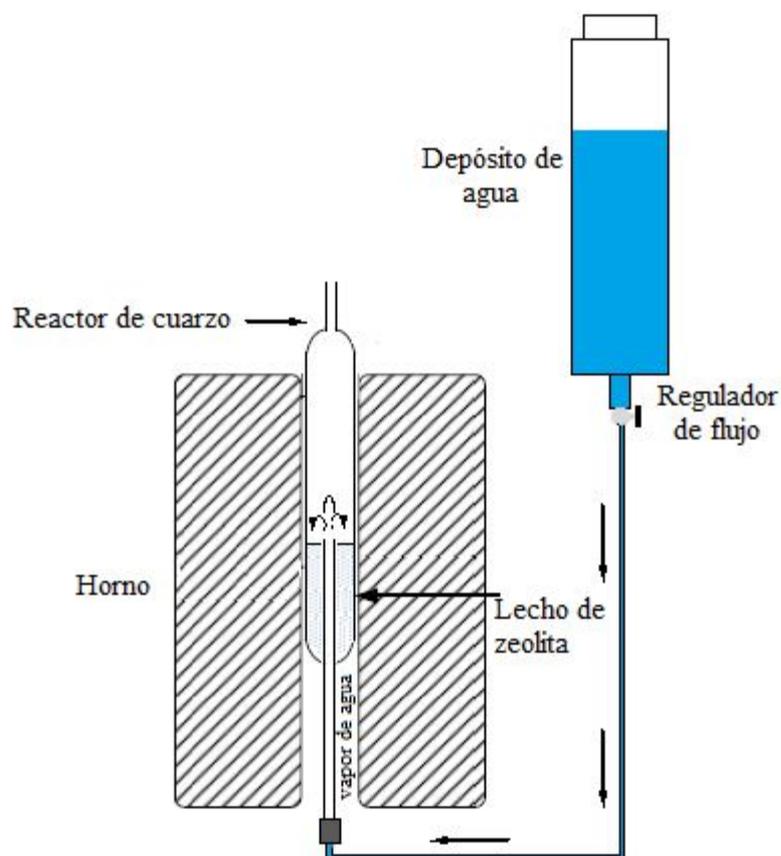
En esta Tesis, las zeolitas Y, tanto la desilicada como la patrón, fueron sometidas a un tratamiento de estabilización a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua. A pesar de que la zeolita patrón ha sido tratada previamente durante su fabricación, se hace necesario su tratamiento hidrotérmico (steaming) dadas las modificaciones introducidas durante el proceso de desilicación que pudieron haber ocasionado alteraciones en la estructura cristalina.

El tratamiento de steaming se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo, de lecho fijo, con una altura total de 75 cm, que fue diseñado y construido específicamente por el grupo de investigación para efectuar tratamientos hidrotérmicos de zeolitas (Pujro, 2013; García., 2016). En la Figura 2.1 se puede observar un esquema del reactor de lecho fijo utilizado. 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), que al ingresar por la parte inferior del horno se vaporiza. 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 de este diseño de reactor en el tratamiento hidrotérmico, Garcia y col. (2014) compararon 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, 5 gramos de zeolita fueron cargados en el reactor e introducidos en un horno tubular tipo libro con una altura de 70 cm y un diámetro interno de 5 cm, con capacidad de calentamiento de hasta 1200 °C. El calentamiento es homogéneo a lo largo del reactor debido a la disposición uniforme de las resistencias en una altura total de 60 cm. El horno es calentado siguiendo un programa de temperatura que se inicia a temperatura ambiente y termina a 788 °C, manteniéndose esta temperatura constante durante el tiempo de tratamiento, el cual se contabiliza desde el momento en que el reactor alcanza los 788 °C. Se inicia el calentamiento con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta llegar a 250 °C, y una vez que se alcanza esta temperatura y se estabiliza durante 5 minutos, se habilita la alimentación de agua al reactor. A continuación se calienta con una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta la temperatura final de 788 °C.

El rendimiento del proceso fue calculado como la relación entre la masa de zeolita recuperada finalmente luego del tratamiento hidrotérmico, y la masa de zeolita cargada inicialmente en el reactor, obteniéndose un valor del 95 %. Estas zeolitas, la patrón y la modificada, fueron identificadas como Y-00-S e Y-10-S respectivamente y los resultados de su caracterización reportados en el *Capítulo 3*.



**Figura 2.1.** Esquema del equipo experimental utilizado para el tratamiento hidrotérmico de catalizadores.

#### **2.4. Caracterización fisicoquímica de catalizadores**

En esta sección se describe cada una de las técnicas utilizadas en la caracterización de los distintos materiales catalíticos. Se caracterizaron dos catalizadores comerciales equilibrados provistos por una refinería e identificados como ECAT-D, catalizador equilibrado octano/barril desarrollado específicamente para optimizar la producción y calidad de gasolina, y ECAT-R, catalizador equilibrado preparado con propiedades específicas para el co-procesamiento de residuos como el ATR. Además de los catalizadores equilibrados también fueron caracterizadas las dos zeolitas Y, la patrón Y-00-S y la modificada por tratamiento de lixiviación en medio alcalino Y-10-S.

### 2.4.1. Análisis espectroscópico

El análisis espectroscópico es una de las herramientas más útiles y eficaces para la caracterización de catalizadores sólidos. Su estudio se basa en la interacción entre la radiación electromagnética emitida por una fuente y la cantidad de energía absorbida o emitida por la muestra, que al interactuar con la radiación produce un espectro electromagnético característico que puede ubicarse en distintos rangos de frecuencia como: rayos X, ultravioleta-visible (UV-vis), infrarrojo (IR), etc. (ver Figura 2.2).

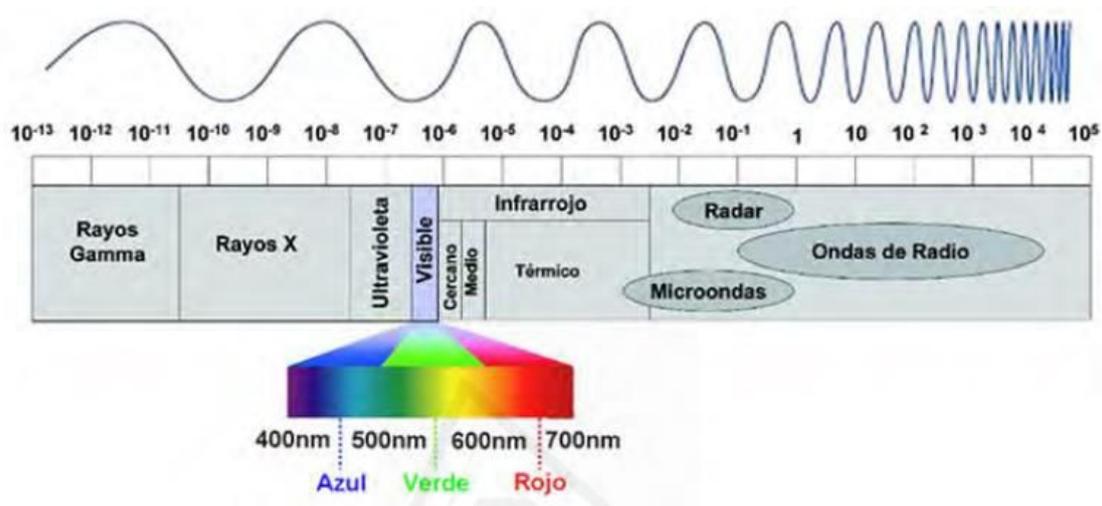


Figura 2.2. Esquema de longitudes de onda en el espectro electromagnético

#### 2.4.1.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

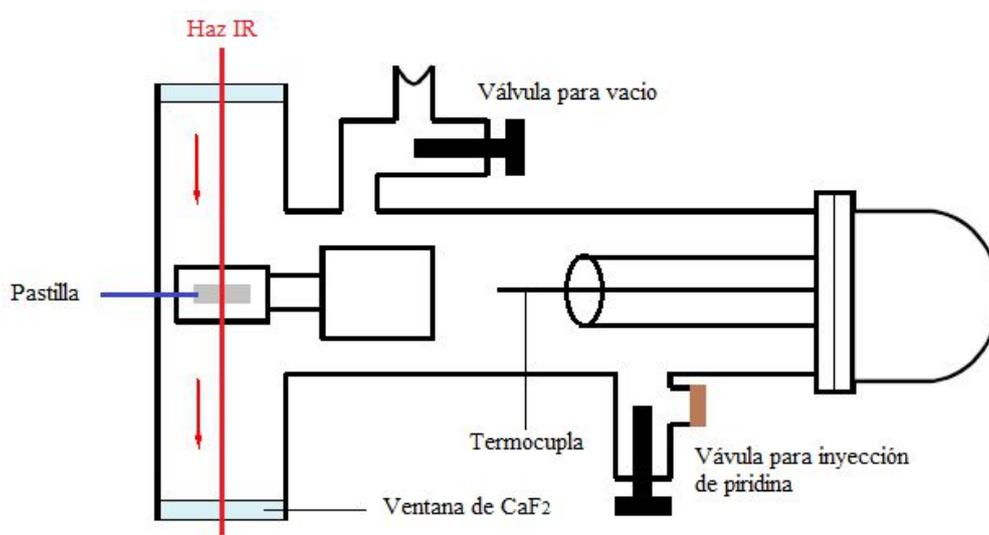
El espectro infrarrojo de una muestra sólida, como un catalizador, se mide en función de la cantidad de energía que transmite o absorbe después de ser irradiada por un haz infrarrojo. A partir de esta técnica es posible observar grupos químicos funcionales presentes en el material. Para ello se comparan las frecuencias vibracionales observadas con las descritas en la bibliografía; usualmente el rango de frecuencias utilizado está comprendido entre  $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

La técnica de espectroscopía FTIR se usó en esta Tesis Doctoral para determinar las propiedades ácidas de las zeolitas Y y los catalizadores comerciales, antes y después del craqueo catalítico de hidrocarburos, así como para determinar la naturaleza del

coque depositado sobre la superficie de los catalizadores, cuyos resultados se presentan en el *Capítulo 3*.

Los espectros FTIR se adquirieron en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR Prestige-21, y previo al análisis las muestras fueron pretratadas bajo condiciones de vacío y alta temperatura para eliminar el agua y otros tipos de impurezas que pudieran haber presentes en la superficie de los catalizadores. A continuación, se describe el procedimiento de pretratamiento de las muestras y la adquisición de los espectros de infrarrojo:

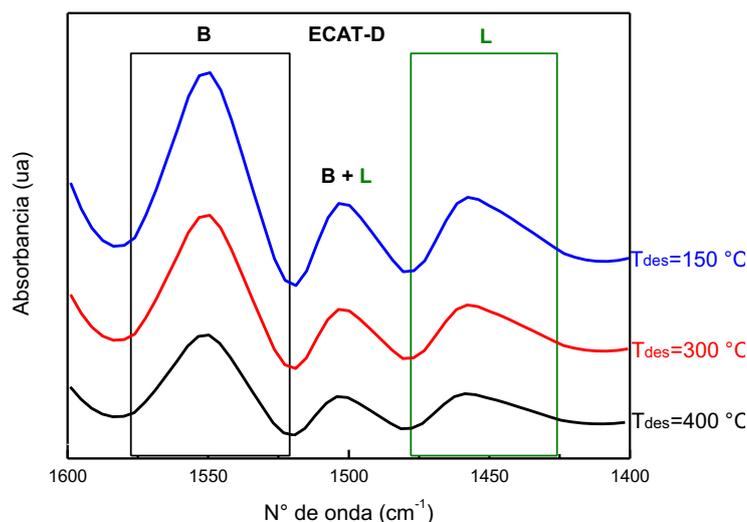
Se elaboraron pastillas esféricas de 17 mm de diámetro con los distintos materiales catalíticos, tanto frescos (para determinar su acidez inicial) como coqueados (para determinar su acidez residual y la naturaleza del coque depositado). Se prensaron 100 mg de muestra con una fuerza de 2 toneladas durante 3 minutos. Inicialmente las pastillas se desgasificaron al vacío ( $10^{-4}$  Torr) durante 2 horas a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una rampa de temperatura de  $14\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para el desgasado se usó una celda de vidrio en forma de T, provista de ventanas de  $\text{CaF}_2$  (Aldrich) específicas para espectroscopía FTIR, que cuenta además con las válvulas necesarias para la evacuación e inyección de piridina (ver Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Celda de vidrio usada para estudio de acidez y naturaleza del coque por FTIR.

Para determinar la acidez, los espectros FTIR fueron medidos antes y después de la adsorción de piridina, empleada como molécula sonda. La piridina se adsorbe de forma selectiva en los distintos sitios ácidos presentes en los catalizadores, siendo posible distinguir entre los de tipo Brönsted (B, formados cuando la piridina interacciona con un protón) y los de Lewis (L, formados cuando la piridina interacciona con un sitio deficiente en electrones), ya que producen bandas de adsorción en el IR a longitudes de onda distintas. Las señales características se encuentran en la región comprendida entre 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Una banda ubicada a 1540  $\text{cm}^{-1}$  es asignada al ion piridinio, que se origina por adsorción de una molécula de piridina sobre un sitio ácido de Brönsted (B), y la banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la piridina adsorbida sobre sitios Lewis (L), mediante un enlace de coordinación debido al par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno de la piridina. Una tercera banda aparece ubicada entre 1540 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  y es atribuida a la contribución de ambos sitios (B + L) (Lercher y col., 1996).

La piridina se introdujo en la celda bajo vacío donde se encontraba la pastilla limpia, inyectándose 30  $\mu\text{L}$  (Merck, > 99.5 v/v) a través de un septum especial (Supelco) 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. Una vez que se saturó 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 aplicó una rampa de temperatura de 14  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 150, 300 y 400  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente, manteniéndose cada una de estas temperaturas finales durante 15 minutos. Al finalizar cada uno de los tratamientos a 150, 300 y 400  $^{\circ}\text{C}$ , 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 3800-1350  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 3.86  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 2.4 se presenta a modo de ejemplo un espectro FTIR típico, obtenido para el catalizador equilibrado ECAT-D, donde se pueden apreciar los tipos de sitios ácidos (B y L) presentes.



**Figura 2.4.** Espectro FTIR típico de catalizadores de FCC (ECAT-D).

Para cuantificar la acidez, tanto de Brønsted como de Lewis, se integró cada pico característico de esos tipos de sitios. Previo a la integración de estos picos se debe restar el espectro de la pastilla limpia, sin adsorción de piridina. Para cuantificar la acidez Brønsted (B,  $\mu\text{mol}_{\text{Py}}/\text{g}$ ) se integró el pico a  $1540\text{ cm}^{-1}$  y se calculó como:

$$B = \frac{\frac{\pi}{4}(D)^2 A_{1540}}{IMEC_B m_{\text{sólido}}} \quad (2.1)$$

donde

$D$  es el diámetro de la pastilla = 1.7 cm

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

$IMEC_B$  es el coeficiente de extinción molar integrado correspondiente al pico a  $1540\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina =  $1.67\text{ cm}/\mu\text{mol}$  (Emeis, 1993)

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

Para la acidez Lewis (L,  $\mu\text{mol}_{\text{Py}}/\text{g}$ ) se integró el pico que aparece a  $1450\text{ cm}^{-1}$  luego de sustraer el espectro correspondiente a la pastilla limpia y se calculó como:

$$L = \frac{\pi}{4} (D)^2 \frac{A_{1450}}{IMEC_L m_{sólido}} \quad (2.2)$$

donde

$A_{1450}$  es el área bajo el pico a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $IMEC_L$  es el coeficiente de extinción molar integrado correspondiente al pico a  $1450 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de absorción de la piridina =  $2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$  (Emeis, 1993).

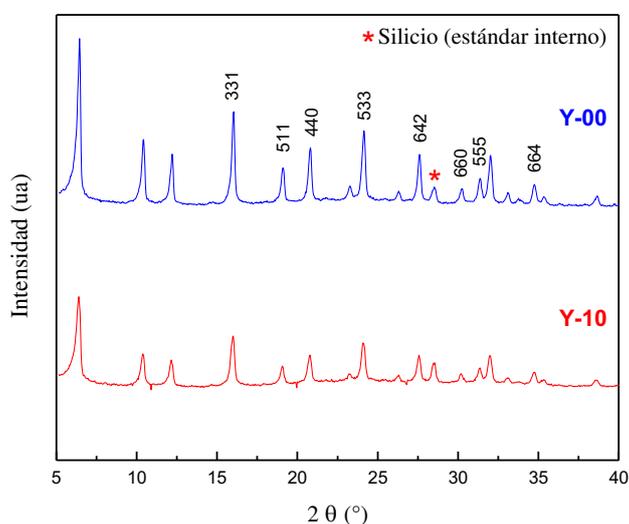
Para estudiar la naturaleza del coque depositado sobre la superficie del catalizador se usó el espectro IR observado en las pastillas de catalizador empleado en reacción, de modo que sobre su superficie había depósitos carbonosos, luego del tratamiento de desgasado a  $450 \text{ }^\circ \text{C}$ . Las señales características se encuentran en la región comprendida entre  $1500$  y  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Una banda ubicada a  $1580 \text{ cm}^{-1}$  es asignada al coque de naturaleza “aromática”, y la banda a  $1610 \text{ cm}^{-1}$  asignada al coque de naturaleza “olefínica” (Zhang, 2014; Ibarra, 2016).

#### 2.4.1.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de espectroscopía que permite determinar la estructura cristalina de un sólido a través de la interacción de radiación electromagnética de rayos X con la nube electrónica de los átomos que componen el sólido cristalino. Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de varios angstroms, por lo que se pueden utilizar para estudiar la posición de los átomos en los sólidos cristalinos. Cuando la muestra es expuesta a un haz monocromático de rayos X, se produce una interferencia entre los haces difractados por los átomos. Según la forma en la que se solapan las ondas se habla de interferencia constructiva o destructiva. La interferencia destructiva se produce cuando las ondas están fuera de fase, mientras que las constructivas se producen cuando las ondas se mueven en fase entre ellas, superponiéndose las intensidades, lo que resulta en patrones de difracción (Rodríguez, 1982).

En esta Tesis Doctoral la determinación de las propiedades cristalinas de los catalizadores se realizó con la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Shimadzu XD-D1. Los difractogramas fueron registrados en el rango de

$5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , con una velocidad de adquisición de  $2^\circ/\text{min}$  y una resolución de  $0.033^\circ$ , utilizando una fuente de radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  y un filtro de Ni. Previo a la adquisición de datos, las muestras sólidas fueron secadas en estufa a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante una hora y se les incorporó un estándar interno de silicio (Aldrich, 325 mesh, 99 %), a razón de 0.05 g de silicio/g de muestra. Finalmente la mezcla física se homogeneizó utilizando un mortero. Una vez homogenizadas, las muestras se colocaron en un desecador durante 16 horas a una temperatura de  $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  y una humedad relativa de 35 %, lograda mediante una solución saturada de  $\text{CaCl}_2$ . En la Figura 2.5 se muestra, a modo de ejemplo, un difractograma de las zeolitas Y, base y desilicada, cuyos resultados serán presentados en el *Capítulo 3, Sección 3.2.1*.



**Figura 2.5.** Difractograma de Rayos X de diferentes muestras de zeolita Y.

A partir de los difractogramas de rayos X se pudieron calcular los tamaños de celda unitaria  $TCU$  ( $\text{Å}$ ) de los materiales zeolíticos. Para ello se siguió el procedimiento descrito en la norma ASTM-D 3942-91, mediante la aplicación de la Ley de Bragg, a partir de la Ecuación 2.3:

$$TCU = \left[ (d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

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

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.4)$$

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  $2\theta = 28.47^\circ$ . Las reflexiones utilizadas para calcular el tamaño de celda unitaria de zeolitas Y se basan en la norma ASTM D3942-91 y se detallan en la Tabla 2.1. 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.

**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

#### 2.4.1.3. Análisis elemental

El análisis elemental se realizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES), técnica analítica que permite la determinación cuantitativa de metales a niveles de trazas en matrices acuosas. En la práctica, la muestra acuosa se introduce en un sistema nebulizador donde es transformada en aerosol y luego conducida a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia que puede alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. Así, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que son características de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. A continuación, un detector mide la

intensidad de cada una de las radiaciones relacionando éstas con la concentración de cada elemento en la muestra (Mermet, 2005).

La disolución de las zeolitas se realizó por digestión ácida. Las muestras previamente molidas y secadas en estufa durante 3 horas a 120 °C, pesadas con exactitud fueron luego digeridas con ácido fluorhídrico (Merck, 48 % v/v) en un digestor de microondas Milestone START D hasta obtener una disolución completa. Luego la solución fue aforada con agua desionizada y filtrada. La solución final se analizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma inducido por argón en un espectrómetro ICP Perkin-Elmer Optima 2100. Mediante este análisis se pudo determinar el contenido másico de Si, Al y Na en las zeolitas base y modificada. Los resultados se presentan en el *Capítulo 3, Secciones 3.2.1 y 3.3.1*.

#### ***2.4.2. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Py)***

La desorción de piridina a temperatura programada (conocida como *TPD-Py* por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más empleadas para cuantificar la acidez total y la fuerza de los centros ácidos de los catalizadores sólidos. Este análisis se realizó en los materiales catalíticos, frescos y coqueados, mediante la desorción de piridina preadsorbida desde un saturador a 80 °C durante 30 minutos, utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre. Previamente a la saturación con piridina, las muestras (20 mg) fueron pretratadas a 400 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. La piridina débilmente adsorbida se eliminó mediante arrastre con N<sub>2</sub> a 150 °C durante 1 h. Luego se aumentó la temperatura a razón de 12 °C/min de 150 a 700 °C y la concentración de piridina desorbida de la muestra se midió mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A con detector de ionización de llama (FID). Los resultados se presentan en el *Capítulo 3, Sección 3.3.2*.

#### ***2.4.3. Análisis textural***

Las propiedades texturales de las zeolitas (Y-00-S e Y-10-S) y los catalizadores equilibrados (ECAT-D y ECAT-R), antes y después de la reacción, fueron determinadas

por adsorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  usando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. A partir de las isothermas se obtuvo información sobre el área superficial, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros. Antes del análisis las muestras fueron desgasificadas bajo condiciones de vacío durante 3 h a una temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este tratamiento tiene por objeto eliminar los gases adsorbidos en la superficie del sólido, que pueden interferir en la adsorción de nitrógeno. Para todas las muestras, las isothermas de adsorción se midieron en el rango de presiones relativas  $0.005 < P/P_0 < 0.98$ , mediante la adquisición de 28 puntos. Con estos resultados y mediante la aplicación de modelos adecuados, es posible discriminar la proporción de área o de volumen debida a los microporos ( $d_p < 20\text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20\text{ \AA} < d_p < 500\text{ \AA}$ ) y macroporos ( $500\text{ \AA} < d_p$ ) (Rouquerol y col., 1994; Rudzinski, 1992). Así también es posible determinar la distribución de tamaños de poros y el diámetro medio de mesoporos.

Dentro de los modelos matemáticos usados para interpretar los resultados obtenidos a partir de isothermas de adsorción, el modelo BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (1938) se usó para determinar la superficie específica. Este modelo se basa en el cálculo del área superficial a partir de la cantidad de adsorbato necesaria para el cubrimiento de una monocapa, y se basa en dos hipótesis principales (Gregg y Sing, 1982):

- La superficie del adsorbente es uniforme desde el punto de vista energético.
- Las moléculas del gas se adsorben sobre capas sucesivas (adsorción multicapas), sin considerar las interacciones laterales entre dichas moléculas.

Estas hipótesis limitan el rango de presiones relativas ( $P/P_0$ ) al comprendido entre 0.05 y 0.33, y en el caso de materiales altamente microporosos como las zeolitas Y, lo limitan aún más, entre  $0.005 < P/P_0 < 0.03$ . En el caso de los catalizadores compuestos, como los de FCC, la aplicación del método de BET permite determinar la superficie específica total (suma de las contribuciones de la zeolita Y y de la matriz).

Atendiendo a estas condiciones, la superficie específica BET se calcula a partir del volumen de gas adsorbido (expresado a 25 °C y 1 atm) hasta formar la monocapa y se puede escribir como:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{W} \left( \frac{N_o \sigma}{v_m} \right) \quad (2.5)$$

donde

$V_m$  es el volumen de gas (cm<sup>3</sup>, a presión y temperatura estándar (PTE, 25 °C y 1 atm)) requerido para formar la monocapa

$N_o$  es el número de Avogadro = 6.022 10<sup>23</sup> moléculas/mol

$\sigma$  es la superficie proyectada de una molécula de adsorbato; para el caso del N<sub>2</sub> adsorbido a -196 °C es 16.2 Å<sup>2</sup> = 1.62 10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup>

$v_m$  es el volumen molar de un gas ideal (a 25 °C y 1 atm) = 22414 cm<sup>3</sup>/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) que adopta la forma:

$$\frac{P/P_o}{V(1-P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} P/P_o \quad (2.6)$$

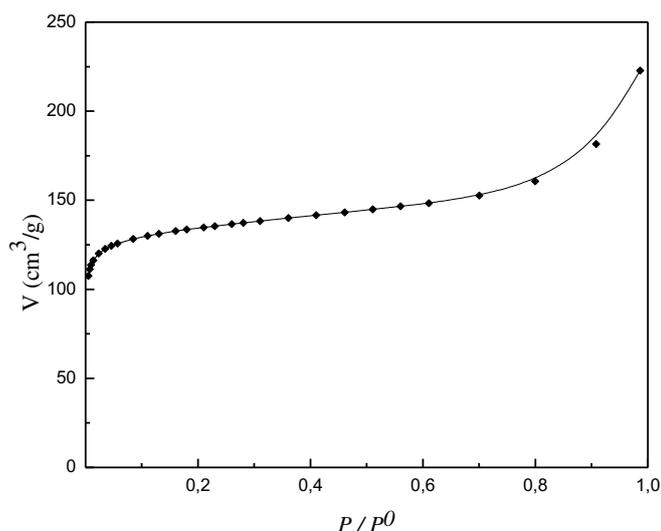
donde

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

$V$  es el volumen de gas (cm<sup>3</sup>, 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).

En la Figura 2.6 se presenta a modo de ejemplo una isoterma de adsorción de nitrógeno (volumen adsorbido en función de la presión relativa) típica de una zeolita Y que ha sido sometida a un tratamiento de estabilización hidrotérmico, como la zeolita Y-00-S.



**Figura 2.6.** Isotherma de adsorción de nitrógeno de la zeolita Y-00-S.

Por su parte, para calcular el volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) así como la superficie de mesoporos ( $S_{meso}$ ), se empleó el método  $t$ -plot, que se basa 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 adsorbido (a 25 °C y 1 atm) por unidad de masa del sólido ( $(V/W)$  ( $cm^3/g$ )) hasta la presión relativa ( $(P/P_0)$ ) versus el espesor estadístico ( $(t$  (Å)), a la misma presión relativa, presenta un comportamiento lineal en el 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 ( $(S_{meso}$  ( $m^2/g$ )) y el volumen de microporos ( $(V_{micro}$  ( $cm^3/g$ )) respectivamente, luego de haber efectuado las correcciones correspondientes para mantener la consistencia de las unidades utilizadas, según:

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

donde

$t$  (Å) es el espesor estadístico que tendría una capa de adsorbato adsorbida hasta la presión relativa, a -196 °C sobre un sólido no poroso, calculado a partir de la ecuación propuesta por de Boer y col. (1966) como:

$$t = \left( \frac{13,99 \text{ \AA}^2}{\log(P_0 / P) + 0,034} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

En cuanto al volumen total de poros ( $V_{TP}$  (cm<sup>3</sup>/g)), que involucra al volumen de microporos y mesoporos, se expresa como el volumen de adsorbato líquido requerido para el llenado de los poros, y se calcula a partir del volumen de gas adsorbido a 25 °C y 1 atm hasta lograr una presión relativa de 0.98, según:

$$V_{TP} = \frac{V_{(0,98)}}{W} \left( \frac{\rho_{N_2 \text{ gas}}}{\rho_{N_2 \text{ liq}}} \right) \quad (2.9)$$

donde

$V_{0,98}$  es el volumen de gas (cm<sup>3</sup>, a 25 °C y 1 atm) adsorbido hasta la presión relativa  $P/P_0 = 0.98$

$\rho_{N_2 \text{ gas}}$  es la densidad del nitrógeno gaseoso = 0.001122 g/cm<sup>3</sup> (a 25 °C y 1 atm)

$\rho_{N_2 \text{ liq}}$  es la densidad del nitrógeno líquido = 0.724 g/cm<sup>3</sup> (a -196 °C).

El tamaño de los poros juega un papel importante en la actividad observada del catalizador. La presencia de mesoporos favorece el transporte difusivo de las moléculas voluminosas, lo que facilita el acceso de reactivos a los sitios ácidos activos y la difusión hacia el exterior de los productos. La distribución de tamaños de poros 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  $P/P_0$ , 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,

$$r_K = \frac{-2 \gamma V_{N_2} \cos \phi 10^8 \text{ \AA}}{R T \ln(P/P_0)} \text{ cm} \quad (2.10)$$

donde

$r_K$  es el radio (Å) del canal cilíndrico en el cual se produce la condensación del adsorbato

$\gamma$  es la tensión superficial del N<sub>2</sub> en su punto de ebullición = 8.85 10<sup>-7</sup> J/cm<sup>2</sup> a -196 °C

$V_{N_2}$  es el volumen de un mol de nitrógeno líquido = 34.7 cm<sup>3</sup>/mol

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

$T$  es la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> = 77 K (-196 °C)

$R$  es la constante universal de los gases = 8.314 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 2.11). Así, el diámetro de poros que verdaderamente se corresponde con una presión relativa  $P/P_0$  es:

$$d_p = 2(r_k + t) \quad (2.11)$$

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 (cm<sup>3</sup>/g) cuyos diámetros son inferiores a  $d_p$  (Å) y Sup es la superficie acumulada (m<sup>2</sup>/g) de aquellos mesoporos cuyos diámetros son inferiores a  $d_p$ .

El diámetro medio de mesoporos  $d_p$  (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):

$$\bar{d}_p = \frac{\int_{20\text{\AA}}^{500\text{\AA}} d_p g(d_p) d(d_p)}{\int_{20\text{\AA}}^{500\text{\AA}} g(d_p) d(d_p)} \quad (2.12)$$

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

### 2.5. Obtención de las alimentaciones a emplear en los experimentos de craqueo

Las alimentaciones empleadas en esta Tesis Doctoral han sido:

- Crudo de origen no convencional ( $Crudo_{NC}$ ). El crudo empleado en esta Tesis Doctoral para la obtención de algunos de sus cortes más pesados, y su posterior craqueo catalítico, provino de un yacimiento de la región de Vaca Muerta en la provincia de Neuquén.
- Gas oil de vacío de origen convencional y no convencional. Para el craqueo catalítico se emplearon dos gas oils de vacío de origen convencional y uno de origen no convencional. Los gas oils de vacío convencionales provienen de la destilación al vacío de sus respectivos crudos; el  $VGO_M$  proviene de un crudo procesado en una refinería mexicana y el  $VGO_C$  fue obtenido en laboratorio a partir de un crudo nacional. Por su parte, el gas oil de vacío no convencional ( $VGO_{NC}$ ) fue obtenido en laboratorio a partir del crudo de origen no convencional. Los tres VGOs fueron separados en sus fracciones SARA, y las fracciones SAR del  $VGO_M$  y la mayoritaria (FS) del  $VGO_{NC}$  empleadas para evaluar su conversión frente a las zeolitas Y modificadas y frente a catalizadores comerciales.
- Residuo atmosférico de origen no convencional ( $ATR_{NC}$ ). El residuo atmosférico empleado se obtuvo a partir de la destilación a presión atmosférica del crudo de origen no convencional. Luego de su obtención se evaluó su conversión individual y en el co-procesamiento con  $VGO_{NC}$  frente a dos catalizadores equilibrados usados en esta Tesis.
- Mezclas  $VGO_{NC}:VGO_C$  y  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$ . Con el fin de evaluar el impacto causado al adicionar otros cortes y residuos a alimentaciones de origen no convencional, el gas oil de vacío  $VGO_{NC}$  fue mezclado con  $VGO_C$  y

con residuo atmosférico  $ATR_{NC}$ . En la mezcla  $VGO_{NC}:VGO_C$  se usó una relación másica 50:50, mientras que la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  una relación 80:20. Luego de su mezclado estas alimentaciones fueron craqueadas frente a los dos catalizadores comerciales usados en esta Tesis Doctoral.

Los resultados obtenidos de la caracterización de cada una de estas alimentaciones son presentados en el *Capítulo 3, Sección 3.4.2 "Caracterización de las alimentaciones usadas en el proceso FCC"*.

### **2.5.1. Obtención de los VGOs y ATR en laboratorio**

A diferencia del  $VGO_M$  de origen convencional provisto por una refinería, los otros VGOs ( $VGO_C$  y  $VGO_{NC}$ ) se obtuvieron en el laboratorio aplicando una adaptación de la norma ASTM D2892-18. Esta metodología se llevó a cabo en dos etapas; en la Etapa 1 se realizó la destilación de los crudos (de origen convencional y no convencional) a presión atmosférica dando origen a los cortes de gasolina, LCO y residuo atmosférico (ATR). La Etapa 2 continuó con la destilación a vacío del residuo generado en la Etapa 1. De esta etapa se obtuvo como producto gas oil de vacío (VGO). Los esquemas experimentales de cada etapa son descriptos en las Figuras 2.7 y 2.8, y cada uno de los pasos seguidos se describe a continuación:

#### **Etapa 1. Destilación a presión atmosférica**

- Se pesaron y cargaron 50 gramos de crudo en un reactor de vidrio de 15 cm de longitud y 3.5 cm de diámetro interno. Este reactor se ubicó dentro de un horno tipo libro que permite lograr el programa de temperatura deseado mediante el uso de un programador-controlador de temperatura.
- Se armó el sistema como se ilustra en la Figura 2.7 y se inició la destilación atmosférica con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura final de 220 °C, permaneciendo constante en esa temperatura durante 30 minutos. En el transcurso de este tiempo se recogió el primer corte en el Colector 1. Este primer corte se compone de hidrocarburos en el rango de la gasolina ( $C_5-C_{12}$ ).

- Luego de 30 minutos a 220 °C se vació el Colector 1 y se continuó con la destilación atmosférica usando la misma rampa de calentamiento hasta una temperatura final de 370 °C, permaneciendo constante en esa temperatura durante 30 minutos. En el transcurso de este tiempo se recogió el segundo corte en el Colector 1, que se compone de hidrocarburos en el rango del LCO ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ).

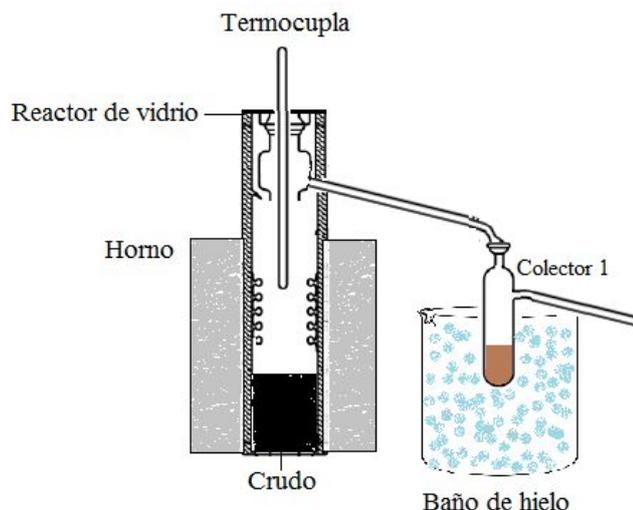


Figura 2.7. Esquema de destilación de crudos a presión atmosférica.

### Etapa 2. Destilación bajo vacío

El residuo resultante de la Etapa 1 se destiló bajo condiciones de vacío como se detalla en el esquema experimental de la Figura 2.8:

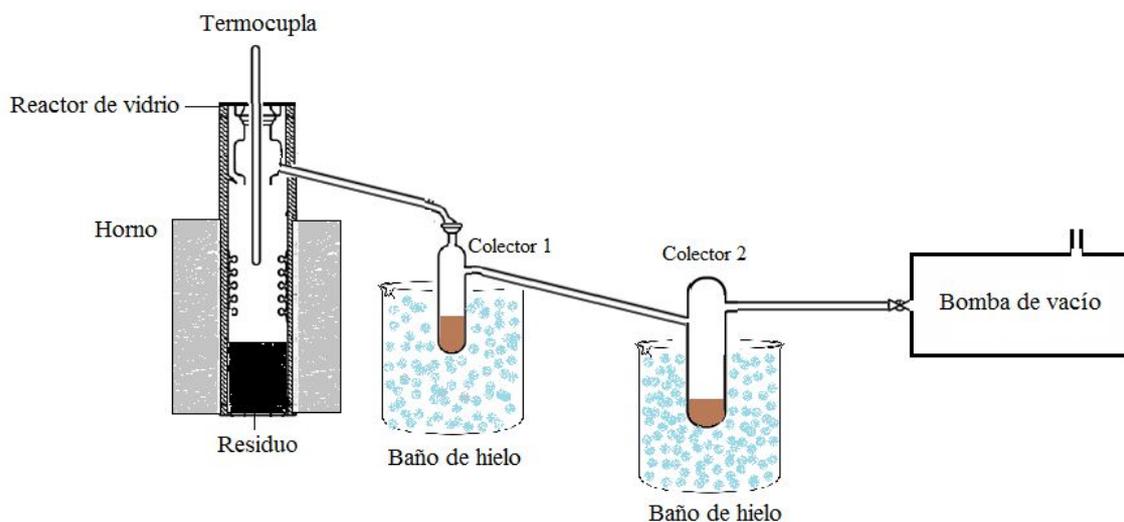
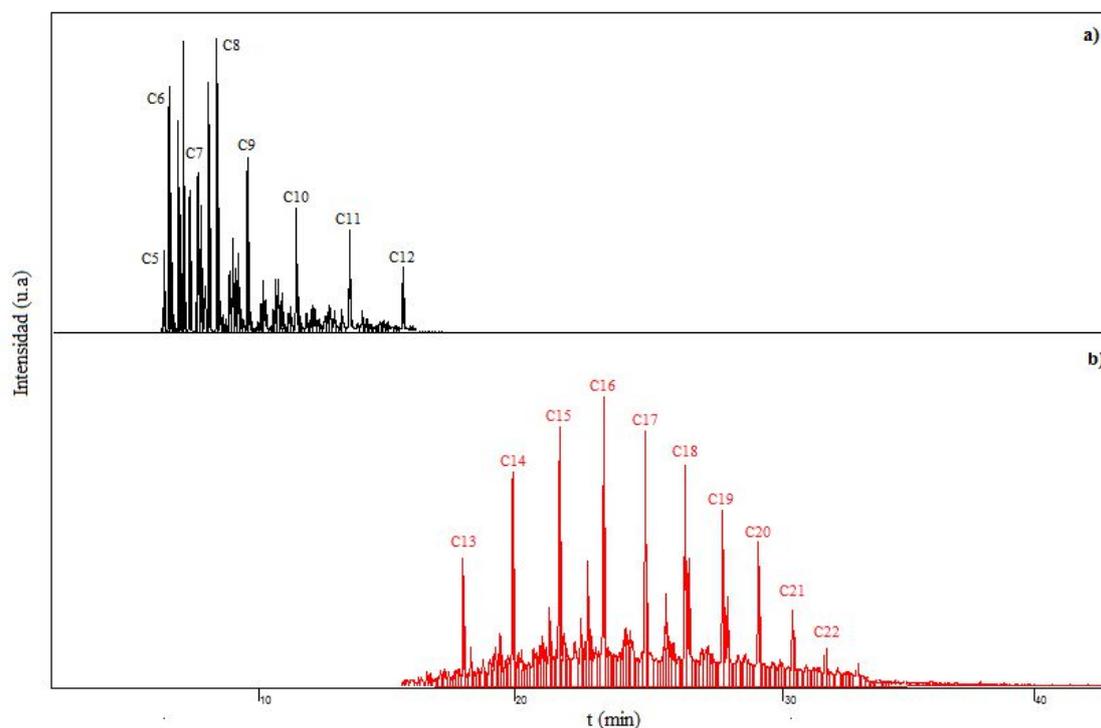


Figura 2.8. Esquema de destilación de residuos atmosféricos bajo condiciones de vacío.

Para alcanzar estas condiciones se empleó una bomba de vacío marca Dosivac modelo DVR140. La rampa de calentamiento empleada fue de 5 °C/min, partiendo de una temperatura inicial de 220 °C hasta una temperatura final de 370 °C, y permaneciendo constante a esa temperatura durante 30 minutos. En el transcurso de este tiempo se recogió en los Colectores 1 y 2 el gas oil de vacío (VGO). De esta etapa, además del VGO, se genera un nuevo residuo, designado como residuo de vacío (VR).

Durante la adecuación de la técnica de destilación se tomaron alícuotas de todos los cortes y residuos obtenidos en cada etapa, los que fueron analizados por cromatografía de gases con el objetivo de definir con mayor precisión las temperaturas finales de destilación de cada corte. En estos cromatogramas se pudo observar la distribución de hidrocarburos en cada corte y residuos, y así controlar la calidad de la destilación. A modo de ejemplo, en la Figura 2.9 se presentan los cromatogramas obtenidos para los cortes de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) y LCO (C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>). Las condiciones de análisis empleadas son descritas en detalle en la *Sección 2.6.2.1*.



**Figura 2.9.** Cromatogramas del corte de gasolina (a) y LCO (b) obtenidos por destilación a presión atmosférica.

### 2.5.2. Fraccionamiento SARA

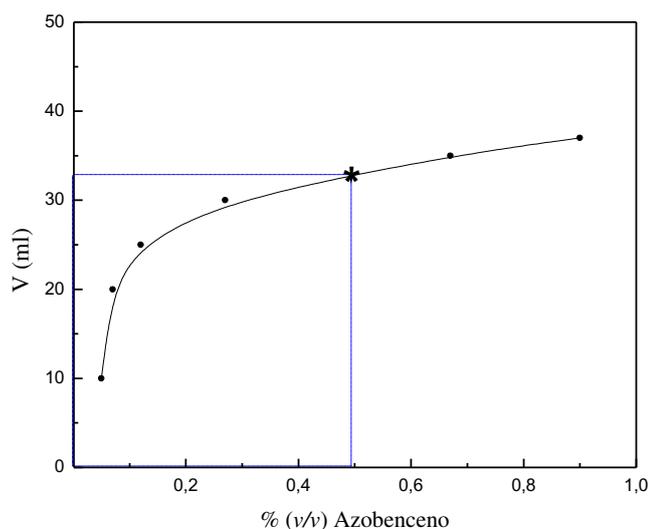
Como se mencionó en el *Capítulo 1*, la separación de las fracciones SARA se basa en la norma ASTM D2007-11. Las muestras fraccionadas fueron los VGOs y sus propiedades se reportan en el *Capítulo 3* (ver Tabla 3.6). Previo al fraccionamiento se realizó una prueba de actividad a la arcilla (*Atapulgita*) empleada como fase estacionaria en las columnas de separación para medir su capacidad de adsorción.

#### 2.5.2.1. Prueba de actividad de la arcilla

Las columnas utilizadas para separar las distintas fracciones de los VGOs se empaquetaron con sílica gel y con un tipo especial de arcilla conocida como *Atapulgita*. Esta arcilla es un sílico aluminato que lleva su nombre por el lugar donde se la estudió por primera vez, Attapulgus, Georgia, Estados Unidos. Se caracteriza por poseer una estructura de cadena tridimensional que crea partículas en forma de aguja que no se aglomeran al exponerse a la humedad. Por su estructura, que se califica como fibrosa, actualmente encuentra numerosas aplicaciones, como por ejemplo, adsorbente, decolorante, soporte para catalizadores, etc. Posee canales intracrystalinos cuyas dimensiones son  $3.6 \times 10.8 \text{ \AA}$ , que se extienden a lo largo de las fibras. Un tratamiento térmico y ácido adecuado puede modificar considerablemente sus canales, produciendo cambios en su porosidad y estructura, y por lo tanto, sensibles modificaciones en su actividad superficial. En la norma ASTM D 2007-11 se indican las especificaciones que debe cumplir este material para su uso en el fraccionamiento SARA. Su tamaño de partícula debe ser de 250 a 500  $\mu\text{m}$  (30-60 mesh) y su capacidad de adsorción determinada por espectroscopía UV-visible mediante la prueba de equivalencia de azobenceno. Esta técnica espectroscópica se basa en la absorción de radiación ultravioleta-visible (UV-vis) por una molécula, causando la remoción de un electrón de un estado fundamental a un estado excitado, liberándose el exceso de energía. Estas transiciones varían entre los diversos orbitales, siendo las transiciones más favorecidas las que van desde el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) al orbital desocupado de energía más baja (LUMO) (Körtum, 1969; Wendlandt, 1996). El espectrómetro UV-vis determina las longitudes de onda donde se registra absorción y las cuantifica. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente comprende desde 190 a 600 nm. En este rango, la absorción UV-Vis se restringe a un número limitado de grupos funcionales,

llamados cromóforos, los cuales contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Para determinar las características de adsorción de la arcilla a través del equivalente de azobenceno se empleó un espectrómetro UV-Vis Metrolab 1700, de doble haz, que cubre el rango de longitudes de onda de 190 a 2700 nm. Los espectros de absorción se obtuvieron en el rango de longitudes de onda entre 190 y 700 nm. La prueba consistió en cargar una columna de vidrio con 20 g de arcilla y hacer pasar a través de ésta 100 ml de solución al 1 % de azobenceno en iso-octano. Seguido, se tomaron alícuotas de 10 ml de eluyente y se determinó la concentración de azobenceno en cada una de ellas por espectrofotometría, a una longitud de onda de 446 nm según norma ASTM D2007-11. Con los valores de concentración medidos y el volumen de alícuota recogido se realizó la curva de determinación de equivalente de azobenceno (*ver* Figura 2.10). Finalmente, el volumen obtenido cuando la concentración de azobenceno fué la mitad de la inicial, determinó el valor del equivalente de azobenceno (debe estar entre 30 y 35 según ASTM D2007-11). Dicho valor de concentración se considera en términos adimensionales y estando en el rango adecuado garantiza una adsorción eficiente de las fracciones polares presentes en los distintos cortes de hidrocarburos a fraccionar. El análisis realizado a la arcilla empleada en esta Tesis presentó un valor de 32.5, indicador de que se encuentra en óptimas condiciones para su uso como adsorbente de las fracciones polares que conforman los cortes pesados de petróleo.

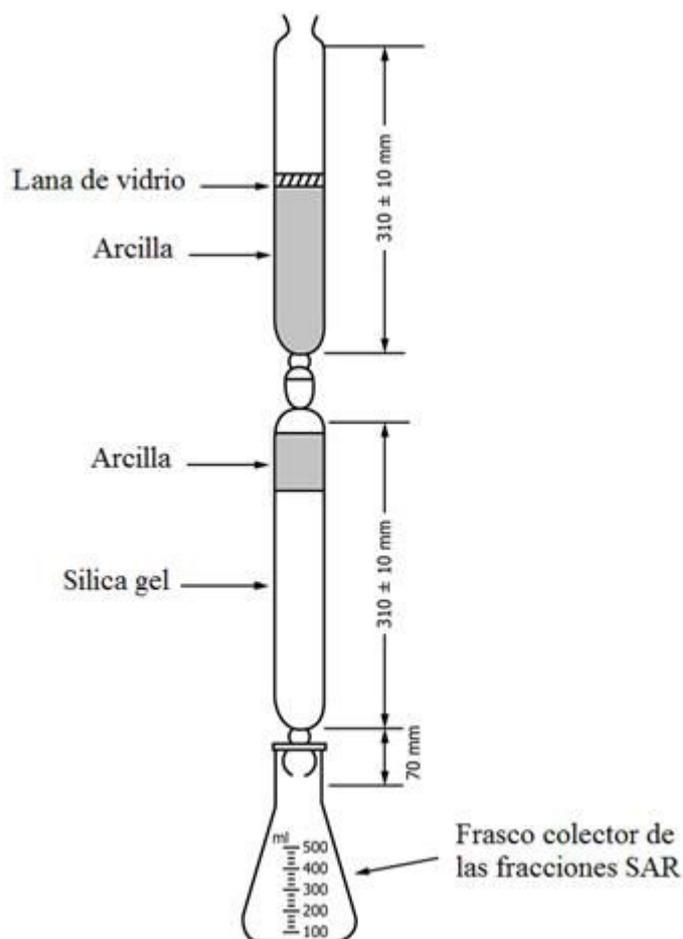


**Figura 2.10.** Curva de determinación de equivalente de azobenceno. \*: valor de equivalente de azobenceno.

#### 2.5.2.2. Obtención de las fracciones SARA

El fraccionamiento SARA se realizó en dos etapas. En la primera, los asfaltenos fueron separados por precipitación con *n*-pentano (Merck, > 99.5 % v/v). En la segunda, se separaron las fracciones restantes (saturados FS, aromáticos FA y resinas FR, SAR) por cromatografía en columna empleando una serie de solventes orgánicos en orden de polaridad creciente. Para ello, se emplearon dos columnas de vidrio conectadas en serie, ambas con un diámetro de 44 mm y 310 mm de longitud. La columna superior estaba empacada con 100 g de arcilla como fase estacionaria con tamaño de partícula de 250 a 500  $\mu\text{m}$  y selectiva a la adsorción de los compuestos polares. La inferior estaba empacada con dos lechos, uno con 50 g de arcilla y el otro con 200 g de silica gel con tamaño de partícula 63-200  $\mu\text{m}$  (Merck, silica gel 60, número de código 107734) y selectiva a la adsorción de compuestos aromáticos. Inicialmente ambas columnas fueron eluidas con *n*-pentano como solvente y separados los compuestos saturados (FS). Luego las columnas fueron desconectadas, y la superior fue eluida con una mezcla de acetona:tolueno 50:50 hasta remover la totalidad de resinas adsorbidas sobre la arcilla. La inferior fue eluida con tolueno hasta remover los compuestos aromáticos adsorbidos sobre la silica gel. Todas las fracciones fueron recolectadas en un erlenmeyer de 250 ml que contenía  $\text{CaCl}_2$  (Merck, > 99.9 % p/p) para quitar la humedad.

En la Figura 2.11 se presenta el montaje de columnas para la obtención de las fracciones. Finalmente, todas las fracciones fueron concentradas en un rotaevaporador a 40 °C y 417 Torr. La eliminación completa del disolvente en cada fracción después del tratamiento se confirmó mediante análisis por cromatografía gaseosa. Los resultados del fraccionamiento de los VGOs se muestran en la *Sección 3.4.1* (ver Tabla 3.6).



**Figura 2.11.** Esquema del equipo de separación de las fracciones SAR.

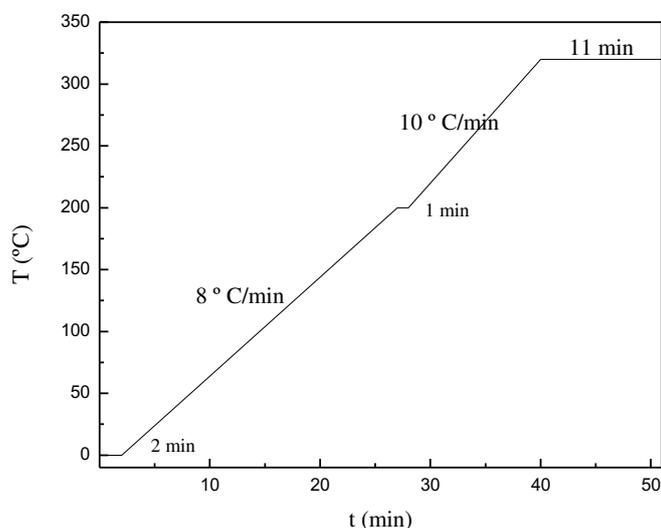
### 2.5.3. Destilación simulada

Las curvas de destilación simulada de las alimentaciones usadas en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se realizaron mediante la inyección de 25 µl muestra en un cromatógrafo de gases. Para ello se empleó un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 450 GC, dotado de una columna ZB-1 no polar (Zebron, de 30 m de largo x 250 µm de diámetro interno), con fase estacionaria “cross-linked methyl silicone gum” con

espesor de 0.25  $\mu\text{m}$ , bajo las condiciones de análisis indicadas en la Tabla 2.2. Para definir las temperaturas de ebullición de los destilados obtenidos se usó una mezcla patrón, con puntos de ebullición conocidos. El programa de temperatura del horno es presentado en la Figura 2.12.

**Tabla 2.2.** Condiciones de operación del cromatógrafo de gases en la determinación de las curvas de destilación de las distintas alimentaciones usadas.

<b>Inyector</b>	
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	300
Relación split	50:1
<b>Detector</b>	
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	330
Caudal de aire( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	350
Caudal hidrógeno( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	30
Make up ( $\text{N}_2$ ) ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	30



**Figura 2.12.** Programa de temperatura del horno para el análisis de productos gaseosos.

### 2.6. Craqueo catalítico de hidrocarburos en el reactor Simulador de Riser CREC

En esta Tesis Doctoral se utilizaron diferentes materiales como catalizador, tanto zeolitas Y (Y-00-S e Y-10-S) como catalizadores equilibrados (ECAT-D y ECAT-R). Las alimentaciones usadas fueron reales, comerciales de FCC: gas oil de vacío de distintos orígenes ( $VGO_M$ ,  $VGO_C$  y  $VGO_{NC}$ ) y las fracciones mayoritarias (SAR) del  $VGO_M$  y la fracción FS del  $VGO_{NC}$ , residuo atmosférico no convencional ( $ATR_{NC}$ ), mezclas de estos cortes ( $VGO_{NC}:VGO_C$  50:50 y  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  80:20) y un crudo de origen no convencional ( $Crud_{NC}$ ).

Todas las alimentaciones fueron evaluadas utilizando un reactor batch, de mezcla perfecta y lecho fluidizado, el Simulador de Riser CREC. Se emplearon distintas relaciones másicas catalizador/alimentación (cat/oil), temperaturas y tiempos de reacción, completándose un número total de 150 experimentos, a los que deben sumarse los experimentos de ajuste de las condiciones experimentales. En la Tabla 2.3 se resumen las condiciones de operación, y el tipo de alimentación y catalizador empleados para cada experimento.

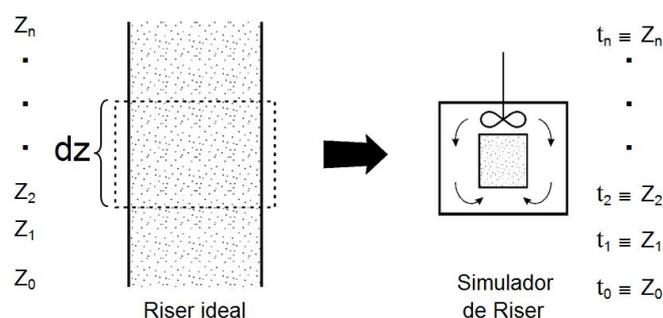
**Tabla 2.3.** Condiciones experimentales empleadas en el Simulador de Riser CREC.

Alimentación	Catalizador	cat/oil	T (°C)	t (s)
$VGO_M$				
FS	A, B, C, D	1	500	0.7-1.5-3.0
FA				
FR				
$VGO_C$	C, D	5	530-550	5-10-20-30
$VGO_{NC}$	C, D	5	530-550	5-10-20-30
FS				
$ATR_{NC}$	C, D	5	530-550	5-10-20-30
$Crud_{NC}$	C, D	5	530	5-10-20-30
$VGO_{NC}:VGO_C$	C, D	5	550	5-10-20-30
$VGO_{NC}:ATR_{NC}$				

A = Y-00-S; B = Y-10-S; C = ECAT-D; D = ECAT-R

### 2.6.1. Reactor Simulador de Riser CREC

La principal herramienta experimental empleada para la evaluación de catalizadores y alimentaciones fue el reactor Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992). El dispositivo es un reactor de laboratorio diseñado para simular las condiciones de operación del reactor industrial del proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos. En las condiciones operativas de las unidades comerciales, el riser puede alcanzar temperaturas de hasta 600 °C, y relaciones másicas catalizador/alimentación típicamente en el rango 5-7, tiempos de contacto cortos, desde 0.5 s y, lo que constituye un aspecto muy importante, opera sobre un lecho catalítico fluidizado diluido, de transporte. El reactor Simulador de Riser CREC presenta excelentes performances y buenos porcentajes de recuperación en los balances de masas a bajos tiempos de operación (> 90 %). Su diseño se basa en que el comportamiento de un elemento diferencial del riser ideal (Figura 2.13), 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 mutuo de catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser industrial es representado por la evolución del tiempo en el Simulador de Riser CREC.



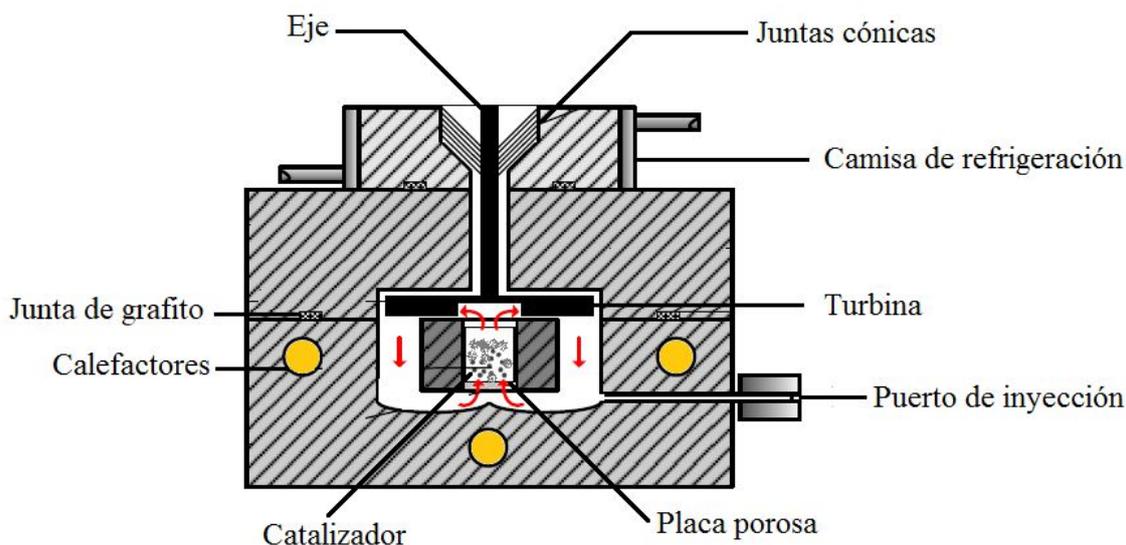
**Figura 2.13.** Analogía entre desplazamiento en un reactor riser ideal y tiempo de reacción en el Simulador de Riser CREC.

Como se ilustra en la Figura 2.14 el reactor está constituido principalmente por los siguientes componentes:

- *Bloques estructurales.* A pesar de su estructura robusta, todas las partes del reactor son desmontables y, para facilitar la carga del catalizador, la estructura está dividida en dos bloques. Estos se unen por medio de 8 bulones, que al ser apretados con sus respectivas tuercas, los presionan entre sí. Para evitar fugas se coloca entre ambas partes una junta deformable de grafito que al quedar aprisionada sella la unión entre las dos partes del reactor.
- *Canasta de catalizador.* Esta canasta está ubicada en el bloque inferior del reactor y se compone de un cilindro anular, donde el catalizador es colocado entre dos placas porosas ( $20 \mu\text{m}$ ) que son las tapas del cilindro. La cavidad donde está situada la canasta fue diseñada para facilitar el flujo ascendente de la fase gaseosa en la reacción a través de la canasta.
- *Turbina.* El reactor posee una turbina sobre la canasta 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. El comportamiento fluidodinámico del lecho fluidizado en el reactor Simulador de Riser CREC se estudió 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 experimentos 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, se empleó 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

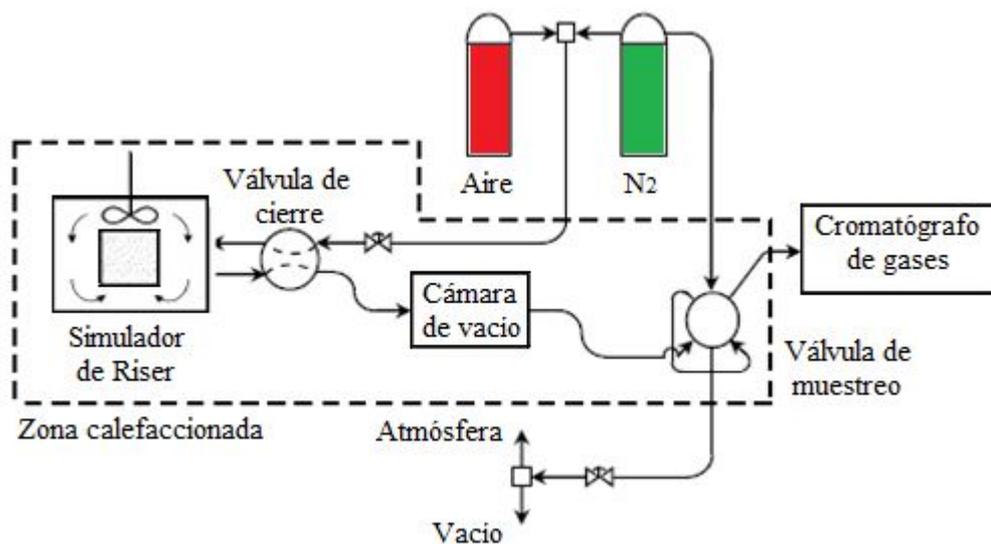
menos de 6000 rpm. Empleando entonces alimentaciones con mayor densidad que el nitrógeno y una agitación de 7500 rpm se asegura la correcta fluidización. El eje de la turbina está asentado sobre bujes cónicos de teflón que aseguran la estanqueidad del reactor a la vez que mantienen alineado el giro de la turbina. Para evitar que las juntas se degraden debido a las altas temperaturas, se refrigeran por medio de una camisa externa con circulación de agua.

- *Sistema de inyección.* Para la inyección de la muestra se utiliza una jeringa de vidrio con capacidad acorde a la relación másica catalizador/alimentación que se pretende lograr. En caso necesario, la muestra puede ser calentada previamente para asegurar fluidez. La muestra introducida se vaporiza de modo prácticamente instantáneo debido a las altas temperaturas, y es impulsada por medio de la turbina a través del lecho.
- *Sistema de calefacción y de registro de temperatura y presión.* 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. Debido a que el reactor está conformado por bloques de acero inoxidable de gran tamaño, 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 de presión 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.



**Figura 2.14.** Esquema del reactor Simulador de Riser CREC.

En la Figura 2.15 se presenta un esquema general del reactor Simulador de Riser CREC, que incluye cada una de las partes de su diseño:



**Figura 2.15.** Esquema de la unidad de laboratorio Simulador de Riser CREC y sus accesorios.

La operación del reactor incluye los siguientes pasos:

Etapas preliminares

- Con el reactor desmontado, se cargan en la canasta de catalizador entre 0.4 y 1.0 g de catalizador y se cierra el reactor mediante los 8 bulones.

- Para comprobar que no existen pérdidas, se carga el reactor con N<sub>2</sub>. Si la presión no permanece constante durante 1 min se comprueba el cierre del reactor y del puerto de inyección.
- Habiendo verificado la ausencia de pérdidas en el reactor, se acondiciona el catalizador para su utilización en las reacciones de craqueo. El acondicionamiento se inicia con el calentamiento en atmósfera con flujo de 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, y luego se enfría el reactor hasta la temperatura de reacción.
- Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de reacción prefijada (500, 530 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 ésto, 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 principal hasta alcanzar una presión absoluta del orden de 0.5 psia, para que una vez finalizado el experimento, y cuando se conecten el reactor y la cámara, se evacúe la mayor parte de los gases del reactor. Se ha demostrado que bajo las condiciones típicas de reacción y operación se logra evacuar aproximadamente el 95 % de los gases en el reactor.

#### Etapa de inyección y reacción

- Se fija el tiempo de contacto para la reacción en el temporizador (timer) y 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 dependiendo de la relación másica catalizador/alimentación deseada) por medio de una jeringa de vidrio. Al vaciarse la jeringa, el émbolo acciona un interruptor que activa el 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, como

se observa en la Figura 2.16. Una vez alcanzado el tiempo de reacción prefijado, el temporizador abre automáticamente la válvula de cierre y se evacúan los gases hacia la cámara de vacío, en forma casi instantánea, dando así por concluido el experimento. Finalizada la evacuación, se activa nuevamente la válvula de cierre, aislando el reactor. En el reactor queda el catalizador parcialmente 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 nitrógeno con un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min. Una vez enfriado el reactor, el catalizador es retirado para su posterior análisis por oxidación a temperatura programada, como se describirá más adelante (*Sección 2.6.2.1*).

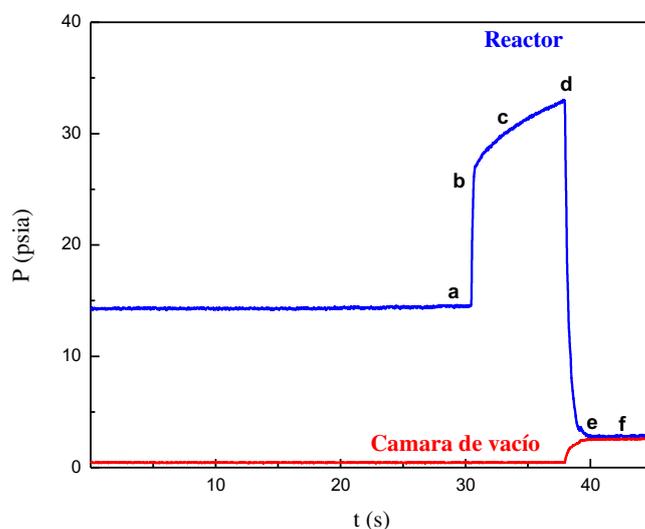
#### Etapas de análisis

- Los productos de reacción 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*.

En la Figura 2.16 se presenta a modo de ejemplo la evolución de la presión, tanto en el reactor Simulador de Riser CREC como en la cámara de vacío, en uno de los experimentos de conversión de VGO no convencional a 530 °C. Esta información, además de usarse para el cálculo del balance de masas, también se puede usar en estudios cinéticos y de modelado. En este perfil de presiones se destacan los tramos que se describen a continuación:

- a) En este punto se realiza la inyección de la muestra líquida.
- b) El tramo a-b muestra la vaporización.
- c) El tramo b-c refleja la conversión de la muestra, aumentando progresivamente el número de moles, y por ende, la presión.
- d) En este punto, 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.
- e) El tramo d-e refleja la evacuación del reactor.

f) En este punto se establece el equilibrio de las presiones entre el reactor y la cámara de vacío.



**Figura 2.16.** Perfiles de presiones en el reactor Simulador de Riser CREC y en la cámara de vacío en un experimento típico.

La unidad empleada en esta Tesis Doctoral 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).

### 2.6.2. Análisis de los productos de reacción

Durante el craqueo catalítico de hidrocarburos se obtienen productos gaseosos y coque. Los gaseosos fueron analizados por cromatografía gaseosa y agrupados en gas seco ( $C_1$ - $C_2$ ), gas licuado de petróleo, LPG ( $C_3$ - $C_4$ ), gasolina ( $C_5$ - $C_{12}$ ), LCO (Light Cycle Oil,  $C_{12}$ - $C_{20}$ ) y HCO (Hight Cycle Oil,  $> C_{20}$ ), que es la asignación que típicamente se utiliza en las refinerías. El coque depositado sobre la superficie del catalizador, por su parte, fue cuantificado por oxidación a temperatura programada y sus propiedades estudiadas por espectroscopía infrarroja (FTIR).

### 2.6.2.1. Análisis de los productos gaseosos por GC

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas. Esta técnica de separación está basada en el principio de retención selectiva que permite separar los distintos componentes de una mezcla, para así identificar y determinar las cantidades de dichos componentes. Una vez separados, los componentes pasan por un detector que genera una señal que depende de la concentración y del tipo de compuesto (Franc, 2009).

En esta Tesis Doctoral los productos gaseosos obtenidos de los experimentos en el reactor y los cortes líquidos obtenidos en las destilaciones se analizaron en un cromatógrafo Varian modelo 450 GC acoplado en línea al reactor Simulador de Riser CREC. El cromatógrafo contó con un dispositivo criogénico (con CO<sub>2</sub>) para lograr temperaturas iniciales por debajo de la ambiente. Finalmente el método usado fue nombrado VGO<sub>RAF</sub> y sus condiciones de operación fueron las siguientes:

- Columna  
Columna: ZB-1 (no polar, Zebron)  
Largo de la columna: 30 m  
Diámetro interno: 250  $\mu$ m  
Fase estacionaria: cross-linked methylsilicone gum (no polar)  
Espesor de fase estacionaria: 0.25  $\mu$ m  
Gas carrier (N<sub>2</sub>): caudal 0.5 cm<sup>3</sup>/min, constante
  
- Inyector  
Temperatura: 300 °C  
Relación split: 50:1
  
- Detector  
Temperatura: 330 °C.  
Caudal de 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

- Horno

El programa de temperatura del horno, que es consistente con el empleado para la destilación simulada de las alimentaciones, fue presentado en la Figura 2.12.

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 de picos del cromatograma, dado que por tratarse de una mezcla de hidrocarburos, los factores de respuesta, es decir, las relaciones entre área y masa para cada uno de los picos, pueden asumirse como unitarios.

$$w_k = \frac{A_k}{A_{total}} \quad (2.13)$$

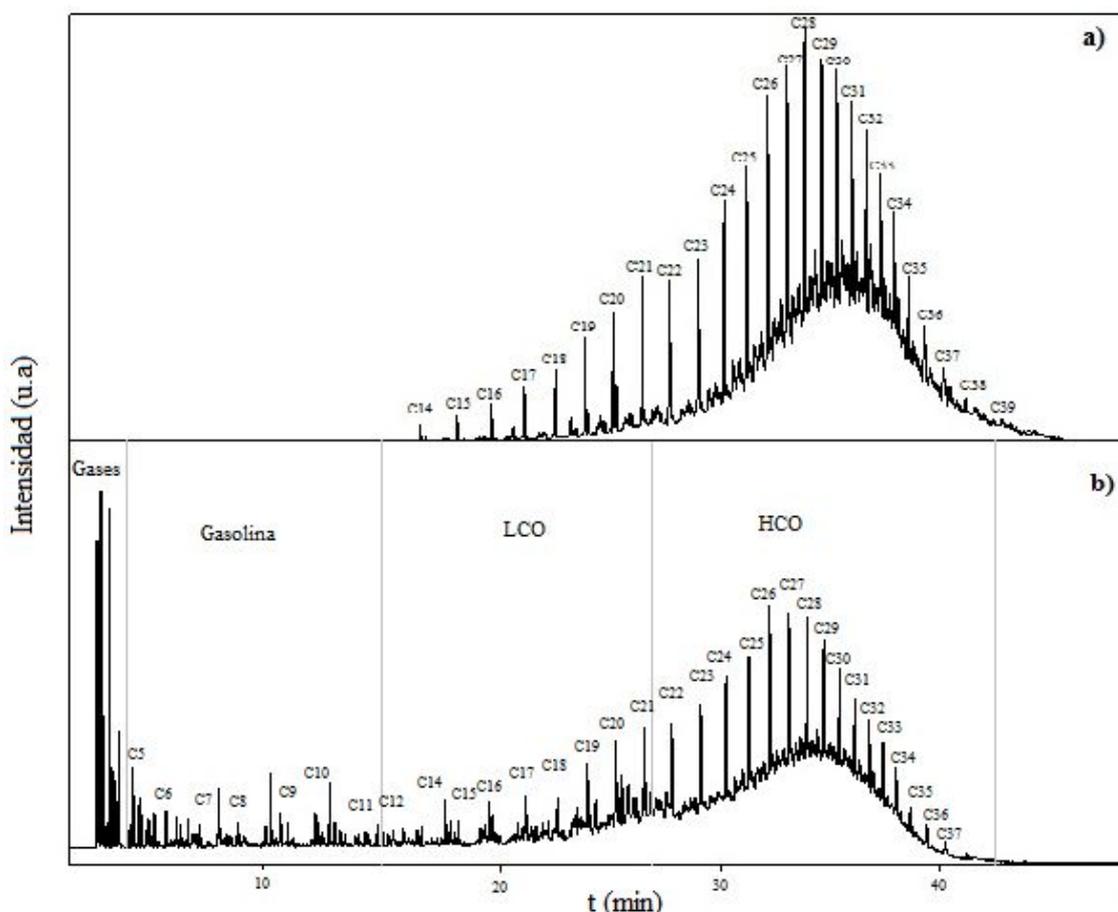
donde

$A_k$  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.

Bajo estas condiciones de operación del cromatógrafo es posible lograr una separación adecuada de los productos. Su identificación se realizó por medio de la comparación de tiempos de retención con una base de datos existente en este 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 2.17 se muestra el cromatograma obtenido del VGO<sub>M</sub> (a) comparado con el cromatograma obtenido después de su conversión catalítica (b). Se observa que el VGO<sub>M</sub> se compone de hidrocarburos mayores a C<sub>13</sub>, mientras que los productos de reacción se distribuyen en los diferentes cortes ya mencionados (GS, GLP, gasolina, LCO y HCO).



**Figura 2.17.** a) cromatograma del VGO<sub>M</sub>; b) cromatograma de los productos de la conversión del VGO<sub>M</sub>.

En la Tabla 2.4 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 ( $C_2$  y  $C_2^-$  y  $C_3$  y  $C_3^-$ ) 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 2.4.** Lista de compuestos identificados cromatográficamente en la conversión de VGO bajo el método VGO<sub>RAF</sub>.

N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto	N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto	N°	t <sub>r</sub> (min)	Compuesto
1	1.745	C <sub>1</sub>	49	5.729	1-C7=	97	11.669	1Me3EtBz
2	1.758	C2= + C2	50	5.803	3-C7=	98	11.721	1Me4EtBz
3	1.815	C3= + C3	51	6.195	n-C7	99	11.987	1,3,5-TMeBz
4	1.930	i-C4	52	6.392	MeC6=	100	12.082	1Me2EtBz
5	2.001	i-C4= + 1-C4=	53	6.441	t-2-C7=	101	12.245	1,2,4-TMeBz
6	2.033	n-C4	54	6.497	MeC6=	102	12.378	i-ButBz
7	2.075	t-C4=	55	6.535	c-2C7=	103	12.503	1-C10=
8	2.138	c-C4=	56	6.601	MeCyC6	104	12.872	AromC9
9	2.325	3Me1-C4=	57	6.793	DMeCyC5	105	12.981	n-C10
10	2.453	i-C5	58	6.921	EtCyC5	106	13.044	1,2,3-TMeBz
11	2.499	1-C5=	59	7.001	DMeC6	107	13.119	1Me3iPrBz
12	2.531	2m1C4=	60	7.062	1,2,4TMeCyC5	108	13.215	1Me4iPrBz
13	2.586	n-C5	61	7.114	DMeC6	109	13.27	Indeno
14	2.701	t-C5=	62	7.242	TMeCyC5TmC5	110	13.345	1Me2iPrBz
15	2.753	c-C5=	63	7.254	Tolueno	111	13.474	1,3DEtBz
16	2.795	2m2C4=	64	7.449	DMeC6	112	13.599	1Me3nPrBz
17	2.883	C5= =	65	7.534	1MeCyC6=	113	13.75	1,4DEtBz +
18	2.936	CyC5=	66	7.573	2MeC7	114	13.921	1,3DMe5EtBz
19	2.977	3m + 4m1C5=	67	7.658	4MeC7	115	13.999	t-decalina
20	3.091	CyC5	68	7.784	DMeC6	116	14.061	DEtBz
21	3.353	2,3DmC4	69	7.908	3MeC7	117	14.202	1Me2nPrBz
22	3.456	3Me1C5=	70	8.049	MeEtCyC5	118	14.413	DMeEtBz
23	3.517	2MeC5	71	8.191	NaftC8	119	14.552	1-C11=
24	3.586	DMeC4=	72	8.262	TMeCyC5=DmCyC6	120	14.716	c-decalina
25	3.628	3MeC5	73	8.581	n-C8	121	14.946	n-C11
26	3.858	1-C6=	74	8.859	t-2C8=	122	15.055	TetraMeBz
27	4.042	n-C6	75	8.951	c-2C8=	123	15.157	2MeButBz
28	4.232	3C6=	76	9.127	NaftC8	124	15.190	AromC11
29	4.265	t-2C6=	77	9.204	DMeC7	125	15.207	AromC11
30	4.336	2Me2C5=	78	9.227	PrCyC5 + iC9	126	15.286	AromC11
31	4.377	3Me2C5=	79	9.439	EtCyC6	127	15.363	AromC11
32	4.427	c-2C6=	80	9.516	TMeCyC6	128	15.496	AromC11
33	4.447	3Me2C5=	81	9.588	EtBz	129	15.558	AromC11
34	4.552	MeCyC5	82	9.675	2,3-DMeC7	130	15.624	AromC11
35	4.679	2,4DMeC5	83	9.694	m + p-xil	131	15.673	AromC11
36	4.711	Nafteno	84	9.871	2+4-MeC8	132	15.844	AromC11
37	4.830	1MeCyC5=	85	10.231	3MeC8	133	16.003	AromC11
38	4.885	Bz	86	10.339	o-xil	134	16.083	AromC11
39	4.921	3,3DMeC5	87	10.471	1-C9=	135	16.163	AromC11
40	4.939	CyC6	88	10.548	C9=	136	16.25	AromC11
41	5.005	C7=	89	10.603	C10=	137	16.338	AromC11
42	5.198	4Me1C6=	90	10.699	C11=	138	16.413	AromC11
43	5.287	2MeC6	91	10.753	C12=	139	16.493	AromC11
44	5.446	2,3DMeC5	92	10.803	C13=	140	16.569	AromC11
45	5.518	3MeC6	93	10.865	n-C9	141	16.665	AromC11
46	5.585	c-1,3DMeCyC5	94	11.117	i-PrBz	142	16.779	n-C12
47	5.658	t-1,3DMeCyC5	95	11.349	ButCyC5			
48	5.683	t-1,2DMeCyC5	96	11.621	n-PrBz			

n: normal; i: iso; Cy: ciclo

p: para; m: meta; o: orto

D: di; T: tri

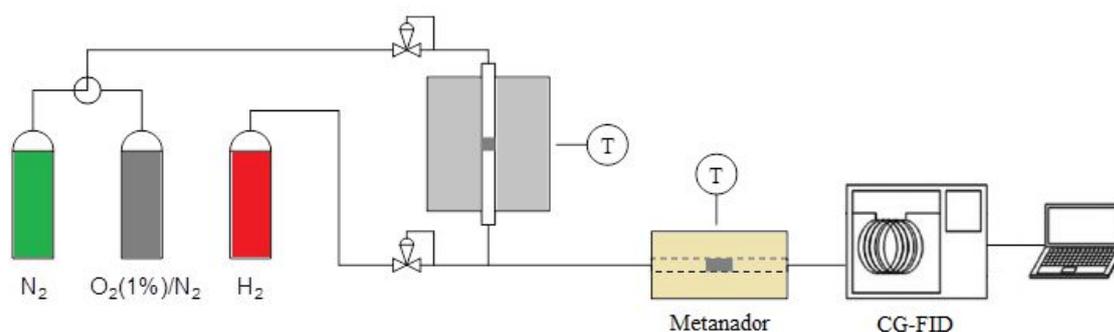
Me: metil; Et: etil; Pr: propil; But: butil; Naft: nafteno; Arom: aromático; Bz: benceno; xil: xileno

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

### 2.6.2.2. Determinación del coque depositado sobre la superficie del catalizador

Como ha sido introducido en el *Capítulo 1*, el coque depositado sobre la superficie del catalizador es otro de los productos de las reacciones de FCC y es el principal responsable de su desactivación.

El contenido de coque en los materiales catalíticos se evaluó mediante la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO), que consiste en quemar los depósitos carbonosos en una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (al 1 % v/v) siguiendo un programa de temperatura (Fung y Querini, 1992). De la combustión se obtienen como productos CO y CO<sub>2</sub>, óxidos de carbono que son convertidos en metano por medio de un catalizador de níquel en presencia de hidrógeno, que es luego cuantificado con un detector FID. El diagrama del equipo empleado se esquematiza en la Figura 2.18.



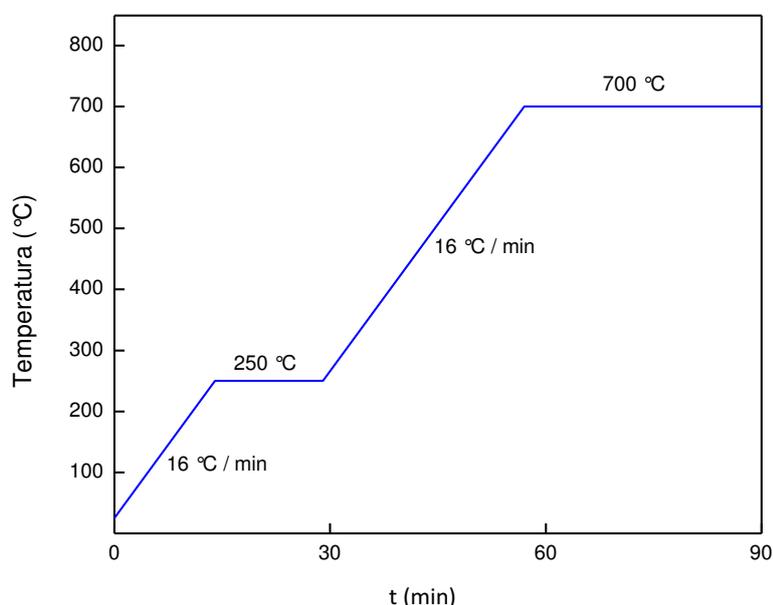
**Figura 2.18.** Esquema del equipo empleado para la determinación de coque.

A continuación se describen los pasos seguidos para cuantificar el coque en el equipo de oxidación-metanación:

1. Se cargan 20 mg de catalizador coqueado en un reactor de acero inoxidable con un diámetro interno de 3/16". Este reactor se introduce en un horno tipo libro que permite lograr el programa de temperatura deseado mediante el uso de un programador-controlador de temperatura.
2. Una vez cargada la muestra se hace circular una corriente de nitrógeno por el reactor, con un caudal de 60 cm<sup>3</sup>/min.
3. Se inicia el calentamiento con una rampa de temperatura de 16 °C/min hasta que la temperatura del horno 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 condición durante 22 minutos. El programa completo de calentamiento es descrito en la Figura 2.19.

4. Los productos de la combustión del coque se unen a la salida del reactor con una corriente de hidrógeno de 30 cm<sup>3</sup>/min para que los óxidos de carbono sean 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.
5. El metano generado en el reactor de metanación es cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID) en un cromatógrafo Shimadzu modelo 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 2.19.** 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 calcula como:

$$COC = \frac{A_{FID} f}{m_{muestra}} \quad (2.14)$$

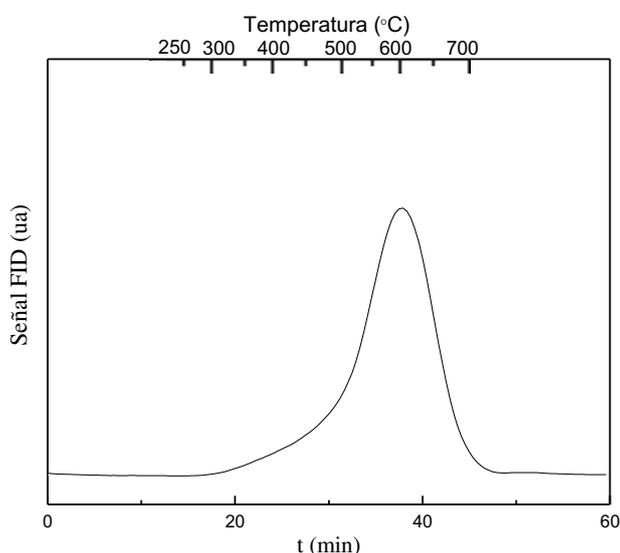
donde

$A_{FID}$  es el área reportada bajo la señal emitida por el detector FID (mV/min)

$f$  es el factor de conversión de la señal del detector FID ( $\text{g}_{\text{carbón}}/\text{área}_{FID}$ )

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

Un perfil de combustión típico del coque depositado sobre la superficie de un catalizador de FCC se presenta en la Figura 2.20.



**Figura 2.20.** Perfil de combustión (TPO) típico del coque depositado sobre un catalizador de FCC producto del craqueo de un VGO convencional.

Por su parte la naturaleza del coque depositado sobre la superficie del catalizador fue estudiada por FTIR como se describió en la *Sección 2.4.1.1*. Para ello se consideraron los espectros adquiridos con las pastillas de los catalizadores coqueados y las señales características presentes en la región de interés (Aguayo, 2011; Castaño, 2012).

### 2.6.3. Balances de masas en el reactor Simulador de Riser CREC

El balance de masas para cada experimento implica comparar la masa de reactivos inyectada inicialmente al reactor con las masas de productos y de reactivos sin reaccionar al final del experimento. La masa inyectada al reactor  $m_{iny}$  (g) se determina por diferencia entre la masa de la jeringa cargada (antes de la inyección) y la masa de la jeringa vacía (luego de la inyección).

$$m_{iny} = m_{jeringa}^o - m_{jeringa}^f \quad (2.15)$$

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).

Debido a las condiciones de operación de este reactor (altas temperaturas y bajas presiones), una vez concluida la reacción de craqueo, 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,

$$m_{rec} = m_{HC,g} + m_{coque} \quad (2.16)$$

donde

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

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

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

La masa de coque depositada sobre el catalizador se calculó por medio de la oxidación a temperatura programada, como se describe con detalle en la Sección 2.6.2.2.

$$m_{coque} = COC m_{cat} \quad (2.17)$$

donde

$COC$  es la masa de coque depositada por unidad de masa de catalizador ( $\text{g}_{\text{carbón}}/\text{g}_{\text{cat}}$ ), obtenida a partir de la Ecuación 2.14

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

Finalmente, el porcentaje de recuperación en los balances de masas se calcula como:

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

La masa total de hidrocarburos existentes en fase gaseosa, luego de la evacuación del reactor (después de la reacción) hacia la cámara de vacío, incluye los hidrocarburos en la cámara y remanentes en el reactor, es decir:

$$m_{HC,g} = m_{HC,R} + m_{HC,C} \quad (2.19)$$

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).

Luego de evacuar los hidrocarburos del reactor hacia la cámara de vacío se establece un equilibrio entre ambos, pudiendo considerarse que la composición de la masa de hidrocarburos gaseosos será la misma en los dos sistemas.

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

donde

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

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

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

El peso molecular promedio de la mezcla de hidrocarburos gaseosos se calcula 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:

$$PM_{HC,g} = \frac{1}{\sum_k \frac{w_k}{PM_k}} \quad (2.21)$$

donde

$w_k$  es la fracción másica de cada hidrocarburo  $k$  (reactivo o producto) en la muestra gaseosa, calculada según la Ecuación 2.13

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

Dadas las condiciones de reacción (altas temperaturas y bajas presiones) puede asumirse que la mezcla gaseosa sigue un comportamiento ideal. Así, las moles de hidrocarburos gaseosos presentes en el reactor y en la cámara de vacío se calculan a partir de la ecuación de los gases ideales como:

$$n_{HC,R} = y_{HC,R} \frac{P_R^f V_R}{R T_R} \quad (2.22)$$

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 similar se calculan las moles de hidrocarburos gaseosos evacuadas hacia la cámara de vacío:

$$n_{HC,C} = y_{HC,R} \frac{(P_C^f - P_C^o) V_C}{R T_C} \quad (2.23)$$

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 calcula 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:

$$y_{HC,R} = \frac{P_R^m - P_R^o}{P_R^m} \quad (2.24)$$

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 2.14 a 2.24 es 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 100 %.

#### 2.6.4. Conversiones, rendimientos y selectividades

Los rendimientos (% *p/p*) individuales de los distintos productos *j* se calculan a partir de las respectivas masas recuperadas:

$$Y_j = \frac{m_j}{m_{rec}} 100 \quad (2.25)$$

donde

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

Siendo el producto *j* un hidrocarburo en estado gaseoso, su masa se calcula como:

$$m_j = w_j m_{HC,g} \quad (2.26)$$

donde

$w_j$  es la fracción másica del producto  $j$  en la muestra gaseosa, calculada según la Ecuación 2.13, mientras la masa de hidrocarburos gaseosos recuperados se calcula como se muestra en la Ecuación 2.20. Si el producto en cuestión es coque, su masa se calcula mediante la Ecuación 2.14.

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

$$X_i = \sum_j Y_j \quad (2.27)$$

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:

$$S_j = \frac{Y_j}{X_i} 100 \quad (2.28)$$

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:

$$S_j = \frac{\sum_j Y_j}{\sum_q Y_q} 100 \quad (J \subset Q) \quad (2.29)$$

donde

$Y_j$  son los rendimientos individuales (% p/p) de los productos pertenecientes al subgrupo  $J$ , para el 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  $J$ .

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, en función del objeto de estudio, por lo que la conversión también resulta definida arbitrariamente. Por ejemplo, algunos autores definen como productos del FCC 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). Otros en cambio 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 Doctoral, cuando se utilizaron el VGO de origen convencional (VGO<sub>M</sub>) y sus fracciones SAR como alimentaciones para el Simulador de Riser CREC, se considera “reactivos” o alimentación a todos aquellos hidrocarburos con puntos de ebullición mayores a 216 °C, y productos a todos aquellos con puntos de ebullición menores a 216 °C y al coque. Por su parte, cuando se usaron las alimentaciones de origen no convencional y su co-procesamiento, se consideró “reactivos” a todos aquellos hidrocarburos con puntos de ebullición mayores a 344°C, y productos a todos aquellos con puntos de ebullición menores a 344°C y al coque. Por lo tanto, basado en el tipo de alimentación, la conversión puede expresarse en términos de la suma de los rendimientos a los distintos productos: gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina (C<sub>5</sub>-216 °C), LCO (216-344 °C) y coque:

$$X_{Ali} = Y_{gases} + Y_{gasolina} + Y_{coque} \quad \text{o} \quad X_{Ali} = Y_{gases} + Y_{gasolina} + Y_{LCO} + Y_{coque} \quad (2.30)$$

## **Capítulo 3**

# **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y ALIMENTACIONES**

### **3.1. Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los distintos materiales catalíticos y alimentaciones empleados en esta Tesis Doctoral. Todas las caracterizaciones fueron realizadas en el Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica INCAPE empleando diversas técnicas analíticas, como se describió en el *Capítulo 2*.

Contar con una caracterización apropiada de los catalizadores, tanto frescos como desactivados, es de vital importancia en el proceso FCC. La caracterización de los catalizadores frescos permite conocer en detalle sus propiedades, tanto ácidas como estructurales, que son las principales responsables de su actividad y selectividad. Mientras que la de los catalizadores coqueados entrega información sobre su desactivación, causas y consecuencias. Los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores de FCC permiten ajustar de forma específica las condiciones de operación en el proceso, como la temperatura, el tiempo de residencia y la relación másica catalizador/alimentación, dado que estas condiciones, combinadas con las propiedades del catalizador, influyen en forma directa sobre la actividad y la productividad de todo el sistema. Por su parte, con la caracterización de la alimentación se obtiene información importante sobre su composición y, conociendo sus propiedades, se puede elegir el catalizador adecuado para la misma y los objetivos de producción de la refinería. Los ítems que serán discutidos en este capítulo son: i) propiedades estructurales y ácidas de las zeolitas Y (fresca y sometida a desilicación); ii) propiedades estructurales y ácidas de los catalizadores equilibrados; iii) propiedades de las alimentaciones.

### **3.2. Propiedades estructurales y ácidas de las zeolitas Y (fresca y sometida a desilicación)**

Como se introdujo en el *Capítulo 1*, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de estructura tridimensional que forman poros de dimensiones cercanas a las moleculares, de tamaño uniforme. Los poros permiten adsorber preferentemente moléculas que se ajustan cómodamente y excluyen moléculas que son demasiado

voluminosas, por lo que puede considerarse que actúan como tamices a escala molecular (Maesen, 2007). Las zeolitas también se reconocen por su capacidad de intercambio de iones, originada por la presencia de cationes extra-red intercambiables que compensan las cargas negativas en la red cristalina. Estas características hacen a las zeolitas materiales catalíticos muy usados en catálisis heterogénea.

El craqueo catalítico de hidrocarburos es un claro ejemplo del gran impacto que han tenido las zeolitas en algunos procesos. La incorporación de zeolita Y en los catalizadores de FCC aumentó su productividad y permitió una mayor explotación del proceso. Al mismo tiempo, las reacciones de craqueo se volvieron mucho más selectivas en favor de productos deseados (Moscou, 1991).

El uso de la zeolita Y como el catalizador más empleado en la industria de procesos químicos se basa en sus propiedades, que la hacen única: su microporosidad uniforme; su elevada capacidad de intercambio de iones, cuya incorporación puede favorecer algún tipo de reacción deseada; su acidez interna, que se relaciona con la actividad catalítica para la transformación de hidrocarburos, y su estabilidad térmica, que resiste las severas condiciones de operación que se alcanzan en el proceso FCC (Moscou, 1991). La combinación adecuada de sus propiedades estructurales y ácidas le otorga a la zeolita Y características apropiadas que la hacen, al momento, insuperable en el craqueo catalítico de hidrocarburos.

### **3.2.1. *Propiedades texturales y cristalinas***

La generación de mesoporosidad intracristalina sobre la zeolita Y se llevó a cabo mediante tratamiento de lixiviación en medio alcalino, como se describió en detalle en la *Sección 2.3.1*. El impacto causado por el tratamiento de desilicación sobre la estructura porosa de las zeolitas Y ha sido objeto de numerosos estudios, y para un mayor detalle y comprensión puede consultarse la bibliografía existente en el tema (Verboekend, 2012; Martínez, 2012; Na, 2013; García, 2015-2017). Se ha reportado que las zeolitas Y a las que se les ha generado mesoporosidad intracristalina poseen mayor resistencia a la desactivación por coque, siendo éste el principal responsable de la pérdida de actividad en los catalizadores de FCC (Choi, 2009; Mochizuki, 2012).

Aunque la generación de mesoporosidad secundaria ha sido considerada como una de las estrategias más versátiles para retardar la desactivación por coque de las zeolitas, en ciertos casos incluso se ha informado, contradictoriamente, que ocurre una desactivación aún más rápida después de la generación de mesoporos (Sazama, 2011; Zhu, 2010). En esta Tesis Doctoral se realiza una discusión a fin de correlacionar las performances catalíticas y la desactivación de las zeolitas patrón y modificada por desilicación con sus propiedades texturales.

Las zeolitas Y, tanto la modificada por tratamiento alcalino (Y-10) como la patrón (Y-00), fueron estabilizadas hidrotérmicamente a modo de simular el proceso de envejecimiento que sufrirían las mismas en una unidad de FCC. Como se describió en la *Sección 2.3.2*, las zeolitas fueron tratadas en un reactor de lecho fijo con corriente de vapor de agua a una temperatura de 788 °C durante 5 horas. Finalmente, las zeolitas tratadas con vapor se identificaron como Y-00-S e Y-10-S, respectivamente, en concordancia con las zeolitas originales. Las condiciones experimentales aplicadas en los dos tratamientos, el de desilicación en medio alcalino y el de estabilización hidrotérmica, se seleccionaron en base a los resultados experimentales obtenidos previamente en el grupo (García y col., 2015), donde se estudió el efecto de la concentración de NaOH (0.05, 0.10, 0.20 M) sobre las modificaciones en la porosidad de la zeolita tratada, siendo la solución de álcali 0.1 M, la que produjo la mayor mesoporosidad intracrystalina, sin afectar de modo significativo las demás propiedades.

La Tabla 3.1 muestra las propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas, patrón y modificada, tanto antes como después del tratamiento de estabilización hidrotérmica. Es interesante observar que la zeolita patrón (Y-00), a pesar de ser una zeolita comercial (Zeolyst CBV 760), ya tenía mesoporos en su estructura porosa, posiblemente generados durante su proceso de fabricación, en la búsqueda de alcanzar una alta relación Si/Al. Comparando la zeolita patrón con la modificada, como era de esperarse, el tratamiento alcalino aumentó la mesoporosidad, lo que se reflejó en un aumento del volumen de mesoporos (de 0.23 cm<sup>3</sup>/g en la zeolita Y-00 a 0.36 cm<sup>3</sup>/g en la zeolita Y-10) y del área de mesoporos (113 y 270 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). Además, el diámetro medio de mesoporos aumentó de 23 a 26 Å. Ese incremento de la mesoporosidad estuvo acompañado de una disminución en la microporosidad con respecto a la de la zeolita patrón, como se evidencia en los valores de superficie y

volumen de microporo de las zeolitas tratadas. Este comportamiento asociado a la relación microporosidad-mesoporosidad ha sido estudiado previamente por otros autores (Martínez y col., 2012; Na y col., 2013) con el fin de lograr una relación de equilibrio, generando una alta mesoporosidad sin una excesiva pérdida de microporosidad. El tratamiento alcalino para generar mesoporosidad intracristalina en zeolitas produce un sistema poroso secundario al originalmente existente (microporoso), definiendo así estructuras que muchos autores denominan como “jerárquicas”, en las que coexisten micro y mesoporos interconectados entre sí (Na y col., 2013).

El grado de jerarquización de estas zeolitas puede cuantificarse a través de un índice denominado “Factor de Jerarquía” (*Hierarchy Factor, HF*), que se calcula mediante el producto de la relación entre la superficie de mesoporos y la superficie total de las zeolitas, multiplicada por la relación entre el volumen de microporos y el volumen total de poros (Pérez-Ramírez y col., 2009)

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

Pérez-Ramírez y col. (2009) han calculado dicho índice para diferentes zeolitas modificadas por tratamiento alcalino y lo correlacionaron con las performances catalíticas en diversas reacciones que involucran reactivos con moléculas voluminosas. Por ejemplo, al generar mesoporosidad sobre zeolitas Y observaron un incremento de la actividad en la reacción de alquilación de tolueno con alcohol bencílico 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) en los catalizadores con valores superiores de *HF*. 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.

Simultáneamente a la pérdida de microporosidad, se observó también una pérdida de cristalinidad, del orden del 25 % en la zeolita patrón Y-00 después de la desilicación. Estos resultados guardan relación con los valores de superficie de microporos reportados en la Tabla 3.1, ya que por lo general existe una relación directa 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. Esta pérdida de cristalinidad que acompaña a la generación de mesoporos en zeolitas es causada por la remoción de parte del silicio que conforma la red tetraédrica junto al aluminio, ocasionando así, 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 utilizada, las especies lixiviadas luego pueden volver a depositarse 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).

Luego del tratamiento hidrotérmico con corriente de vapor (steaming) a ambas zeolitas pueden observarse los resultados esperados; es decir, se produjo una pérdida de cristalinidad y de superficie específica. Estas modificaciones en las propiedades de las zeolitas fueron más importantes en la muestra desilicada (Y-10) que en la patrón. Resultados similares han sido reportados por Martínez y col. (2016), quienes al someter a tratamiento hidrotérmico zeolitas previamente desilicadas con solución de NaOH observaron una menor estabilidad en las muestras sometidas al tratamiento alcalino más severo, lo que generó cambios notables en sus propiedades estructurales y ácidas con respecto a la patrón (Martinez, 2012).

A pesar de que el tratamiento hidrotérmico afectó las propiedades de ambas zeolitas, sobre la zeolita patrón Y-00 no causó variaciones de su tamaño de celda unitaria ni de su relación Si/Al. Esto podría deberse a que durante su fabricación ya había sido tratada hidrotérmicamente (de Jong y col., 2010; Verboekend y col., 2012-b). La remoción preferencial de silicio de la red cristalina (Groen y col., 2007-b; de Jong y col., 2010; Na y col., 2013) 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). El aumento observado fue muy moderado. Esto podría deberse a que el proceso de desilicación causó una desestabilización parcial de la red cristalina, lo que pudo provocar también una desaluminización significativa durante el tratamiento hidrotérmico.

**Tabla 3.1.** Propiedades texturales y cristalinas de las zeolitas Y, patrón y modificada, antes y después del tratamiento hidrotérmico.

	Zeolita			
	Y-00	Y-10	Y-00-S	Y-10-S
<i>Propiedades texturales</i>				
Superficie específica BET, $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	1038	919	582	538
Superficie de microporos, $S_{\text{micro}}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	925	649	442	386
Superficie de mesoporos, $S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)	113	270	140	152
Volumen total de poros, $V_{\text{TP}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.63	0.62	0.47	0.55
Volumen de microporos, $V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.40	0.26	0.24	0.16
Volumen de mesoporos, $V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	0.23	0.36	0.23	0.39
Diámetro medio de mesoporos (Å)	23	26	104	113
<i>Propiedades cristalinas</i>				
Cristalinidad (%)	100	75	90	67
Tamaño de celda unitaria (Å) <sup>b</sup>	24.24	24.25	24.24	24.21
Relación Si/Al en la estructura <sup>c</sup>	33.0	27.3	33.0	86.7

a- Superficie de microporos = Superficie específica BET – Superficie de mesoporos.

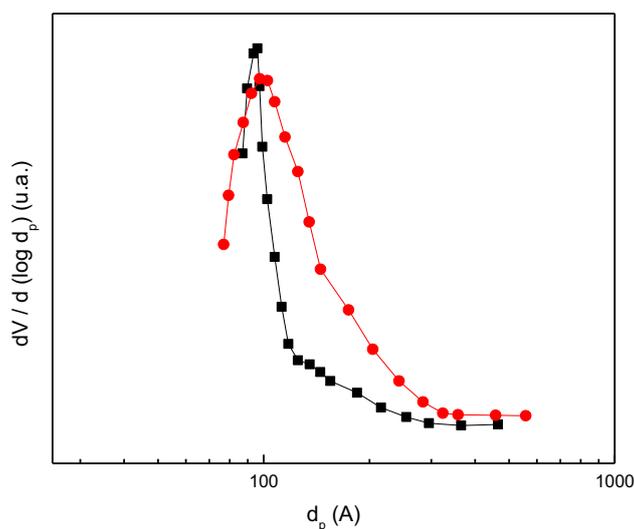
Volumen de mesoporos = Volumen total de poros – Volumen de microporos.

b- Tamaño de celda unitaria, ASTM D3942-85.

c- Calculado acorde a la correlación de Breck-Flanigen (Jorik, 1993).

En la Figura 3.1 se presentan las distribuciones de tamaños de mesoporos de la zeolita patrón (Y-00-S) y de la zeolita desilicada (Y-10-S), luego de su estabilización hidrotérmica. En la comparación de las distribuciones de tamaños de mesoporos puede apreciarse el impacto causado por el tratamiento alcalino sobre la mesoporosidad, tal como el mayor volumen de poros y el aumento del diámetro medio de mesoporos, en concordancia a los resultados mostrados en la Tabla 3.1. Se observa que la zeolita desilicada tiene una distribución más extendida de tamaños de mesoporos. En cuanto al

diámetro medio de mesoporos, la zeolita modificada presentó un incremento importante, con diámetros por encima de los 110 Å, mientras que la zeolita patrón Y-00-S presentó valores menores a 104 Å. Los mesoporos generados son consecuencia de los espacios libres que quedan en la estructura zeolítica luego de remover silicio de la red tetraédrica, llamada mesoporosidad intracristalina.



**Figura 3.1.** Distribución de tamaños de mesoporos en las zeolitas Y-00-S (■) e Y-10-S (●).

### 3.2.2. Propiedades ácidas

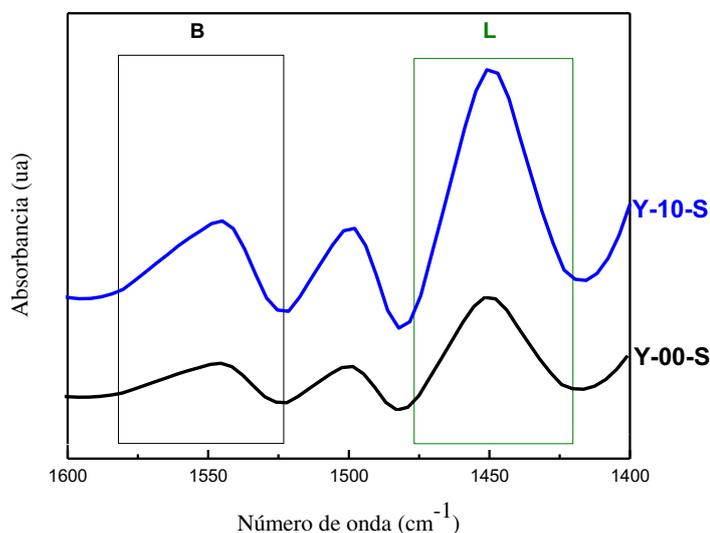
Durante el proceso de tratamiento alcalino sobre zeolitas Y se producen alteraciones en sus propiedades, tanto en su estructura porosa como en su relación Si/Al. Como se mencionó en la *Sección 1.2.3.1*, el número de sitios ácidos de Brönsted (B) depende de la concentración de aluminio en la red tetraédrica, por lo que, cuanto mayor sea la cantidad de aluminio presente en la estructura, mayor será el número de sitios ácidos de Brönsted que poseerá la misma. Además de la influencia de la concentración de aluminio en la red, existen otras variables como la presencia de especies de aluminio extra-red (EFAL, que pueden producirse al aplicar diversos tratamientos) que también pueden modificar dichas propiedades ácidas, generando acidez tipo Lewis (L) (Corma, 1987).

En esta Tesis Doctoral, la acidez en las zeolitas fue cuantificada mediante la adsorción de piridina sobre los distintos tipos de sitios ácidos. La fuerza de estos sitios se clasificó según la temperatura de desorción de piridina (150, 300 y 400 °C). La asociación entre la fuerza ácida de un sitio y la temperatura necesaria para producir la desorción de una base adsorbida sobre tal sitio se reconoce como directa (Gutierrez y col., 2012-a y b; Wu y Weitz, 2014). Los sitios ácidos cuantificados después de la desorción a 150 °C son indicativos de la acidez total, que incluye sitios débiles, de fuerza media y fuertes, mientras que la acidez cuantificada luego de desorber piridina a 300 °C representa la acidez media y fuerte. Por último, la acidez observada luego de la desorción a 400 °C indica solamente los sitios ácidos de mayor fortaleza. Esta fuerza de los sitios ácidos se define por la afinidad que tienen por las moléculas con carácter básico (hidrocarburos u otros compuestos) a través de las distintas interacciones posibles.

Como fue descrito en la *Sección. 2.4.1*, para cuantificar la acidez inicialmente se elaboraron pastillas con las zeolitas frescas, las cuales fueron desgasificadas al vacío e impregnadas con piridina que luego fue desorbida a las tres temperaturas mencionadas. Los sitios ácidos fueron cuantificados a partir de los espectros infrarrojos, en los que se apreciaron dos señales características correspondientes a los dos tipos de sitios de distinta naturaleza. Una banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de sitios ácidos de naturaleza Lewis y otra a  $1540\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de sitios ácidos de naturaleza Brönsted.

En la Figura 3.2 se muestra la región de los espectros FTIR entre  $1400$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  observados en las zeolitas patrón y desilicada, luego de desorber piridina a 150 °C. En esta región del espectro se observan tres señales, las dos ya mencionadas ( $1540$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a sitios B y L, y una tercera que es atribuida a la contribución de ambos sitios (B + L). Se puede observar que el tratamiento alcalino generó un incremento importante en la acidez, tanto de Brönsted como de Lewis, aunque el incremento fue mayor en los sitios ácidos de naturaleza Brönsted. Es sabido que el tratamiento de desilicación no es sólo selectivo a la remoción de silicio de la red tetraédrica, sino que también remueve en una menor proporción parte del aluminio que conforma dicha red, quedando atrapado como aluminio octaédrico, que podrían dar

origen a sitios ácidos de naturaleza Lewis. Es por ello que la zeolita tratada con solución alcalina presentó un incremento de sus dos tipos de sitios ácidos.



**Figura 3.2.** Espectros FTIR de las zeolitas patrón y desilicada luego de desorber piridina a 150 °C.

La Tabla 3.2 muestra la distribución de sitios ácidos en las zeolitas patrón y modificada después de su estabilización hidrotérmica, de acuerdo con su naturaleza y fuerza ácida. Se puede observar que, aunque la relación de sitios ácidos de naturaleza Brönsted y Lewis (B/L) después de la desorción de piridina a 400 °C (correspondientes a sitios ácidos fuertes) era esencialmente la misma para ambas zeolitas, si se comparan las acideces absolutas ( $\mu\text{mol Py/g}$ ) se puede observar una diferencia importante, con mayores concentraciones de sitios ácidos Brönsted y Lewis en la zeolita modificada (Y-10-S) que en la zeolita patrón (Y-00-S). La diferencia observada entre ambas zeolitas fue relativamente más significativa en referencia a los sitios ácidos de naturaleza Brönsted, como era de esperarse. Por ejemplo, la cantidad total de acidez Brönsted, indicada por la desorción de piridina a 150 °C, aumentó de 5.6  $\mu\text{mol/g}$  en la zeolita patrón a 13.1  $\mu\text{mol/g}$  en la zeolita modificada. Una tendencia similar se observó después de desorber piridina a temperaturas más altas (300 y 400 °C). Se ha postulado que el proceso de lixiviación con soluciones alcalinas puede hacerse selectivo para eliminar el silicio de la red cristalina de la zeolita, induciendo así una disminución en la relación Si/Al y un aumento de la cantidad de sitios ácidos de naturaleza Brönsted por unidad de masa (Verboekend, 2012; García, 2017). Sin embargo, también se observó un aumento

en el número de sitios ácidos de naturaleza Lewis después de la desilicación, en concordancia con observaciones anteriores (Holm, 2009; García, 2015; Wang, 2015). Esto puede asignarse al hecho de que parte de los átomos de aluminio originalmente presentes en la red tetraédrica también se lixivian y se depositan como material amorfo, formando parte de las especies de aluminio extra-red (EFAL) con características de ácidos de Lewis (Verboekend, 2012; Rac, 2014).

**Tabla 3.2.** Concentración de sitios ácidos Brönsted (B) y Lewis (L) ( $\mu\text{mol Py/g}$ ) en las zeolitas Y-00-S e Y-10-S.

Acidez	Zeolita					
	Y-00-S			Y-10-S		
	B	L	B/L	B	L	B/L
$T_{\text{des}} : 150\text{ }^{\circ}\text{C}$	5.6	35.2	0.16	13.1	55.8	0.23
$T_{\text{des}} : 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	3.4	26.3	0.13	10.3	32.4	0.32
$T_{\text{des}} : 400\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.4	15.2	0.16	3.2	18.5	0.17

### 3.3. Propiedades estructurales y ácidas de los catalizadores comerciales equilibrados

Como es sabido, las propiedades estructurales y ácidas de los catalizadores de FCC son las responsables de su actividad y selectividad dentro del proceso. Por lo tanto, el diseño y la selección del catalizador adecuado, acorde al tipo de alimentación, es de vital importancia en términos de rentabilidad del proceso. En la actualidad, antes que realizar alguna reforma técnica o modernizar la planta, el reemplazo del catalizador es la forma más económica, rápida y eficiente para que las unidades de FCC obtengan mejores rendimientos. Esta necesidad estimula los esfuerzos de investigación para estudiar las propiedades químicas y estructurales de los catalizadores de FCC con suficiente detalle y precisión para relacionarlos con su rendimiento catalítico (Zheng, 2003).

### 3.3.1. Propiedades texturales y cristalinas

Además de las zeolitas modificadas, también se emplearon en esta Tesis dos catalizadores equilibrados de FCC que fueron formulados específicamente para el craqueo de alimentaciones de distinta composición y con distintos objetivos: el catalizador ECAT-D es un catalizador de octano-barril, diseñado para optimizar la producción de gasolina y además con buena calidad, mientras el catalizador ECAT-R fue formulado para el co-procesamiento de residuos. En esta Tesis Doctoral ambos catalizadores se usaron para evaluar la reactividad de distintas alimentaciones, tanto de origen convencional como de origen no convencional y también brindar referencias comparativas para los catalizadores modificados.

En los procesos de FCC a escala industrial es usual emplear catalizadores acordes a la composición de la alimentación; por ejemplo, los catalizadores para el procesamiento de residuos han sido formulados para favorecer la resistencia a la desactivación por coque y brindar mejores condiciones de accesibilidad a las moléculas voluminosas propias de las cargas residuales. Estas alimentaciones residuales están constituidas principalmente por hidrocarburos de elevado peso molecular que se caracterizan por poseer estructuras aromáticas condensadas, que además de sufrir restricciones difusivas hacia los sitios activos del catalizador, son especies precursoras de la producción de coque (Pujro y col., 2014).

En la Tabla 3.3 se presentan las propiedades de los dos catalizadores equilibrados utilizados, donde se observan diferencias significativas, principalmente en sus propiedades texturales (superficie específica BET, volumen de poros y diámetro medio de mesoporos) y su composición (contenido de zeolita). El catalizador ECAT-D presenta una mayor superficie específica BET que el catalizador ECAT-R (152 y 123 m<sup>2</sup>/g, respectivamente), de la cual un 80 % corresponde a superficie de microporos, mientras que este porcentaje desciende a 64 % para el caso del catalizador ECAT-R. Esta diferencia en la distribución de superficies de microporos entre ambos catalizadores es consecuente con el mayor contenido de zeolita en el catalizador ECAT-D, con un 16.9 % *p/p*, contra un 14.8 % *p/p* en el catalizador ECAT-R. Es sabido que los catalizadores típicos de FCC son compuestos y el principal responsable de su

microporosidad y actividad es la zeolita Y, por lo tanto, es de esperarse una mayor actividad por parte del catalizador ECAT-D.

El catalizador de residuos ECAT-R presenta un mayor grado de mesoporosidad que el catalizador de octano/barril ECAT-D, representado principalmente en su mayor volumen de mesoporos, área de mesoporos y diámetro medio de mesoporos. Esta mayor mesoporosidad en principio debería favorecer el proceso difusivo de las moléculas de reactivos y/o productos de elevado tamaño presentes en el procesamiento de las alimentaciones residuales. Garcia y col. (2017) evaluaron catalizadores con diferente grado de mesoporosidad intracristalina en las zeolitas, frente a distintas alimentaciones (incluyendo residuales), encontrando que la mesoporosidad generada sobre el componente zeolítico aumentó el craqueo de las estructuras más complejas presentes en la alimentación, justificado por un mayor acceso hacia los sitios activos que catalizan las reacciones de craqueo (García y col., 2017).

Comparando la concentración de los metales depositados sobre la superficie de cada catalizador luego de ser usados en una refinería, se puede observar que el catalizador formulado para procesar residuos presenta un grado de contaminación mayor que el catalizador de octano/barril debido al mayor contenido de metales contaminantes en los residuos que procesa. Además y como era de esperarse, el catalizador utilizado para maximizar la calidad de la gasolina presenta el menor valor de contenido de tierras raras. Respecto de este aditivo (tierras raras), se puede observar una proporcionalidad entre su contenido y el tamaño de celda unitaria, dado que las tierras raras ejercen un efecto estabilizador de la estructura cristalina de las zeolitas Y (Falabella, 2013).

**Tabla 3.3.** Propiedades de los catalizadores usados.

	Catalizador	
	ECAT-D	ECAT-R
Superficie específica BET, $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	152	123
Superficie de microporos, $S_{\text{micro}}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	122	82
Superficie de mesoporos, $S_{\text{meso}}$ (m <sup>2</sup> /g)	30	43
Volumen total de poros, $V_{\text{TP}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.102	0.128
Volumen de microporos, $V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.046	0.049
Volumen de mesoporos, $V_{\text{meso}}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	0.056	0.079
Diámetro medio de mesoporos (Å)	110	122
Contenido de zeolita (% p/p) <sup>b</sup>	16.9	14.8
Contenido de tierras raras (% p/p) <sup>c</sup>	1.26	2.94
Tamaño de celda unitaria (Å) <sup>d</sup>	24.23	24.27
Fe (% p/p)	n.d	0.42
Ni (% p/p)	0.40	0.51
V (% p/p)	0.27	0.58

<sup>a</sup> Superficie de microporos = Superficie específica BET – Superficie de mesoporos.

Volumen de mesoporos = Volumen total de poros – Volumen de microporos.

<sup>b</sup> Método Johnson, adsorción de N<sub>2</sub> (Johnson, 1978).

<sup>c</sup> Oxido de tierras raras.

<sup>d</sup> Tamaño de celda unitaria, ASTM D3942-85.

### 3.3.2. Propiedades ácidas

Otra de las características importantes de los catalizadores de FCC, además de sus propiedades texturales y cristalinas, es su acidez, que es indispensable para producir el conjunto de las reacciones del proceso. Por lo tanto, la caracterización de las propiedades ácidas (concentración, densidad y naturaleza de sitios ácidos) de los catalizadores es necesaria para su desarrollo y mejora, como también para comprender su performance.

Existen varios tratamientos de laboratorio, como el hidrotérmico que simula el proceso de equilibrado que sufren los catalizadores en el proceso de FCC, que afectan

sus propiedades. A pesar de los esfuerzos en investigación para desarrollar técnicas que permitan evaluar la desactivación de los catalizadores de FCC a escala de laboratorio, hay poca información disponible sobre la pérdida de acidez que sufren durante su desactivación. En esta Tesis Doctoral las propiedades ácidas se evaluaron empleando las dos técnicas descritas en el *Capítulo 2*: la adsorción de piridina y cuantificación de sitios ácidos por espectroscopía FTIR, y la desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Py).

En la Tabla 3.4 se presenta la concentración, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos en los catalizadores equilibrados usados, según se determinaron por ambas técnicas (FTIR y TPD-Py). Comparando entre catalizadores, se observa que el catalizador ECAT-D presenta mayor densidad de sitios ácidos totales (tanto Brönsted, como Lewis a  $T_{des}$  de 150 °C) que el catalizador ECAT-R. Una mayor densidad de sitios ácidos implica un mayor número de sitios activos que pueden interaccionar con una mayor cantidad de moléculas de hidrocarburos presentes en la alimentación, aumentando así la actividad del catalizador. Además, la mayor densidad implica mayor cercanía entre sitios, que podría favorecer las reacciones bimoleculares. De la acidez total del catalizador ECAT-D, los sitios ácidos de naturaleza Brönsted representan el 47 %, mientras que los de naturaleza Lewis el 53 %. Es ampliamente sabido que las reacciones que ocurren en el proceso FCC se inician por dos posibles rutas mecanísticas: la abstracción de un hidruro por parte de un sitio ácido de naturaleza Lewis ó la protonación por parte de un sitio ácido de naturaleza Brönsted (Wojciechowski, 1986).

Los sitios ácidos que permanecen cubiertos por piridina luego de la desorción a 400 °C indican la presencia de sitios de carácter fuerte (Sadowska y col., 2012-2013). De este tipo de sitio, el catalizador ECAT-D presentó un 68 % en relación a los sitios totales, mientras que el catalizador ECAT-R sólo un 51 %, lo que indica una mayor concentración de sitios ácidos de carácter fuerte en el catalizador ECAT-D. Si se analiza la relación entre los distintos tipos de sitios ácidos (Brönsted/Lewis) en los dos catalizadores, se puede observar que el catalizador de residuos ECAT-R duplica la relación de sitios B/L presentes en el catalizador ECAT-D. En cambio, si se comparan las acideces absolutas ( $\mu\text{mol Py/g}$ ) de cada catalizador, se puede observar que el

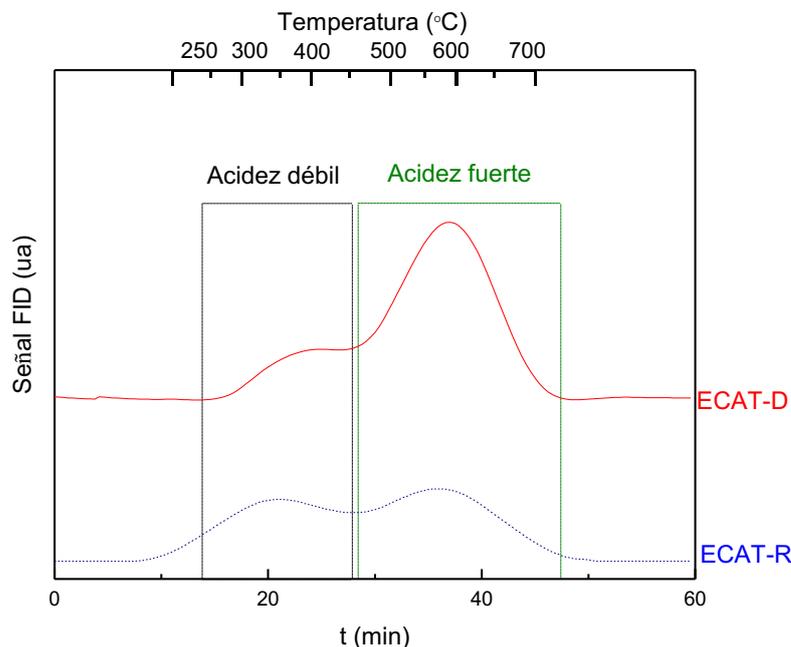
catalizador ECAT-D posee una mayor acidez que el catalizador ECAT-R, independientemente del tipo de sitio (B ó L) y de la temperatura de desorción.

**Tabla 3.4.** Propiedades ácidas de los catalizadores equilibrados.

	Catalizador					
	ECAT-D			ECAT-R		
Acidez por FTIR ( $\mu\text{mol Py/g}$ )	B	L	B/L	B	L	B/L
T <sub>des</sub> : 150 °C	11.9	13.5	0.88	8.0	4.2	1.9
T <sub>des</sub> : 300 °C	9.7	10.4	0.93	6.2	3.6	1.72
T <sub>des</sub> : 400 °C	8.2	9.0	0.91	4.1	2.2	1.86
Fuerza ácida – TPD-Py (%)						
Débil	25			42		
Fuerte	75			58		

Además del análisis de acidez realizado por espectroscopía FTIR, las propiedades ácidas de los catalizadores también se estudiaron por el análisis de desorción a temperatura programada, usando piridina como molécula sonda (TPD-Py) y un detector FID para su cuantificación luego de su transformación en metano, tal como fue descrito en la *Sección 2.4.1*. En todos los perfiles de TPD-Py de los catalizadores zeolíticos se distinguieron dos picos, uno a temperaturas mayores a 450 °C, asignado a sitios ácidos de carácter fuerte, y otro a temperaturas inferiores a 450 °C, asignado a sitios ácidos de carácter débil. Debe destacarse que el criterio empleado para clasificar a los sitios ácidos según su fuerza, no es el mismo que el empleado con la aplicación de la técnica FTIR. Ésta decisión, arbitraria como todas las de este tipo, se ajusta mejor a las evidencias experimentales (*ver* ejemplo de la Figura 3.3). En la Figura 3.3 se muestran los perfiles de TPD-Py obtenidos con los catalizadores ECAT-D y ECAT-R frescos. Calculando el área bajo la curva de cada pico se pudo cuantificar el porcentaje de sitios ácidos de carácter fuerte y débil. Los resultados obtenidos por esta técnica, los cuales se presentan también en la Tabla 3.4, mantienen la misma tendencia que los obtenidos en la cuantificación por FTIR. Por ejemplo, el perfil de TPD-Py del catalizador ECAT-D presentó un 75 % de su área total a temperaturas mayores de 450 °C, que corresponde a

los sitios ácidos de carácter fuerte frente a un 58 % observado en el perfil del catalizador ECAT-R.



**Figura 3.3.** Perfil de TPD-Py típico de catalizadores convencionales equilibrados de FCC (ECAT-D y ECAT-R).

La relación existente entre la microporosidad y la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores empleados en este trabajo, se corresponde con estudios previos de Armaroli y col., (2001), quienes estudiaron a través de la adsorción de diferentes tipos de hidrocarburos la relación existente entre los sitios ácidos internos y externos con su fuerza ácida. Sus resultados mostraron que los sitios ácidos presentes en la superficie interna del catalizador son de mayor fuerza que los de la superficie externa (Armaroli y col., 2001).

### 3.4. Propiedades de las alimentaciones

Tradicionalmente el gas oil de vacío (VGO) ha sido la principal alimentación que se utiliza en el proceso de FCC. Sin embargo, el agotamiento progresivo de las fuentes de crudo de mayor calidad y las oscilaciones en el costo del mismo, han motivado la utilización de residuos en las unidades de FCC. Sumado a lo anterior, con

el descubrimiento de importantes yacimientos de crudos de extracción no convencional en el ámbito nacional, se han generado grandes expectativas, que motivan a optimizar la utilización de alimentaciones de tal origen en unidades de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC). Considerando todas estas alternativas, en el desarrollo de esta Tesis se emplearon como alimentaciones distintos cortes pesados de crudos de origen convencional y no convencional.

De todas las alimentaciones empleadas, las de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub> y ATR<sub>NC</sub>) y la de origen convencional (VGO<sub>C</sub>) fueron obtenidas en laboratorio a partir de sus respectivos crudos (no convencionales y convencionales) empleando los métodos de destilación descritos en la *Sección 2.5.1*. Esta metodología se desarrolló en dos etapas, en las cuales se fijaron las temperaturas de destilación de cada corte. En la Etapa 1, se obtuvo gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>216</sub> °C) y LCO (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>), quedando como fondo de la destilación un residuo atmosférico de elevado peso molecular (ATR). El residuo atmosférico remanente fue usado como alimentación en la segunda etapa, que se realizó bajo condiciones de vacío, obteniéndose finalmente un gas oil de vacío (VGO) y un residuo de vacío (VR). En la Tabla 3.5 se presentan los rendimientos de cada corte, los cuales fueron obtenidos a partir de los crudos mencionados, uno de origen convencional (Crudoc) y otro de origen no convencional (CrudonC). Se puede observar que la destilación atmosférica del CrudonC, de origen no convencional, favorece notablemente la producción de los cortes de gasolina y LCO frente al crudo de origen convencional. La suma de los rendimientos obtenidos en los dos cortes es, en principio, un indicador de la mayor presencia de hidrocarburos livianos en el crudo de origen no convencional que en el convencional.

**Tabla 3.5.** Rendimientos de los cortes de la destilación atmosférica y de vacío.

Corte	Rend. (% p/p)		T (°C)	t (min)
	CrudonC	Crudoc		
(C <sub>5</sub> -216 °C)	27	22	220	30
(C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> )	36	26	370	30
ATR	37	52	-	-
VGO	22	30	370	60
VR	15	22	-	-

### 3.4.1. Fracciones SARA

En los crudos y sus cortes pesados se distinguen distintas fracciones (saturados FS, aromáticos FA, resinas FR y asfaltenos FAs) en función de su naturaleza química, las cuales pueden separarse en razón de su solubilidad sobre solventes orgánicos con diferente grado de polaridad. Los VGOs obtenidos en laboratorio a partir de sus respectivos crudos (Crudo<sub>NC</sub> y Crudo<sub>C</sub>) y el de origen convencional suministrado por una refinería mexicana (VGO<sub>M</sub>) fueron separados en sus fracciones SARA de acuerdo a la norma ASTM D2007-11. Después de separar la fracción de asfaltenos por precipitación, la primera fracción obtenida por cromatografía en columna fue la de saturados FS, constituida principalmente por compuestos no polares como los hidrocarburos saturados lineales (*n-parafinas*); la segunda fue la fracción de aromáticos, integrada por hidrocarburos que contienen uno o más anillos aromáticos condensados; por último, la de resinas, que junto a la fracción de asfaltenos, son las más pesadas del petróleo, con elevada polaridad y estructuras aromáticas policondensadas (Fan y col., 2002).

En la Tabla 3.6 se presentan los rendimientos de cada fracción. En todos los experimentos de separación se pudo observar una alta eficiencia en la recuperación de las fracciones, con rendimientos mayores al 99 % *p/p*, siendo la fracción saturada FS la más abundante, con proporciones mayores al 60 % *p/p* en todas las muestras, confirmando así la naturaleza parafínica de estos VGOs, mientras la fracción minoritaria en todos los casos fue la de asfaltenos FAs con rendimientos cercanos o menores al 1 % *p/p*.

Comparando entre los diferentes VGOs, el de origen no convencional presentó un mayor carácter parafínico, con rendimientos mayores al 83 % *p/p* de la fracción de saturados FS, que los VGOs convencionales. Por su parte, los VGOs y la fracción mayoritaria de todos ellos (FS), fueron analizados por cromatografía de gases. El análisis cromatográfico mostró que las *n-parafinas* eran predominantes, poseyendo entre 13 y 40 átomos de carbono por molécula.

**Tabla 3.6.** Rendimientos (% p/p) de las fracciones SARA en los distintos VGOs.

Fracción	Muestra		
	VGO <sub>M</sub>	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>
FS	68.1	83.2	62.0
FA	19.90	11.1	23.1
FR	10.31	5.30	13.3
FAs	0.81	< 0.1	1.32

### 3.4.2. Caracterización de las alimentaciones usadas en el proceso FCC

La caracterización de las alimentaciones usadas en el proceso FCC entrega información valiosa sobre los hidrocarburos que la componen y la presencia de metales contaminantes o impurezas que podrían afectar la actividad del catalizador; este conjunto de propiedades define la calidad de la alimentación. Conociendo algunas como, por ejemplo, su composición, ayudaría a seleccionar el catalizador y las condiciones de reacción adecuadas que permitan obtener elevados valores de conversión o las selectividades deseadas. Resulta aún más necesario caracterizar las alimentaciones de origen no convencional, las cuales son muy recientes dentro de la refinación nacional, por lo cual es de vital importancia sumar toda la información concerniente a ellas. Por otro lado, atendiendo a que la calidad de la alimentación residual es la que más afecta el rendimiento de la unidad de conversión FCC de una refinería en caso de usar residuos, existe la necesidad de caracterizar todas las cargas que ingresan a dicho proceso.

En la Tabla 3.7 se resumen las propiedades de las alimentaciones empleadas en esta Tesis Doctoral, las cuales fueron determinadas empleando las técnicas analíticas descritas en el *Capítulo 2*. Dentro del conjunto de propiedades se destaca la densidad API, que es un indicador de su calidad. Según su densidad API, estas alimentaciones pueden clasificarse en tres categorías: livianas, cuando su valor de gravedad API es mayor a 31.1 °API, como es el caso del VGO<sub>NC</sub> y el crudo de origen no convencional; medianas, cuando su valor está entre 22.3 y 31.1 °API, como es el caso del VGO<sub>C</sub> y el VGO<sub>M</sub>, y pesadas cuando su valor es menor a 22.3 °API. Estos altos valores de densidad API en el caso de las alimentaciones de origen no convencional se debe a la

alta proporción de *n*-parafinas de bajos pesos moleculares presentes en la muestra. Como se mostró en la Tabla 3.6, todas estas alimentaciones son de naturaleza parafínica, siendo el VGO<sub>NC</sub> el de mayor contenido de parafinas con un 83.2 % *p/p*.

El contenido de Carbón Conradson (CCR) es un indicador del potencial de formación de residuos carbonosos durante procesos de refinación de crudos. Es de esperar entonces que el valor de CCR de la materia prima principal (crudo) se distribuya entre los diversos cortes residuales después de su separación por medio de las diversas etapas de destilación, pero no debe esperarse que los CCR sigan una relación aditiva sobre cada corte. Por lo general, los hidrocarburos de peso molecular elevado, con estructuras aromáticas condensadas, son considerados los precursores más importantes en la formación de residuos carbonosos. El CCR es también un índice confiable del contenido de "aromáticos"; un valor alto, en el rango de entre 15 y 25 % *p/p*, indica que el corte residual es muy rico en componentes aromáticos, mientras que cuando es bajo (por ejemplo, entre 1 y 5 % *p/p*), la presencia de hidrocarburos nafténicos puede ser mayor. Por otro lado, si se presentan valores menores a 1, puede estar constituido en su mayoría por *n*-parafinas (Bozzano, 2005; Stratiev y col., 2016). El valor del contenido CCR se relaciona directamente con su valor de densidad API, dado que una alta densidad API es indicadora de un bajo potencial de generación de residuos de Carbón Conradson.

Comparando los valores de CCR de los VGOs presentados en la Tabla 3.7 se puede observar que el de origen no convencional presenta el menor potencial de generación de residuos carbonosos. Este menor valor de CCR del VGO<sub>NC</sub> es consistente con su mayor proporción de *n*-parafinas y menor concentración de especies aromáticas (FA = 11.1 *p/p*, ver Tabla 3.6) respecto a los VGOs de origen convencional (VGO<sub>M</sub> y VGO<sub>C</sub>). Con respecto al residuo atmosférico ATR<sub>NC</sub> obtenido a partir del crudo de origen no convencional, puede observarse que presentó valores de CCR de más de 100 veces mayor que el correspondiente VGO<sub>NC</sub> (11.2 contra 0.12 % *p/p* en el VGO<sub>NC</sub>), como era de esperarse, dada la alta proporción de especies aromáticas en este corte residual, lo que no significa que formará 100 veces más residuos carbonosos que el VGO (García y col., 2017).

La desactivación de los catalizadores de FCC durante las reacciones de craqueo es causada por múltiples factores que incluyen ensuciamiento, envenenamiento, sinterización, degradación térmica y coque (Wolf y Alfani, 1982; Forzatti y Lietti 1999; Bartholomew, 2001; Argyle y Bartholomew, 2015; Moulijn, 2001; Cerqueira, 2008). Es ampliamente conocido que los catalizadores de FCC son envenenados y desactivados por la presencia de metales en las alimentaciones (por ejemplo, en el VGO) (Lappas y col., 2001; Wen y col., 2013). En los crudos y sus cortes residuales es usual encontrar suspendidos diversos grupos de metales en forma de sales o en forma de compuestos organometálicos. Dentro de este conjunto de metales, el vanadio, el níquel y el hierro son los principales responsables de la pérdida de actividad.

El contenido de hierro está asociado con la formación de estructuras noduladas en la superficie del catalizador (compuestos organometálicos), causando taponamiento de poros (Yuxia y col., 2007; Liu y col., 2015). El níquel por su parte causa poca pérdida de actividad pero influye en gran medida en la selectividad de los productos de reacción, dado que su deposición potencia las reacciones de transferencia de hidrógeno y deshidrogenación que conducen a la formación de coque (Petti y col., 1998). De todos los metales contaminantes, el vanadio es el más perjudicial en el proceso, dado que no sólo potencia las reacciones de transferencia de hidrógeno sino que además durante el proceso de regeneración del catalizador sufre una reacción de hidrólisis que da origen al ácido vanádico que destruye la estructura zeolítica causando daños irreversibles en el catalizador. Esto se refleja principalmente en las propiedades fisicoquímicas del catalizador, que incluyen la reducción del área superficial, la desaluminización, la reducción del TCU, la cristalinidad y la pérdida de sitios ácidos de Brønsted (Torrealba y col., 1992; Buurmans y col., 2011; Etim y col., 2016; Souza y col., 2018).

Todos los VGOs empleados en esta Tesis presentaron contenidos de metales cercanos entre sí, a excepción del contenido de hierro y vanadio. En este sentido, el VGO<sub>M</sub> de origen convencional duplicó el contenido de los demás VGOs, por lo cual se esperaría una mayor afectación de la actividad del catalizador por esta alimentación. Por su parte, como era de esperarse, el ATR<sub>NC</sub> presentó un mayor contenido de cada una de estas especies metálicas, lo cual la hace una alimentación que puede causar más inconvenientes.

**Tabla 3.7.** Alimentaciones empleadas en el proceso FCC.

Alimentación	Convencional		No convencional		
	VGO <sub>M</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	Crud <sub>NC</sub>
° API	22.94	23.35	32.14	19.23	41.6
CCR (% p/p) <sup>a</sup>	0.17	0.19	0.12	11.2	0.10
Curva de destilación (°C) <sup>b</sup>					
Inicial	226	220	231	292	40
10 % vol.	361	339	315	405	99
30 % vol.	408	398	359	461	180
50 % vol.	432	421	390	494	292
70 % vol.	456	442	420	515	453
90 % vol.	494	475	470	-	-
95 % vol.	513	500	490	-	-
Final	539	525	515	515	513
Niquel (ppm)	0.10	0.06	0.06	0.70	0.04
Vanadio (ppm)	0.73	0.36	0.32	1.18	0.30
Sodio (ppm)	0.38	0.29	0.34	0.91	0.32
Hierro (ppm)	2.36	0.93	1.23	2.63	0.96
Cobre (ppm)	< 0.02	0.04	0.64	0.96	0.21

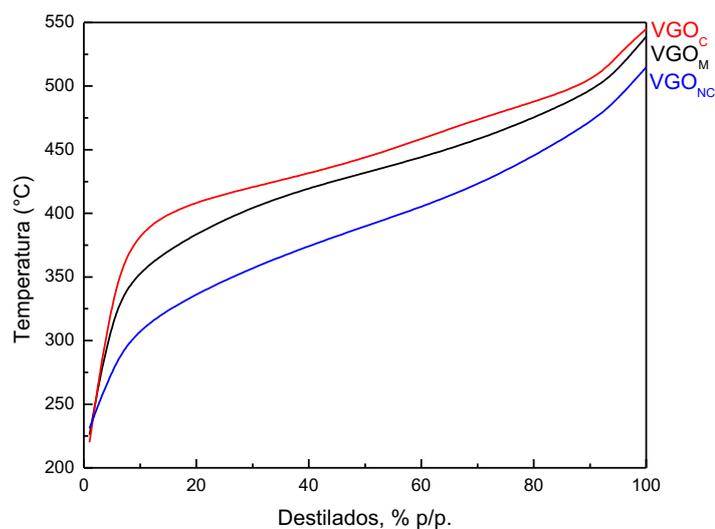
a- ASTM D-4530.

b- ASTM D-1160.

Las destilaciones simuladas de cada alimentación se presentan también en la Tabla 3.7. Las curvas se realizaron mediante la inyección de las muestras en un cromatógrafo de gases siguiendo las especificaciones descritas en la *Sección 2.5.3 del Capítulo 2*. A partir de los cromatogramas obtenidos, y mediante una planilla de cálculo Excel se procesaron los datos y se obtuvieron las curvas de destilación simuladas.

En la Figura 3.4 se presentan las curvas de destilación simuladas de los VGOs, tanto los de origen convencional como el de origen no convencional, con representación de la temperatura de ebullición frente al porcentaje en volumen de destilado. Las temperaturas de ebullición para los productos destilados presentadas en la Tabla 3.7 muestran que los VGOs provenientes de crudos convencionales requieren mayores temperaturas para obtener las diferentes fracciones de destilación. Por ejemplo, para el

VGO<sub>M</sub> se observa que el 10 % de sus productos líquidos son destilados a 361 °C; el 50 % a 432 °C y el 90 % a 494 °C, mientras que las temperaturas correspondientes a estos porcentajes para el VGO<sub>NC</sub> son 315 °C, 390 °C y 470 °C respectivamente. Esto indica una mayor presencia de hidrocarburos livianos en este último. Los puntos de ebullición obtenidos para los VGOs a partir de las curvas de destilación simulada tienen una correlación directa con sus valores de densidad API; un mayor valor de densidad API indica una mayor cantidad de hidrocarburos livianos, como es el caso del VGO<sub>NC</sub>.



**Figura 3.4.** Curvas de destilación simulada de los VGOs usados como alimentación.

### **3.5. Conclusiones parciales**

Se caracterizaron los catalizadores y las alimentaciones utilizados en esta Tesis Doctoral: dos zeolitas Y, una patrón y otra tratada en medio alcalino para modificar sus propiedades a través de un proceso de desilicación (Y-00-S e Y-10-S), dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC (ECAT-D y ECAT-R) y todas las alimentaciones, las de origen convencional (VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias, y VGO<sub>C</sub>) y las de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y Crudo<sub>NC</sub>).

Se logró modificar las propiedades texturales y cristalinas de una zeolita Y comercial mediante tratamiento alcalino. Estos cambios generaron un incremento de su mesoporosidad intracristalina, acompañado por una pérdida de microporosidad y, en consecuencia, pérdida de cristalinidad como resultado de la desestabilización de su red luego del tratamiento alcalino.

El tratamiento de lixiviación en medio alcalino, además de modificar las propiedades texturales y cristalinas de la zeolita, también modificó sus propiedades ácidas. Se generó un incremento de su acidez, tanto de naturaleza Brønsted como Lewis, siendo la primera la que aumentó en mayor proporción. El incremento de los sitios Lewis se atribuye a la lixiviación de parte del aluminio que conforma la red cristalina y su posterior ubicación como material amorfo con características de un ácido de Lewis.

El tratamiento de estabilización hidrotérmica realizado, tanto a la zeolita patrón como a la modificada, causó variaciones en la mayoría de sus propiedades texturales y cristalinas, a excepción del tamaño de celda unidad y la relación Si/Al en la zeolita patrón. Es de destacar que esta zeolita ya había sido estabilizada hidrotérmicamente durante su producción comercial.

Empleando diversas técnicas analíticas se caracterizaron los catalizadores comerciales equilibrados provenientes de una refinería (ECAT-D y ECAT-R). El catalizador ECAT-R presentó mayor grado de mesoporosidad que el catalizador ECAT-D, siendo este último más ácido y con mayor grado de microporosidad. Dada estas diferencias en sus propiedades, es de esperar comportamientos distintos en la conversión de las distintas alimentaciones.

Por otro lado, mediante una serie de etapas de destilación en laboratorio, a presión atmosférica y bajo condiciones de vacío, se lograron obtener distintos cortes de petróleo a partir de crudos de origen convencional y no convencional. De los cortes obtenidos por destilación, los VGOs a partir de crudos convencionales y no convencionales, y el ATR, se evaluarán catalíticamente en un reactor Simulador de Riser CREC.

También, mediante el fraccionamiento SARA, se lograron separar las fracciones que componen a los VGOs, como lo son la fracción de saturados FS, la fracción de aromáticos FA, la fracción de resinas FR y la fracción de asfaltenos FAs. Con los rendimientos de cada fracción se pudo evidenciar la naturaleza parafínica de cada alimentación. De todas las fracciones separadas, las del VGO<sub>M</sub> convencional y la mayoritaria (FS) del VGO<sub>NC</sub> se evaluarán en el reactor Simulador de Riser CREC.

## **Capítulo 4**

# **REACTIVIDAD DE UN VGO DE ORIGEN CONVENCIONAL Y DE SUS FRACCIONES SAR SOBRE CATALIZADORES EQUILIBRADOS DE FCC Y ZEOLITAS Y MODIFICADAS**

#### 4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en experimentos de craqueo catalítico de un VGO de origen convencional, y de tres de sus fracciones, saturada FS, aromática FA y resinas FR. Los catalizadores empleados fueron comerciales equilibrados: el ECAT-D y el ECAT-R, y dos zeolitas Y, una patrón y otra modificada por desilicación. Las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores equilibrados y las zeolitas Y fueron presentadas en el *Capítulo 3*. Los catalizadores equilibrados empleados en esta Tesis Doctoral fueron diseñados comercialmente acorde a objetivos de producción. El catalizador ECAT-D, es un catalizador de octano/barril desarrollado específicamente para optimizar la producción de gasolina, de buena calidad, mientras que el catalizador ECAT-R, fue preparado con propiedades específicas para el co-procesamiento de residuos como el atmosférico ATR. La zeolita Y fue modificada por tratamiento de lixiviación en medio alcalino con el objetivo de generar mesoporosidad intracristalina y favorecer la difusión de las moléculas más voluminosas presentes en las alimentaciones.

Los experimentos se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, específicamente diseñado para el estudio de diversos aspectos vinculados al proceso FCC. Las condiciones experimentales fueron adaptadas con el fin de evitar una cantidad excesiva de coque sobre el catalizador y una pérdida total de acidez, por lo que el tiempo de reacción en los experimentos fue muy corto (0.7, 1.5 y 3.0 s). La temperatura de reacción fue de 500 ° C y la relación másica catalizador/alimentación fue de 1.0, cargando 0.2 g de catalizador en todos los casos. El VGO utilizado fue suministrado por la empresa mexicana Pemex e identificado como VGO<sub>M</sub>, cuyas propiedades fueron presentadas en la Tabla 3.7 de la *Sección 3.4*, que lo definen como un gas oil de vacío de tipo parafínico. La conversión se definió como se hace usualmente en FCC, representada por la suma de los rendimientos de 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) y coque, cada uno de ellos calculado como la relación entre la masa de los productos correspondientes y la masa de alimentación inyectada en cada experimento.

Los resultados presentados en este capítulo responden a dos series de experimentos: el primero, el craqueo del VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR (FS, FA y FR)

sobre catalizadores equilibrados de FCC, y el segundo, el craqueo del VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR (FS, FA y FR) sobre zeolitas Y, la patrón y la desilicada. Los ítems que serán discutidos en este capítulo son: i) la performance catalítica; que incluye la conversión y distribución de productos, y ii) la desactivación por deposición de coque; que estudia el coque y sus propiedades, los cambios en las propiedades texturales y la pérdida de acidez del catalizador después de los experimentos.

#### ***4.2. Craqueo catalítico de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre catalizadores equilibrados de FCC***

El craqueo catalítico de hidrocarburos permite convertir hidrocarburos pesados, particularmente gasóleos de vacío (VGO), y también algunos cortes residuales, en productos de mayor valor como la gasolina, los destilados medios, el gas licuado de petróleo (GLP) y materias primas petroquímicas como las olefinas livianas (Chunming y col., 2005). Este proceso es capaz de lograr conversiones mayores al 75 % *p/p* en tiempos de contacto muy cortos, típicamente menores a 10 s (Speight, 2014). Las características de la alimentación son claves para determinar las condiciones operacionales del proceso y así controlar los rendimientos y la distribución de productos (Ancheyta y col., 1998; Sadrameli, 2016).

##### ***4.2.1. Performance catalítica***

La reactividad de los diferentes grupos de hidrocarburos presentes en las alimentaciones típicas de FCC es variable y depende de la facilidad con que se puedan formar las especies carbocatiónicas en presencia de catalizadores sólidos ácidos, como los de FCC, bajo las condiciones operativas del proceso. Es por ello que los catalizadores comerciales de FCC son formulados acorde a la naturaleza de la alimentación a procesar y a los objetivos de producción de la refinería donde se utilizan. Basados en lo anterior, si se conoce la reactividad de los distintos grupos de hidrocarburos (FS, FA y FR) que componen el VGO frente a catalizadores equilibrados de FCC, ayudaría a comprender y predecir el impacto de su composición sobre la distribución de productos y la desactivación de los catalizadores.

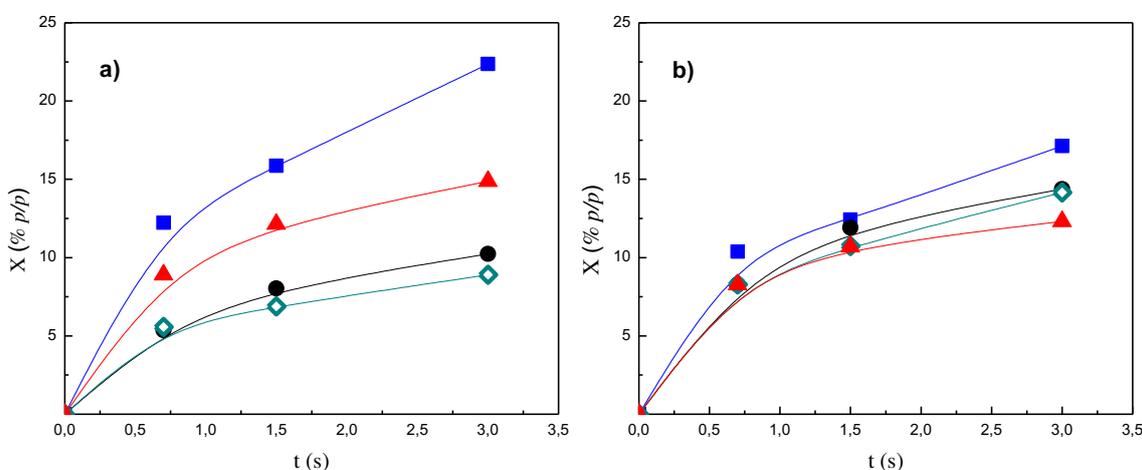
La performance catalítica de los dos catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R, formulados específicamente para procesar distintas alimentaciones, fue evaluada a través del craqueo del VGO<sub>M</sub> y de sus fracciones más representativas (FS, FA y FR), que juntas constituyen más del 99 % del corte. Por su parte, la fracción FAs no fue utilizada, dado que además de ser la fracción minoritaria < 1 % *p/p*, se encuentra constituida principalmente por hidrocarburos de elevados pesos moleculares y estructuras complejas, que la convierten en una alimentación individualmente no apta para el proceso de FCC.

#### 4.2.1.1. *Conversión*

En la Figura 4.1 se muestran las conversiones obtenidas en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias FS, FA y FR sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R en función del tiempo de reacción a 500 °C. Los perfiles obtenidos presentaron comportamientos típicos, con conversiones que aumentaron siempre en función del tiempo de reacción, como es de esperar para un reactor batch, tal como el Simulador de Riser CREC. Puede observarse que la actividad del catalizador de octano/barril (ECAT-D) en la conversión de las alimentaciones con mayor carácter parafínico (fracción FS y VGO<sub>M</sub>) es notablemente mayor que la del catalizador de residuos (ECAT-R). Las parafinas, al estar constituidas principalmente por *n-parafinas* poseen diámetros cinéticos menores que las especies aromáticas y las resinas, que también conforman el VGO<sub>M</sub> pero en una proporción menor (*ver* Tabla 3.6). Por ejemplo, la serie de parafinas desde el *n-butano* hasta el *n-tetradecano* presentan diámetros cinéticos de 4.3 Å (Hans, 1997). Por el contrario, las especies aromáticas poseen diámetros cinéticos mayores; por ejemplo, el benceno tiene un valor de 6.7 Å, el antraceno 7.5 Å y el 1,3,5-tri-isopropilbenceno 9.4 Å. De esta manera, en los catalizadores con mayor microporosidad, como el ECAT-D, se permite más fácilmente el acceso selectivo de *n-parafinas* y se ejerce cierto grado de exclusión de aquellas moléculas que son más voluminosas. Sumado al efecto difusivo, una mayor densidad y fuerza ácida del catalizador ECAT-D aumentan también su capacidad de craqueo.

Como puede observarse en la Figura 4.1, sobre ambos catalizadores, la fracción saturada FS presentó la mayor conversión. Este comportamiento era de esperarse, dados los argumentos expuestos en el párrafo anterior. Además, como se sabe (Chunming,

2005), las parafinas son más fáciles de craquear que los otros componentes usuales de un VGO. A pesar de que el VGO<sub>M</sub> se compone en su mayoría por especies saturadas (68 % *p/p*), su comportamiento difirió notablemente del presentado por la fracción FS. Este comportamiento podría obedecer a posibles interacciones entre los distintos grupos de hidrocarburos que también componen el VGO<sub>M</sub>, lo que también fue observado previamente en el craqueo de un residuo atmosférico ATR y de cada una de sus fracciones FS, FA y FR, frente a catalizadores equilibrados, donde se observó la existencia de posibles interacciones entre las fracciones cuando forman parte de la alimentación compuesta (Pujro y col., 2014).



**Figura 4.1.** Conversión de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR en función del tiempo de reacción a 500 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b). Símbolos: ▲, VGO<sub>M</sub>; ■, FS; ●, FA; ◇, FR.

Por su parte, las fracciones FA y FR presentaron mayores valores de conversión al ser craqueadas sobre el catalizador de residuos ECAT-R, alcanzando valores hasta de un 14 % *p/p*, mientras que sobre el catalizador ECAT-D la conversión no superó el 10 % *p/p*. Ambas fracciones, al estar constituidas principalmente por especies aromáticas condensadas, presentan elevados diámetros cinéticos en comparación con la fracción FS, y en presencia del catalizador con mayor grado de mesoporosidad como es el caso del ECAT-R, se favorece el acceso de las moléculas voluminosas presentes en estas fracciones hacia los sitios ácidos del catalizador. Es decir, que el catalizador de residuos es más efectivo para estas fracciones.

En general, los valores de conversión del VGO<sub>M</sub> obtenidos sobre ambos catalizadores equilibrados resultan ser muy bajos (menores al 25 %) en relación a los observados comercialmente (usualmente mayores al 60 % *p/p* (Jiménez-García y col., 2011)). Este comportamiento, que era de esperarse, se debe a las condiciones experimentales empleadas (relaciones másicas cat/oil reducidas, tiempos de residencia cortos y temperatura reducida en comparación a las típicas en la refinería), condiciones que fueron adaptadas en función de los objetivos planteados para esta Tesis Doctoral.

#### 4.2.1.2. Distribución de productos

En la Tabla 4.1 se muestran los valores de selectividades de los diferentes cortes de hidrocarburos típicos obtenidos en el craqueo catalítico de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias FS, FA y FR, para una conversión de aproximadamente 8 % *p/p*. Para la fracción FR se presentan valores interpolados a una conversión de 8 % *p/p*. La selectividad (% *p/p*) hacia un determinado corte o grupo de hidrocarburos *j* se calculó como la relación entre el rendimiento de cada corte (*Y<sub>j</sub>*) y la conversión de la alimentación (*X<sub>i</sub>*), es decir:

$$S_j = \frac{Y_j}{X_i} 100$$

Puede observarse que la fracción FS y el VGO<sub>M</sub> presentaron las mayores selectividades a gas seco y gas licuado de petróleo sobre ambos catalizadores, con valores entre 14 y 23 % *p/p*, respectivamente. En relación con lo ya discutido, la fracción FS y el VGO<sub>M</sub> se componen principalmente de *n-parafinas*, cuyo mecanismo de reacción se inicia con la protonación de un sitio Brönsted a una molécula saturada, y continúa con el craqueo de sus cadenas terminales, originando así hidrocarburos de bajos pesos moleculares en el rango de los gases (GS y el GLP) (Chunming, 2005).

De los cortes obtenidos, el de gasolina fue el más importante, con valores que variaron entre 55 y 73 % *p/p* en el catalizador ECAT-D y entre 58 y 71 % *p/p* en el catalizador ECAT-R, siendo las fracciones aromáticas y de resinas las de mayor producción de gasolina. Estas fracciones poseen estructuras bases similares, constituidas principalmente por anillos aromáticos condensados y con presencia de cadenas laterales (–CH<sub>2</sub>–)<sub>n</sub>, que podrían sufrir fácilmente reacciones de desalquilación, dando origen a nuevos hidrocarburos alifáticos y aromáticos en el rango de la gasolina. Las especies

alifáticas de cadenas largas generadas podrían así craquearse con facilidad, mientras los anillos aromáticos no pueden ser abiertos bajo las condiciones de reacción en el proceso FCC, contribuyendo en gran medida en la producción del corte de gasolina, seguramente con alto contenido de aromáticos, aspecto que será revisado según los resultados de la Tabla 4.2 (Chunming, 2005). Este comportamiento de la fracción FR en la producción de gasolina ha sido observado previamente por otros autores (Pujro y col., 2014) en el craqueo catalítico de las fracciones SAR de un residuo atmosférico ATR frente a catalizadores equilibrados de FCC.

Comparando las selectividades observadas en ambos catalizadores, la mayor diferencia se presenta en la producción de coque. Sobre el catalizador ECAT-D y a excepción de la fracción de saturados, se presentan las mayores producciones de coque, con selectividades hasta de un 15 % *p/p* en el caso de la fracción de resinas. Las producciones de coque y la naturaleza del mismo serán discutidas en detalle en la Sección 4.2.2.

**Tabla 4.1.** Distribución de productos expresada como selectividades en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a una conversión aproximada de 8 % *p/p*.

	ECAT-D				ECAT-R			
	VGOM	FS	FA	FR	VGOM	FS	FA	FR
S <sub>GS</sub> (% <i>p/p</i> )	15.8	19.8	11.9	3.2	14.3	18.2	11.4	9.6
S <sub>GLP</sub> (% <i>p/p</i> )	19.5	22.6	12.6	8.8	18.1	20.2	21.4	11.9
S <sub>Gasolina</sub> (% <i>p/p</i> )	58.0	55.2	64.6	72.6	61.7	57.8	62.4	71.3
S <sub>Coque</sub> (% <i>p/p</i> )	6.7	2.4	10.9	15.4	5.9	3.8	4.8	7.2

En la Tabla 4.2 se presenta la composición de gasolina y su indicador de calidad (número de octanos, RON) obtenido para cada una de las alimentaciones craqueadas frente a los dos catalizadores equilibrados. Se puede observar en la conversión de las fracciones FA y FR que el tipo de hidrocarburo más importante dentro del corte de gasolina es el aromático, con selectividades comprendidas entre 51 y un 67 % *p/p*. Esta tendencia era de esperarse, dada la composición estructural de estas fracciones, que ante posibles reacciones de desalquilación y craqueo de los hidrocarburos nafténico-

aromáticos, dan origen a estructuras aromáticas, que pertenecen al rango de la gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>).

La fracción FS, por su parte, presentó una mayor contribución a hidrocarburos de carácter parafínico y olefínico en el rango de la gasolina, con rendimientos comprendidos entre 26 y 36 % *p/p*. Esta tendencia podría deberse a la facilidad con que se craquean las *n-parafinas* que la componen, originando directamente de su craqueo nuevas parafinas y especies olefínicas en el rango de la gasolina. Sin embargo, para producir gasolina de carácter aromático a partir de *n-parafinas* se requieren múltiples pasos de reacción, que incluyen reacciones de transferencia de hidrógeno y ciclización, que presentan elevadas energías de activación para su desarrollo. Finalmente se evidenció que, independientemente del catalizador empleado, el VGO<sub>M</sub> y la fracción de saturados presentaron tendencias similares en cuanto a la distribución de los distintos grupos de hidrocarburos en el rango de la gasolina, sugiriendo que tales observaciones son el resultado de la alta concentración de saturados en el VGO<sub>M</sub>.

Comparando entre catalizadores, se observa que sobre el catalizador ECAT-R (con mayor grado de mesoporosidad) se produjo menor cantidad de gasolina de carácter aromático que con el catalizador ECAT-D, particularmente a partir de las fracciones FA y FR. Ésto podría deberse al mayor volumen de mesoporos disponibles en el catalizador ECAT-R, que no sólo favorece la formación de gasolina aromática, sino que además favorece estéricamente la formación de hidrocarburos con pesos moleculares fuera del rango de la gasolina.

La calidad del corte gasolina como combustible se expresa en función del número 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 acuerdo con el porcentaje másico reportado para cada grupo, el RON de la gasolina puede estimarse mediante una suma ponderada:

$$\text{RON} = \sum_{i=1}^{31} w_i \text{RON}_i \quad (4.1)$$

donde  $w_i$  es la fracción másica del grupo  $i$ , obtenida del análisis cromatográfico, en el corte gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>), y  $RON_i$  es el RON de mezcla del grupo  $i$  (Anderson y col., 1972).

Como se observa en la Tabla 4.2 y como era de esperarse, la gasolina producida con el catalizador ECAT-D, catalizador de octano/barril, muestra siempre una mejor calidad que la obtenida con el catalizador de residuos ECAT-R, como lo indica su mayor RON, en concordancia con su mayor contenido de aromáticos y su menor contenido de parafinas lineales. En este mismo sentido, las fracciones FA y FR, por presentar una mayor contribución de hidrocarburos aromáticos, muestran mejor calidad como combustible de la gasolina en relación con las demás alimentaciones.

**Tabla 4.2.** Composición del corte C<sub>5</sub>-216 °C (% p/p) en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR. Conversión aproximada de 8 % p/p.

	ECAT-D				ECAT-R			
	VGO	FS	FA	FR	VGO	FS	FA	FR
<i>Parafinas (% p/p)</i>	28.6	31.8	14.7	10.5	30.5	35.5	16.7	14.6
<i>Olefinas (% p/p)</i>	25.2	29.1	11.1	10.9	23.1	26.3	21.3	15.4
<i>Naftenos (% p/p)</i>	17.1	15.1	12.2	11.4	18.3	17.1	10.8	13.7
<i>Aromáticos (% p/p)</i>	29.1	24.0	62.0	67.2	28.1	21.1	51.2	56.3
RON <sub>Índice de octanos</sub>	80	79	83	84	77	76	81	82

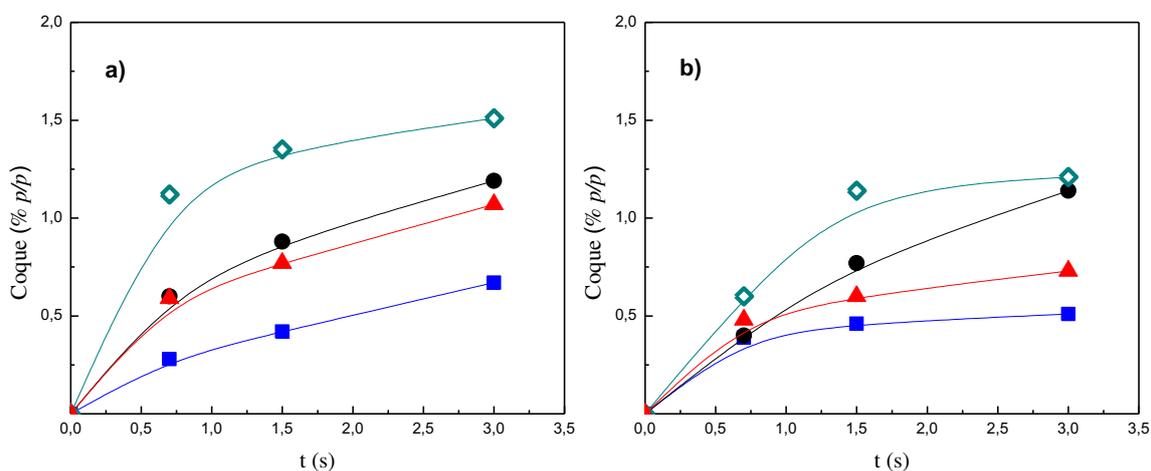
#### 4.2.2. Producción de coque sobre catalizadores equilibrados

La operación de la unidad de FCC se encuentra condicionada por la desactivación del catalizador, cuya causa principal es la deposición de coque, favorecida por las condiciones de operación del proceso (Al-Khattaf, 2002; Sadeghbeigi, 2012). El desarrollo del coque también se encuentra condicionado por la composición de la alimentación y las propiedades del catalizador. Por lo tanto, es de vital importancia predecir el impacto producido por alimentaciones de distinta naturaleza sobre la producción de coque y el consecuente efecto sobre la actividad de catalizadores de FCC. Ante la necesidad de mejorar la eficiencia del proceso de FCC, la desactivación por deposición de coque en el catalizador toma importancia y es objeto de múltiples

estudios (Guisnet y Magnoux, 2001; Cerqueira y col., 2008; Guisnet y col., 2009; Guisnet y Ramôa-Ribeiro, 2011; Ibarra y col., 2015-2016).

#### 4.2.2.1. Rendimientos a coque

Es sabido que la formación de coque se produce rápidamente a partir de ciertas moléculas que pueden considerarse como precursoras, por lo cual alimentaciones con determinada composición pueden favorecer la producción y condicionar la naturaleza del coque. Los principales hidrocarburos precursoras de coque son, con impacto creciente, los alquenos < dienos < aromáticos < poliaromáticos. Estas moléculas precursoras de coque deben ser altamente reactivas (elevada basicidad) para ser fuertemente retenidas en la superficie externa o dentro de los microporos de la zeolita (Gayubo y col., 2005, 2010; Guisnet y col., 2009; Na y col., 2013; Rac., 2014). En la Figura 4.2 se muestran las producciones de coque, en función del tiempo de reacción, durante el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias FS, FA y FR sobre los dos catalizadores equilibrados. Las cantidades de coque fueron calculadas integrando las áreas bajo las curvas de los perfiles de TPO de los catalizadores coqueados (*ver* Figura 4.3).



**Figura 4.2.** Producción de coque en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR en función del tiempo de reacción a 500 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b). Símbolos: ▲, VGO<sub>M</sub>; ■, FS; ●, FA; ◇, FR.

Se observa que todas las alimentaciones produjeron una mayor cantidad de coque sobre el catalizador ECAT-D que sobre el catalizador ECAT-R. Esta tendencia

puede atribuirse a un efecto combinado de las propiedades ácidas del catalizador, con mayor densidad y fuerza de sitios ácidos que el catalizador ECAT-R, como se demostró en la *Sección 3.3.2*. Mayor densidad de sitios ácidos implica mayor cercanía entre éstos, lo que favorece las reacciones bimoleculares, aumentando así la formación de coque. En cuanto a la fuerza ácida, si es mayor, aumenta la adsorción de los precursores de coque de carácter básico, favoreciendo así su crecimiento y producción (Guisnet y col., 2009). Este efecto combinado de la densidad y fuerza de los sitios ácidos fue estudiado previamente por Wang y col (1991) en el craqueo de *n*-heptano a 350 °C usando dos series de zeolitas desaluminizadas, mostrando una mayor formación de coque en las zeolitas con mayor densidad de sitios ácidos y fuerza ácida. Por su parte el catalizador ECAT-R, diseñado específicamente para procesar residuos, posee menor densidad y fuerza de sitios ácidos, además de mayor mesoporosidad, y mayor volumen y diámetro medio de mesoporos (*ver* Tabla 3.3), lo que confluente en una menor producción de coque. Su mayor mesoporosidad podría favorecer la difusión de los precursores de coque desarrollados en el interior del catalizador, disminuyendo así la probabilidad de que dichos precursores sufran reacciones secundarias que aumenten la formación de depósitos carbonosos. Sumado a lo anterior, la menor densidad y fuerza de sitios ácidos disminuyen la probabilidad de ocurrencia de las reacciones bimoleculares que dan origen a los precursores de coque con baja relación H/C.

De las alimentaciones empleadas, las fracciones FR y FA produjeron claramente la mayor cantidad de coque, siendo la FR la de mayor producción. Ambas fracciones, al estar constituidas por moléculas precursoras de coque, voluminosas, de elevado peso molecular y basicidad, justifican una fuerte adsorción sobre los sitios ácidos del catalizador. La fuerte adsorción sobre los sitios ácidos favorece la reacción y acoplamiento de moléculas más pesadas y voluminosas que no podrían desorberse con facilidad, originando así depósitos carbonosos (Gayubo y col., 2005, 2010; Guisnet y col., 2009; Na y col., 2013). La pequeña diferencia existente entre estas dos fracciones en la producción de coque se debe a la mayor proporción de moléculas policondensadas en la fracción FR, que favorece una mayor producción.

El VGO<sub>M</sub>, por su parte, produjo una mayor cantidad de coque que la fracción FS. Esto podría deberse a la contribución de las especies aromáticas y de resinas que también lo componen, siendo estas especies las principales precursoras del mismo.

Comercialmente, la producción de coque juega un papel importante en la unidad de FCC, al proveer mediante su combustión la energía necesaria para mantener el nivel térmico de las reacciones de craqueo. En este sentido, debe establecerse una relación de equilibrio entre el efecto negativo, causado por la desactivación del catalizador y el positivo, al favorecer el balance energético del proceso. Una producción excesiva (superior al 8 % *p/p*), puede afectar notablemente la conversión al desactivar rápidamente el catalizador y una producción baja (inferior al 4 % *p/p*) desfavorecer energéticamente el proceso.

#### **4.2.2.2. Naturaleza del coque**

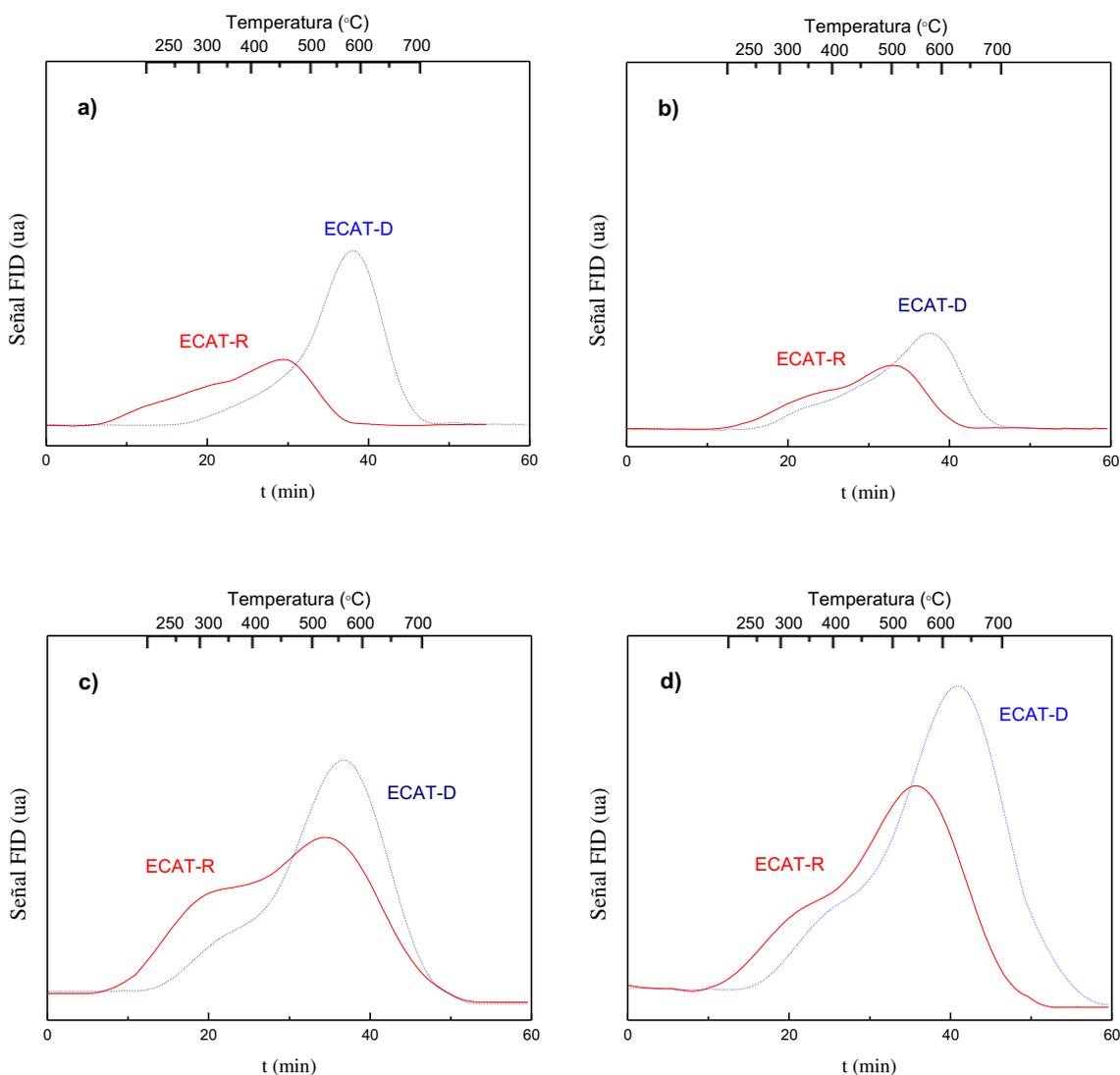
Los residuos carbonosos depositados sobre los catalizadores de FCC durante el craqueo de hidrocarburos son a menudo aglomeramientos de compuestos poliaromáticos ó especies con grupos olefínicos, que además de las reacciones de condensación o ciclización, requieren para su formación procesos de deshidrogenación o reacciones de transferencia de hidrógeno (Guisnet y col., 2008). En la Figura 4.3 se muestran perfiles típicos de combustión del coque depositado sobre los dos catalizadores equilibrados, durante el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR, a una conversión aproximada de 8 % *p/p*. Los perfiles de combustión, además de usarse para cuantificar el coque depositado sobre la superficie del catalizador, entregan información cualitativa sobre el mismo.

En la Figura 4.3 se observan dos picos de combustión para todas las alimentaciones empleadas, el primero aparece en un rango de temperatura entre 250 y 400 °C, y el segundo entre 500 y 700 °C, aproximadamente. Estudios previos reportan que los picos de combustión de coque a bajas temperaturas, en el rango de 200-400 °C, se deben a la remoción de compuestos alifáticos y a la combustión inicial de dienos y estructuras aromáticas con una relación H/C relativamente alta; mientras que el coque quemado a temperaturas superiores a 500 °C es asignado al quemado de dienos condensados y estructuras aromáticas con baja relación H/C (Ibarra y col., 2016).

En los perfiles de combustión también puede observarse que los picos del coque depositado sobre el catalizador ECAT-D aparecen desplazados a mayores temperaturas que los depositados sobre el catalizador ECAT-R. Esta característica del quemado del

coque podría deberse al carácter más fuerte de los sitios ácidos presentes en el catalizador ECAT-D, que en presencia de compuestos de carácter básico como el coque depositado, son adsorbidos con mayor fuerza, requiriendo de mayores energías para su combustión (mayores temperaturas) (Guisnet, 2001).

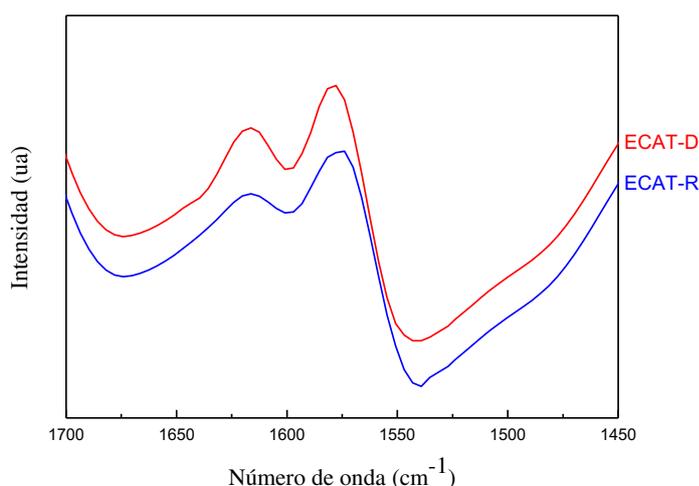
La fracción de resinas presentó los picos de combustión de coque a mayores temperaturas (400 y 630 °C), desplazamiento que podría deberse al elevado grado de condensación (baja relación H/C) y al elevado carácter básico del coque formado a partir de esta fracción respecto al obtenido con las demás fracciones.



**Figura 4.3.** Perfiles de combustión (TPO) del coque formado en el craqueo de VGO<sub>M</sub> (a) y las fracciones FS (b), FA (c) y FR (d) sobre los catalizadores equilibrados. Conversión aproximada de 8 % *p/p*.

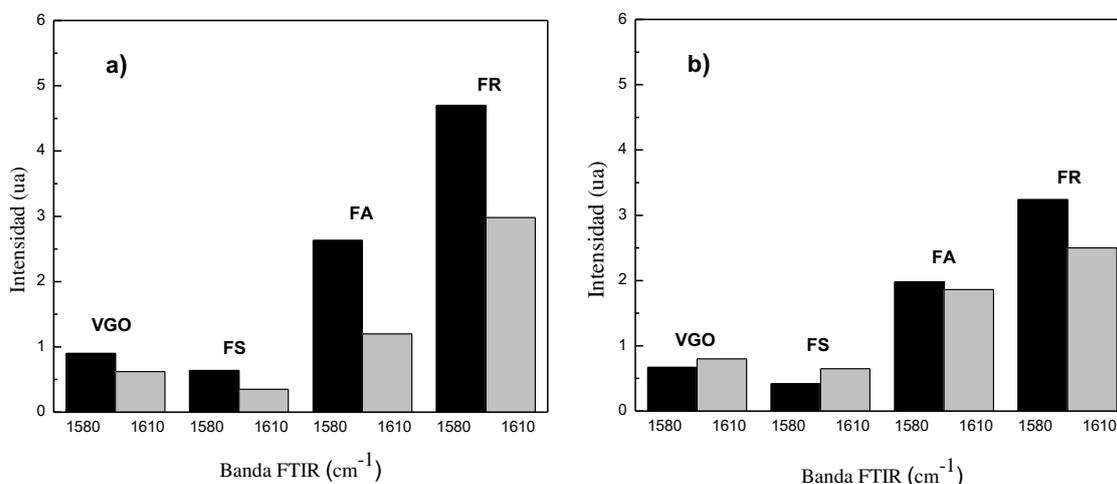
Es importante conocer la naturaleza del coque depositado sobre la superficie del catalizador, lo que podría ayudar a controlar su formación por medio de la elección de un catalizador adecuado y así mejorar la eficiencia del proceso de regeneración. En este sentido, Ibarra y col., (2016) caracterizaron el coque depositado en un catalizador equilibrado de FCC después de craquear VGO, bio-oil y sus mezclas, por medio de FTIR. Ellos atribuyeron las diferentes bandas observadas a diferentes funcionalidades químicas. En particular, se observaron dos señales características: una a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , que se asignó al coque de "tipo aromático", donde prevalecieron los anillos aromáticos condensados, y otra a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , que se asignó al coque de "tipo olefínico", compuesta principalmente por compuestos con dobles enlaces conjugados (Aguayo y col., 2011; Castaño y col., 2012; Ibarra y col., 2016).

Como se describió en el *Capítulo 2*, los espectros FTIR de base de los catalizadores coqueados, previo a la adsorción de piridina, fueron utilizados para dilucidar la naturaleza de los depósitos carbonosos. En la Figura 4.4 se presentan, a modo de ejemplo, los espectros FTIR en la región de interés de los catalizadores coqueados durante la conversión de la fracción FR. Las mismas bandas también estuvieron presentes con las otras alimentaciones, observándose diferencias sólo en la intensidad de las señales. Puede observarse en el craqueo de la fracción de resinas que sobre ambos catalizadores predominó el coque de tipo aromático, mostrado por la banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.4.** Espectro FTIR de los catalizadores equilibrados coqueados durante la conversión de la fracción FR a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Conversión aproximada de  $8\text{ } \%$  *p/p*.

La Figura 4.5 muestra las intensidades de las bandas FTIR a 1580 y 1610  $\text{cm}^{-1}$  observadas en los espectros infrarrojo de los catalizadores equilibrados después de craquear las alimentaciones VGO<sub>M</sub>, FS, FA y FR. El craqueo de todas las alimentaciones produjo coque tanto de naturaleza aromática como de naturaleza olefínica, siendo el de naturaleza aromática el que se depositó en mayor proporción en la mayoría de los casos, en especial en el catalizador ECAT-D, para todas las alimentaciones. Esta conducta del catalizador ECAT-D puede atribuirse a un efecto combinado de su mayor densidad y fuerza de sitios ácidos como se discutió en la Sección 4.2.2.1 “Rendimientos a coque”, que favorecen las reacciones de condensación que dan origen a más coque y de carácter más aromático. En cambio, sobre el catalizador de residuos (ECAT-R), sólo las fracciones aromática y de resinas favorecieron una mayor producción y deposición de coque de naturaleza aromática. No obstante, a pesar de contar con un menor grado de acidez, el catalizador de residuos cuenta con mayor volumen de mesoporos que en principio podría favorecer el crecimiento de este tipo de coque con aquellas alimentaciones en las que predominan sus precursores.



**Figura 4.5.** Intensidades de las bandas FTIR asignadas al coque aromático (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) y olefínico (1610  $\text{cm}^{-1}$ ) formado en la conversión del VGO<sub>M</sub> y las fracciones FS, FA y FR a 500 °C sobre los catalizadores coqueados: **a)** ECAT-D y **b)** ECAT-R. Conversión aproximada de 8 % *p/p*.

### **4.2.3. Cambios en las propiedades de los catalizadores por la deposición de coque**

En esta sección se estudian los cambios en las propiedades ácidas y texturales de los catalizadores equilibrados luego de las reacciones de craqueo con las distintas alimentaciones.

#### **4.2.3.1. Propiedades texturales**

En la Tabla 4.3 se muestran los cambios en las propiedades texturales de los catalizadores equilibrados después del craqueo de las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 8 % *p/p*. Como era de esperarse, las propiedades texturales de ambos catalizadores se vieron afectadas por la deposición de coque luego de las reacciones de craqueo, con una mayor incidencia sobre sus propiedades microporosas. Por ejemplo; la superficie de microporos sufrió pérdidas de hasta el 33 %, mientras que las pérdidas de superficie de mesoporos fueron de hasta un 16 %. En relación con el volumen de poros, se observaron pérdidas de volumen de microporos de hasta un 60 % contra un 37 % en el de mesoporos. Como ha sido mencionado, los catalizadores equilibrados, al ser compuestos, están constituidos por zeolita Y soportada sobre una matriz meso y macroporosa. Sin embargo, el coque depositado sobre el catalizador no sólo afecta la estructura zeolítica presente en el catalizador, sino que también afecta los poros de la matriz, cuyo bloqueo parcial por coque da origen a nuevos mesoporos (Cerqueira y col., 2008).

Además de la superficie específica y el volumen de poros también se observó una reducción del diámetro medio de mesoporos, siendo más afectado el catalizador ECAT-D. El catalizador de octano/barril al poseer una mayor microporosidad en relación al de residuos, y en presencia de moléculas precursoras de coque de elevado volumen, dificulta la difusión de estas especies hacia el interior de los poros, favoreciendo así el desarrollo del coque sobre su superficie, que se ve reflejado en la disminución del diámetro medio de poro (Cerqueira y col., 2008). Como se mostró en la Figura 4.5, el coque que predominó sobre el catalizador ECAT-D, producido por todas las alimentaciones, fue el de naturaleza aromática, que se caracteriza por poseer estructuras de mayor condensación frente al coque de naturaleza olefínica.

Sobre ambos catalizadores, a una misma conversión, el orden en que las diferentes alimentaciones impactaron negativamente la superficie específica total y el diámetro medio de mesoporos fue: FS < VGO<sub>M</sub> < FA < FR. Estos resultados se relacionan con la producción de coque, que es menor con la fracción FS y el VGO<sub>M</sub>, y el tipo de coque que se ha formado a partir de ellas, menos condensado que el depositado a partir de las fracciones FA y FR.

**Tabla 4.3.** Propiedades texturales de los catalizadores usados en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones constitutivas SAR a una conversión aproximada de 8 % p/p.

	ECAT-D					ECAT-R				
	Fresco	VGO	FS	FA	FR	Fresco	VGO	FS	FA	FR
Superficie específica BET, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	156	138	145	136	110	123	111	116	101	98
Superficie de microporos, $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	126	110	116	109	85	80	70	74	62	58
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	30	28	29	27	25	43	41	42	39	40
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.13	0.10	0.11	0.10	0.09	0.13	0.12	0.10	0.09	0.08
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.07	0.05	0.06	0.04	0.05	0.05	0.04	0.04	0.02	0.03
Volumen de mesoporos, $V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	0.06	0.05	0.05	0.06	0.04	0.08	0.08	0.06	0.07	0.05
Diámetro medio de mesoporos (Å)	110	74	86	75	61	122	109	116	106	105

a- Superficie de Microporos = Superficie específica BET – Superficie de Mesoporos.

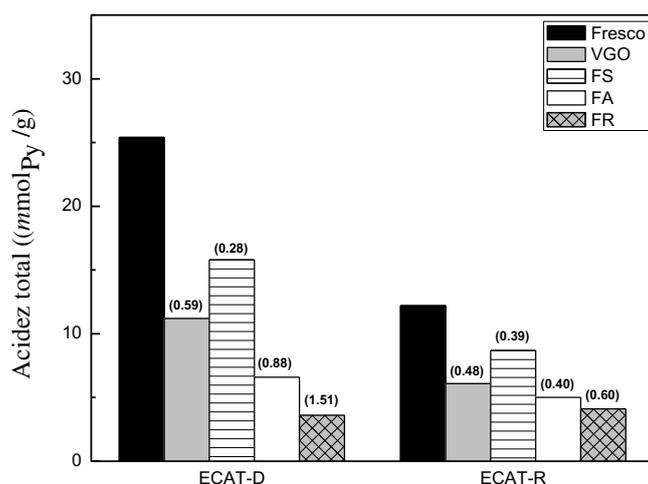
b- Volumen de Mesoporos = Volumen Total de Poros – Volumen de Microporos.

#### **4.2.3.2. Pérdida de acidez**

En la Figura 4.6 se compara la acidez total remanente (Bönsted y Lewis después de desorber piridina a 150 ° C) de los catalizadores equilibrados, frescos y coqueados, luego del craqueo de las distintas alimentaciones a 500 °C, a una conversión aproximada de 8 *p/p*. Los valores entre paréntesis indican los correspondientes rendimientos de coque. Como era de esperarse, una mayor cantidad de coque causó una mayor pérdida de acidez total.

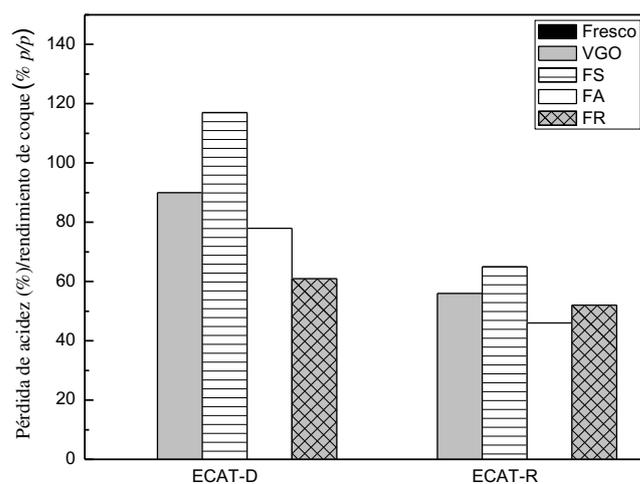
Como ha sido discutido a lo largo del capítulo, la fracción FR produjo la mayor cantidad de coque, mientras que el VGO<sub>M</sub> y la fracción FS las menores, afectando en este mismo orden las propiedades ácidas del catalizador. El coque obtenido a partir de la fracción FR, en su mayoría de naturaleza aromática, se caracteriza por su baja relación H/C en comparación con el coque de naturaleza olefínica. El VGO<sub>M</sub>, por su parte, siendo una alimentación típica del proceso comercial, constituida por cada una de estas fracciones, con la fracción FS como la más abundante, presentó un comportamiento intermedio entre los de las fracciones FA y FS. Este comportamiento intermedio puede atribuirse a la mayor contribución de las fracciones FR y FA sobre la producción de coque, siendo estas dos últimas fracciones individualmente las de mayor producción de coque y en consecuencia las que producen mayor pérdida de actividad en el catalizador.

Comparando entre catalizadores, el catalizador ECAT-R sufrió la menor pérdida de acidez, en relación con la menor formación de coque que hubo sobre el mismo. Por ejemplo, a una misma conversión, el craqueo de la fracción de resinas sobre el catalizador ECAT-D causó una pérdida de acidez del 86 % contra un 66 % en el catalizador ECAT-R, mientras la fracción de saturados sobre el catalizador ECAT-D causó una pérdida de 38 % y del 28 % en el catalizador ECAT-R. Esta mayor pérdida de acidez del catalizador de octano/barril durante el craqueo de las distintas alimentaciones se debe a un efecto cooperativo de sus propiedades ácidas y estructurales, que conllevan a una mayor producción de coque, como ha sido discutido anteriormente.



**Figura 4.6.** Acidez total remanente (Brönsted + Lewis,  $T_{des}$  150 °C) de los catalizadores frescos y coqueados usados en el craqueo de las distintas alimentaciones. Conversión aproximada de 8 % *p/p*. Los valores entre paréntesis indican los rendimientos del coque.

En la Figura 4.7 se muestra la pérdida porcentual de acidez normalizada por la producción de coque para ambos catalizadores equilibrados luego del craqueo de  $VGO_M$  y sus fracciones SAR. La información proporcionada por esta figura permite efectuar un análisis comparativo del efecto de la unidad de coque producido por diferentes alimentaciones sobre la desactivación de los sitios ácidos. Puede verse que la alimentación que más afecta la acidez del catalizador es la fracción FS seguida por el  $VGO_M$ . Podría especularse que el mayor impacto de la fracción saturada sobre la acidez se deba al acceso más fácil de las moléculas que constituyen esta fracción a los sitios ácidos y, en consecuencia, el coque formado cubre una mayor proporción de los sitios. Mientras que en los casos de la fracción aromática y la de resinas, las moléculas que las constituyen tienen acceso más dificultoso a los sitios ácidos y el coque producido a partir de ellas los afecta en menor medida, ya que se formaría esencialmente fuera de los cristales de la zeolita (Stratiev, 2007).



**Figura 4.7.** Pérdida relativa de acidez por unidad de coque de los catalizadores coqueados usados en el craqueo de las distintas alimentaciones.

Los sitios ácidos de Brönsted y Lewis presentes en los catalizadores zeolíticos pueden interactuar de manera distinta frente a moléculas básicas y dirigir en forma selectiva la obtención de productos. Como se mostró en la Tabla 3.4 del *Capítulo 3* “*Caracterización de catalizadores equilibrados*”, el catalizador ECAT-D presenta un mayor grado de acidez que el catalizador ECAT-R. Esta propiedad, junto a las propiedades estructurales, han sido responsables de su actividad y selectividad hacia los distintos grupos de productos.

En la Tabla 4.4 se presenta la distribución de sitios ácidos remanentes en los catalizadores coqueados luego del craqueo de las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 8 % *p/p*. Los resultados presentados en la tabla fueron obtenidos por espectroscopía FTIR a diferentes temperaturas de desorción y la técnica de desorción a temperatura programada TPD-Py como fue descrito en el *Capítulo 2*. Los valores se presentan en porcentajes y expresan la proporción de cada tipo de sitio ácido en relación a los sitios totales. De los resultados obtenidos puede observarse que, independiente de la alimentación empleada el coque depositado sobre ambos catalizadores tiene una mayor selectividad a depositarse sobre los sitios ácidos de Brönsted, causando así una mayor reducción de su proporción, particularmente con las cargas más precursoras de coque, como las fracciones FA y FR.

En trabajos previos se ha reportado que en las zeolitas que componen los catalizadores de FCC los sitios ácidos de Lewis permanecen más ocultos en la estructura zeolítica (Jacobs, 1991). En este sentido, la mayor disminución relativa de sitios Brönsted sobre ambos catalizadores puede deberse a la mayor accesibilidad hacia estos sitios por parte de las moléculas presentes en cada alimentación y la consecuente formación de coque sobre tales sitios. En cuanto a la fuerza ácida, calculada a partir de los perfiles de TPD-Py, como era de esperarse, en los catalizadores coqueados luego de desorber piridina a 400 °C prevalece una mayor proporción de sitios ácidos de carácter débil, lo que podría deberse al predominio inicial de los sitios ácidos de carácter fuerte en los catalizadores frescos, que en presencia de compuestos de carácter básico como el coque depositado sobre el catalizador, los adsorben con mayor fuerza.

**Tabla 4.4.** Propiedades ácidas de los catalizadores luego del craqueo de diferentes alimentaciones. Conversión aproximada de 8 % *p/p*.

Alimentación	Acidez remanente							
	Tipo de sitio (FTIR, %)				Fuerza ácida (TPD-Py, %)			
	ECAT-D		ECAT-R		ECAT-D		ECAT-R	
	B	L	B	L	Débil	Fuerte	Débil	Fuerte
FS	42	58	46	54	59	41	59	41
FA	24	76	36	64	68	32	71	29
FR	15	85	30	70	73	27	74	26
VGO <sub>M</sub>	37	61	39	61	63	37	67	33
Cat fresco	47	53	66	34	25	75	42	58

### 4.3. Craqueo catalítico de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre zeolitas Y

#### 4.3.1. Performance catalítica

Es sabido que el componente más importante de los catalizadores ácidos usados en el proceso FCC es la zeolita Y, principal responsable de su actividad y selectividad. La zeolita Y, al ser de naturaleza microporosa, genera problemas difusivos que condicionan el acceso de las moléculas voluminosas a los sitios ácidos del catalizador, disminuyendo así su actividad observada frente a este tipo de moléculas (Lappas y col., 1997; Sadrameli, 2016). Una posible solución a estos problemas se ha planteado

mediante el proceso de lixiviación en medio alcalino, con el cual es posible remover parte del silicio de la red cristalina (desilicación), lo que provoca una destrucción parcial de dicha red y genera mesoporosidad en los cristales de la zeolita Y (Fan y Buckley, 2002; Sanchez y col., 2013; Florez y col., 2017). La generación de mesoporosidad sobre los cristales de la zeolita Y representa un incremento de la superficie externa ( $S_{meso}$ ), lo que aumenta la proporción de sitios ácidos a los que pueden acceder sin grandes impedimentos las moléculas voluminosas de reactivo. En este sentido, el objetivo principal de esta sección experimental es evaluar el impacto causado por la generación de mesoporosidad intracristalina en la zeolita Y (Zeolyst CBV 760) sobre su actividad catalítica en la conversión de alimentaciones de distinta composición, como lo son el VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias SAR.

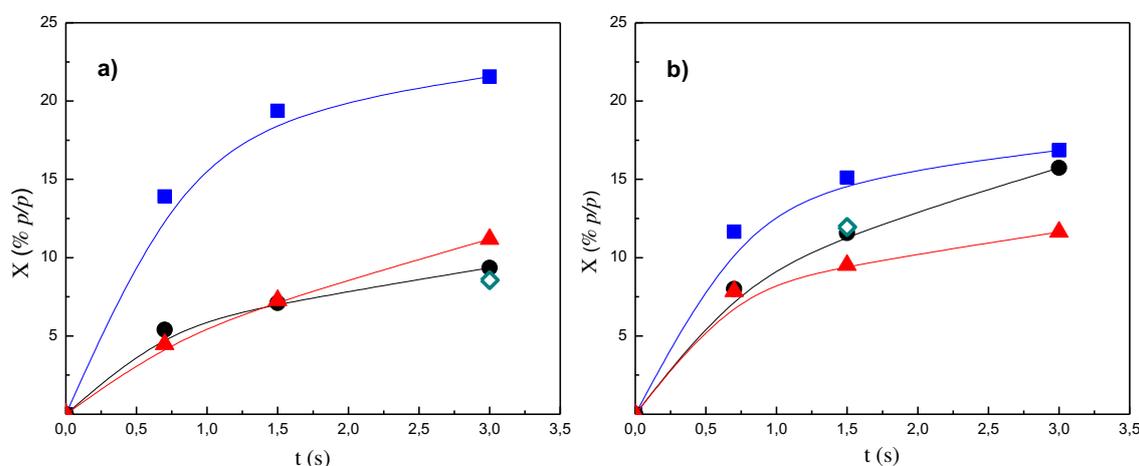
Estos experimentos se realizaron con zeolita solamente; es decir, que no se formularon catalizadores en la forma típica de los catalizadores de FCC (zeolita soportada sobre una matriz), dado que se pretendió estudiar el efecto causado por la deposición de coque sobre las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas, requiriéndose para el estudio materiales puros con elevados valores de acidez.

En la Tabla 3.6 del *Capítulo 3* se presentaron las proporciones de cada fracción de hidrocarburos en el VGO<sub>M</sub>, siendo las más representativas las fracciones FS y FA con más del 88 % *p/p* de la composición total. De allí que los experimentos catalíticos se realizaron usando la muestra original (VGO<sub>M</sub> de origen convencional) y sus fracciones mayoritarias (FS y FA). Sin embargo, se realizaron algunos experimentos aislados con la fracción de resinas FR. Esta fracción, además de ser la menos representativa junto a la fracción de asfaltenos FAs, presentó dificultades para su inyección en el reactor riser dada su elevada polaridad.

#### 4.3.1.1. *Conversión*

En la Figura 4.8 se muestran las conversiones obtenidas en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias (FS y FA) sobre las zeolitas con diferente grado de mesoporosidad intracristalina Y-00-S e Y-10-S en función del tiempo de reacción a 500 °C. Los perfiles obtenidos presentaron comportamientos típicos, con conversiones que aumentaron siempre en función del tiempo de reacción, como es de esperar para un

reactor batch, tal como el Simulador de Riser CREC. Puede observarse que la actividad de la zeolita sometida a tratamiento alcalino (Y-10-S) en la conversión de las fracciones FA y FR es mayor que la de la zeolita patrón (Y-00-S). Este comportamiento podría atribuirse a la mayor mesoporosidad intracrystalina y densidad de sitios ácidos de la zeolita Y-10-S, propiedades que fueron generadas durante el tratamiento alcalino (ver Tablas 3.2 y 3.3 del Capítulo 3). Una mayor mesoporosidad intracrystalina favorece el transporte difusivo de las moléculas voluminosas presentes en las fracciones FA y FR, mejorando así el acceso a los sitios activos que catalizan las reacciones de craqueo.



**Figura 4.8.** Conversión de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR como una función del tiempo de reacción a 500 °C sobre ambas zeolitas: (a) Y-00-S y (b) Y-10-S. Símbolos: ▲, VGO<sub>M</sub>; ■, FS; ●, FA; ◇, FR.

En base a sus propiedades, la zeolita modificada presenta un efecto cooperativo entre el incremento en la mesoporosidad y la acidez, que combinados aumentan la actividad observada de estos materiales frente a alimentaciones constituidas por especies aromáticas voluminosas, como las presentes en las fracciones FA y FR. Sumado a lo anterior, García y col. (2015-2017) reportaron un análisis detallado de la reactividad de los compuestos con diferente tamaño molecular presentes en el bio-oil de aserrín de pino sobre varios prototipos de catalizadores de FCC preparados a partir de zeolitas Y con diferente grado de mesoporosidad intracrystalina. Se observó que cuanto mayor es la mesoporosidad intracrystalina generada en la zeolita, mayor es la conversión de éteres aromáticos y compuestos fenólicos voluminosos, como consecuencia de un acceso más fácil a los sitios ácidos activos (García y col., 2015-2017).

Por su parte, la fracción saturada FS presentó mayor actividad sobre la zeolita no desilicada Y-00-S. Este comportamiento es probablemente debido a la mayor microporosidad de la zeolita patrón, que favorecería preferentemente el transporte de moléculas saturadas al sistema microporoso en comparación con las demás fracciones. Este hecho es particularmente cierto, dada la alta proporción de *n-parafinas* en la fracción de saturados FS. Las otras fracciones como la aromática FA y las resinas FR poseen estructuras similares, constituidas principalmente por especies aromáticas condensadas de difícil difusión a través del sistema microporoso (Derouane, 1986; Csicsery, 1995; Chumming, 2005).

En cuanto al VGO<sub>M</sub>, su reactividad difirió notablemente de la presentada por su fracción mayoritaria (FS). Este comportamiento ha sido observado previamente en su conversión sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R, y fue atribuido a la existencia de posibles interacciones entre cada una de las fracciones que componen el VGO<sub>M</sub>.

#### 4.3.1.2. *Distribución de productos*

Además de las diferencias observadas en su actividad, las zeolitas con diferente grado de mesoporosidad intracristalina presentaron diferencias significativas en la distribución de los productos de reacción. En la Tabla 4.5 se muestran los valores de selectividades de los diferentes cortes de hidrocarburos obtenidos en el craqueo catalítico de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias FS, FA y FR sobre las dos zeolitas Y. Además se presenta la composición de la gasolina obtenida y su indicador de calidad, para una conversión de aproximadamente 11 % *p/p*. En concordancia con lo que ya se discutió (Sección 4.2 “Craqueo catalítico de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre catalizadores equilibrados”), la fracción saturada FS produjo los mayores rendimientos a gas seco y gas licuado de petróleo, con valores entre 15 y 18 % *p/p*. Este comportamiento fue atribuido a la naturaleza de los hidrocarburos que la componen, constituida principalmente por *n-parafinas*, cuyas cadenas largas pueden craquearse con mayor facilidad, originando hidrocarburos de bajos pesos moleculares en el rango de los gases.

Independiente de la alimentación y la zeolita utilizada, el corte de gasolina fue el más importante en todos los casos, con selectividades entre el 60 y 70 % *p/p*, siendo la fracción de resinas FR la que mostró mayor rendimiento a gasolina. Como ya se discutió en la Sección 4.2.1.2, esta observación se debe a las reacciones de desalquilación que sufren las cadenas laterales presentes en los anillos, que originan núcleos aromáticos e hidrocarburos alifáticos en el rango de la gasolina.

La composición del corte gasolina se relacionó directamente con la naturaleza de los hidrocarburos que componen cada alimentación. En este sentido, las fracciones FA y FR mostraron una mayor selectividad a los hidrocarburos aromáticos, con valores que variaron entre 30 y 33 % *p/p*, para la zeolita Y-00-S, y entre 42 y 44 % *p/p* para la Y-10-S. Por su parte, la fracción saturada FS mostró una mayor selectividad hacia los hidrocarburos alifáticos (parafinas y olefinas). En cuanto a la calidad del corte gasolina, expresada en función del índice de octanos, puede observarse que la producida con la zeolita modificada Y-10-S muestra una mejor calidad que la obtenida con la zeolita patrón Y-00-S, como lo indica su mayor RON, en concordancia con su alto contenido de olefinas y aromáticos, y su menor contenido de parafinas. Por su parte, las fracciones FA y FR, al tener una mayor selectividad hacia hidrocarburos aromáticos en el rango de la gasolina, presentaron mayores valores RON que las demás alimentaciones.

**Tabla 4.5.** Selectividad de los productos del craqueo de VGO<sub>M</sub>, FS, FA y FR sobre las zeolitas Y-00-S e Y-10-S, y su composición y calidad del corte gasolina. Conversión aproximada de 11 % *p/p*.

	Y-00-S				Y-10-S			
	VGO <sub>M</sub>	FS	FA	FR	VGO <sub>M</sub>	FS	FA	FR
S <sub>GS</sub> (% <i>p/p</i> )	15.2	18.4	17.8	13.2	15.6	16.3	16.1	11.7
S <sub>GLP</sub> (% <i>p/p</i> )	10.4	15.1	10.9	12.4	10.3	14.6	16.8	11.7
S <sub>Gasolina</sub> (% <i>p/p</i> )	69.9	64.9	68.1	69.8	66.7	66.7	60.2	68.6
<i>Parafinas</i>	21.5	14.5	27.5	28.6	16.2	18.8	20.6	15
<i>Olefinas</i>	28.2	38.5	31.5	29.6	34.6	40.3	21.1	27.5
<i>Naftenos</i>	13.9	19.4	11.1	8.3	14.8	10.1	16.7	13.8
<i>Aromáticos</i>	36.4	27.0	30.1	33.4	34.3	30.9	41.7	43.6
RON <sub>Índice de cetanos</sub>	82.3	81.4	82.8	82.9	83.9	82.6	83.3	83.8
S <sub>Coque</sub> (% <i>p/p</i> )	4.5	1.5	3.1	5.2	7.25	2.43	6.59	7.65

### 4.3.2. Producción de coque sobre las zeolitas Y

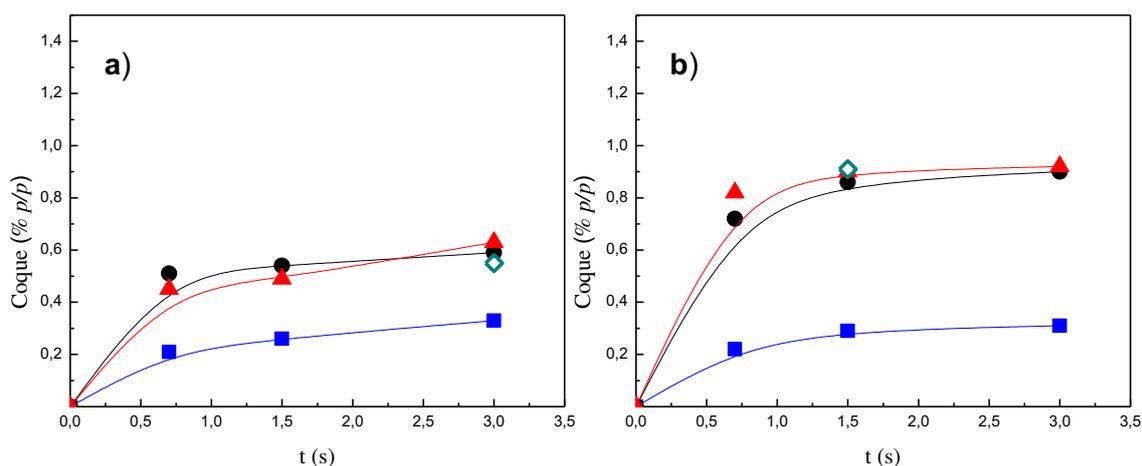
#### 4.3.2.1. Rendimientos a coque

Además de los productos comprendidos en los cortes gas seco, GLP y gasolina, 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. En la Figura 4.9 se muestran las producciones de coque en función del tiempo de reacción durante el craqueo de VGO<sub>M</sub>, y sus fracciones FS y FA sobre ambas zeolitas. Independientemente de la alimentación, puede observarse que sobre la zeolita tratada se produjo mayor cantidad de coque que sobre la zeolita patrón. Este aumento de la producción de coque de las zeolitas con mesoporosidad intracrystalina generada por tratamiento alcalino ha sido observado por otros autores en el craqueo de alimentaciones tales como VGO, ATR-VGO y bio-oil de aserrín de pino (García y col., 2015), lo que ha sido atribuido al mayor volumen libre en las cavidades mesoporosas. El mayor volumen de mesoporos generado por el tratamiento alcalino permite alojar con mayor facilidad a los precursores de coque, que en presencia de una mayor densidad de sitios ácidos, favorecen las reacciones de oligomerización, alquilación, ciclización, transferencia de hidrógeno y condensación que conducen a la formación de depósitos carbonosos (Park y col., 2010; Foster y col., 2012).

Cabe señalar que, aunque la zeolita tratada Y-10-S mostró mayor producción de coque, incluso a tiempos de reacción muy cortos, mantuvo una mayor actividad en la conversión del VGO<sub>M</sub> y de las fracciones FA y FR en comparación con la zeolita Y-00-S (ver Figura 4.8). Esta resistencia mayor a la desactivación por formación de coque mostrada por las zeolitas con mesoporosidad intracrystalina ha sido observada por otros autores en el proceso de producción de gasolina a partir de metanol (MTG) (Choi y col., 2009; Mochizuki y col., 2012), quienes la atribuyeron a la interconectividad entre los mesoporos intracrystalinos, que evita el bloqueo de poros por deposiciones carbonosas. Por otra parte, se concluyó que la mesoporosidad mejora la difusión de las moléculas voluminosas precursoras en la formación de coque hacia el exterior de la estructura zeolítica (Choi y col., 2009). Esto explicaría que la zeolita modificada mantiene una mayor actividad a pesar de su mayor producción de coque. Así, se puede concluir que la mejor difusión de reactivos hacia el interior de la partícula catalítica, como la de

productos hacia su exterior, juegan un papel muy importante en la actividad y en la resistencia a la desactivación de este tipo de catalizadores.

Al igual que en los resultados presentados en la Sección 4.2.2.2, la fracción saturada produjo la menor cantidad de coque sobre ambas zeolitas. Sin embargo el VGO<sub>M</sub>, constituido principalmente por hidrocarburos saturados, difirió notablemente del comportamiento presentado por la fracción FS, inclusive duplicando su producción de coque sobre la zeolita Y-00-S y triplicándola sobre la zeolita Y-10-S. En experimentos singulares con la fracción de resinas (FR) sobre ambas zeolitas se observaron producciones de coque de 0.6 % *p/p* con la zeolita Y-00-S y 0.8 % *p/p* con la zeolita Y-10-S a conversiones similares de aproximadamente 11 % *p/p*, presentando esta fracción un comportamiento similar a la fracción aromática.



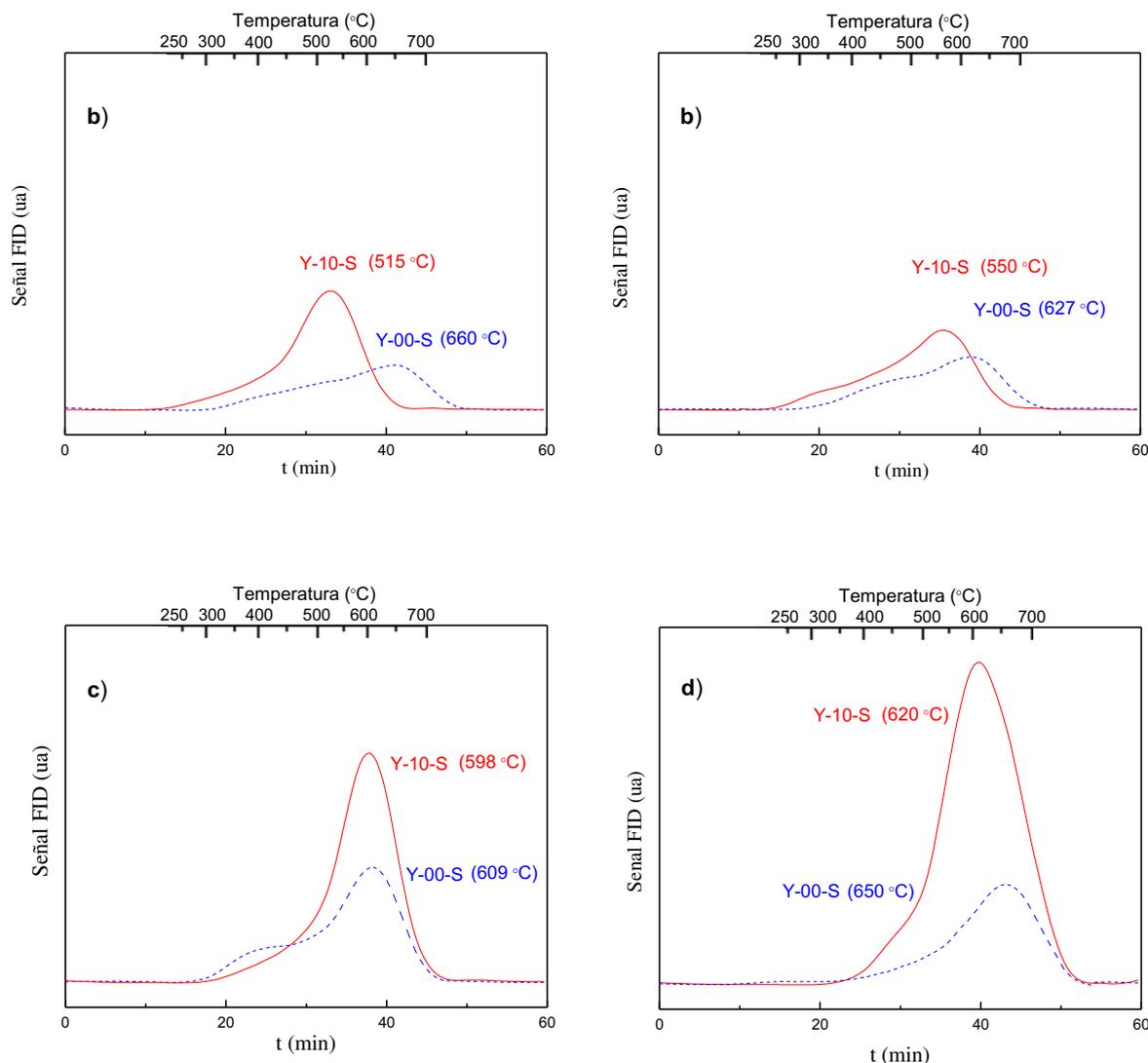
**Figura 4.9.** Producción de coque en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR en función del tiempo de reacción a 500 °C sobre las zeolitas: (a) Y-00-S y (b) Y-10-S. Símbolos: ▲, VGO<sub>M</sub>; ■, FS; ●, FA; ◇, FR.

#### 4.3.2.2. Naturaleza del coque

En la Figura 4.10 se muestran perfiles típicos de combustión del coque depositado sobre las dos zeolitas durante el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS, FA y FR, a una conversión aproximada de 11 % *p/p*. En todos los perfiles de combustión se puede observar un pico principal a temperaturas mayores de 600 °C para el caso de la zeolita Y-00-S, y entre 500 y 600 °C para la zeolita Y-10-S. Además, en algunos casos

puede observarse un hombro a bajas temperaturas, entre 200 y 400 °C; independientemente de la alimentación, la proporción de ese hombro en relación al área total bajo los perfiles de combustión fue mayor en la zeolita Y-00-S. Este comportamiento diferencial en el quemado del coque puede deberse a diferentes niveles de dificultad en su combustión, lo que puede atribuirse a una u otra de las causas siguientes: i) la composición del coque, siendo el pico a bajas temperaturas (entre 200-400 °C) asignado al coque constituido por compuestos que han tenido poco desarrollo de condensación, como especies alifáticas y aromáticas con mayor relación H/C. El pico a altas temperaturas (> 500 °C) corresponde a compuestos con mayor grado de condensación (baja relación H/C), constituido por dienos condensados y estructuras aromáticas; ii) la ubicación del coque dentro de la estructura porosa, dado que el coque ubicado en los mesoporos de las zeolitas puede resultar más accesible para el aire de combustión, favoreciendo así su quemado a temperaturas menores (Bauer y Kargue, 2007). Igualmente, pese a las diferencias visibles en la combustión del coque depositado en una u otra zeolita, estas asignaciones poseen un carácter especulativo. Este comportamiento también fue observado en los perfiles de combustión del coque depositado sobre los catalizadores equilibrados (ECAT-D y el ECAT-R), donde el catalizador con mayor grado de mesoporosidad presentó sus picos de combustión desplazados a menores temperaturas con respecto al catalizador de mayor microporosidad.

Los perfiles de combustión del coque depositado por las diferentes alimentaciones sobre la superficie de las zeolitas mostraron notables diferencias en las temperaturas máximas de quemado, con mayores variaciones en el caso del VGO<sub>M</sub> y la fracción FS. Por ejemplo, el pico de mayor temperatura en el VGO<sub>M</sub> se localizó a 660 °C sobre la zeolita Y-00-S, mientras que para la zeolita Y-10-S la temperatura fue de 515 °C. En cuanto a la fracción FS, las temperaturas fueron 627 y 550 °C, respectivamente.

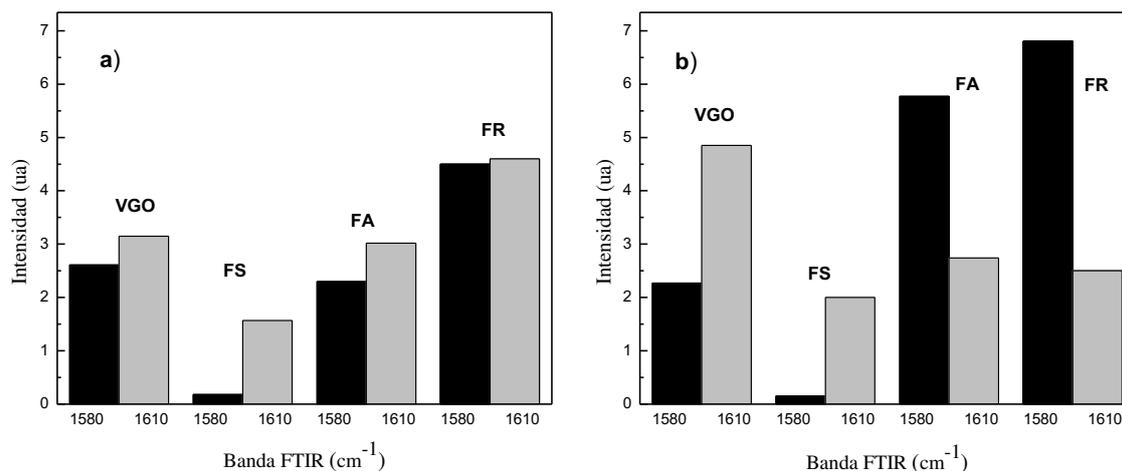


**Figura 4.10.** Perfiles de combustión (TPO) del coque depositado sobre ambas zeolitas en el craqueo de: (a) VGO<sub>M</sub> y sus fracciones, (b) FS, (c) FA and (d) FR. Conversión aproximada de 11 % *p/p*.

Como se describió en la *Sección 2.2.2*, “*Caracterización fisicoquímica de los catalizadores*”, las zeolitas coqueadas también fueron analizadas por la técnica FTIR para dilucidar la naturaleza de los depósitos carbonosos. Las mismas bandas observadas con todas las alimentaciones sobre los catalizadores equilibrados fueron observadas en las zeolitas Y, sólo con pequeñas variaciones en la intensidad de las señales.

La Figura 4.11 muestra las intensidades de las bandas FTIR a 1580 y 1610  $\text{cm}^{-1}$  observadas en los espectros infrarrojos de las zeolitas Y después de craquear las alimentaciones VGO<sub>M</sub>, FS, FA y FR. Independientemente de la alimentación empleada,

sobre ambas zeolitas se depositó coque de los dos tipos, predominando sobre la zeolita Y-00-S el de naturaleza olefínica. Estos resultados son consistentes con los perfiles de combustión mostrados en la Figura 4.10; donde se observó una mayor contribución del pico de combustión a menores temperaturas de quemado (aproximadamente 300 °C) en la zeolita Y-00-S con respecto a la Y-10-S; este pico a baja temperatura podría atribuirse a la combustión del coque olefínico con mayor relación H/C (Ibarra y col., 2016). Las intensidades relativas de las bandas (1580 y 1610  $\text{cm}^{-1}$ ) observadas en la zeolita modificada Y-10-S, con una mesoporosidad intracristalina más alta, se correspondieron con la naturaleza de la alimentación en cada caso. Así, cuando se craquearon la fracción saturada FS y el VGO<sub>M</sub>, prevaleció la señal asociada al coque de naturaleza olefínica (1610  $\text{cm}^{-1}$ ) y, mientras para las fracciones aromática FA y de resinas FR prevaleció la señal asociada al coque de naturaleza aromática (1580  $\text{cm}^{-1}$ ). Las fracciones FA y FR poseen estructuras similares, constituidas principalmente por anillos bencénicos fusionados, siendo éstos importantes precursores de coque (Chumming y col., 2005); sumado al mayor volumen de mesoporos de la zeolita modificada Y-10-S, permiten en mayor medida la condensación de este tipo de compuestos, dando origen a residuos carbonosos con mayor carácter aromático. En el caso del VGO<sub>M</sub>, el predominio de la señal de coque olefínico refleja el carácter parafínico de esta alimentación compuesta, lo que se acentúa en el caso de la zeolita con mesoporosidad intracristalina (ver Tabla 3.6 “Composición del VGO<sub>M</sub>”).



**Figura 4.11.** Intensidades de las bandas FTIR asignadas al coque aromático (1580 cm<sup>-1</sup>) y coque olefínico (1610 cm<sup>-1</sup>) formados en la conversión de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FA, FS y FR, a 500 °C sobre las zeolitas: (a) Y-00-S y (b) Y-10-S. Conversión aproximada de 11 % *p/p*.

### 4.3.3. Cambios en las propiedades de las zeolitas por la deposición de coque

#### 4.3.3.1. Propiedades texturales

En la Tabla 4.6 se muestran los cambios en las propiedades texturales de las zeolitas después del craqueo de las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 11 % *p/p*. Al igual que con los catalizadores comerciales, las propiedades texturales de ambas zeolitas se vieron afectadas por la deposición de coque. Sin embargo, sobre ambas zeolitas, a diferencia de los catalizadores comerciales, hubo mayor incidencia sobre la mesoporosidad. Estos resultados son consistentes con los mostrados en la Figura 4.10, donde se observa que predominó el coque quemado a temperaturas superiores a 500 °C asociado a compuestos aromáticos condensados con baja relación H/C, que probablemente se desarrollan fuera de los cristales zeolíticos, es decir, en los mesoporos intracrystalinos, afectando en mayor medida la mesoporosidad (Ibarra, 2015; Foster y col., 2012).

Las magnitudes relativas del impacto de las diversas alimentaciones sobre las propiedades texturales de las zeolitas presentaron la misma tendencia que sobre los catalizadores equilibrados. El orden en que impactaron la superficie específica y el volumen de poros fue: FS < VGO<sub>M</sub> < FA, siguiendo el rendimiento a coque.

La zeolita modificada Y-10-S, por su parte, fue la menos afectada por la deposición de coque, hecho que podría deberse a su mayor mesoporosidad, que facilitaría la difusión de las moléculas precursores de coque hacia el exterior (Choi y col., 2009; Mochizuki., 2012). Este hecho es también la razón de la actividad comparativamente más alta en el craqueo de la FA (*ver* las Figuras 4.8 a) y b)), como ya ha sido discutido.

**Tabla 4.6.** Propiedades texturales de las zeolitas frescas y coqueadas usadas en el craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones constitutivas SAR a una conversión aproximada de 11 % *p/p*.

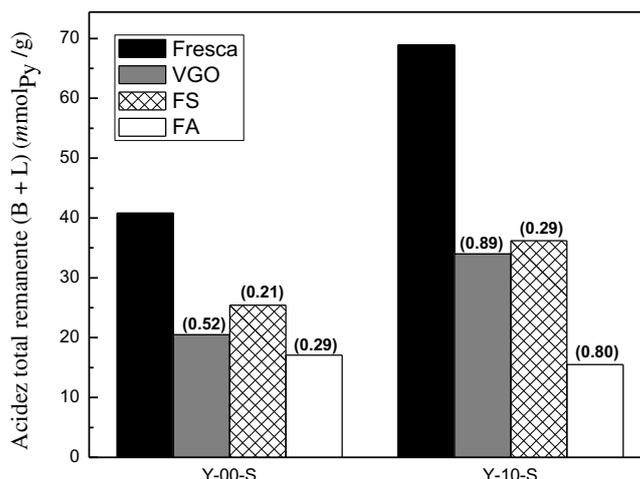
	Y-00-S				Y-10-S			
	Fresca	VGO <sub>M</sub>	FS	FA	Fresca	VGO <sub>M</sub>	FS	FA
Superficie específica BET, $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	582	464	490	415	538	473	509	449
Superficie de microporos, $S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	442	411	416	355	386	357	366	326
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$ (m <sup>2</sup> /g)	140	53	74	60	152	116	143	123
Volumen total de poros, $V_{TP}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.47	0.30	0.32	0.29	0.55	0.40	0.45	0.38
Volumen de microporos, $V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.24	0.17	0.16	0.13	0.16	0.13	0.16	0.14
Volumen de mesoporos, $V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>b</sup>	0.23	0.13	0.16	0.16	0.39	0.27	0.29	0.24
Diámetro medio de mesoporos (Å)	104	96.0	97.7	94.0	113	102	104	100

a- Superficie de Microporos = Superficie específica BET – Superficie de Mesoporos.

b- Volumen de Mesoporos = Volumen Total de Poros – Volumen de Microporo.

#### 4.3.3.2. Pérdida de acidez

En la Figura 4.12 se compara la acidez total remanente (Brønsted y Lewis después de desorber piridina a 150 °C) de las zeolitas frescas y coqueadas, luego del craqueo de las distintas alimentaciones a 500 °C, a una conversión aproximada de 11 % *p/p*. Los valores entre paréntesis indican los correspondientes rendimientos a coque. Como era de esperarse, la acidez disminuyó en todas las muestras coqueadas en comparación a las zeolitas frescas, con pérdidas superiores al 40 % en todos los casos, aún a pesar de las bajas conversiones y producciones de coque. El orden de rendimientos a coque a una misma conversión de aproximadamente 11 % *p/p*, fue FS < VGO<sub>M</sub> < FA. El coque obtenido en la conversión de la fracción aromática causó el mayor impacto sobre la acidez del catalizador. Este comportamiento ha sido discutido en la *Sección 4.2.3.2* y fue atribuido a las moléculas que componen esta fracción, constituidas por anillos aromáticos con estructuras resonantes y alta densidad electrónica, que les confieren un marcado carácter básico y una gran afinidad por los sitios ácidos del sólido. Un efecto contrario se presentó con la fracción FS, constituida principalmente por *n-parafinas*, con menor carácter básico, siendo ésta la alimentación que produjo menos coque y causó el menor impacto en la acidez de las zeolitas a una misma conversión. Por su parte, el VGO<sub>M</sub> mostró un comportamiento intermedio entre las fracciones FA y FS, atribuido a la contribución de las fracciones FA y FR que también hacen parte del conjunto.

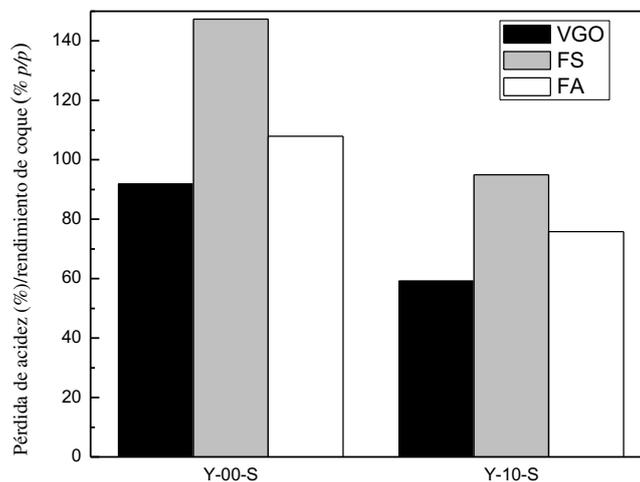


**Figura 4.12.** Acidez total remanente (Brönsted + Lewis,  $T_{des}$  150 °C) de las zeolitas frescas y coqueadas usadas en el craqueo de las distintas alimentaciones. Conversión aproximada de 11 % *p/p*. Los valores entre paréntesis indican los rendimientos del coque.

Si bien los valores de acidez en las zeolitas frescas Y-00-S e Y-10-S antes de las reacciones de craqueo fueron diferentes (*ver* Tabla 3.2), la disminución porcentual de su acidez fue esencialmente la misma con el VGO<sub>M</sub> y con la fracción FS (45 y 55 %, respectivamente). En cambio, la fracción FA presentó diferencias significativas entre ambas zeolitas, afectando en mayor medida la acidez porcentual en la zeolita modificada, con una pérdida de su acidez del 77 % contra un 63 % en la zeolita base. Estas observaciones son consistentes con el predominio del coque de tipo aromático (mayor carácter básico) depositado sobre la zeolita Y-10-S durante la conversión de la fracción FA, y que causa un mayor impacto sobre la acidez de la zeolita.

En la Figura 4.13 se muestra la pérdida porcentual de acidez normalizada por la producción de coque para ambas zeolitas luego del craqueo de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones FS y FA. Se puede observar que sobre las dos zeolitas la fracción FS produjo la mayor pérdida de acidez por unidad de masa de coque, seguido por la fracción FA y finalmente el VGO<sub>M</sub>. Este comportamiento también fue observado con los catalizadores equilibrados y fue atribuido a un acceso más fácil de las moléculas que constituyen la fracción a los sitios ácidos y, en consecuencia, el coque formado a partir de esta fracción cubre una mayor proporción de sitios ácidos. Comparando entre ambas zeolitas

se observó que, independientemente de la alimentación, la zeolita patrón mostró mayores pérdidas de acidez en función de la producción de coque, en comparación con la zeolita desilicada. Estos resultados son consistentes con la mayor pérdida en el área de superficie específica, tanto en microporos como en mesoporos (ver Tabla 4.9).



**Figura 4.13.** Pérdida relativa de acidez normalizada por la producción de coque en las zeolitas coqueadas usadas en el craqueo de las diversas alimentaciones.

#### 4.4. Conclusiones parciales

Mediante experimentos de conversión de distintas alimentaciones (VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias, FS, FA y FR) en el reactor Simulador de Riser CREC, se pudo evaluar su reactividad y la performance catalítica de los distintos materiales catalíticos: dos catalizadores equilibrados (ECAT-D (octano/barril) y ECAT-R (residuos)) y dos zeolitas Y (Y-00-S (patrón) e Y-10-S (desilicada)).

*Conversión y selectividad.* Al evaluar la reactividad de distintas alimentaciones sobre materiales catalíticos con diferencias en sus propiedades ácidas y estructurales se obtuvo información valiosa acerca de los rendimientos y la distribución de los distintos grupos de hidrocarburos. En general la selectividad estuvo dominada en algunos casos por la naturaleza de la alimentación y en otros por las propiedades de los catalizadores.

*Producción de coque.* En base a los perfiles de combustión obtenidos de la oxidación a temperatura programada de los catalizadores coqueados se pudo cuantificar el coque depositado sobre la superficie de los catalizadores y estudiar su naturaleza. En todos los casos las fracciones FA y FR fueron las alimentaciones que produjeron las mayores cantidades de coque.

*Naturaleza del coque.* A partir de los perfiles de combustión y mediante espectroscopía FTIR se pudo determinar la naturaleza del coque depositado sobre la superficie del catalizador. En todos los perfiles de combustión aparecieron dos picos, uno a bajas temperaturas (entre 200-400 °C), asignado a la remoción de compuestos alifáticos y a la combustión inicial de dienos y aromáticos, y un segundo pico a altas temperaturas (> 500 °C), asignado a especies aromáticas condensadas con baja relación H/C. En base a los espectros FTIR, con todas las alimentaciones y sobre todos los materiales catalíticos, se observaron dos señales características que indican la presencia de dos tipos de coque, una señal a 1580 cm<sup>-1</sup>, que se asigna al coque de "tipo aromático" y otra a 1610 cm<sup>-1</sup> que se asigna al coque de tipo "olefínico".

*Pérdida de acidez.* A partir de los espectros FTIR de las zeolitas coqueadas luego de desorber piridina a las tres temperaturas (150, 300 y 400 °C) se pudo calcular la acidez total perdida, al igual que distinguir la naturaleza de los sitios ácidos, Brønsted

o Lewis y la fuerza de los mismos. En todos los casos como, era de esperarse, se observó una pérdida de acidez en los catalizadores coqueados.

*Cambio en propiedades físicas de los catalizadores.* Las propiedades texturales de los catalizadores se vieron afectadas por la deposición de coque luego de las reacciones de craqueo. En todos los casos se observó el deterioro de la estructura porosa del catalizador, con notables pérdidas de superficie específica (BET, tanto de micro como de mesoporos), de volumen de poros (tanto de micro como de mesoporos) y diámetro medio de mesoporos respecto a los catalizadores frescos.

## **Capítulo 5**

# **CRAQUEO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS DE ORIGEN NO CONVENCIONAL**

### 5.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en el craqueo catalítico de hidrocarburos de origen no convencional sobre dos catalizadores comerciales equilibrados. Los experimentos de conversión se realizaron con tres alimentaciones: el Crudo<sub>NC</sub>, proveniente de un yacimiento de la región de Vaca Muerta en la provincia de Neuquén; el VGO<sub>NC</sub> y el ATR<sub>NC</sub>, ambos obtenidos en laboratorio a partir del Crudo<sub>NC</sub> como fue descrito en el *Capítulo 2, Sección 2.1.4.1 “Obtención de alimentaciones”*. Además de las tres alimentaciones, también se realizó el craqueo de la fracción mayoritaria (saturados, FS) presente en el VGO<sub>NC</sub>, fracción que representó el 83.2 % *p/p* de su composición. A modo comparativo, también se realizaron experimentos de un VGO<sub>C</sub> de origen convencional. Estas alimentaciones fueron craqueadas sobre dos catalizadores comerciales equilibrados formulados específicamente para el procesamiento de alimentaciones de distinta naturaleza; el catalizador ECAT-D, catalizador octano/barril desarrollado para procesar alimentaciones típicas como el VGO y aumentar la producción y calidad de la gasolina, y el catalizador ECAT-R, diseñado para el procesamiento de residuos, como el ATR. Las propiedades de las alimentaciones y los catalizadores fueron presentadas y analizadas en el *Capítulo 3*.

Los experimentos de craqueo de hidrocarburos se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna, cuyos principios de diseño y funcionamiento, y detalles de su operación, fueron explicados en el *Capítulo 1, Sección 1.2.2*, y en el *Capítulo 2, Sección 2.6.1 “Reactor Simulador de Riser CREC”*. Los tiempos de reacción fueron 5, 10, 20 y 30 s, a una temperatura de reacción de 530 °C, y una relación másica catalizador/alimentación de 5.0, cargando 1.0 g de catalizador en todos los casos. Además, se realizaron experimentos con el VGO<sub>NC</sub> y el VGO<sub>C</sub> a 550 °C, con los mismos tiempos de contacto y relación másica cat/oil para poder evaluar el efecto causado por el incremento de la temperatura de reacción. Los ítems que serán discutidos en este capítulo son: i) la conversión; reactividad de cada alimentación y la actividad de cada catalizador, ii) la distribución de productos; el efecto de la composición de distintas alimentaciones y de las propiedades del catalizador, y iii) el coque; sus rendimientos y propiedades.

## **5.2. Craqueo catalítico de $Crudo_{NC}$ , $VGO_{NC}$ y su fracción $FS$ , $ATR_{NC}$ y $VGO_C$ sobre los catalizadores equilibrados $ECAT-D$ y $ECAT-R$**

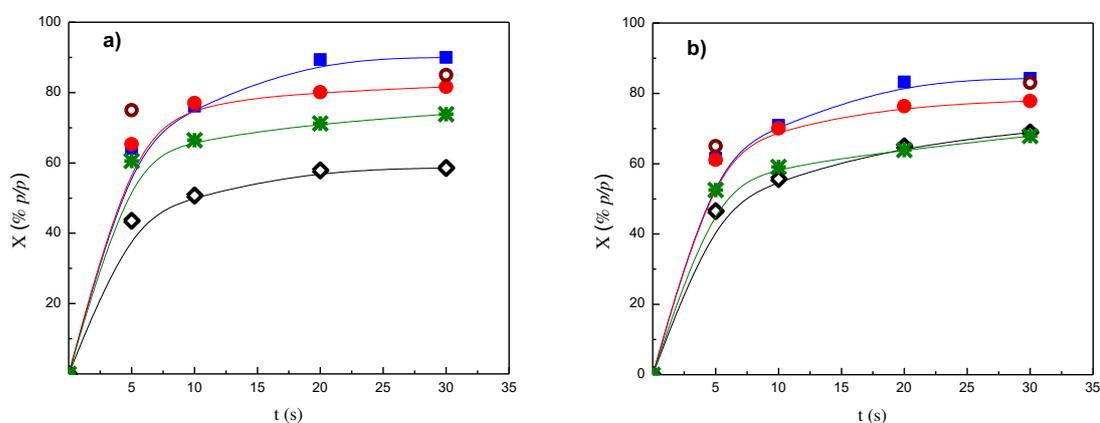
Tradicionalmente las alimentaciones empleadas en las unidades de FCC provienen de yacimientos convencionales. Además, dado que el descubrimiento de yacimientos no convencionales a nivel nacional, y el desarrollo de nuevos métodos de extracción como el fraccionamiento hidráulico son recientes, es prácticamente nula la información que se tiene en cuanto a la reactividad de este tipo de alimentaciones en el proceso FCC. Es por ello que mediante la evaluación catalítica de alimentaciones de origen no convencional a escala laboratorio se puede aportar nueva información sobre su conversión y los productos que generan, además de establecer las condiciones óptimas para su procesamiento. Los hidrocarburos que constituyen las distintas cargas de origen convencional y no convencional son fundamentalmente los mismos, pero las alimentaciones suelen tener composiciones muy diferentes. Con base en los resultados obtenidos en la caracterización del  $Crudo_{NC}$  y el  $VGO_{NC}$  se pudo apreciar un elevado carácter parafínico y una elevada densidad API en los mismos, que los convierten en alimentaciones livianas con respecto a las alimentaciones extraídas tradicionalmente de los reservorios convencionales a nivel nacional.

### **5.2.1. Conversión**

La conversión se calculó como la sumatoria de los rendimientos de los cortes de 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, calculado cada uno de ellos como la relación entre la masa de productos en el corte y la masa de alimentación inyectada en cada experimento. A diferencia del *Capítulo 4*, los valores de conversión se calcularon en éste incluyendo el corte LCO, dado que los objetivos planteados en este capítulo y el *Capítulo 6* están orientados a estudiar la influencia de los hidrocarburos livianos presentes en elevada proporción en los crudos de origen no convencional y sus cortes típicos sobre los productos generados, particularmente los de mayor demanda como lo son los combustibles líquidos (gasolina y LCO). El *Capítulo 4* estuvo enfocado en estudiar el efecto causado por la deposición de coque sobre las propiedades texturales y ácidas de

los catalizadores, incluso adaptando condiciones experimentales diferentes que permitieran cumplir con los objetivos planteados.

En la Figura 5.1 se muestran las conversiones obtenidas en el craqueo de  $\text{Crud}_{\text{NC}}$ ,  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  y su fracción FS,  $\text{ATR}_{\text{NC}}$  y  $\text{VGO}_{\text{C}}$  sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R en función del tiempo de reacción a 530 °C. Como era de esperarse, en el reactor Simulador de Riser CREC, por ser un sistema cerrado, la conversión aumentó siempre en función del tiempo de reacción.



**Figura 5.1.** Conversión de  $\text{Crud}_{\text{NC}}$  (■),  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  (●) y su fracción FS (○),  $\text{ATR}_{\text{NC}}$  (◇) y el  $\text{VGO}_{\text{C}}$  (\*) en función del tiempo de reacción a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la comparación de la reactividad de las distintas alimentaciones debe tenerse en cuenta la menor reactividad de las especies aromáticas, resinas y asfaltenos que también conforman estas alimentaciones y las propiedades difusivas y adsortivas de los catalizadores. En general, y como ha sido discutido, las moléculas parafínicas presentan menos restricciones estéricas y pueden difundir más fácilmente en los canales zeolíticos. Por el contrario, las moléculas con estructuras base aromáticas, sustituidas, existentes en la alimentación, presentan problemas difusivos para acceder a los canales zeolíticos dados sus elevados diámetros cinéticos. Consistentemente, de las alimentaciones evaluadas en este capítulo, las de mayor carácter parafínico presentaron mayor reactividad. Por ejemplo, el  $\text{VGO}_{\text{NC}}$ , compuesto por 83.2 % p/p de hidrocarburos saturados, que en su mayoría son *n-parafinas*, y un 16.4 % p/p de hidrocarburos con

estructuras base aromáticas, presentó mayor reactividad que el VGO<sub>C</sub>, cuya proporción de hidrocarburos saturados alcanza sólo el 62 % *p/p*, con una contribución más alta de especies de base aromáticas, del 36.4 % *p/p*.

En cuanto a la fracción FS, sus valores de conversión son similares a los obtenidos con el VGO<sub>NC</sub> y el Crudo<sub>NC</sub>, inclusive con valores de conversión a bajos tiempos de reacción mayores que los obtenidos con el Crudo<sub>NC</sub>, de mayor reactividad. En general, los valores de conversión obtenidos con las alimentaciones de origen no convencional VGO<sub>NC</sub> y FS sobre ambos catalizadores equilibrados resultan ser notablemente mayores, particularmente sobre el catalizador ECAT-D, que los observados comercialmente (usualmente entre 60-70 % (Jiménez-García y col., 2011)). Este comportamiento es atribuido a la elevada concentración de *n-parafinas*, de fácil craqueabilidad bajo las condiciones de reacción.

En relación a los catalizadores, el catalizador ECAT-D presentó mayor actividad en la conversión de Crudo<sub>NC</sub>, VGO<sub>NC</sub> y su FS, y VGO<sub>C</sub>, mientras que el catalizador de residuos presentó mayor actividad en la conversión del ATR<sub>NC</sub> como era de esperarse, teniendo en cuenta su formulación acorde a las características de la alimentación. El residuo atmosférico en su mayoría está compuesto por moléculas aromáticas condensadas, con elevados diámetros cinéticos que dificultan su acceso a los canales zeolíticos del catalizador ECAT-D, de mayor microporosidad que el catalizador ECAT-R. Por el contrario, el catalizador ECAT-R, a pesar de su menor grado de acidez, fue diseñado con un mayor grado de mesoporosidad precisamente para encarar alimentaciones constituidas por hidrocarburos de estructuras complejas como las presentes en los residuos, permitiendo así su difusión hacia los sitios activos del catalizador que catalizan las reacciones de craqueo. Si se analiza la performance de los catalizadores con cada alimentación se puede llegar a una clara conclusión: para una dada alimentación la conversión más alta se obtiene con el catalizador formulado acorde a las características de la alimentación. En efecto, se puede observar que para la alimentación ATR<sub>NC</sub> el catalizador que presenta mayor conversión es el ECAT-R, mientras que en las alimentaciones tradicionales como los VGOs, el catalizador ECAT-D presenta las mayores conversiones. Estos resultados confirman el hecho de que los catalizadores son diseñados a medida para cada alimentación y reafirman el potencial

del reactor Simulador de Riser CREC como la herramienta más potente para evaluar catalizadores y alimentaciones en laboratorio.

### **5.2.2. Distribución de productos**

En esta sección se muestran las producciones de los diferentes cortes de hidrocarburos observadas en los experimentos de craqueo de las distintas alimentaciones: 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.

#### **5.2.2.1. Gases (gas seco, GS, y gas licuado de petróleo, GLP)**

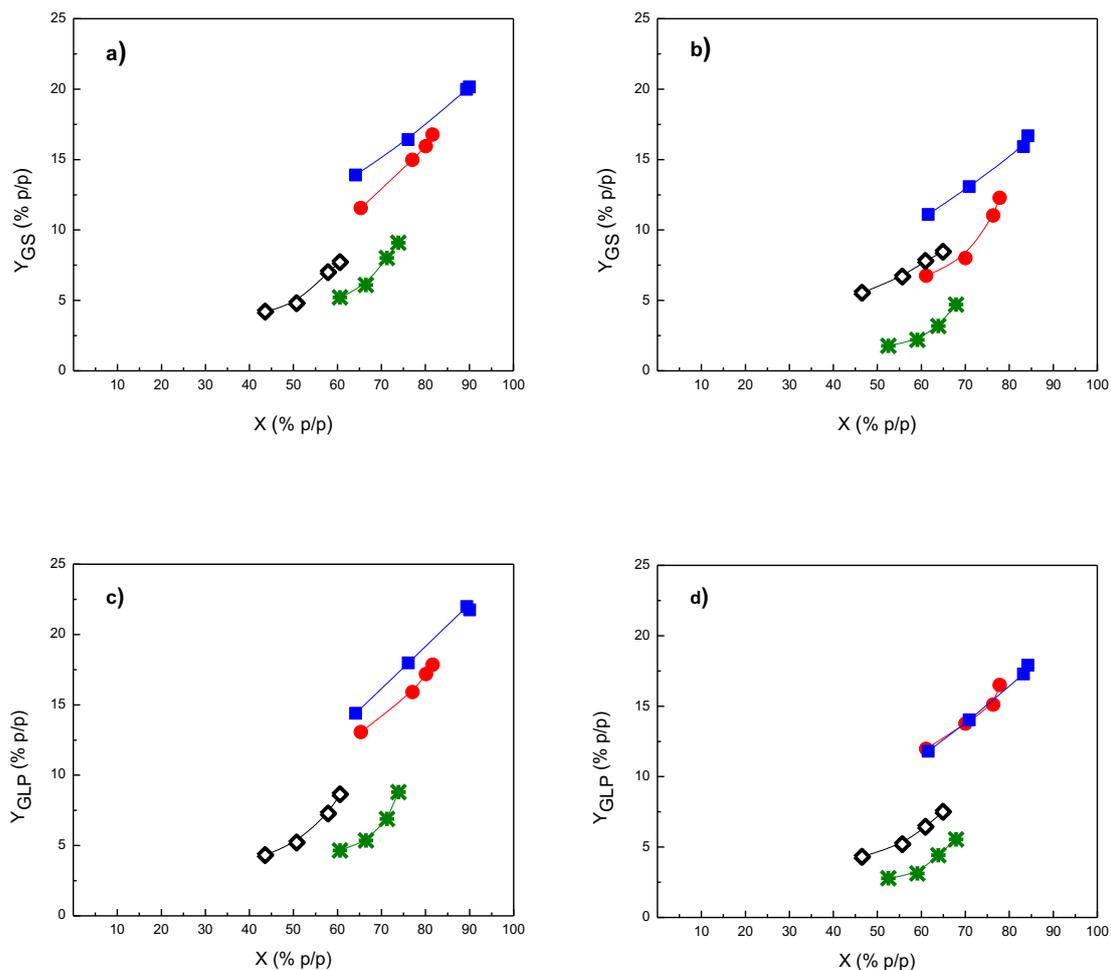
Los gases (GS y GLP) obtenidos en el proceso de refinación de crudos pueden ser empleados como materias primas en la industria petroquímica (Biswas y Maxwell, 1990; de Jong, 1996; O'Connor, 2005). El gas seco está constituido principalmente por metano y etano, y su principal uso es como combustible dentro de la propia refinería, pero el etano, previa conversión por cracking térmico en etileno, puede usarse para la obtención de polietilenos, cloruro de vinilo, estireno y óxido de etileno, principales materias primas en la industria de los plásticos. Por su parte, el GLP incluye una variedad de compuestos de interés como materia prima en la industria petroquímica: el propileno, uno de los productos de elevada demanda como materia prima para la síntesis de polipropileno (O'Connor, 2005); el isobutileno, usado como materia prima para la síntesis de metil tert-butil éter MTBE (de Jong, 1996); o el isobutano, usado como materia prima para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Además, en algunos países con escasa producción de gas natural, el gas licuado de petróleo constituye un combustible importante (Ferreira y col., 2002).

En la Figura 5.2 se muestran las producciones de gases en función de la conversión durante el craqueo de Crud<sub>NC</sub>, VGONC, ATR<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 530 °C. Con base a las curvas de producción obtenidas se observa que los gases son productos primarios estables cuya producción se incrementa linealmente en función de la conversión. Sin embargo, se observa que a altas conversiones la producción de gases aumenta más aceleradamente,

reflejando así la contribución del sobrecraqueo de cortes más pesados, que originan hidrocarburos más livianos en el rango de los gases. Este comportamiento es característico del VGO en unidades comerciales de FCC, cuya actividad catalítica suele estar asociada a una mayor producción de gases (Torchio de Oliveira, 2000; Jiménez-García y col., 2011).

Para un valor de conversión dado, el mayor rendimiento a gases (GS y GLP) se obtuvo con el catalizador ECAT-D. Este catalizador se caracteriza por su mayor densidad y fuerza de sitios ácidos que el catalizador ECAT-R, lo que en presencia de alimentaciones de carácter parafínico favorece las reacciones de craqueo. Este mecanismo de reacción se inicia con la protonación de un sitio Brønsted a una molécula saturada, y continúa con el craqueo de sus cadenas terminales, favoreciendo así la producción de hidrocarburos de bajos pesos moleculares en el rango de los gases (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

El Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub> de origen no convencional, como era de esperarse, presentaron las mayores producciones de gases en concordancia con su mayor craqueabilidad como consecuencia de su mayor contenido de *n-parafinas*. En cuanto a la comparación entre VGOs, alimentaciones típicas del proceso FCC, se observa que el de origen no convencional alcanzó valores de producción máximos de 17 % *p/p* en la producción de GS y de 18 % *p/p* en GLP, mientras el de origen convencional alcanzó valores máximos de hasta aproximadamente 9 % *p/p*. Las alimentaciones de origen convencional a diferencia de las no convencionales se caracterizaron por sus bajos valores de densidad °API y su elevada proporción de hidrocarburos pesados, al igual que una alta proporción de especies con estructura base aromática.



**Figura 5.2.** Producción de GS y GLP en función de la conversión de Crud<sub>NC</sub> (■), VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◇) y VGO<sub>C</sub> (\*) a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a y c) y ECAT-R (b y d).

Dentro del corte GLP es importante la presencia de olefinas dada su utilidad como materia prima en la industria petroquímica. En este sentido, se hace necesario el estudio de su olefinicidad. En la Tabla 5.1 se presentan la selectividad y la olefinicidad del corte GLP obtenidas con las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 65 % p/p sobre ambos catalizadores a 530 °C. En cuanto a las selectividades, sus valores presentaron las mismas tendencias observadas en la Figura 5.2, siendo las alimentaciones de origen no convencional las que presentan mayores valores. La olefinicidad en el corte GLP, expresada como la relación de las producciones  $(C_3^- + C_4^-) / (GLP)$ , fue similar con todas las alimentaciones utilizadas sobre un dado catalizador, observándose diferencias entre catalizadores. Dada la menor acidez

Brönsted en el catalizador ECAT-R, la olefinicidad de los hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (correspondientes al GLP) fue mayor sobre el mismo, 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). A pesar de que estos usos son importantes industrialmente, el objetivo principal del proceso FCC es la generación de combustibles líquidos (gasolina y destilados medios).

**Tabla 5.1.** Selectividad y olefinicidad del corte GLP para las distintas alimentaciones a 530 °C, para una conversión aproximada de 65 % p/p.

	ECAT-D				ECAT-R			
	Crud <sub>ONC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	Crud <sub>ONC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>
S <sub>GLP</sub> (% p/p)	22.5	20.0	14.2	8.1	19.2	18.6	11.6	6.92
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/GLP	0.87	0.89	0.88	0.90	0.90	0.91	0.92	0.94

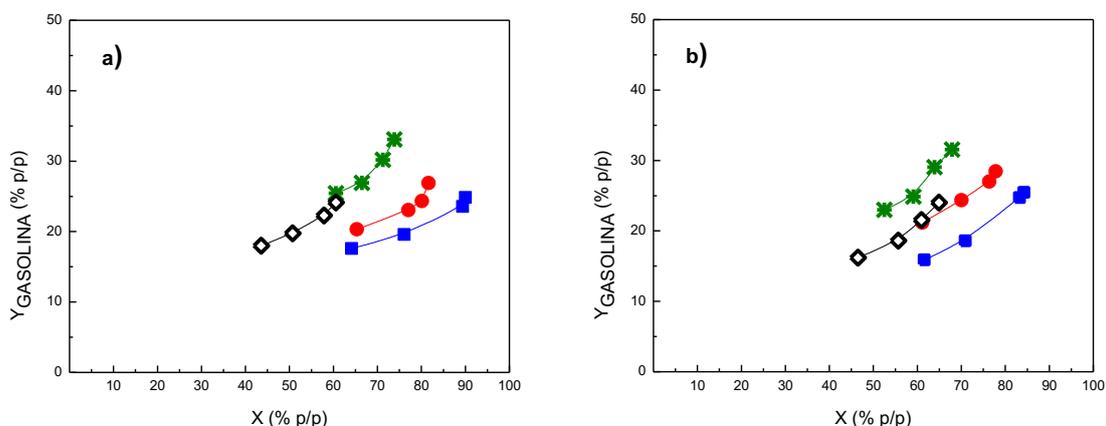
#### 5.2.2.2. Gasolina

Dentro del conjunto de hidrocarburos que se producen durante el craqueo catalítico en lecho fluidizado FCC, el corte de gasolina es el más importante. Por ello, cualquier variación positiva en su producción y calidad puede representar grandes beneficios económicos. Este corte se encuentra constituido por una gran variedad de hidrocarburos en el rango C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> y su calidad como combustible expresada en función del número de octanos RON.

En la Figura 5.3 se muestran las producciones de gasolina en función de la conversión durante el craqueo de Crud<sub>ONC</sub>, VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 530 °C. Las curvas de producción de gasolina muestran linealidad en un amplio rango de conversión, que evidencia que la gasolina es un producto primario que no se sobrecraquea para dar productos más livianos como gas seco o GLP. Al contrario, como se observó en las curvas de producción de gases, a conversiones elevadas su producción aumenta más aceleradamente, reflejando el sobrecraqueo del corte LCO, que da origen a más hidrocarburos en el rango de la gasolina. Su producción presenta claras diferencias en

función del catalizador evaluado, y como era de esperarse, el catalizador de octano/barril presentó una mayor producción. Este catalizador fue diseñado específicamente para maximizar la producción y calidad del corte de gasolina.

Las alimentaciones de origen no convencional, como el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>, produjeron las cantidades más bajas de gasolina, con valores de producción menores a los obtenidos usualmente en las refinerías, que son del orden del 40 % *p/p*, dependiendo del nivel de conversión (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994). En cuanto a los VGOs, el de origen convencional presentó los mayores valores, alcanzando producciones de gasolina de hasta un 34 % *p/p* en el caso del catalizador ECAT-D, mientras que el VGO<sub>NC</sub> mostró producciones muy pobres con valores máximos del 26 % *p/p*. Los bajos valores de producción de gasolina por parte de las alimentaciones de origen no convencional se convierten en una limitante para su empleo, teniendo en cuenta la elevada demanda de combustibles líquidos en el mercado y el diseño típico de las refinerías, orientados a una mayor producción de combustibles líquidos.



**Figura 5.3.** Producción de gasolina en función del tiempo de reacción durante el craqueo de Crudo<sub>NC</sub> (■), VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◇) y el VGO<sub>C</sub> (\*) a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

A modo comparativo, en la Tabla 5.2 se presentan la selectividad, composición según grupos de hidrocarburos y calidad (número de octanos, RON) del corte gasolina obtenidos con las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 65 % *p/p*. Puede observarse, en consistencia con lo mostrado en la Figura 5.3, una selectividad del corte gasolina algo mayor sobre el catalizador ECAT-D, con selectividades que variaron

entre 28 y 43 % *p/p*, mientras el catalizador ECAT-R presenta valores entre 26 y 42 % *p/p*. La mayor actividad del catalizador ECAT-D en la producción de gasolina se debe a su mayor grado de acidez, propiedad responsable de las reacciones de craqueo que dan origen a hidrocarburos más livianos en el rango de la gasolina.

La calidad del corte gasolina está determinada por las concentraciones de los distintos grupos de hidrocarburos que lo componen, influenciadas por las propiedades del catalizador, las características de la alimentación y las condiciones de reacción. En función de la legislación vigente y del cuidado medioambiental, la gasolina debe contener cada vez menos compuestos aromáticos, en particular benceno, a pesar de la alta contribución de estos hidrocarburos a su calidad. Otros de los hidrocarburos que también contribuyen a la calidad de la gasolina son las olefinas, aunque pueden ser responsables de la formación de smog fotoquímico.

**Tabla 5.2.** Selectividades, composición y calidad (número de octanos, RON) del corte gasolina a 530 ° C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

	ECAT-D				ECAT-R			
	Crudo <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	Crudo <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>
S <sub>Gasolina</sub> (% <i>p/p</i> )	28.4	33.7	39.2	42.7	25.8	32.3	37.0	42.4
Parafinas	40.4	38.6	26.9	21.1	36.1	33.8	20.6	12.9
Olefinas	23.8	20.7	26.6	24.6	25.5	24.2	29.4	31.0
Naftenos	13.4	19.1	17.9	20.2	22.2	25.4	26.9	24.4
Aromáticos	22.4	21.6	28.6	34.1	16.2	16.6	23.1	31.7
RON, Índice de octanos	80.6	81.3	84.2	87.9	79.8	80.7	82.5	85.1

En la Tabla 5.2 se puede evidenciar que la composición y calidad del corte gasolina están fuertemente influenciadas por las características de la alimentación y la formulación del catalizador. En todos los casos, la proporción de parafinas en la gasolina fue mayor en el craqueo de las alimentaciones de origen no convencional, en especial el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>. A su vez, estas alimentaciones presentaron una menor producción de olefinas que el VGO convencional. La mayor selectividad a gasolina parafínica se debe al craqueo directo de las largas cadenas de parafinas que componen en su mayoría el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>, y por la contribución de las olefinas producidas durante el craqueo, que dada su alta reactividad pueden adsorberse sobre los sitios catalíticos y sufrir reacciones de craqueo β convencional y de transferencia de

hidrógeno, que originan nuevas parafinas en el rango de la gasolina (Mota y Rawet, 1995). Las reacciones de transferencia de hidrógeno juegan un rol significativo en cuanto a la calidad de dicho corte, ya que las olefinas, en particular las ramificadas, presentan altos valores de octanaje.

De las cuatro alimentaciones empleadas, el VGO<sub>C</sub> y el ATR<sub>NC</sub> produjeron la mayor proporción de aromáticos en gasolina, dada la alta proporción de estas especies aromáticas en su composición. La fuente principal de aromáticos es la desalquilación de moléculas aromáticas presentes en la alimentación, a través de la cual pueden formarse compuestos con peso molecular en el rango de la gasolina. Los resultados obtenidos indican claramente que la proporción de aromáticos en la gasolina está fuertemente influenciada por las características de la alimentación.

De los dos catalizadores empleados, el catalizador ECAT-D fue el que más favoreció la producción de aromáticos en gasolina, comportamiento que se debe a su mayor grado de acidez, densidad y fuerza ácida, resultados que fueron presentados y analizados en el *Capítulo 3*. La menor tendencia a la formación de aromáticos del catalizador ECAT-R podría justificarse debido a su mayor mesoporosidad, que mejora el transporte difusivo de moléculas de mayor tamaño, 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 especies aromáticas, debido a su menor tiempo de permanencia en el sistema poroso de las zeolitas (Martínez y col., 2012). A partir de los resultados obtenidos se puede observar una fuerte incidencia de las características de la alimentación y las propiedades del catalizador sobre la distribución de hidrocarburos en el rango de la gasolina. Estos valores obtenidos de aromáticos en gasolina se corresponden con los porcentajes típicos obtenidos en la refinería que usualmente se encuentran en el rango de selectividades de 20-40 % *p/p* (Lappas y col., 1997, 1999).

En cuanto a la calidad del corte de gasolina, como se observa en la Tabla 5.2, la producida con el catalizador ECAT-D muestra una mejor calidad, como lo indica su mayor valor RON. Este mayor RON se relaciona con la significativamente mayor proporción de compuestos aromáticos y se destaca principalmente en el craqueo del VGO<sub>C</sub> y el ATR<sub>NC</sub>, alcanzando valores de hasta 88 en el caso del VGO<sub>C</sub>. En el caso del

Crud<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub> sus valores máximos fueron de 81. A pesar de la diferencia significativa entre las alimentaciones de diferentes orígenes, sus valores siguen siendo bajos en relación a los obtenidos en la gasolina comercial (usualmente mayores a 90).

### 5.2.2.3. LCO

Como se mencionara, el corte de destilados medios del proceso FCC se denomina LCO (Light Cycle Oil o aceite ligero de ciclo), usualmente definido en el rango de puntos de ebullición entre 216 y 344 °C, que se destina al pool de diesel junto con corrientes de otros procesos como topping (destilación primaria), hidrocrqueo, delayed coking y visbreaking (Diesel Fuel, 1998). 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), dado que la elevada proporción de aromáticos que suele contener es un factor negativo. 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 de 15 a 24 % *p/p* (Jiménez-García y col., 2011; Gilbert y col., 2011).

La calidad del LCO puede expresarse en función de un “índice de calidad” (IC<sub>LCO</sub>), que fuera desarrollado en el grupo de investigación en el que se desarrolló esta Tesis (García, 2016). El mismo puede calcularse a partir del análisis cromatográfico del corte, considerando la contribución específica de las diferentes familias de hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición del mismo (216-344 °C) mediante la ecuación

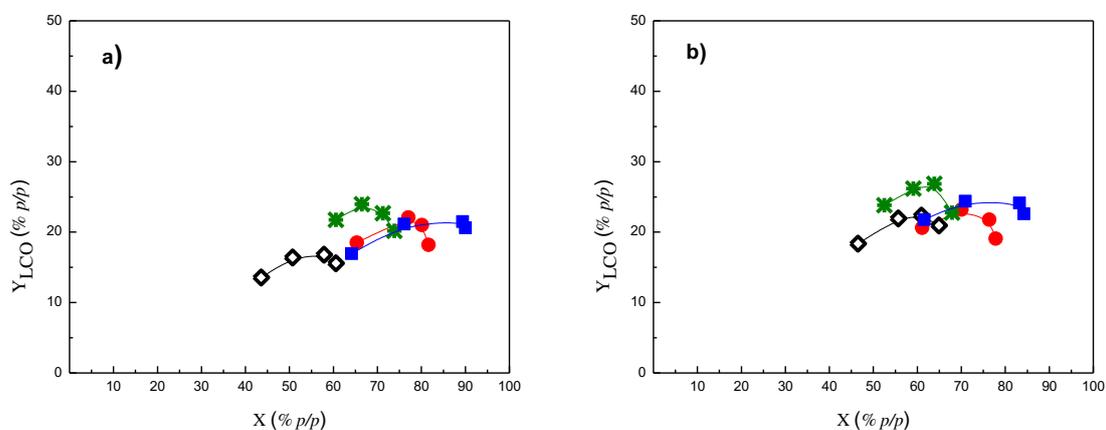
$$IC_{LCO} = \sum_{i=C_{12}}^{C_{20}} w_i IC_i$$

donde  $IC_i$  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.

En la Figura 5.4 se muestran las producciones de LCO en función de la conversión durante el craqueo de Crud<sub>NC</sub>, VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub> sobre los

catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 530 °C. Las curvas de producción de LCO mostraron sus máximos valores a conversiones intermedias, para luego sufrir sobre craqueo, dado que este corte es un producto intermedio que conduce a la formación de productos más livianos. Así, el corte LCO puede definirse como un producto primario inestable. En este sentido, si se quiere incrementar la selectividad a LCO, pero mantener un nivel de conversión aceptable, es necesario evitar el sobre craqueo de este producto, para lo que se debe lograr cierto control de la severidad del proceso.

De los VGOs craqueados, los mayores rendimientos se alcanzaron con el VGO<sub>C</sub> de origen convencional, alcanzando valores máximos de producción del 27 % *p/p* sobre el catalizador ECAT-R; por su parte, el VGO<sub>NC</sub> alcanzó valores máximos de hasta 23 % *p/p*. Cabe destacar que los resultados alcanzados con el VGO<sub>C</sub> se encuentran por encima de los valores obtenidos comercialmente (15-24 % *p/p*). La mayor producción de LCO por parte del VGO<sub>C</sub> se relaciona con su mayor contenido de hidrocarburos pesados en relación con las alimentaciones de origen no convencional, que mediante el craqueo de sus cadenas terminales, especialmente, origina hidrocarburos en el rango C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>.



**Figura 5.4.** Producción de LCO en función de la conversión de Crudo<sub>NC</sub> (■), VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◇) y el VGO<sub>C</sub> (\*) a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

A modo comparativo, en la Tabla 5.3 se muestran los valores de selectividad y el indicador de calidad del corte LCO obtenidos en el craqueo de Crudo<sub>NC</sub>, VGO<sub>NC</sub>, VGO<sub>C</sub> y ATR<sub>NC</sub>, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*. A partir de los resultados

mostrados en la Tabla 5.3 puede observarse que la selectividad a LCO varió entre 26 y 35 % *p/p* en el catalizador ECAT-D y entre 32 y 42 % *p/p* en el catalizador ECAT-R. De todas las alimentaciones, el VGO de origen convencional presentó las mayores selectividades alcanzando valores de hasta un 42 % *p/p* en el catalizador ECAT-R. En su mayoría, los valores de selectividades observados son superiores a los obtenidos comercialmente, que varían en el rango 20-28 % *p/p* (Gimenez-García y col., 2011), debido probablemente a que en estos experimentos se utilizaron condiciones menos severas, que favorecen la producción de destilados medios en el FCC. En este sentido, consistentemente, el catalizador de menor actividad presentó las selectividades más altas a LCO.

**Tabla 5.3.** Selectividad y calidad del corte LCO para las distintas alimentaciones a 530 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

	ECAT-D				ECAT-R			
	Crud <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	Crud <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>
S <sub>LCO</sub> (% <i>p/p</i> )	26.2	28.3	25.7	35.2	35.9	35.7	32.3	41.8
IC <sub>LCO</sub>	24.4	22.4	16.1	21.2	26.5	23.9	18.6	22.3

En el caso del catalizador ECAT-R, además de la notablemente mayor selectividad a LCO, se observó una mejora en su calidad en todos los casos, lo cual se reflejó en su mayor índice IC<sub>LCO</sub> con respecto a lo observado con el catalizador ECAT-D. La calidad del LCO se relaciona con su contenido de especies aromáticas; una menor calidad estaría indicando un mayor contenido de hidrocarburos aromáticos en el corte. Las especies aromáticas pueden estar presentes en la alimentación o, en menor medida, ser generadas mediante diversas reacciones a partir de naftenos y olefinas. Sin embargo, las especies aromáticas generan esencialmente aromáticos y coque, excepto las 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.

Las menores concentraciones de aromáticos observados con el catalizador ECAT-R podrían justificarse debido a su mayor mesoporosidad en comparación con el catalizador ECAT-D, 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). Esta misma tendencia fue observada en la composición del corte gasolina, donde se observaron mayores concentraciones de aromáticos con el catalizador ECAT-D.

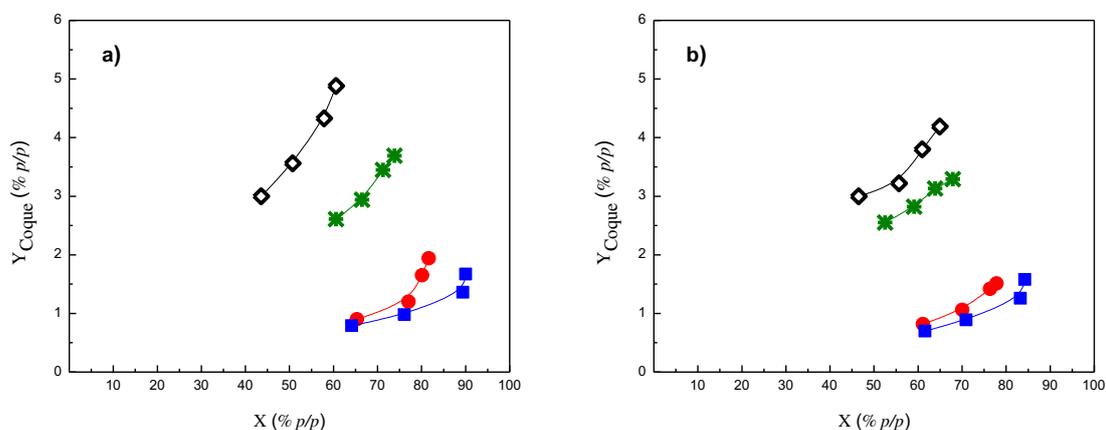
#### **5.2.2.4. Coque. Rendimientos y propiedades**

Como se mencionara, la producción de coque en el FCC es fundamental, dado que una producción excesiva generaría una disminución en la producción de los cortes de interés, mientras que una producción baja puede generar déficits energéticos para el proceso. En este sentido, la tecnología aplicada en unidades de FCC donde la producción de coque es elevada posee características diferentes a la “convencional”. Estas elevadas producciones de coque son propias del procesamiento de cargas residuales puras o agregadas a las alimentaciones típicas del proceso, para lo que se han desarrollado nuevas tecnologías o modificaciones en las tradicionales. Otra de las alternativas es el desarrollo de nuevos catalizadores con propiedades específicas que permitan una mayor resistencia a la desactivación por formación de coque.

En la Figura 5.5 se muestran las producciones de coque en función de la conversión durante el craqueo de  $\text{Crud}_{\text{NC}}$ ,  $\text{VGO}_{\text{NC}}$ ,  $\text{ATR}_{\text{NC}}$  y  $\text{VGO}_{\text{C}}$  sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 530 °C. Las cantidades de coque fueron calculadas integrando las áreas bajo las curvas de los perfiles de TPO de los catalizadores coqueados (*ver* Figura 5.6). Las producciones de coque, tal como se muestra en la Figura 5.5, presentan un comportamiento creciente con la conversión, cuyos perfiles son similares a los reportados por otros autores, donde puede apreciarse el carácter secundario de este producto (Young y col., 2002). En el caso del  $\text{VGO}_{\text{C}}$  los valores de producción de coque fueron similares a los observados comercialmente en las refinерías, cuyas producciones suelen ser de 4 a 8 % *p/p* (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994). Por su parte, el craqueo del  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  produjo cantidades de coque muy bajas, con valores inferiores al 2 % *p/p*, lo que se convierte en una limitante para su uso, teniendo en cuenta la importancia que juega el coque en el balance energético del proceso. Ésta es una característica positiva distintiva del reactor

Simulador de Riser CREC, en el que el tipo de contacto entre reactivo y catalizador, como también los muy bajos tiempos de operación, permiten lograr estas producciones de coque, en el rango de las comerciales, a su vez muy inferiores a las observadas con reactores MAT de laboratorio (Passamonti, 2008).

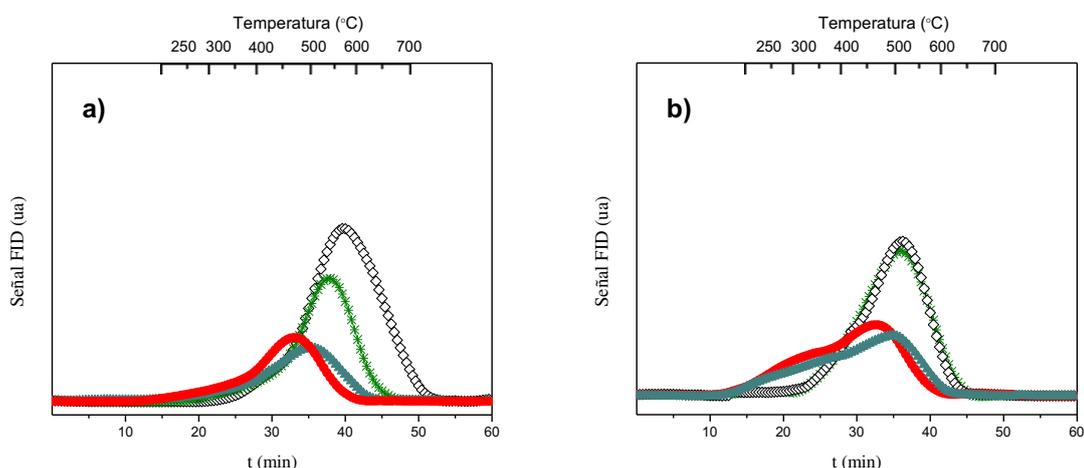
En todos los casos el catalizador de mayor producción de coque fue el más activo de los dos, el ECAT-D. En general, los resultados obtenidos con las alimentaciones de origen no convencional presentan valores de producción de coque por debajo de los valores usuales obtenidos en refinerías, lo que requiere atención, dado que su combustión debe proveer la energía necesaria para mantener el nivel térmico de las reacciones de craqueo, endotérmicas.



**Figura 5.5.** Producción de coque en función de la conversión de Crud<sub>NC</sub> (■), VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◇) y VGO<sub>C</sub> (\*) a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la Figura 5.6 se muestran los perfiles de combustión del coque depositado sobre la superficie de ambos catalizadores durante el craqueo de las distintas alimentaciones a 530 °C, para una conversión aproximada de 65 % p/p. En todos los perfiles de combustión se puede observar un pico principal a temperaturas mayores de 450 °C. En el caso particular del Crud<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub> sobre el catalizador ECAT-R aparece un hombro entre 250 y 400 °C. Esta diferencia en los perfiles de combustión podría ser consecuencia de la distinta naturaleza del coque que se ha depositado o de su ubicación dentro de la estructura porosa. Los picos a bajas temperaturas usualmente en el rango 200-400 °C, han sido asignados al coque constituido por compuestos que han

tenido poco desarrollo de condensación, como especies alifáticas y aromáticas con alta relación H/C. Los picos a altas temperaturas son asignados a compuestos con mayor grado de condensación, incluyendo en su composición dienos condensados y estructuras aromáticas con baja relación H/C (Ibarra y col., 2016). En cuanto a su ubicación en la estructura porosa, el coque ubicado en los mesoporos del catalizador resulta fácilmente accesible para el aire de combustión, favoreciendo así su quemado a temperaturas menores (Bauer y Kargue, 2007). En este sentido, se puede observar que los picos de combustión observados sobre el catalizador ECAT-R, de mayor mesoporosidad, aparecen desplazados a menores temperaturas en relación a las obtenidos con el catalizador ECAT-D, en especial con las alimentaciones de mayor producción de coque, como el ATR<sub>NC</sub> y el VGO<sub>C</sub>.



**Figura 5.6.** Perfiles de combustión (TPO) del coque formado en el craqueo de Crudo<sub>NC</sub> ( $\blacktriangle$ ), VGO<sub>NC</sub> ( $\bullet$ ), ATR<sub>NC</sub> ( $\diamond$ ) y VGO<sub>C</sub> ( $*$ ) a 530 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

Comparando entre alimentaciones, el ATR<sub>NC</sub> y el VGO<sub>C</sub> presentaron picos de combustión a mayores temperaturas que las alimentaciones de mayor carácter parafínico, como el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>. Este desplazamiento a mayores temperaturas indicaría que el coque que se ha depositado a partir de estas alimentaciones presenta un mayor grado de condensación, que en presencia de sitios ácidos en los catalizadores zeolíticos son adsorbidos fuertemente, requiriendo así temperaturas mayores para su combustión. En cuanto al Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>, su mayor carácter parafínico favorece la formación de un coque menos condensado, con elevada relación H/C. También se

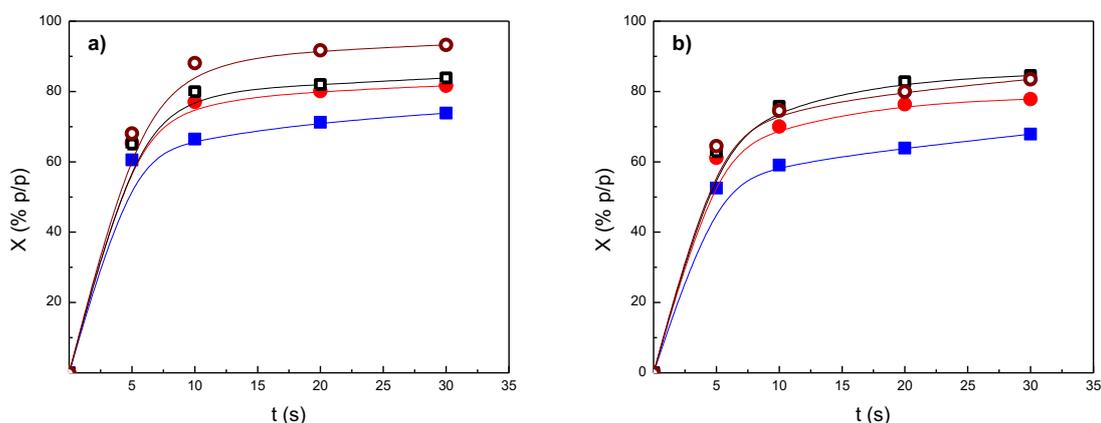
observó un hombro a bajas temperaturas que se podría deber a la remoción de compuestos alifáticos y a la combustión inicial de dienos.

### ***5.3. Efecto de la temperatura de reacción en el craqueo de VGO<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub>***

Como ya se anticipó, además de la temperatura de reacción base de 530 °C, la reactividad de los VGOs frente a los dos catalizadores comerciales equilibrados fue evaluada a 550 °C. En la Figura 5.7 se muestran, en función del tiempo de reacción, las conversiones obtenidas con el VGO<sub>NC</sub> y el VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados de FCC (ECAT-D y ECAT-R) a ambas temperaturas de reacción. Puede observarse que, en términos generales y salvando las diferencias en la actividad de los catalizadores, los perfiles de conversión de las distintas alimentaciones son similares en sus evoluciones, y que además se corresponden con lo reportado en la literatura para este tipo de alimentaciones típicas del proceso, para el mismo tipo de reactor y condiciones de reacción similares (de Lasa y Kraemer, 1992; Gilbert y col., 2011). Como era de esperarse, la actividad catalítica aumentó con el incremento de la temperatura de reacción, siendo el VGO<sub>NC</sub> la alimentación de mayor reactividad a cada temperatura. Puede verse también una actividad notablemente mayor del catalizador ECAT-D, que fue atribuida a su mayor acidez en comparación con la del catalizador de residuos ECAT-R.

En la Tabla 5.3 se presentan las selectividades, composiciones y algunos indicadores de calidad de los distintos cortes de hidrocarburos obtenidos en el craqueo de los VGOs de distintos orígenes con los dos catalizadores comerciales a 530 y 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*. En general se puede observar un notable incremento en las selectividades a gases (GS y GLP) y una disminución de las selectividades a productos en el rango del LCO (C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub>) con el aumento de la temperatura a 550 °C. Cabe mencionar que, en esquemas convencionales de conversión en FCC, una mayor actividad catalítica suele reflejarse en una mayor producción de gases, lo que se relaciona directamente con la temperatura. Por su parte, las selectividades a LCO disminuyeron como consecuencia del incremento de la temperatura de reacción, que favorece las reacciones de craqueo que aumentan la producción de hidrocarburos más livianos fuera del rango del LCO. En cuanto a la

calidad del corte, a mayores temperaturas los valores disminuyeron. 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). En relación al coque, sus valores de selectividades aumentaron en función de la temperatura, inclusive duplicando los valores de selectividades obtenidos a 530 °C en el craqueo del VGO<sub>NC</sub>.



**Figura 5.7.** Conversión de VGO<sub>NC</sub> (●: 530 °C y ○: 550 °C) y VGO<sub>C</sub> (■: 530 °C y □: 550 °C) en función del tiempo de reacción a 530 y 550 °C sobre los catalizadores ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

Por su parte, al igual que los gases y el coque, la producción de gasolina también se incrementó con el aumento de la temperatura de reacción. En cuanto a su composición, la selectividad a olefinas y aromáticos aumentó, mientras que los hidrocarburos nafténicos disminuyeron con el incremento de la temperatura de reacción. En consecuencia, el incremento de los hidrocarburos de carácter aromático y olefínico tuvieron una mayor incidencia en la calidad del corte, generando un aumento del valor RON, siendo el catalizador ECAT-D el que más la favoreció, como era de esperarse.

**Tabla 5.3.** Selectividades, composición e indicadores de calidad de los cortes de hidrocarburos obtenidos en el craqueo del VGO<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub> con los dos catalizadores comerciales a 530 y 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % p/p.

	ECAT-D				ECAT-R			
	530 °C		550 °C		530 °C		550 °C	
	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>						
<i>S<sub>GS</sub> (% p/p)</i>	16.6	9.6	17.3	10.2	12.2	4.98	16.8	5.8
<i>S<sub>GLP</sub> (% p/p)</i>	20.0	8.1	22.6	9.7	18.6	6.92	20.9	8.4
<i>S<sub>Gasolina</sub> (% p/p)</i>	33.7	42.6	34.5	44.1	32.3	42.4	33.2	42.1
<i>Parafinas</i>	38.6	21.1	35.1	26.4	33.8	12.9	36.7	16.6
<i>Olefinas</i>	20.7	24.6	25.6	25.2	24.2	31.0	22.3	34.2
<i>Naftenos</i>	19.1	20.2	12.6	11.3	25.4	24.4	17.4	15.4
<i>Aromáticos</i>	21.6	34.1	26.7	37.1	16.6	31.7	23.5	33.8
<i>RON (% p/p)</i>	81.3	87.9	82.4	87.9	80.7	85.1	80.6	85.3
<i>S<sub>LCO</sub> (% p/p)</i>	28.3	35.2	22.8	30.8	35.7	41.8	26.4	39.4
<i>IC<sub>LCO</sub> (% p/p)</i>	22.4	21.2	23.8	21.6	23.9	22.3	24.5	22.7
<i>S<sub>Coque</sub> (% p/p)</i>	1.38	4.52	2.80	5.20	1.25	3.93	2.7	4.32

#### 5.4. Conclusiones parciales

Empleando el reactor Simulador de Riser CREC se evaluó la reactividad de alimentaciones de origen convencional y no convencional y la performance catalítica de dos catalizadores equilibrados (ECAT-D y ECAT-R). También se estudió el efecto causado por la temperatura de reacción sobre la conversión y la distribución de productos.

*Conversión.* Los valores de conversión obtenidos con el  $\text{Crud}_{\text{NC}}$  y el  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  (en el orden de 60-90 % *p/p*) sobre ambos catalizadores equilibrados resultan ser notablemente mayores en relación a los observados comercialmente para alimentaciones de origen convencional, usualmente en el rango entre 60-70 % *p/p*. Este comportamiento es atribuido a la elevada concentración de hidrocarburos livianos y *n-parafinas*, de más fácil craqueabilidad bajo las condiciones de reacción empleadas. En cuanto al  $\text{VGO}_{\text{C}}$ , sus valores de conversión fueron similares a los del proceso industrial de FCC.

*Selectividad.* Dependiendo de las características de la alimentación se pudieron observar diferencias notables en la distribución de los productos de reacción, al igual que en la composición y calidad de algunos cortes, como gasolina y LCO. La selectividad, composición y calidad de los distintos cortes estuvo dominada en algunos casos por la naturaleza de la alimentación y en otros por las propiedades de los catalizadores. En cuanto a los VGOs, alimentaciones típicas del proceso, el de origen no convencional  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  presentó bajas producciones de gasolina, LCO y coque en relación al de origen convencional  $\text{VGO}_{\text{C}}$ .

*Producción de coque.* A partir del análisis de oxidación a temperatura programada se pudo cuantificar la cantidad de coque depositado sobre la superficie de los catalizadores. Las alimentaciones de origen no convencional produjeron la menor cantidad de coque; sin embargo, el residuo  $\text{ATR}_{\text{NC}}$ , por su elevado contenido de especies aromáticas, principales precursoras del coque, fue la alimentación de mayor producción como era de esperarse, seguida por el VGO de origen convencional. Las bajas producciones de coque obtenidas con el  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  requieren especial atención, dado

que su combustión debe proveer la energía necesaria para mantener el nivel térmico de las reacciones de craqueo, endotérmicas.

*Naturaleza del coque.* A partir de los perfiles de combustión se pudo evidenciar la distinta naturaleza del coque depositado sobre la superficie de los catalizadores. En este sentido, el coque sobre el catalizador ECAT-D presentó sus picos de combustión a mayores temperaturas que el catalizador ECAT-R. Este desplazamiento a temperaturas más altas se corresponde con un coque de mayor grado de condensación, baja relación H/C y elevado carácter básico, que en presencia de los sitios ácidos en el catalizador, es adsorbido fuertemente, requiriendo así mayores temperaturas para su quemado.

*Efecto de la temperatura de reacción.* Para estudiar el efecto de la temperatura de reacción se llevaron a cabo experimentos de craqueo de VGO<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub>, encontrándose una mayor actividad sobre ambos catalizadores a mayor temperatura. Esta mayor actividad se vio reflejada en un incremento importante en la producción de gases y gasolina. 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.

## **Capítulo 6**

# **CO-PROCESAMIENTO CATALÍTICO DE FRACCIONES DE CRUDO DE ORIGEN NO CONVENCIONAL (VGO Y ATR) EN FCC**

### 6.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el co-procesamiento catalítico de un gas oil de vacío de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>) con otro de origen convencional (VGO<sub>C</sub>) y con un residuo atmosférico de origen no convencional (ATR<sub>NC</sub>). En la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> se usó una relación másica 50:50, mientras en la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> la relación fue 80:20. Estas alimentaciones fueron procesadas sobre dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC, el ECAT-D y el ECAT-R. Además de las dos mezclas, también se presentan los resultados del craqueo individual de los dos VGOs y del residuo ATR<sub>NC</sub>. La caracterización de las alimentaciones y de los catalizadores fue presentada y discutida en detalle en el *Capítulo 3*.

El objetivo es predecir el resultado de la incorporación parcial de cortes de origen no convencional a esquemas típicos de refinación, donde el FCC opera con VGOs convencionales, representados en esta Tesis por la carga VGO<sub>C</sub>. También se estudia el caso representado por una refinería donde el crudo sea totalmente de origen no convencional. Esta opción no es esperable en lo inmediato, pero los experimentos podrían aportar información de interés, particularmente para el caso en que el FCC utilice un VGO no convencional al que se le incorporen residuos.

Los experimentos de craqueo de hidrocarburos se llevaron a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC, con tiempos de reacción de 5, 10, 20 y 30 s, a una temperatura de reacción de 550 °C, y con una relación másica catalizador/alimentación de 5.0, cargando 1.0 g de catalizador en todos los casos. Los resultados presentados en este capítulo se clasifican en dos series de experimentos: el primero, el co-procesamiento de VGO<sub>NC</sub> con VGO<sub>C</sub>, y el segundo, co-procesamiento de VGO<sub>NC</sub> con ATR<sub>NC</sub>. Los ítems que serán discutidos en este capítulo son: i) la conversión, reactividad de cada alimentación y la actividad de cada catalizador, ii) la distribución de productos, el efecto de la composición de distintas alimentaciones y de las propiedades del catalizador, y iii) el coque, sus rendimientos y propiedades.

## **6.2. Co-procesamiento catalítico de VGO<sub>NC</sub> con VGO<sub>C</sub>**

Como ya se mencionara, la caracterización del VGO<sub>NC</sub> mostró una elevada concentración de hidrocarburos livianos, particularmente *n-parafinas*, de elevada reactividad bajo las condiciones de reacción empleadas en los procesos comerciales y en el Simulador de Riser CREC para esta Tesis. Acorde a sus propiedades, los experimentos de craqueo catalítico de esta carga realizados a distintas temperaturas (530 y 550 °C) presentados en el *Capítulo 5*, mostraron una elevada selectividad hacia la producción de gases (GS y GLP), bajas selectividades hacia los productos de mayor demanda como los cortes de gasolina (C<sub>5</sub>-216 °C) y LCO (216-344 °C), y también una reducida producción de coque, en comparación con los observados con las alimentaciones típicas del proceso FCC. Las bajas selectividades hacia gasolina, LCO y coque podrían convertirse en limitaciones en el caso que este tipo de VGO de origen no convencional se emplee como la única carga a las unidades de FCC, al menos bajo las tecnologías y configuraciones utilizadas actualmente.

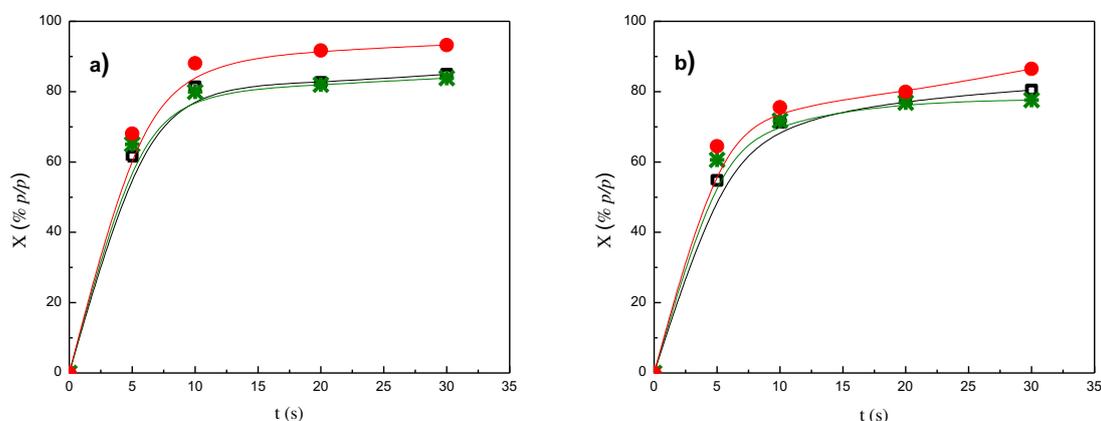
Los resultados obtenidos en el craqueo del VGO<sub>NC</sub> sugieren la búsqueda de alternativas que puedan mejorar este probable impacto negativo de estos cortes. Antes que realizar alguna reforma técnica o modificación en la refinería, típicamente costosas y demandantes de estudios severos, el co-procesamiento con cargas de origen convencional se presenta como una alternativa simple y probablemente eficiente para que las unidades de FCC obtengan mejores rendimientos, en la medida que las refinerías puedan responder a esta configuración (Zheng y col., 2003). Esta necesidad estimula los esfuerzos de investigación sobre el impacto del co-procesamiento de alimentaciones de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>), en su conversión y los productos generados.

### 6.2.1. Conversión

Al igual que en el *Capítulo 5* la conversión se calculó como la sumatoria de los rendimientos de los cortes de 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. En la Figura 6.1 se muestran las conversiones obtenidas en el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, VGO<sub>C</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R en función del tiempo de reacción a 550 °C. Los perfiles obtenidos presentaron comportamientos típicos, cuya conversión aumentó siempre en función del tiempo de reacción, como es de esperar para un reactor batch, tal como el Simulador de Riser CREC.

Como ha sido demostrado, la alimentación de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>) fue la más reactiva frente a estos catalizadores al ser alimentada como la única carga, presentando mayores valores de conversión, por encima de los obtenidos comercialmente, tal mayor reactividad fue atribuida a su elevado contenido de *n*-parafinas, de 83.2 % *p/p*, frente al 62 % *p/p* presentes en el VGO<sub>C</sub> de origen convencional. Sin embargo, cuando se co-procesó la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> si bien es de esperarse una menor conversión total en una mezcla de los componentes con diferente reactividad, considerando que actúan independientemente, puede observarse que los valores de conversión reproducen, para cada catalizador, muy cercanamente los valores observados en la conversión individual del VGO de origen convencional. Estas observaciones podrían considerarse la evidencia de interacciones entre diversos componentes, o grupos, de cada VGO. Considerando las notorias diferencias en composición, podría especularse que los hidrocarburos presentes en el VGO<sub>C</sub> de origen convencional se adsorben más fuertemente que las *n*-parafinas de presencia mayoritaria en el VGO<sub>NC</sub> de origen no convencional, inhibiendo así su conversión. Además de las diferencias observadas en los valores de conversión, los cambios más importantes se observaron en la distribución de productos y en la calidad de los distintos cortes obtenidos.

Independientemente de la alimentación, el catalizador ECAT-D fue más activo que el catalizador ECAT-R, que fue desarrollado específicamente para el procesamiento de residuos. Su mayor actividad podría atribuirse al mayor contenido de zeolita Y, 16.9 % *p/p* frente a un 14.8 % *p/p* en el catalizador ECAT-R, al área superficial específica más alta y al mayor grado de acidez. Otro justificativo de la menor actividad del catalizador ECAT-R es la mayor concentración de metales contaminantes depositados sobre su superficie, en especial, el alto contenido de vanadio, que duplica la concentración observada en el catalizador ECAT-D, dado que, como catalizador empleado en el procesamiento de residuos enfrentó cargas con concentración de metales más elevadas.



**Figura 6.1.** Conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), VGO<sub>C</sub> (\*) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> (□) en función del tiempo de reacción a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

## 6.2.2. Distribución de productos

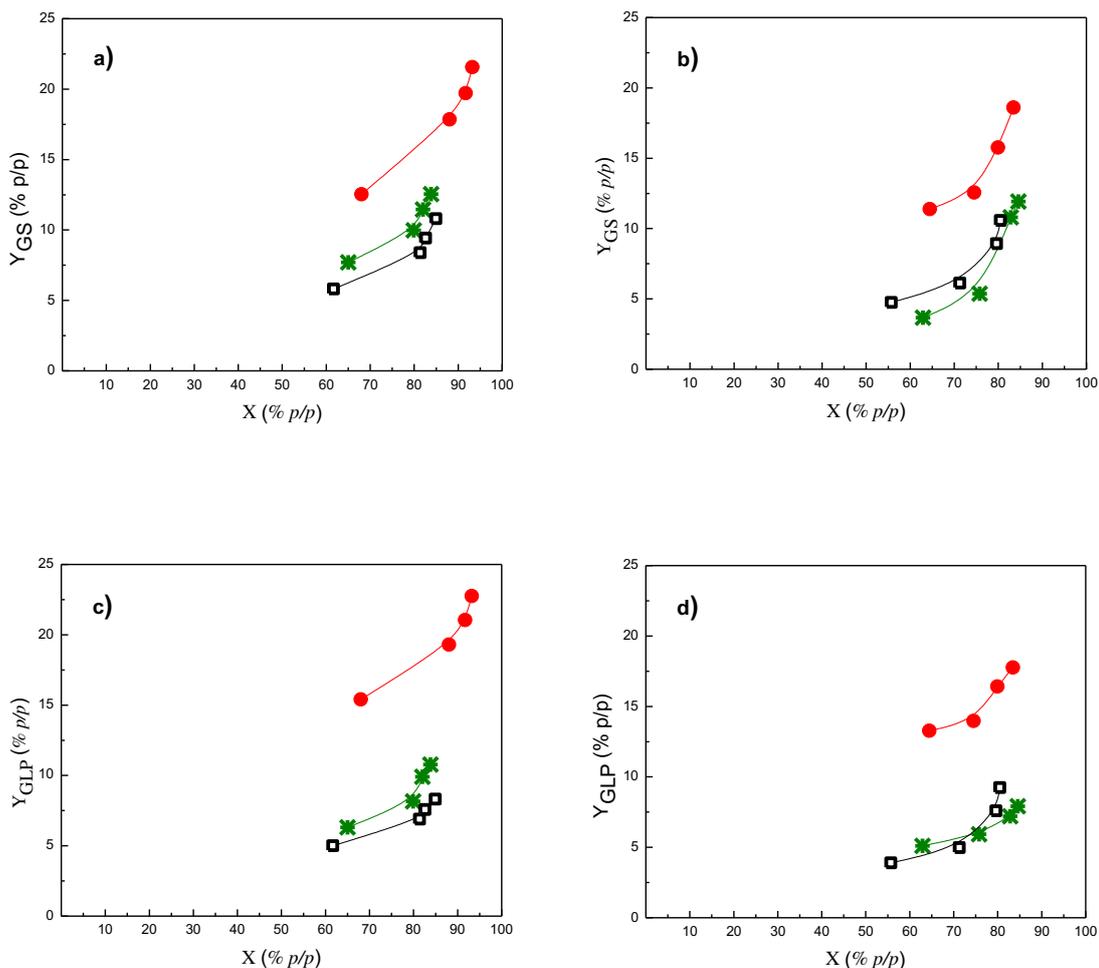
### 6.2.2.1. Gases (gas seco, GS, y gas licuado de petróleo, GLP)

En la Figura 6.2 se muestran las producciones de gases en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, VGO<sub>C</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Al igual que lo observado y analizado en el *Capítulo 5*, las curvas de producción obtenidas mostraron que los gases son productos primarios estables cuya producción se incrementa linealmente en función

de la conversión. Sin embargo, se observa que a altas conversiones la producción de gases aumenta más aceleradamente, reflejando así la contribución del sobre craqueo de cortes más pesados, que originan hidrocarburos más livianos en el rango de los gases.

El VGO de origen no convencional, como era de esperarse, presentó la mayor producción de gases en concordancia con su mayor craqueabilidad, como consecuencia de su mayor contenido de *n-parafinas*. La mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub>, por su parte, produjo menos gases en relación al VGO<sub>NC</sub>, incluso con valores por debajo de los observados para el VGO de origen convencional. En el caso particular del GS, a valores de conversión de aproximadamente 65 % *p/p*, su producción se redujo hasta en un 62 %, mientras el GLP hasta un 65 %. En general, los rendimientos obtenidos con la mezcla se aproximaron a los del VGO<sub>C</sub>, lo que indica una marcada influencia de los hidrocarburos pesados presentes en el VGO<sub>C</sub> cuando hacen parte de la mezcla.

Las propiedades derivadas de la diferente formulación de los catalizadores ECAT-D y ECAT-R se reflejaron claramente en los rendimientos de los diferentes productos obtenidos con cada uno de ellos. En efecto, con todas las alimentaciones, el catalizador ECAT-D mostró una mayor selectividad a gases (GS y GLP), acorde a su mayor actividad en relación al catalizador ECAT-R.



**Figura 6.2.** Producción de GS y GLP en función de la conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), VGO<sub>C</sub> (\*) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a y c) y ECAT-R (b y d).

En la Tabla 6.1 se presentan la selectividad y la olefinicidad del corte GLP obtenidas con las distintas alimentaciones a una conversión aproximada de 65 % *p/p* sobre ambos catalizadores a 550 °C. La selectividad se calculó como la relación entre el rendimiento de cada corte (GS y GLP) y la conversión de la alimentación, y los valores obtenidos se correspondieron con los de producción, siendo el VGO de origen no convencional el que mostró mayores valores. En cuanto a la olefinicidad, expresada como la relación  $(C_3^-+C_4^-)/(GLP)$ , sus valores fueron similares con todas las alimentaciones utilizadas sobre un dado catalizador; sin embargo, las diferencias más importantes se observaron entre catalizadores. Por ejemplo, la menor acidez Brönsted en el catalizador ECAT-R justifica que la olefinicidad del corte GLP que genera sea más

elevada, dado que las reacciones de transferencia de hidrógeno tendrían menor intensidad y las olefinas en el grupo podrían conservarse en mayor extensión (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996; Sadeghbeigi, 2012).

**Tabla 6.1.** Selectividad y olefinicidad del corte GLP para las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

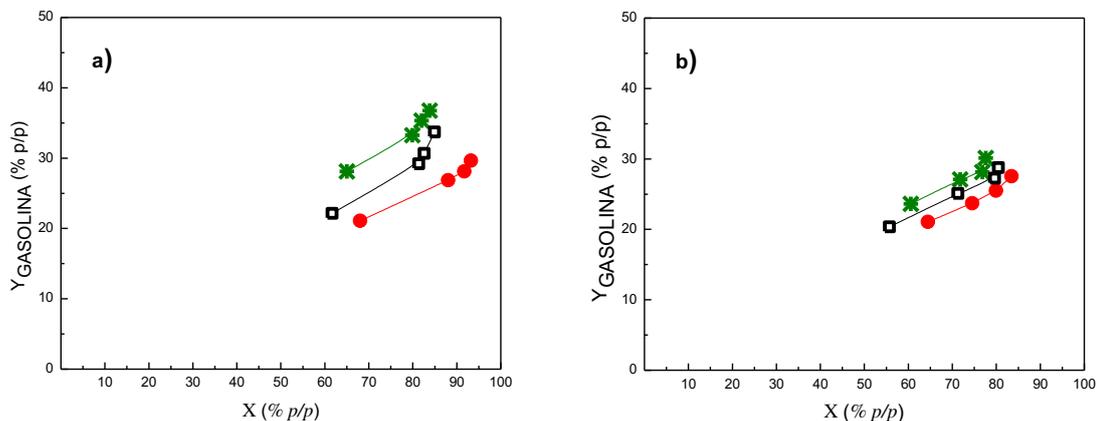
	ECAT-D			ECAT-R		
	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>
S <sub>GLP</sub> (% <i>p/p</i> )	22.6	9.7	8.1	20.9	8.4	6.5
(C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> )/GLP	0.91	0.90	0.92	0.94	0.92	0.93

#### 6.2.2.2. Gasolina

En la Figura 6.3 se muestran las producciones de gasolina en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, VGO<sub>C</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Al igual que lo observado en el *Capítulo 5*, las curvas de producción de gasolina mostraron linealidad en un amplio rango de conversión, que evidenció que la gasolina es un producto primario que no se sobrecraquea para dar productos más livianos. En cambio, a conversiones elevadas sus curvas de producción aumentaron rápidamente como consecuencia del sobrecraqueo del corte LCO, que da origen a más hidrocarburos en el rango de la gasolina.

El VGO<sub>NC</sub> fue la alimentación que presentó las menores producciones de gasolina, con valores máximos del 28 % *p/p*. El VGO<sub>C</sub> alcanzó producciones de hasta 37 % *p/p*, cercanas a las obtenidas típicamente en el proceso comercial de FCC. En general, los valores obtenidos con el VGO<sub>NC</sub> para una conversión dada fueron menores que los obtenidos típicamente en el proceso comercial con alimentaciones convencionales. La producción de gasolina con la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> resultó mayor que la del VGO<sub>NC</sub> como era de esperarse, mostrando valores de hasta 34 % *p/p* a una conversión del 85 % *p/p*.

En cuanto a la comparación entre catalizadores, como era de esperarse, la mayor producción de gasolina se dio sobre el catalizador ECAT-D, específicamente diseñado para maximizar su producción y calidad. Además de las diferencias observadas en la producción de gasolina, otros cambios importantes se observaron en su composición y calidad.



**Figura 6.3.** Producción de gasolina en función de la conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), VGO<sub>C</sub> (\*) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> (□) a 550 °C sobre los catalizadores ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la Tabla 6.2 se presentan la selectividad, composición según grupos de hidrocarburos y calidad (número de octanos, RON) del corte gasolina obtenidos a una conversión aproximada de 65 % p/p. A excepción del VGO<sub>NC</sub>, los valores de selectividades a gasolina obtenidos con el catalizador ECAT-D, diseñado para optimizar su producción y calidad, se encuentran en el rango de los obtenidos comercialmente, usualmente en el rango 40-55 % p/p. Como ha sido discutido, la mayor actividad del catalizador ECAT-D se debe a la combinación adecuada de sus propiedades ácidas y estructurales.

La composición del corte gasolina es determinante para establecer su calidad como combustible. En este sentido, un mayor contenido de especies aromáticas y olefinas aumentan su calidad. Sin embargo, el contenido de estos hidrocarburos es regulado teniendo en cuenta las especificaciones ambientales vigentes. En la Tabla 6.2 puede observarse que sobre el catalizador ECAT-D se favoreció particularmente la producción de hidrocarburos aromáticos en gasolina. Las propiedades ácidas del

catalizador ECAT-D favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno, que consumen olefinas y naftenos para producir parafinas y aromáticos; de esta forma se justifica la mayor producción de aromáticos en el corte.

**Tabla 6.2.** Selectividades, composición y calidad (número de octanos, RON) del corte gasolina a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

	ECAT-D			ECAT-R		
	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>
S <sub>Gasolina</sub> (% <i>p/p</i> )	34.5	44.1	42.4	33.2	42.1	36.6
<i>Parafinas</i>	35.1	26.4	30.5	36.7	16.6	35.6
<i>Olefinas</i>	25.6	25.2	28.6	22.3	34.2	25.8
<i>Nafténicos</i>	12.6	11.3	7.5	17.4	15.4	12.5
<i>Aromáticos</i>	26.7	37.1	31.4	23.5	33.8	26.1
RON	82.4	87.9	86.6	80.6	85.3	83.6

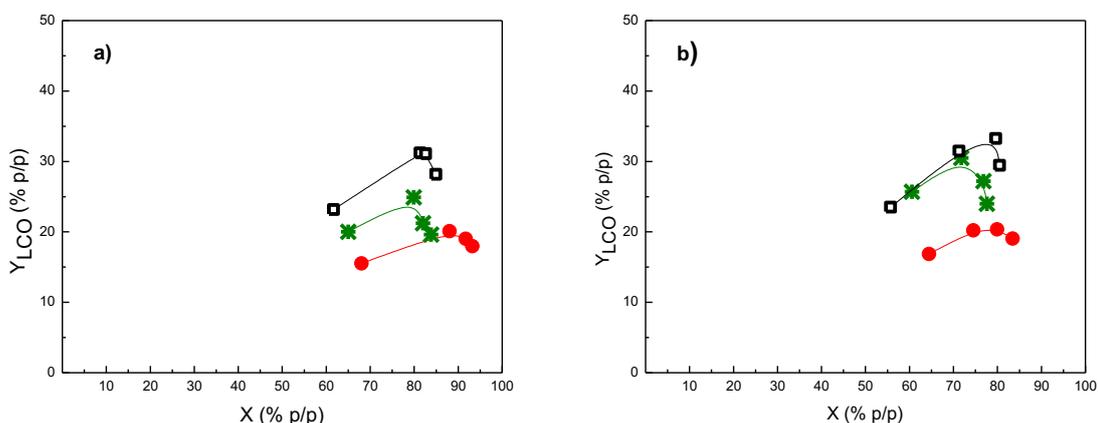
Por su parte, como era de esperarse, dada la contribución del VGO<sub>C</sub>, al procesar la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub>, la proporción de aromáticos y olefinas en gasolina aumentaron con respecto al VGO<sub>NC</sub>, los aromáticos hasta un 18 %, mientras que la proporción de olefinas hasta un 12 % sobre el catalizador ECAT-D. En el caso del catalizador ECAT-R se presentaron incrementos de 11 % y 16 %, respectivamente.

Como se observa en la Tabla 6.2, la gasolina producida con el catalizador ECAT-D, como era de esperarse, muestra una mejor calidad que la obtenida con el catalizador ECAT-R, como lo indica su mayor RON. En base a los resultados obtenidos, si se pretende seleccionar uno de los dos catalizadores con el propósito de producir gasolina y de mejor calidad, el catalizador ECAT-D resultaría ser obviamente el elegido.

### 6.2.2.3. LCO

En la actualidad la gasolina sigue siendo el principal producto obtenido en la unidad de FCC; sin embargo, la creciente demanda de combustibles diesel ha sido en algunos casos motivo de cambios en el modo de operación de las unidades de FCC, tendiendo a maximizar la producción de LCO. En la Figura 6.4 se muestran las

producciones de LCO en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, VGO<sub>C</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Los perfiles de producción obtenidos con las tres alimentaciones son característicos de la conversión de VGO en unidades comerciales de FCC (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001; Jiménez-García y col., 2011), con máximos valores de producción a conversiones intermedias, para luego sufrir reacciones de craqueo secundarias, dado que este corte es un producto intermedio que conduce a la formación de productos más livianos. Así, el corte LCO puede definirse como un producto primario inestable de la conversión del VGO. En este sentido, si se quiere incrementar la selectividad a LCO, pero mantener un nivel de conversión aceptable, es necesario evitar el sobrecraqueo de este producto, para lo que se debe lograr cierto control de la severidad del proceso.



**Figura 6.4.** Producción de LCO en función de la conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), VGO<sub>C</sub> (\*) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

De los dos VGOs craqueados, los mayores rendimientos a LCO se alcanzaron con el VGO de origen convencional, con valores de producción de hasta un 9 % p/p mayores a los obtenidos con el VGO de origen no convencional, comportamiento que era de esperarse, dada la mayor concentración de hidrocarburos pesados en el VGO<sub>C</sub>. Al procesar la mezcla VGO<sub>C</sub>:VGO<sub>NC</sub> se mejoró la producción del corte LCO, con valores máximos de hasta un 12 % p/p mayores al VGO<sub>NC</sub>. Finalmente, los valores de producción obtenidos con la mezcla estuvieron en el rango 23-33 % p/p, los cuales

fueron superiores a los obtenidos comercialmente (15-24 % *p/p*), probablemente debido a las condiciones de reacción empleadas en esta Tesis Doctoral.

Notables diferencias fueron observadas al comparar los dos catalizadores usados, tanto en la selectividad como en la calidad del corte. En la Tabla 6.3 se muestran los valores de selectividad y calidad del corte LCO obtenidos en el craqueo de los VGOs y la mezcla, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*. En correspondencia con lo observado en la Figura 6.4, el catalizador ECAT-R presentó la mayor selectividad, además de una mejor calidad del corte con respecto al catalizador ECAT-D.

La alimentación de origen convencional presentó la menor calidad del corte LCO, dada la mayor proporción de especies aromáticas en la composición del VGO<sub>C</sub> que favorece la producción de aromáticos afectando así la calidad del corte. Puede observarse que el co-procesamiento de los VGOs produjo una mejora en la calidad del LCO resultante respecto al VGO de origen convencional, lo que puede considerarse un aspecto positivo. En base a los resultados obtenidos, se pudo confirmar que la calidad del corte LCO está condicionada por las características de la alimentación, las propiedades del catalizador y las condiciones del proceso en general (Diesel Fuel, 1998).

**Tabla 6.3.** Selectividad y calidad del corte LCO para las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

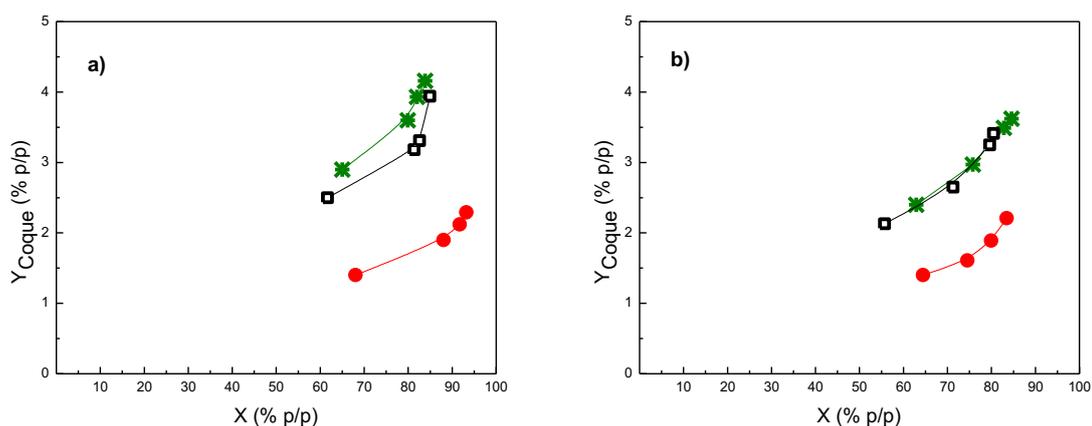
	ECAT-D			ECAT-R		
	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub>	VGO <sub>C</sub>	VGO <sub>NC</sub> :VGO <sub>C</sub>
S <sub>LCO</sub> (% <i>p/p</i> )	22.8	30.8	37.6	26.4	39.4	44.1
IC <sub>LCO</sub>	23.8	21.6	22.3	24.5	22.7	23.3

### 6.2.3. Coque. Rendimientos y propiedades

La energía necesaria para sostener las reacciones de craqueo que se llevan a cabo dentro del reactor riser es aportada por la combustión (en el regenerador) del coque

depositado sobre el catalizador y transportada por las mismas partículas catalíticas en circulación. De allí la importancia de estudiar la producción y calidad del coque depositado sobre estos catalizadores equilibrados, con distinta formulación, a partir del craqueo de alimentaciones con distintas características.

En la Figura 6.5 se muestran las producciones de coque en función de la conversión durante el craqueo de  $VGO_{NC}$ ,  $VGO_C$  y la mezcla  $VGO_{NC}:VGO_C$  sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Las cantidades de coque fueron calculadas integrando las áreas bajo las curvas de los perfiles de TPO de los catalizadores coqueados (ver Figura 6.6). Las producciones de coque, tal como se muestra en la Figura 6.5, presentan un comportamiento creciente con la conversión, cuyos perfiles son similares a los reportados por otros autores, donde puede apreciarse el carácter secundario de este producto (Young y col., 2002).



**Figura 6.5.** Producción de coque en función de la conversión de  $VGO_{NC}$  (●),  $VGO_C$  (\*) y la mezcla  $VGO_{NC}:VGO_C$  (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

Independientemente de la alimentación utilizada, el catalizador con mayor actividad (ECAT-D) presentó la mayor producción de coque. La mayor densidad y fuerza de los sitios ácidos en el catalizador ECAT-D le permite retener con mayor fuerza y en mayor proporción las especies precursoras de coque, favoreciendo así las reacciones que conducen a su formación, en especial las de oligomerización, transferencia de hidrógeno y condensación (Foster y col., 2012; Park y col., 2010). En el caso del catalizador ECAT-R, la menor formación de coque se debería en principio a un

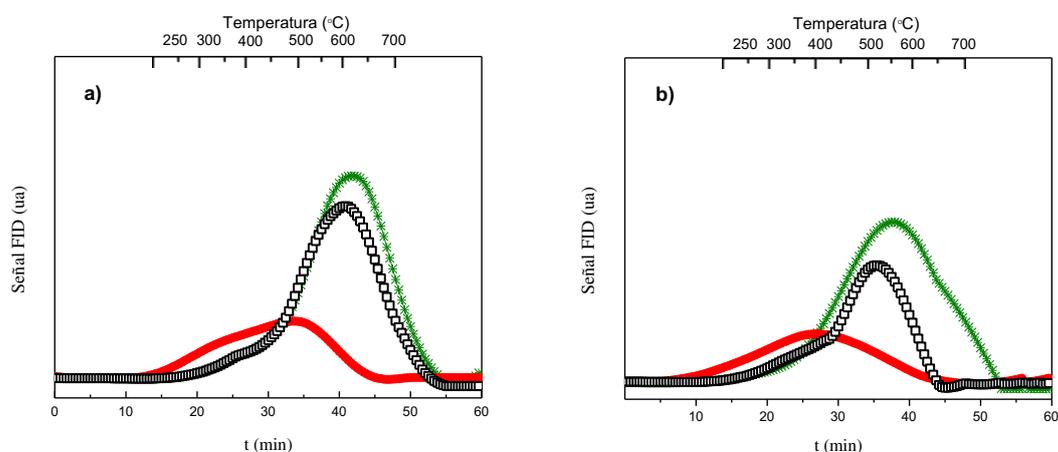
efecto combinado de su menor acidez y su mayor mesoporosidad, en relación con el catalizador ECAT-D. Este comportamiento en catalizadores con elevada mesoporosidad ha sido observado previamente por otros autores (Choi y col., 2009; Mochizuki., 2012), quienes lo han atribuido a la mayor interconectividad de los mesoporos intracrystalinos que evita el bloqueo de los poros por deposiciones carbonosas, y a que, además, la mayor mesoporosidad mejora la difusión de las moléculas voluminosas precursoras de coque hacia el exterior de la estructura zeolítica del catalizador (Choi y col., 2009).

Como era de esperarse, el craqueo del VGO<sub>NC</sub> mostró rendimientos a coque significativamente menores, con producciones por debajo del 2.5 % *p/p*, valores que se encuentran fuera del rango de los obtenidos en el proceso comercial (usualmente entre 4 y 8 % *p/p*). Este comportamiento se debe a la mayor proporción de especies parafínicas en esta alimentación, que son menos reactivas en cuanto a la producción de coque. Por su parte, al craquear la mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub>, las producciones de coque fueron notablemente similares a las del VGO<sub>C</sub> de origen convencional alcanzando valores de 3.9 % *p/p*, similares a los obtenidos típicamente en las refinerías con alimentaciones convencionales.

En la Figura 6.6 se muestran los perfiles de combustión del coque depositado sobre la superficie de ambos catalizadores durante el craqueo de las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*. Los perfiles de combustión mostraron un pico principal a temperaturas mayores a 400 °C, con desplazamientos a temperaturas más altas en el caso del catalizador ECAT-D. Por ejemplo, sobre el catalizador ECAT-D el pico de combustión presentado por el VGO<sub>C</sub> aparece a una temperatura de 630 °C, mientras que sobre el catalizador ECAT-R aparece desplazado a una temperatura menor a 560 °C. La diferencia observada en los picos de combustión fue discutida previamente, y atribuida a la distinta naturaleza y ubicación del coque depositado sobre cada catalizador.

Considerando las características de la alimentación, puede observarse que el coque depositado sobre ambos catalizadores a partir del craqueo del VGO<sub>NC</sub> mostró temperaturas de combustión significativamente más bajas que el depositado a partir del VGO<sub>C</sub> o la mezcla. La mayor proporción de especies con estructura base aromática en el VGO<sub>C</sub> (36.4 % *p/p*) y parafínicas en el VGO<sub>NC</sub> (83.2 % *p/p*) son las responsables de

estas diferencias significativas. Las especies aromáticas favorecen una mayor producción de coque, además con mayor grado de condensación que requiere de elevadas temperaturas para su combustión, mientras las parafinas de menor potencial para su formación, favorecen un coque menos condensado (mayor relación H/C) que se quema a menores temperaturas. La mezcla VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> presentó un comportamiento similar al obtenido con el VGO<sub>C</sub> producto de las posibles interacciones entre cada fracción que conforman la mezcla, ya discutidas en relación a la performance de conversiones y producciones de cada carga.



**Figura 6.6.** Perfiles de combustión (TPO) del coque formado del craqueo de VGO<sub>NC</sub> (●), VGO<sub>C</sub> (\*) y VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> (□) en función del tiempo de reacción a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

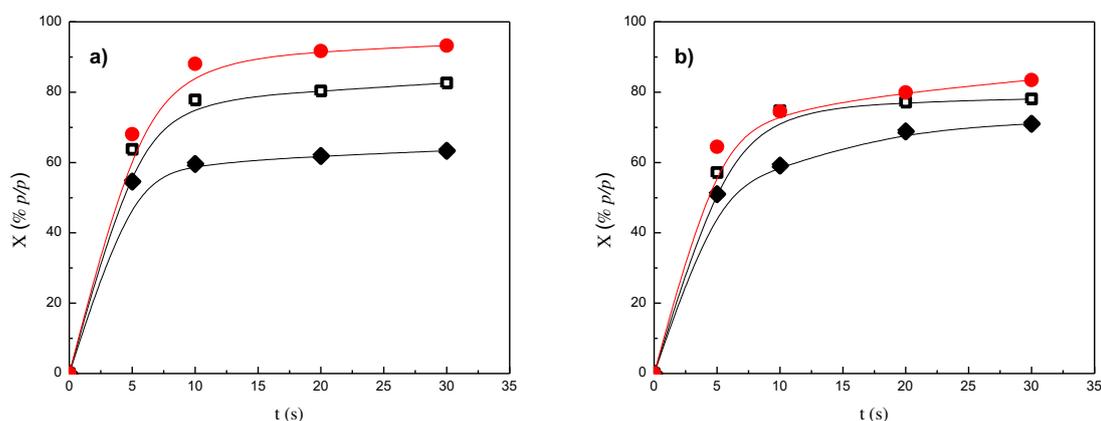
### 6.3. Co-procesamiento catalítico de VGO<sub>NC</sub> con ATR<sub>NC</sub>

Para poder definir adecuadamente el potencial de procesamiento de cargas de origen no convencional es necesario considerar los cortes residuales de los mismos, como los fondos de torres atmosféricas. Si bien no sería factible que actualmente una refinería nacional opere exclusivamente con un crudo de origen no convencional, ello no inhabilita estudiar esa posibilidad. En tal sentido, el co-procesamiento del VGO<sub>NC</sub> y una fracción del correspondiente ATR<sub>NC</sub> es por cierto una alternativa que reproduce la actualmente creciente utilización de residuos. Además de los posibles cambios que podrían producirse en la distribución de productos, el uso de residuos resulta un

incentivo extra para lograr una mayor conversión del fondo del barril, tal como se discutiera en el *Capítulo 1*. Es de interés entonces observar cual es la contribución de un residuo atmosférico  $ATR_{NC}$  de un crudo de origen no convencional a los productos del FCC en caso de ser co-procesados con un VGO del mismo origen. La mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  con relación másica 80:20 fue evaluada frente a dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC (ECAT-D y ECAT-R). La proporción de residuos agregada al  $VGO_{NC}$  fue considerada en base a las cargas residuales usadas típicamente en las unidades comerciales de FCC, que oscilan entre 10 y 20 % *p/p* (Mitchell y col., 1993).

### 6.3.1. Conversión

En la Figura 6.7 se muestran las conversiones obtenidas en el craqueo de  $VGO_{NC}$ ,  $ATR_{NC}$  y la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R en función del tiempo de reacción a 550 °C. Los perfiles obtenidos presentaron comportamientos típicos, cuya conversión aumentó siempre en función del tiempo de reacción, como es de esperar para un reactor batch, tal como el Simulador de Riser CREC.



**Figura 6.7.** Conversión del  $VGO_{NC}$  (●),  $ATR_{NC}$  (◆) y la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  (□) en función del tiempo de reacción a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

El VGO<sub>NC</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> mostraron una mayor reactividad que el residuo ATR<sub>NC</sub> sobre el catalizador ECAT-D. Sin embargo, en el craqueo del ATR<sub>NC</sub> el catalizador ECAT-R resultó ser más activo que el catalizador ECAT-D, a pesar de su menor grado de acidez. Este comportamiento diferencial en el procesamiento de residuos era de esperarse, dada la formulación del catalizador ECAT-R, diseñado con mayor mesoporosidad teniendo en cuenta las cargas residuales que debe procesar, favoreciendo así la difusión de reactivos hacia el interior de los sitios activos y de productos hacia el exterior. En el caso de la mezcla, su conversión difirió del comportamiento de cada alimentación individual. Sin embargo, los valores de conversión alcanzados con la mezcla continúan siendo relativamente altos.

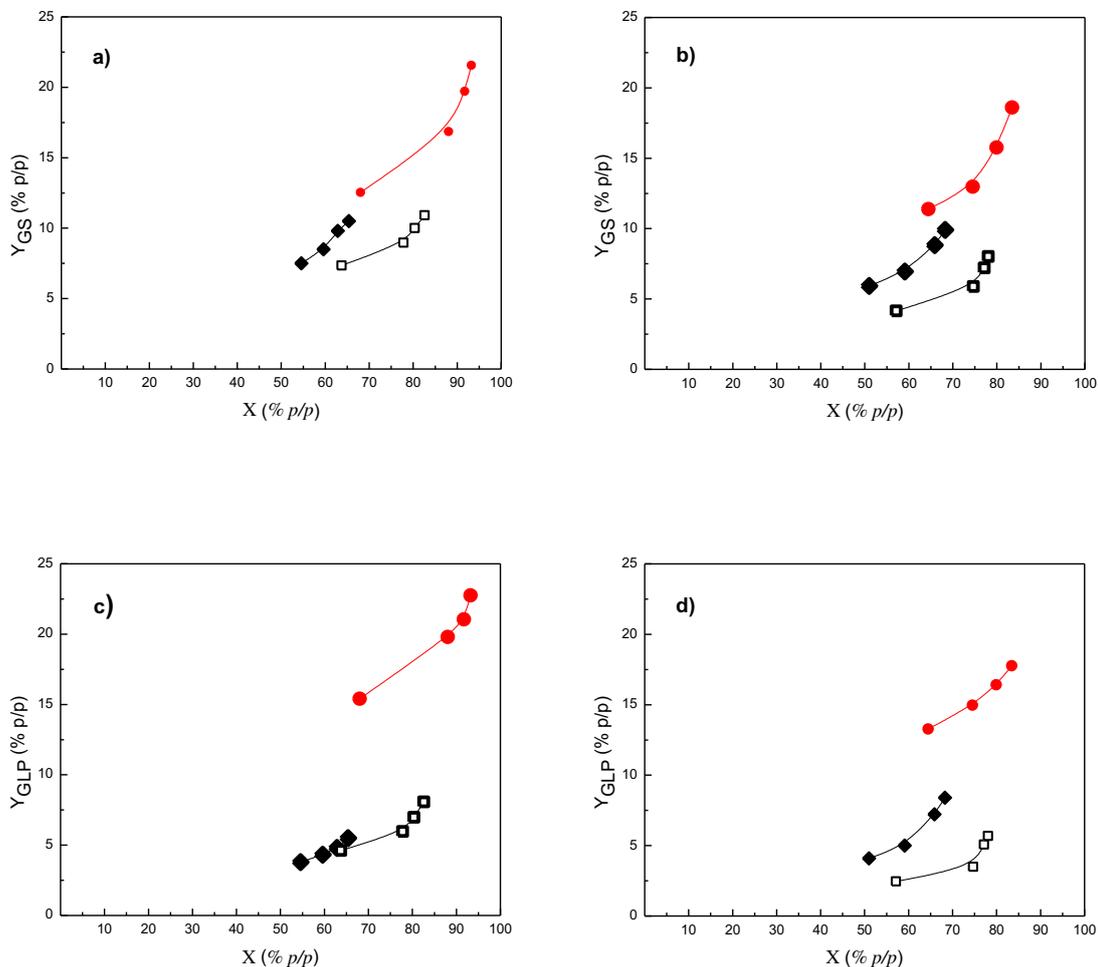
### 6.3.2. Distribución de productos

#### 6.3.2.1. Gases (gas seco, GS, y gas licuado de petróleo, GLP)

En la Figura 6.8 se muestran las producciones de gases en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Como se discutió en la Sección 6.2.2.1, las curvas de producción obtenidas mostraron que los gases son productos primarios estables cuya producción se incrementa linealmente en función de la conversión. Sin embargo, a altas conversiones, la producción aumenta más aceleradamente, reflejando la contribución del sobrecraqueo de cortes más pesados, que originan hidrocarburos más livianos en el rango de los gases. Al igual que lo observado en el craqueo a 530 °C, la mayor producción de gases se obtuvo con el catalizador ECAT-D, catalizador que se caracteriza por la mayor densidad y fuerza de sitios ácidos que el catalizador ECAT-R.

El VGO<sub>NC</sub>, como era de esperarse, presentó la mayor producción de gases en concordancia con su mayor craqueabilidad como consecuencia de su mayor contenido de *n*-parafinas. La mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub>, por su parte, produjo menos gases en relación al VGO<sub>NC</sub>, incluso con valores por debajo de los observados para el residuo ATR<sub>NC</sub>. En el caso particular del GS, a valores de conversión de aproximadamente 65 % *p/p*, su producción se redujo hasta en un 55 %, mientras el GLP hasta un 80 %. En

general, los rendimientos obtenidos con la mezcla se aproximaron a los del ATR<sub>NC</sub>, lo que indica una marcada influencia de los hidrocarburos pesados presentes en el ATR<sub>NC</sub> cuando hacen parte de la mezcla.



**Figura 6.8.** Producción de GS y GLP en función de la conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◆) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a y c) y ECAT-R (b y d).

En la Tabla 6.4 pueden observarse los valores de selectividad y olefinicidad obtenidos en el craqueo de las distintas alimentaciones bajo las condiciones de reacción dadas. La olefinicidad, expresada como la relación  $(C_3^= + C_4^=)/(GLP)$ , fue mayor sobre el catalizador ECAT-R, siendo la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> junto con el VGO<sub>NC</sub> los que mostraron valores mayores de olefinicidad. Cuanto menor fue la acidez Brønsted del catalizador, caso del ECAT-R, 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

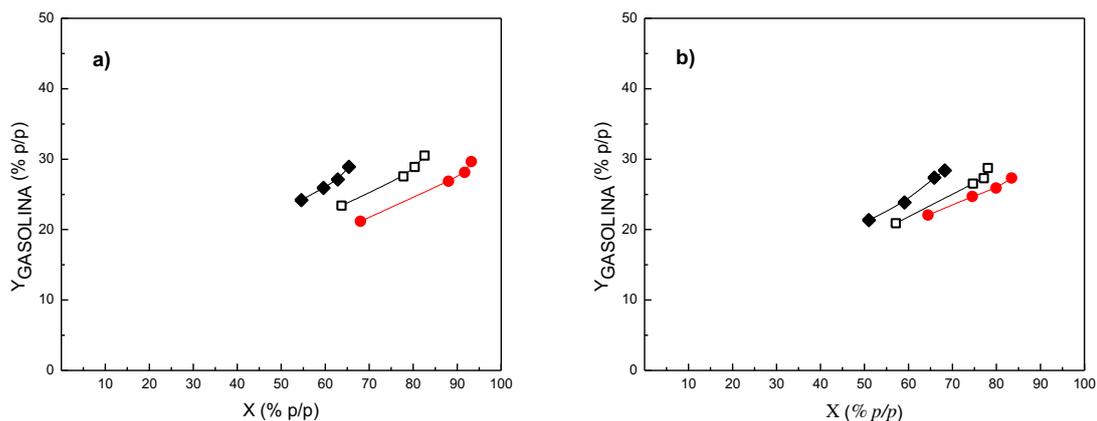
incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno que, como es sabido, consumen olefinas y naftenos para producir parafinas y aromáticos y dependen de la densidad de sitios ácidos en el catalizador (Sedran, 1994; Cumming y Wojciechowski 1996; Sadeghbeigi, 2012). En cuanto a la selectividad, a una conversión dada el VGO<sub>NC</sub> de origen no convencional presentó la mayor selectividad a GLP como pudo observarse también en la Figura 6.8.

**Tabla 6.4.** Selectividad y olefinicidad del corte GLP obtenida con las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

	ECAT-D			ECAT-R		
	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub> :ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub> :ATR <sub>NC</sub>
S <sub>GLP</sub> (% <i>p/p</i> )	22.6	8.42	7.25	20.9	10.0	6.1
(C <sub>3</sub> <sup>=</sup> +C <sub>4</sub> <sup>=</sup> )/GLP	0.91	0.87	0.93	0.94	0.90	0.97

### 6.3.2.2. Gasolina

En la Figura 6.9 se muestran las producciones de gasolina en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. Con todas las alimentaciones y sobre ambos catalizadores las curvas de producción de gasolina mostraron un incremento lineal con la conversión, que evidencia que la gasolina es un producto primario y no se sobrecraquea para dar compuestos más livianos como gas seco o GLP. Al contrario, a conversiones elevadas la producción aumenta más aceleradamente, reflejando el sobrecraqueo del corte LCO, que da origen a más hidrocarburos en el rango de la gasolina. La comparación entre catalizadores muestra que siguen una performance similar a la observada para los gases, donde el catalizador ECAT-D presentó la mayor actividad en su producción, aunque en este caso se observan diferencias menos marcadas en sus rendimientos. El VGO<sub>NC</sub> fue la carga que presentó los valores más bajos de producción de gasolina, con valores máximos del 28 % *p/p*, mientras al agregar el residuo ATR<sub>NC</sub> la producción de gasolina se incrementó como era de esperarse, alcanzando valores de hasta 31 % *p/p*.



**Figura 6.9.** Producción de gasolina en función de la conversión de VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◆) y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la Tabla 6.5 se presentan los valores de selectividad, composición y calidad (número de octanos, RON) del corte gasolina obtenidos a una conversión aproximada de 65 % *p/p* para todas las alimentaciones de origen no convencional, sobre ambos catalizadores. La selectividad a gasolina tuvo valores que variaron entre 35 % *p/p* para el VGO<sub>NC</sub> y 44 % *p/p* para el ATR<sub>NC</sub> sobre el catalizador ECAT-D, y entre 33 % *p/p* para el VGO<sub>NC</sub> y 42 % *p/p* para el ATR<sub>NC</sub>, sobre el catalizador ECAT-R. La adición del residuo al VGO<sub>NC</sub> mejoró notablemente la selectividad a gasolina, mostrando incrementos de hasta 40 % *p/p* en el catalizador ECAT-D y del 37 % *p/p* en el catalizador ECAT-R. Los valores de producción obtenidos con la mezcla fueron cercanos a los observados comercialmente, cuyos valores varían en el rango 40-55 % *p/p* (Jiménez-García y col., 2011), la menor selectividad es debida a que en estos experimentos se obtuvieron mayores selectividades a LCO que las de una unidad comercial, como se discutirá más adelante.

En cuanto a la composición del corte, la menor concentración de aromáticos en gasolina se dió con el catalizador ECAT-R, que podría deberse a un efecto combinado de su mayor mesoporosidad y menor acidez en comparación con el catalizador ECAT-D. Una mesoporosidad mayor mejora el transporte difusivo de las moléculas en el rango de la gasolina, así, los hidrocarburos en este rango se verían menos involucrados en reacciones de transferencia de hidrógeno, que favorecen la formación de aromáticos

(Martínez y col., 2012). Además de la mayor mesoporosidad, la menor extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno debida a su menor acidez Brønsted se evidenció también en la mayor proporción de parafinas y menor de aromáticos. La calidad del corte gasolina se relaciona con el contenido de especies aromáticas y olefinas, y en consecuencia a su concentración en el corte, por lo que el índice de calidad varió con cada catalizador y alimentación. Como era de esperarse y ha sido observado en los distintos experimentos, el catalizador ECAT-D además de presentar la mayor selectividad a gasolina presentó la mejor calidad del corte.

**Tabla 6.5.** Selectividad y olefinicidad del corte GLP obtenida con las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

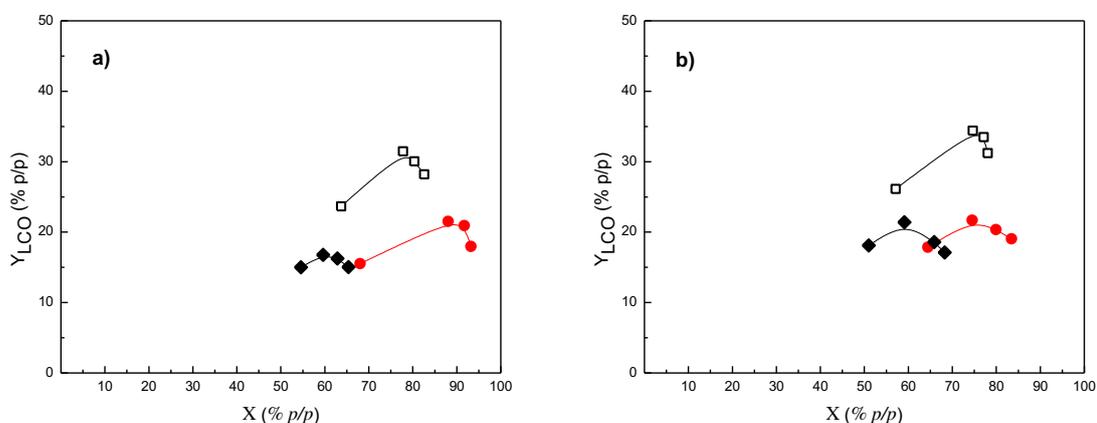
	ECAT-D			ECAT-R		
	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub> :ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub>	ATR <sub>NC</sub>	VGO <sub>NC</sub> :ATR <sub>NC</sub>
S <sub>Gasolina</sub> (% <i>p/p</i> )	34.5	44.2	39.8	33.2	41.6	36.6
Parafinas	35.1	15.1	31.4	36.7	20.2	32.6
Olefinas	25.6	28.8	28.4	22.3	27.4	26.4
Nafténicos	12.6	15.7	10.3	17.4	17.5	14.7
Aromáticos	26.7	40.4	29.9	23.5	34.9	26.3
RON	82.4	85.1	84.2	80.6	83.2	82.7

### 6.3.2.3. LCO

En la Figura 6.10 se muestran las producciones de LCO en función de la conversión durante el craqueo de VGO<sub>NC</sub>, ATR<sub>NC</sub> y la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> sobre los catalizadores comerciales ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. En todos los casos, las curvas de producción de LCO mostraron un incremento lineal hasta conversiones intermedias, para luego sufrir sobrecraqueo que conduce a la formación de productos más livianos (Torchio de Oliveira, 2000; Harding y col., 2001), así el corte LCO puede definirse como un producto primario inestable de la conversión de VGO<sub>NC</sub> y ATR<sub>NC</sub>. En términos generales y salvando las diferencias en la actividad de cada catalizador, los perfiles de producción observados con las distintas alimentaciones son similares en sus evoluciones, y además se corresponden con lo reportado en la literatura para condiciones de reacción similares (de Lasa y Kraemer, 1992; Gilbert y col., 2011).

En cuanto a los catalizadores, la adecuada combinación de mesoporosidad y acidez del catalizador ECAT-R le proporcionaron una actividad apreciablemente mayor en la producción de LCO a partir de la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$ , en comparación con el catalizador ECAT-D. Por ejemplo, en la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  las producciones de LCO alcanzaron valores máximos de 34 % *p/p* en el catalizador ECAT-R contra un 31 % *p/p* en el catalizador ECAT-D. Esta mayor producción sobre el catalizador ECAT-R es consecuencia de las mejoras en los procesos difusivos de moléculas voluminosas en el rango del LCO, producto de una adecuada mesoporosidad, lo que disminuye la probabilidad de sobrecraqueo de los destilados medios.

Como ha sido discutido en este capítulo, el  $VGO_{NC}$  presenta menor producción de hidrocarburos en el rango  $C_{13}-C_{20}$  que las otras cargas estudiadas; sin embargo, mediante su co-procesamiento con  $ATR_{NC}$  se pudo evidenciar una mejora notable en su producción, con incrementos de hasta un 43 % en la producción sobre el catalizador ECAT-D (a una conversión aproximada de 88 % *p/p*) y hasta un 64 % en el catalizador ECAT-R (a una conversión aproximada de 84 % *p/p*), incluso con valores que fueron superiores a los obtenidos típicamente en el proceso comercial.



**Figura 6.10.** Producción de LCO en función de la conversión de  $VGO_{NC}$  (●),  $ATR_{NC}$  (◆) y la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la Tabla 6.6 se muestran los valores de selectividades y el indicador de calidad del corte LCO en el craqueo de  $VGO_{NC}$ ,  $ATR_{NC}$  y la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  sobre los catalizadores comerciales ECAT-D y ECAT-R a 550 °C. La selectividad se

calculó como la relación entre el rendimiento del corte LCO y la conversión de la alimentación como se indicó en la *Sección 2.6.4* del *Capítulo 2*, mientras que el indicador de calidad se expresó en función del índice de calidad ( $IC_{LCO}$ ) calculado como se indica en la *Sección 5.2.2.3* del *Capítulo 5*.

**Tabla 6.6.** Selectividad y calidad del corte LCO para las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*.

	ECAT-D			ECAT-R		
	$VGO_{NC}$	$ATR_{NC}$	$VGO_{NC}:ATR_{NC}$	$VGO_{NC}$	$ATR_{NC}$	$VGO_{NC}:ATR_{NC}$
$S_{LCO}$ (% <i>p/p</i> )	22.8	23.1	37.1	26.4	28.2	43.4
$IC_{LCO}$	23.8	22.9	23.7	24.5	23.2	24.4

A partir de los resultados presentados en la Tabla 6.6 puede observarse que la selectividad a LCO varió entre 23 % *p/p* y 37 % *p/p* en el catalizador ECAT-D, y entre 26 % *p/p* y 43 % *p/p* en el catalizador ECAT-R, siendo la carga mezcla la que mostró las mayores selectividades. Al igual que lo observado en la *Sección 6.2* “*Co-procesamiento de  $VGO_{NC}$  con  $VGO_C$* ”, los valores de selectividades obtenidos fueron superiores a los observados comercialmente, que varían en el rango 20-28 % *p/p* (Jiménez-García y col., 2011), y fueron atribuidos a las condiciones experimentales empleadas. En cuanto a la calidad del corte, con el catalizador ECAT-R se observó una leve mejora en su calidad, lo cual se reflejó en su mayor índice ( $IC_{LCO}$ ) con respecto a lo observado con el catalizador ECAT-D.

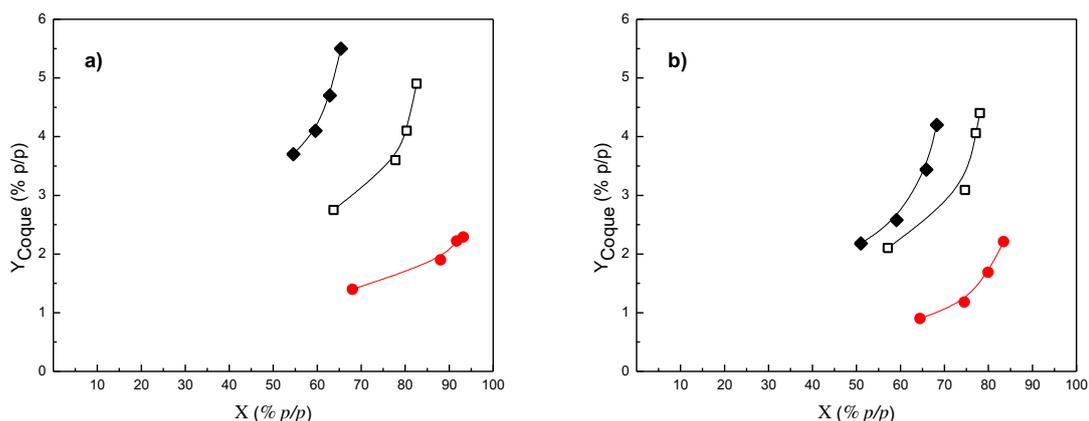
Los valores de selectividad y producciones obtenidas insinúan que puede ser importante co-procesar alimentaciones de origen no convencional y convencional para la producción de destilados medios.

### 6.3.3. Coque. Rendimientos y propiedades

Como es sabido, en el proceso FCC, 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, y es el principal causante de la desactivación de los catalizadores. Al mismo

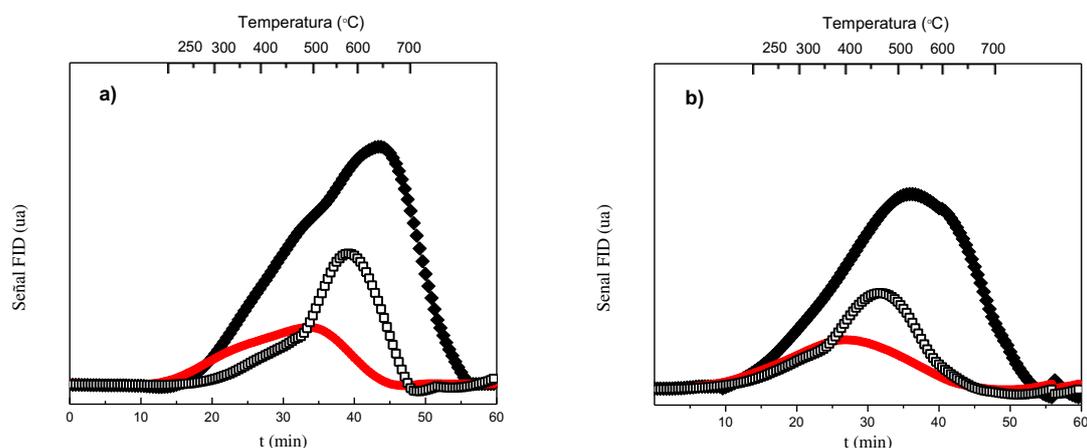
tiempo, su combustión en el regenerador provee la energía necesaria para mantener el nivel térmico de las reacciones de craqueo, endotérmicas. La cantidad de coque depositado sobre la superficie de los catalizadores fue calculada a partir de los perfiles de TPO (ver Figura 6.12) según fue descrito en el Capítulo 3. En la Figura 6.11 se presentan sus producciones en función de la conversión durante el craqueo de las distintas alimentaciones sobre los dos catalizadores comerciales equilibrados a 550 °C.

Como se muestra en la Figura 6.11, la producción de coque fue mayor cuanto mayor es la acidez en el catalizador; así el ECAT-D, más activo, fue el que produjo más coque. En todos los casos puede apreciarse el carácter secundario de este producto. La producción de coque sobre ambos catalizadores fue significativamente mayor con la carga  $ATR_{NC}$ , como era de esperarse dada su composición, alcanzando valores de producción de hasta 5.5 %  $p/p$  a una conversión aproximada de 65 %  $p/p$ . El  $VGO_{NC}$  por su parte, fue la carga que produjo menos coque, alcanzando valores máximos de producción de hasta 2.23 %  $p/p$  a una conversión mucho mayor (93.2 %  $p/p$ ). Sin embargo, al agregar  $ATR_{NC}$  al  $VGO_{NC}$  su producción de coque aumentó sobre ambos catalizadores, alcanzado valores máximos de hasta 4.9 %  $p/p$  (a una conversión de 82.5 %  $p/p$ ), lo que justifica la necesidad del co-procesamiento de alimentaciones de origen no convencional con residuos para obtener valores de coque adecuados que favorezcan energéticamente el proceso.



**Figura 6.11.** Producción de coque en función de la conversión de  $VGO_{NC}$  (●),  $ATR_{NC}$  (◆) y la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  (□) a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En la Figura 6.12 se muestran los perfiles de combustión del coque depositado sobre los catalizadores durante el craqueo de las distintas alimentaciones a 550 °C, para una conversión aproximada de 65 % *p/p*. Los perfiles de combustión mostraron un pico principal a temperaturas mayores a 400 °C, con desplazamientos a mayores temperaturas en el catalizador ECAT-D. Por ejemplo, el craqueo del ATR<sub>NC</sub> presentó el pico de combustión a 630 °C sobre el catalizador ECAT-D, mientras sobre el catalizador ECAT-R este mismo pico aparece desplazado a 530 °C. Este comportamiento ha sido atribuido a la ubicación del coque en la estructura porosa, siendo el coque ubicado en los mesoporos, como es el caso del catalizador ECAT-R, más fácilmente accesible para el aire de combustión, favoreciendo así su quemado a menor temperatura (Bauer y Kargue, 2007).



**Figura 6.12.** Perfiles de combustión (TPO) del coque formado del craqueo de VGO<sub>NC</sub> (●), ATR<sub>NC</sub> (◆) y VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> (□) en función del tiempo de reacción a 550 °C sobre los catalizadores equilibrados ECAT-D (a) y ECAT-R (b).

En cuanto a las alimentaciones, dependiendo de sus características, el coque depositado sobre los catalizadores se quemó a distintas temperaturas. En este sentido, el coque formado a partir del craqueo del VGO<sub>NC</sub> mostró temperaturas de combustión significativamente más bajas que el depositado a partir del ATR<sub>NC</sub>. En cuanto a la mezcla VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub>, los picos de combustión aparecen a temperaturas cercanas a las obtenidas con el residuo ATR<sub>NC</sub> producto de las posibles interacciones entre cada fracción que conforman la mezcla, ya discutidas en relación a la performance de conversiones y producciones de cada carga. Con base en los resultados obtenidos, los

diferentes desplazamientos en los picos de combustión muestran una fuerte influencia tanto de las propiedades del catalizador, así como de las características de la alimentación.

#### 6.4. Conclusiones parciales

Mediante el co-procesamiento catalítico de un gas oil de vacío de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>) con otro de origen convencional (VGO<sub>C</sub>) y con un residuo atmosférico de origen no convencional (ATR<sub>NC</sub>) se evaluó el impacto generado sobre la conversión y la distribución de productos. En el proceso se evaluó la performance catalítica de los dos catalizadores equilibrados empleados, el ECAT-D y el ECAT-R.

*Conversión.* En general, los valores de conversión alcanzados tanto en el craqueo individual como en el de las mezclas se encuentran en el rango de los valores obtenidos comercialmente, a excepción del craqueo del VGO<sub>NC</sub> que alcanzó conversiones superiores con valores de hasta el 93 % *p/p*. La mayor reactividad de esta alimentación se relaciona con su elevado contenido de *n-parafinas* de fácil craqueabilidad. El catalizador ECAT-D, por su parte, fue el más activo en el craqueo de los VGOs y las mezclas; sin embargo, el catalizador ECAT-R, como era de esperarse, fue más activo en el craqueo del ATR<sub>NC</sub>.

*Selectividades.* Independientemente del catalizador utilizado, a bajos tiempos de reacción el LCO fue el producto principal, seguido por la gasolina, mientras los cortes GLP y GS tuvieron los menores rendimientos. La adición del VGO<sub>C</sub> y el residuo ATR<sub>NC</sub> al VGO de origen no convencional produjo diferencias notables con respecto al craqueo del VGO<sub>NC</sub>. Por ejemplo, el craqueo de VGO<sub>NC</sub> mostró una elevada selectividad a gases (gas seco, GS y gas licuado de petróleo, GLP), inclusive duplicando la producción obtenida con el VGO<sub>C</sub>, una baja selectividad a productos líquidos (gasolina y LCO) y coque. Sin embargo, su co-procesamiento disminuyó la selectividad a gases, inclusive alcanzando reducciones de hasta un 61 % en el GS y de hasta un 60 % en el GLP, mientras que las selectividades a gasolina, LCO y coque se incrementaron notablemente.

*Producción de coque.* Independientemente de la alimentación utilizada, el catalizador con mayor actividad (ECAT-D) presentó la mayor deposición de coque sobre su superficie. La mayor densidad y fuerza de sitios ácidos en el catalizador ECAT-D le permite retener con mayor fuerza y en mayor proporción las especies precursores de coque, favoreciendo así las reacciones que conducen a la formación de

depósitos carbonosos, en especial las reacciones de oligomerización, transferencia de hidrógeno y condensación. Puede observarse que, con ambos catalizadores, la mayor cantidad de coque fue formada por el craqueo del residuo ATR<sub>NC</sub> y el VGO<sub>C</sub>, los cuales duplicaron la cantidad producida con el VGO<sub>NC</sub>. En cuanto a las mezclas, las producciones de coque aumentaron en relación al VGO<sub>NC</sub>, inclusive alcanzando valores de producción mayores al 4 % *p/p*, valores usualmente típicos en el proceso comercial, que suelen estar entre 4-8 % *p/p*.

*Naturaleza del coque.* Los perfiles de combustión presentaron diferencias significativas en los picos de combustión, que permiten evidenciar la distinta naturaleza del coque depositado sobre cada catalizador. En este sentido, el residuo ATR<sub>NC</sub>, constituido por especies aromáticas con elevado grado de condensación, favoreció la formación de un coque con elevado grado de condensación, que se quema a elevadas temperaturas; el VGO<sub>NC</sub> por su parte, constituido principalmente por hidrocarburos de carácter parafínico, favoreció la deposición de un coque menos condensado (mayor relación H/C), que se quema a menores temperaturas. En el caso de las mezclas, ambas presentaron comportamientos similares entre sí, con pequeñas diferencias en las temperaturas máximas de combustión, presentando un desplazamiento a menores temperaturas en el caso del catalizador ECAT-R.

## **Capítulo 7**

**CONCLUSIONES**

**Y**

**ACCIONES A FUTURO**

### **7.1. Conclusiones**

Ante la necesidad de incrementar el aprovechamiento de cortes residuales en la refinación de petróleo, es decir, lograr una “mayor conversión de fondo de barril”, la creciente severidad de la legislación orientada al control ambiental y el potencial generado por el descubrimiento de importantes yacimientos de crudos de extracción no convencional en el ámbito nacional, es necesario optimizar su utilización y la de sus cortes residuales en unidades de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC), proceso central dentro de las refinerías. Para ello se evaluó comparativamente la reactividad de diferentes alimentaciones, de origen convencional y no convencional, sobre catalizadores equilibrados de FCC y zeolitas Y, que son el componente principal en los catalizadores de FCC, modificadas, en el reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial. Ello permitió un análisis realista de los resultados observados. Además de los experimentos de craqueo de alimentaciones individuales, también se realizó el co-procesamiento de un VGO de origen no convencional con VGO de origen convencional y con ATR de origen no convencional. Los resultados obtenidos reafirman el potencial del reactor Simulador de Riser CREC como una herramienta muy potente para evaluar catalizadores y alimentaciones de FCC en laboratorio.

#### ***Sobre las propiedades de los catalizadores comerciales equilibrados***

- ✓ Para la evaluación del procesamiento de distintas alimentaciones, convencionales y no convencionales, se emplearon dos catalizadores equilibrados de FCC que fueron formulados específicamente para el craqueo de alimentaciones de distinta composición y con distintos objetivos. Uno fue el catalizador ECAT-D, diseñado para optimizar la producción de gasolina y además con la mejor calidad posible, que podría considerarse un catalizador representativo de los empleados en operaciones convencionales de unidades de FCC. El otro fue el catalizador ECAT-R, formulado para el procesamiento de residuos y que podría considerarse representativo de los empleados crecientemente en refinación, dado el mayor consumo de cargas con incorporación de cortes

residuales. Las diferencias más importantes de la caracterización de estos catalizadores se presentaron en su superficie específica BET, mayor en el catalizador ECAT-D que en el catalizador ECAT-R (152 y 123 m<sup>2</sup>/g, respectivamente), de la cual un 80 % correspondió a superficie de microporos, lo que implica un mayor contenido de zeolita, mientras el catalizador de residuos ECAT-R presentó un mayor grado de mesoporosidad. También se diferenciaron en su acidez; el catalizador ECAT-D presenta la mayor densidad de sitios ácidos totales, tanto Brönsted como Lewis. Una mayor densidad de sitios ácidos implica un mayor número de sitios activos que pueden interaccionar con una mayor cantidad de moléculas de hidrocarburos presentes en la alimentación, aumentando así la actividad del catalizador. Además, la mayor densidad implica mayor cercanía entre sitios, que podría favorecer las reacciones bimoleculares.

#### ***Sobre la obtención y caracterización de alimentaciones***

- ✓ Mediante una serie de etapas de destilación en el laboratorio, a presión atmosférica y bajo condiciones de vacío, se lograron obtener distintos cortes a partir de crudos de origen convencional y no convencional. La técnica empleada para su separación en el laboratorio consistió en una adaptación de la norma ASTM D2892-18, descrita en detalle en el *Capítulo 2*. Las reformas realizadas a la técnica constituyen un enfoque original, comparativamente simple y poco costoso, que permitió obtener resultados similares a los obtenidos comercialmente en una refinería. Los resultados obtenidos en la destilación atmosférica evidenciaron una mayor selectividad a los cortes de gasolina y LCO, y una menor producción de residuos atmosféricos en la destilación del crudo de origen no convencional, frente al crudo de origen convencional. Estos resultados son consistentes con las características de cada crudo y permitieron concluir que el crudo de origen no convencional posee muy claramente una menor proporción de hidrocarburos pesados.

- ✓ A través del fraccionamiento SARA se lograron separar y cuantificar las fracciones constituyentes de los VGOs, como lo son la fracción de saturados FS, la fracción de aromáticos FA, la fracción de resinas FR y la fracción de asfaltenos FAs. Con base en los resultados obtenidos en el fraccionamiento se pudo evidenciar que, de los distintos cortes producidos, el VGO de origen no convencional presentó la mayor proporción de especies parafínicas con concentraciones de 83.2 % *p/p*.
- ✓ Las alimentaciones de origen no convencional como el Crudo<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub> mostraron elevados valores de densidad API (mayores a 31.1 °API) y curvas de destilación con temperaturas de ebullición por debajo de las observadas en las alimentaciones convencionales análogas. Los hidrocarburos que constituyen las alimentaciones de origen convencional y no convencional suelen ser fundamentalmente los mismos, pero sus composiciones resultan muy diferentes. En este sentido, los resultados obtenidos evidenciaron una mayor concentración de hidrocarburos livianos en las alimentaciones de origen no convencional, que se relaciona con su elevada proporción de *n-parafinas* (83.2 % *p/p*), confirmando su característica de “livianos”.

### ***Sobre la reactividad de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre catalizadores equilibrados de FCC***

Mediante los experimentos de conversión de un VGO de origen convencional suministrado por una refinería mexicana (VGO<sub>M</sub>) y sus fracciones mayoritarias, saturada FS, aromática FA y resinas FR, en el reactor Simulador de Riser CREC, se evaluó la reactividad de estas alimentaciones y la performance catalítica de los catalizadores equilibrados ECAT-D y ECAT-R, de modo de constituir una base comparativa para procesamiento de otras cargas.

- ✓ En los experimentos de craqueo, el catalizador de octano/barril ECAT-D resultó más activo que el catalizador de residuos ECAT-R en la conversión de las alimentaciones con mayor carácter parafínico (fracción FS y

VGO<sub>M</sub>), producto de su elevada microporosidad y acidez (densidad y fuerza ácida). La mayor microporosidad en el catalizador ECAT-D favorece el acceso selectivo de *n*-*parafinas* y ejerce un efecto de mayor exclusión para aquellas moléculas que son más voluminosas, y en presencia de un mayor grado de acidez se favorecen las reacciones de craqueo. En cambio, las fracciones aromática FA y de resinas FR mostraron una mayor conversión sobre el catalizador ECAT-R, producto del mejor transporte difusivo de las moléculas voluminosas presentes en mayor concentración en estas alimentaciones. Estos resultados confirman que para mejorar la actividad en el procesamiento de alimentaciones que contienen significativa presencia de moléculas voluminosas, como las fracciones FA y FR o las alimentaciones residuales, es necesario una apropiada mesoporosidad en el catalizador.

- ✓ Además de la mayor actividad en el craqueo del VGO<sub>M</sub> y de la fracción FS, la distribución, composición y calidad de los productos obtenidos con el catalizador ECAT-D fue notablemente diferente a lo observado sobre el catalizador ECAT-R. El catalizador ECAT-D mostró mayores selectividades a gases (GS y GLP) que el catalizador ECAT-R en el craqueo del VGO<sub>M</sub> y la fracción FS. De los cortes obtenidos, el de gasolina fue el más importante, con valores de selectividades que variaron entre 55 y 73 % *p/p* en el catalizador ECAT-D y entre 58 y 71 % *p/p* en el catalizador ECAT-R, siendo las fracciones aromáticas y de resinas las que produjeron más gasolina. Las fracciones FA y FR poseen estructuras bases similares, constituidas principalmente por anillos aromáticos condensados y con presencia de largas cadenas laterales que podrían sufrir fácilmente reacciones de desalquilación, dando origen a nuevos hidrocarburos alifáticos y aromáticos en el rango de la gasolina.
  
- ✓ En concordancia con su mayor grado de acidez y contenido de zeolita, el catalizador ECAT-D produjo mayor cantidad de gasolina aromática que el catalizador ECAT-R, para la cual las fracciones FA y FR fueron las alimentaciones de mayor contribución, con valores de concentración comprendidos entre 51 y 67 % *p/p*. Este era un resultado previsible, dada

la composición de estas fracciones, con alto contenido de compuestos de base aromática. La fracción FS, por su parte, presentó una mayor contribución a hidrocarburos de carácter parafínico y olefínico en el rango de la gasolina, con concentraciones comprendidas entre 26 y 36 % *p/p*. Esta tendencia podría deberse a la facilidad con que se craquean las *n-parafinas* que la componen, originando directamente de su craqueo nuevas especies parafínicas y olefínicas en el rango de la gasolina.

- ✓ Con respecto a la calidad de la gasolina como combustible, el catalizador ECAT-D mostró una mejor calidad de gasolina que el catalizador de residuos ECAT-R, como lo indica su mayor RON, en concordancia con su mayor contenido de especies aromáticas y su menor contenido de parafinas lineales.

***Sobre la producción de coque en los catalizadores equilibrados y su impacto sobre las propiedades texturales y la acidez***

- ✓ En relación a la producción de coque, para una misma carga fueron observadas mayores producciones sobre el catalizador ECAT-D, particularmente con las fracciones aromática FA y resinas FR. Este comportamiento fue atribuido a las propiedades ácidas del catalizador, con mayor densidad y fuerza de sitios ácidos que el catalizador ECAT-R y también a su mayor contenido de zeolita. Mayor densidad de sitios ácidos implica mayor cercanía entre éstos, lo que favorece las reacciones bimoleculares y consecuentemente la formación de coque. En cuanto a la fuerza ácida, si es mayor, aumenta la adsorción de los precursores de coque de carácter básico, favoreciendo así su crecimiento y producción. Las fracciones FA y FR, al estar constituidas por moléculas precursoras de coque, voluminosas, de elevado peso molecular y basicidad, justifican una fuerte adsorción sobre los sitios ácidos del catalizador. La fuerte adsorción sobre los sitios ácidos favorece la reacción y acoplamiento de moléculas más pesadas y voluminosas que no podrían desorberse con facilidad, y reaccionar originando así depósitos carbonosos.

- ✓ Además de usarse para cuantificar el coque depositado sobre el catalizador, los perfiles de combustión se usaron para obtener información cualitativa sobre la naturaleza del coque. En tales perfiles se observaron dos picos de combustión, el primero en un rango de temperaturas entre 250 y 400 °C, y el segundo entre 500 y 700 °C. El primer pico, a temperaturas menores, se asignó a la remoción y combustión de compuestos alifáticos y a la combustión inicial de dienos y estructuras aromáticas con una relación H/C relativamente alta. El coque quemado a temperaturas superiores a 500 °C fue asignado a la combustión de compuestos con dienos y de estructuras aromáticas con baja relación H/C.
  
- ✓ El coque proveniente de todas las alimentaciones mostró tanto naturaleza aromática (indicada por la banda FTIR a 1580 cm<sup>-1</sup>) como olefínica (indicada por la banda FTIR a 1610 cm<sup>-1</sup>). La naturaleza aromática prevaleció en la mayoría de los casos, en especial en el coque formado sobre el catalizador ECAT-D.
  
- ✓ En todos los casos, las propiedades texturales de los catalizadores se vieron afectadas por la deposición de coque luego de las reacciones de craqueo, con mayor incidencia sobre sus propiedades microporosas. La superficie de microporos sufrió pérdidas de hasta 33 %, mientras la de mesoporos pérdidas de hasta 16 %. En relación con el volumen de poros, se observaron pérdidas de volumen de microporos de hasta 60 % contra pérdidas máximas de 37 % en el de mesoporos.
  
- ✓ Al igual que las propiedades texturales, las propiedades ácidas de los catalizadores también se vieron afectadas por la deposición de coque. De los catalizadores usados, el catalizador ECAT-R sufrió la menor pérdida de acidez, asociada a la menor formación de coque. Esta mayor pérdida de acidez del catalizador de octano/barril durante el craqueo de las distintas alimentaciones se debe a un efecto aditivo de sus propiedades ácidas y estructurales, que conllevan a una mayor producción de coque. En todos los casos el coque depositado sobre ambos catalizadores se depositó

preferentemente sobre los sitios ácidos de Brönsted, causando así una mayor reducción de su proporción que para los sitios Lewis.

### ***Sobre la reactividad de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones SAR sobre zeolitas Y modificadas***

En esta sección de la Tesis se evaluó la reactividad del VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias, saturada FS, aromática FA y resinas FR sobre dos zeolitas Y con diferente mesoporosidad intracristalina (Y-00-S e Y-10-S), así como su impacto sobre sus propiedades ácidas y estructurales después de la deposición de coque generado durante su craqueo. Se esperaba que la mesoporosidad intracristalina, inducida por un tratamiento de desilicación selectiva, mejorase especialmente las propiedades de transporte de la zeolita, como también modificara las propiedades ácidas.

- ✓ La naturaleza microporosa de la zeolita Y (principal componente de los catalizadores de FCC) genera problemas difusivos que condicionan el acceso de las moléculas voluminosas de hidrocarburos presentes en las cargas típicas de FCC a los sitios ácidos. Para el caso del procesamiento de VGO<sub>M</sub> y sus fracciones mayoritarias (FS, FA y FR) se demostró que es posible disminuir este efecto negativo mediante la generación de mesoporosidad intracristalina a través del proceso de lixiviación en medio alcalino, por medio del cual fue posible remover parte del silicio de la red cristalina. Además de la generación de mesoporosidad intracristalina también se observó un incremento en la acidez, tanto de sitios Brönsted como Lewis, aunque con un incremento más notable en los sitios ácidos de naturaleza Brönsted. El tratamiento de desilicación no sólo fue selectivo a la remoción de silicio de la red tetraédrica, sino que también removió parte del aluminio que conforma dicha red, quedando atrapado fuera de ella como aluminio octaédrico, que dió origen a nuevos sitios ácidos de naturaleza Lewis.
  
- ✓ Al someter ambas zeolitas a tratamiento hidrotérmico con vapor (steaming), para simular el proceso de equilibrado en unidades comerciales, se observó una disminución en la porosidad (meso y

microporosidad) y un incremento en los diámetros medios de mesoporos. Estas modificaciones en las propiedades de las zeolitas fueron más importantes en la zeolita desilicada (Y-10) que en la patrón. Esto podría deberse a que durante su fabricación la zeolita patrón ya había sido tratada hidrotérmicamente, lo que garantizó una mayor estabilidad de su estructura cristalina.

- ✓ Las modificaciones generadas por el tratamiento alcalino en la zeolita Y se vieron reflejadas en una mayor actividad en la conversión de las fracciones FA y FR que la zeolita patrón (Y-00-S), producto de las mejoras en el transporte difusivo de las moléculas voluminosas que conforman estas fracciones. En cambio, la zeolita no desilicada Y-00-S fue la más activa en el craqueo de la fracción saturada FS y el VGO<sub>M</sub>, probablemente debido a su mayor microporosidad, que favorece preferentemente el transporte de moléculas saturadas presentes en estas cargas, compuestas en su mayoría por *n*-parafinas. Además de las diferencias observadas en la actividad de las zeolitas, se apreciaron notables variaciones en los valores de selectividad, composición y calidad de los distintos cortes obtenidos.
  
- ✓ Independientemente de la alimentación, la gasolina fue el producto más importante, con valores de selectividades en el rango de 60 a 70 % *p/p* a una conversión aproximada del 11 % *p/p*. La composición del corte de gasolina se relacionó directamente con la naturaleza de cada alimentación. En este sentido, las fracciones FA y FR mostraron una mayor selectividad a los hidrocarburos aromáticos en el rango de la gasolina, mientras que la fracción saturada FS mostró una mayor selectividad hacia parafinas y naftenos como era de esperarse, dada su composición estructural. En cuanto a la calidad del corte gasolina como combustible, la gasolina producida con la zeolita modificada Y-10-S mostró una mejor calidad con respecto a la obtenida con la zeolita patrón Y-00-S, como lo indica su mayor RON, en concordancia con su alto contenido de olefinas y aromáticos, y su menor contenido de parafinas.

***Sobre la producción de coque en las zeolitas Y modificadas***

- ✓ Independientemente de la alimentación, se produjo mayor cantidad de coque sobre la zeolita tratada (Y-10-S) que sobre la zeolita patrón (Y-00-S), lo cual fue atribuido al mayor volumen libre en las cavidades mesoporosas, que permite alojar con mayor facilidad a los precursores de coque, lo que sumado a la presencia de una mayor densidad de sitios ácidos favorecen las reacciones de oligomerización, alquilación, ciclización, transferencia de hidrógeno y condensación que conducen a la formación de depósitos carbonosos. Cabe destacar que aunque la zeolita tratada Y-10-S favoreció la mayor producción de coque, mantuvo una mayor actividad en la conversión de las fracciones FA y FR en comparación con la zeolita Y-00-S.
  
- ✓ Al igual que los resultados observados con los catalizadores comerciales, las fracciones FR y FA fueron las cargas que produjeron la mayor cantidad de coque, siendo la FR la de mayor producción. Ambas fracciones, al estar constituidas por moléculas precursoras de coque, voluminosas, de elevado peso molecular y basicidad, justifican una fuerte adsorción sobre los sitios ácidos del catalizador.
  
- ✓ Los perfiles de combustión del coque depositado sobre la superficie de las zeolitas Y mostraron notables diferencias en sus picos de combustión, con desplazamientos a mayores temperaturas en el caso de la zeolita Y-00-S. Este comportamiento diferencial en el quemado del coque fue atribuido a los diferentes niveles de dificultad en su combustión, dada la distinta composición del coque depositado y al distinto grado de mesoporosidad de las zeolitas Y. Un coque más condensado, como lo es el formado a partir de las fracciones FA y FR, es adsorbido con mayor fuerza sobre los sitios ácidos de las zeolitas, haciendo así que su quemado se produzca a temperaturas más altas. Mientras, una mayor mesoporosidad en la zeolita podría facilitar el acceso del aire de combustión, y provocar así el quemado del coque a temperaturas menores.

- ✓ En coincidencia con lo observado para una carga típica ( $VGO_M$ ) sobre catalizadores comerciales equilibrados, el análisis de espectroscopía FTIR permitió identificar la naturaleza del coque depositado sobre la superficie de las zeolitas Y, encontrándose coque tanto de naturaleza aromática (indicada por la banda FTIR a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) como de naturaleza olefínica (indicada por la banda FTIR a  $1610\text{ cm}^{-1}$ ), predominando sobre la zeolita Y-00-S el de naturaleza olefínica. En el caso de las alimentaciones, las constituidas en su mayoría por estructuras base aromáticas como las fracciones FA y FR favorecieron la formación en mayor proporción de coque aromático, como era de esperarse.
  
- ✓ Al igual que con los catalizadores comerciales equilibrados, las propiedades texturales de ambas zeolitas se vieron afectadas por la deposición de coque; sin embargo, sobre las zeolitas Y, a diferencia de los catalizadores comerciales, hubo mayor incidencia sobre la mesoporosidad. Este comportamiento fue atribuido al desarrollo del coque fuera de los cristales zeolíticos propiamente dichos, es decir, en los mesoporos intracrystalinos de la zeolita.
  
- ✓ Además de las propiedades texturales, la acidez de las zeolitas también se vio afectada por la deposición de coque, con pérdidas superiores al 40 % en todos los casos, aún a pesar de las bajas conversiones y producciones de coque obtenidas bajo las condiciones experimentales empleadas.

### ***Sobre el craqueo catalítico de hidrocarburos de origen no convencional***

Esta sección de la Tesis brindó respuesta sobre la contribución de este tipo de crudos y de sus fracciones al ser procesado bajo esquemas convencionales de refinación. Mediante experimentos de craqueo catalítico en el reactor Simulador de Riser CREC se evaluó la reactividad de cargas de origen no convencional y la performance catalítica de dos catalizadores equilibrados, ECAT-D y ECAT-R. También se estudió el efecto causado por la temperatura de reacción sobre la conversión y la

distribución de productos. Los resultados observados con estas cargas se compararon con los obtenidos con un VGO de origen convencional (VGO<sub>C</sub>).

- ✓ Las alimentaciones de origen no convencional (Crud<sub>NC</sub> y VGO<sub>NC</sub>) resultaron ser notablemente más reactivas que las tradicionales, de origen convencional (VGO<sub>C</sub>). Con base en las características de la alimentación y las propiedades de los catalizadores, se pudieron observar diferencias notables en la distribución de los productos de reacción y en la calidad de los cortes gasolina y LCO. El VGO<sub>NC</sub> al igual que el Crud<sub>NC</sub> presentaron una elevada selectividad a la producción de gases (GS y GLP), y bajas selectividades a la producción de combustibles líquidos (gasolina y LCO) y coque. Este comportamiento es atribuido a la elevada concentración de hidrocarburos livianos y *n-parafinas* de fácil craqueabilidad bajo las condiciones de reacción empleadas.
  
- ✓ En cuanto a la calidad del corte gasolina, la proporción de parafinas en gasolina fue mayor en el craqueo del Crud<sub>NC</sub> y del VGO<sub>NC</sub> que en el caso del VGO<sub>C</sub>. A su vez, estas alimentaciones presentaron una menor producción de olefinas en gasolina que el VGO<sub>C</sub> convencional. La mayor selectividad a gasolina parafínica se debe al craqueo directo de las parafinas de cadenas largas que componen en su mayoría el Crud<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>. En base a la mayor concentración de parafinas en el corte gasolina producido a partir de las alimentaciones no convencionales, su calidad fue menor que la de la gasolina producida con el VGO<sub>C</sub>, de origen convencional, donde se observó una mayor concentración de aromáticos. La calidad del corte LCO se relaciona con el contenido de especies aromáticas; una menor calidad se asocia con un mayor contenido de hidrocarburos aromáticos en el corte. En este sentido, la menor proporción de aromáticos producidos en el craqueo del Crud<sub>NC</sub> y el VGO<sub>NC</sub>, como era de esperarse, se reflejó en una mayor calidad del corte. En relación a la olefinicidad del corte GLP, los valores observados con las cargas de origen no convencional fueron menores que el VGO<sub>C</sub> de origen convencional, lo que tampoco es deseable en principio.

- ✓ La comparación de comportamientos de los catalizadores mostró que el catalizador ECAT-D fue más activo en la producción de gasolina y favoreció la producción de aromáticos en dicho corte, comportamiento que se debe a su mayor grado de acidez, tanto en densidad como en fuerza ácida. Esta mayor selectividad hacia aromáticos en gasolina se vio reflejada en una mejor calidad del corte como era de esperarse, teniendo en cuenta la formulación del catalizador. En el caso del catalizador ECAT-R, además de la notablemente mayor selectividad a LCO, se observó una mejora en su calidad reflejada en su mayor índice  $IC_{LCO}$  con respecto a lo observado con el catalizador ECAT-D. Las menores concentraciones de aromáticos observadas en el LCO producido por el catalizador ECAT-R podrían justificarse en la mayor mesoporosidad que posee en comparación con el catalizador ECAT-D, lo que mejora el transporte difusivo de moléculas en el rango del LCO y evita su sobrecraqueo.
- ✓ El análisis de oxidación a temperatura programada del coque depositado sobre la superficie de los catalizadores permitió cuantificarlo y estudiar su naturaleza al procesar cortes de hidrocarburos de origen no convencional. Los resultados obtenidos con estas alimentaciones de origen no convencional mostraron que producen coque en cantidad reducida (menores al 2 % *p/p*), lo cual puede ocasionar inconvenientes en el balance energético del proceso FCC, que requiere contar con la energía provista por la combustión de coque en el regenerador. Este aspecto tecnológico requiere análisis más profundos, pero inicialmente podría impedir el procesamiento de las cargas que sean totalmente de origen no convencional. El VGO<sub>C</sub> de origen convencional, alimentación típica del proceso comercial, como era de esperarse, produjo cantidades de coque similares a las obtenidas comercialmente en la unidad de FCC, con valores entre 4 y 8 % *p/p*. En cuanto a su naturaleza, puede afirmarse que la misma estuvo fuertemente influenciada por las características de la alimentación y las propiedades del catalizador. En consecuencia, el ATR<sub>NC</sub>, constituido principalmente por estructuras base aromáticas, fuertes precursoras de coque, favoreció la formación de un coque más condensado, que se quemó a altas temperaturas. En el caso del catalizador ECAT-R el coque formado

se localiza probablemente sobre los mesoporos del catalizador, resultando más accesible para el aire de combustión y favoreciendo así su quemado a menores temperaturas.

- ✓ Se realizaron además experimentos de craqueo de VGO<sub>NC</sub> y VGO<sub>C</sub> a 550 °C, encontrándose para ambos catalizadores una mayor actividad a mayor temperatura, siendo el catalizador ECAT-D el más activo. Con el aumento de la temperatura de reacción se incrementó la producción de gases (GS y GLP), gasolina y coque, y se observó disminución en la producción de LCO. El aumento en la producción de hidrocarburos más livianos que el corte LCO con el incremento de la temperatura se debe a la mayor incidencia de las reacciones de craqueo secundario.

### ***Sobre el co-procesamiento de VGO de origen no convencional en FCC***

Siguiendo un probable esquema de co-procesamiento y para definir más claramente el potencial de las cargas de origen no convencional, el VGO de origen no convencional (VGO<sub>NC</sub>) que se supone es el corte más apropiado de un crudo no convencional para procesar en unidades de FCC, fue co-procesado con el residuo de destilación atmosférica de un crudo del mismo origen no convencional (ATR<sub>NC</sub>), como también con un VGO de origen convencional (VGO<sub>C</sub>).

- ✓ Al co-procesar las mezclas VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> y VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub> pudo observarse que los valores de conversión difirieron notablemente de los valores obtenidos en la conversión del VGO<sub>NC</sub> como carga única, resultando menores. Sin embargo, los valores de conversión alcanzados con la mezcla continúan siendo relativamente altos en relación a los obtenidos típicamente en unidades de FCC. Este comportamiento fue atribuido a las posibles interacciones entre los diversos componentes que conforman la mezcla. Considerando las notorias diferencias en composición, podría especularse que los hidrocarburos presentes en el VGO<sub>C</sub> y el ATR<sub>NC</sub> se adsorben más fuertemente que las *n*-parafinas de

presencia mayoritaria en el VGO<sub>NC</sub> de origen no convencional, inhibiendo así su conversión.

- ✓ El VGO<sub>NC</sub>, el VGO<sub>C</sub>, y ambas mezclas (VGO<sub>NC</sub>:VGO<sub>C</sub> y VGO<sub>NC</sub>:ATR<sub>NC</sub>) mostraron mayor reactividad que el residuo ATR<sub>NC</sub> sobre el catalizador ECAT-D. Sin embargo, en el craqueo del ATR<sub>NC</sub> sobre el catalizador ECAT-R, éste resultó ser más activo que el catalizador ECAT-D, a pesar de su menor grado de acidez y contenido de zeolita. Este comportamiento diferencial en el procesamiento de residuos era de esperarse, dada la formulación del catalizador ECAT-R, diseñado con mayor mesoporosidad teniendo en cuenta las cargas residuales que debe procesar, favoreciendo así la difusión de reactivos hacia el interior de los sitios activos y de productos hacia el exterior.
  
- ✓ Además de las diferencias observadas en los valores de conversión, otros cambios importantes se observaron en la distribución de productos y en la calidad de los distintos cortes obtenidos. El co-procesamiento del VGO<sub>NC</sub> con VGO<sub>C</sub> y ATR<sub>NC</sub> redujo la producción de gases y aumentó la producción de gasolina, LCO y coque en relación al craqueo individual del VGO<sub>NC</sub>, lo que puede considerarse positivamente. De los dos catalizadores empleados, sobre el catalizador ECAT-D se favoreció la producción de gases, gasolina y coque, mientras sobre el catalizador ECAT-R la producción del corte LCO fue mayor. En cuanto a la calidad de los distintos cortes obtenidos en los co-procesamientos, las diferencias más importantes se observaron entre catalizadores. Sobre el catalizador ECAT-R se observó mayor olefinicidad en el corte GLP y mayor calidad del corte LCO (IC<sub>LCO</sub>), mientras con el catalizador ECAT-D se favoreció la calidad del corte gasolina como combustible (RON).
  
- ✓ Como era de esperarse, el craqueo del VGO<sub>NC</sub> mostró rendimientos a coque significativamente menores, con producciones por debajo del 2.5 % *p/p*, valores que se encuentran fuera del rango de los obtenidos en el proceso comercial (usualmente entre 4 y 8 % *p/p*). Este comportamiento se debe a la mayor proporción de especies parafínicas, relativamente livianas,

en esta alimentación, que son menos promotoras de la formación de coque. Por su parte, al craquear las mezclas  $VGO_{NC}:VGO_C$  y  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$  las producciones de coque fueron notablemente similares a las del  $VGO_C$  de origen convencional, alcanzando valores de 3.9 y 4.9 % *p/p*, respectivamente, las cuales son similares a las obtenidas típicamente en las refinерías con alimentaciones convencionales. Este aspecto también puede considerarse positivamente.

- ✓ A partir de los perfiles de combustión se pudo evidenciar la distinta naturaleza del coque depositado sobre la superficie de cada catalizador. En este sentido, el coque formado a partir del craqueo del  $VGO_{NC}$  mostró temperaturas de combustión significativamente más bajas que las del coque formado a partir del  $ATR_{NC}$ , el  $VGO_C$  y las mezclas. En cuanto a la mezclas, los picos de combustión se observaron a temperaturas cercanas a las del coque formado a partir del VGO de origen convencional  $VGO_C$ , en la mezcla  $VGO_{NC}:VGO_C$ , y a las del coque formado a partir del  $ATR_{NC}$  en la mezcla  $VGO_{NC}:ATR_{NC}$ . En general, los perfiles de combustión del coque mostraron desplazamientos a mayores temperaturas en el caso del catalizador ECAT-D para todas las cargas. Este comportamiento fue atribuido a la ubicación del coque en la estructura microporosa, a diferencia del coque ubicado más probablemente en los mesoporos, como es el caso del catalizar ECAT-R, que podría resultar más fácilmente accesible para el aire de combustión, favoreciendo así su quemado a menor temperatura.

## 7.2. Acciones a futuro

El análisis de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral permitió lograr conclusiones sobre aspectos relevantes de la influencia de las características de las fracciones de crudos de diferentes orígenes, convencionales y no convencionales, y de su relación con las propiedades ácidas y porosas de los catalizadores de FCC al ser procesadas bajo los esquemas de operación actuales en las refinerías. Estos aspectos se evaluaron a partir de la conversión de tales cortes, de las distribuciones de productos observadas y de la producción de coque, incluso bajo esquemas de co-procesamiento.

Se logró cumplir con los objetivos planteados para esta Tesis, lo que permitió cubrir diferentes interrogantes desde el punto de vista académico y de aplicación de los recursos con que cuenta la República Argentina, particularmente, la cuenca de extracción no convencional de crudo y gas natural en la región de Vaca Muerta, provincia de Neuquén, los cuales deben ser explorados adecuadamente en el futuro a fin de consolidar los resultados aquí obtenidos y definir completamente el potencial de estos recursos hidrocarburíferos. En este sentido se puede indicar que:

- ✓ Las modificaciones de las propiedades estructurales y ácidas de la zeolita Y, y en consecuencia de los catalizadores de FCC, logradas mediante tratamientos de lixiviación en medio alcalino, reflejadas en la mejora difusiva de las moléculas voluminosas presentes en las alimentaciones comerciales, y consecuentemente sobre las distribuciones de productos en el craqueo de cargas comerciales, hacen necesario preparar prototipos de catalizadores a base de estas zeolitas, recurriendo al estudio de otros aspectos de la formulación de catalizadores comerciales, como el contenido de zeolita, el tamaño de celda unitaria de la misma y la incorporación de aditivos diversos.
  
- ✓ A partir de los resultados obtenidos en el craqueo de alimentaciones de origen no convencional, donde se observó un aumento en la selectividad a gases en comparación con otras alimentaciones convencionales, se hace necesario explorar diferentes condiciones operativas. Al respecto, y en función de lo observado, se sugiere emplear menores relaciones cat/oil, o

en su defecto preparar catalizadores de menor actividad, al igual que conducir el proceso a menores temperaturas y/o tiempos de contacto. Esta propuesta requiere un esfuerzo experimental muy importante, pero es muy probable que resulte de interés para las refinerías nacionales, que procesan cantidades crecientes de crudos de origen no convencional agregados a sus cargas habituales.

- ✓ La conversión del crudo de origen no convencional ( $\text{Crudo}_{\text{NC}}$ ) fue muy elevada, incluso mayor a las obtenidas con el  $\text{VGO}_{\text{NC}}$ . La selectividad a gases fue muy alta, mientras la de combustibles líquidos y coque fueron menores que las observadas con cargas convencionales. Este comportamiento induce a llevar a cabo también experimentos de co-procesamiento del  $\text{Crudo}_{\text{NC}}$  con residuos atmosféricos y otras alimentaciones residuales compuestas por hidrocarburos de elevados pesos moleculares.
- ✓ La producción de coque en el co-procesamiento de  $\text{VGO}_{\text{NC}}$  incorporando un 20 % de carga residual, arrojó selectividades relativamente bajas en comparación a las obtenidas en el proceso comercial. Ya que este producto juega un rol importante en el balance térmico del proceso comercial, se considera factible aumentar la incorporación de cargas residuales hasta que la producción de coque no exceda los límites aceptables en la industria.
- ✓ Dada la elevada selectividad a hidrocarburos livianos observada en el craqueo de alimentaciones de origen no convencional y la relativa mejora observada con la incorporación de alimentaciones residuales, esta alternativa se podría extender a otros residuos, incluso de diferente naturaleza al utilizado en esta Tesis. En este orden de ideas, se sugiere utilizar alimentaciones provenientes de la biomasa, como los tars pirolíticos que se caracterizan por la presencia de hidrocarburos de elevados pesos moleculares, los cuales producirían hidrocarburos de mayor peso molecular.

- ✓ La escala de planta piloto resultaría imperativa para la confirmación de las observaciones descritas y analizadas en esta Tesis, por cierto promisorias en cuanto al aprovechamiento de estos vastos recursos hidrocarbúferos nacionales. Las mismas conclusiones serían esencialmente aplicables a recursos similares en otros lugares del mundo.

## **REFERENCIAS**

- Aguayo A; Castaño P; Mier D; Gayubo A; Olazar M; Bilbao J. *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 9980.
- 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.
- Ancheyta, J; Lopéz, F; Aguilar, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4637-40.
- Anderson, P.; Sharkey, J.; Walsh, R. *Journal of the Institute of Petroleum* 58 (1972) 83.
- Argyle, M.D; Bartholomew, C.H. *Catalysts* 5 (2015) 145-269.
- Armaroli, T; Bevilacqua, M; Trombetta, M; Gutierrez, A; Ramirez, J; Busca, G. *App. Catal.* 220 (2001) 181-190.
- Avidan, A. *Stud. Surf. Catal. Sci.* 76 (1993) 1.
- Baerlocher, Ch.; McCusker, L.; Olson, D.H. *Atlas of zeolite framework type*. 6<sup>o</sup> Ed. (2007) IZA, Elsevier.
- Barrett, E.; Joyner, L.; Halenda P. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- Bauer, F; Karge, H.G. *Mol. Sieves* 5 (2007) 249–364.
- Bartholomew, C.H. *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 17-60.
- Behera, B.; Ray, S. S.; Singh, I. D. *Fuel* 87 (2008) 2322.
- Bertero, M.; Sedran, U. en *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass*. Pandey, A.; Bhaskar, T.; Stöcker, M.; Sukumaran R. Eds. (2015) 355.
- Bidabehere, C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Bidabehere, C. y Sedran, U.; *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2048.
- Biswas, J.; Maxwell, I. *Appl. Catal.* 63 (1990) 197.
- Blazek, J.J. *Davison Catalagram*. 36, 3 (1971).
- Bozzano G; Dente, M; Carlucci, F. *Comput. Chem. Eng.* 29 (2005) 1439.
- Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. J. Wiley and Sons (Eds.) New York (1974).
- Brouwer, D.M; Hogeveen, H. *Prog. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 179.
- Brunauer, S; Emmett, P; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- Buchanan, J.; Adewuyi, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 247.
- Buchanan, J.S. *Catal. Today*. 55 (2000) 207.
- Buurmans, C; Ruiz-Martínez, J; Knowles, W.V; van der, B; Bergwerff, J.A; Weckhuysen, B.M. *Nat. Chem* 3 (2011) 862-867.

- Caineng, Z. Meaning of Unconventional Petroleum Geology. 2 (2017) 49-95.
- Castaño, P; Elordi, G; Olazar, M; Bilbao, J. Chem Cat Chem 4 (2012) 631–5.
- Centeno, G; Trejo, F; Ancheyta, J; Carlos, A. Rev. Soc. Quim. Mex. 48 (2004) 179.
- Cerqueira, H; Biscaia, E; Sousa-Aguiar, E.F. Appl. Catal. A 164 (1997) 35.
- Cerqueira, H.; Caeiro, G.; Costa, L.; Ramôa Ribeiro, F. J. Molec. Catal. A: Chemical 292 (2008) 1-13.
- Chang, C.; Silvestri, A. J. Catal. 47 (1977) 249.
- Choi, K; Na, J; Kim, Y; Sakamoto, O; Terasaki, R. Nature 461 (2009) 246.
- Chunming, X; Jinsen, X; Suoqui, Z; Shixiong, L. Fuel 84 (2005) 669-674.
- Corma, A; Planelles, J; Sánchez-Marín, J; Tomás, F. J. Catal. 93 (1985) 30.
- Corma, A; Herrero, E; Martinez, A; Prieto, J. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 32 (1987) 639.
- Corma, A; Faraldos, M; Mifsud, A. Appl. Catal. 47 (1989) 125.
- Corma, A; Faraldos, M; Martinez, A; Mifsud, A. J. Catal. 122 (1990) 230.
- Corma, A., Miguel, P., Orchillés, A. J. Catal. 145 (1994) 171.
- Corma, A. Chem. Rev. 94 (1995) 736.
- Corma, A. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2 (1997) 63.
- Corma, A; Chica, A; Guil, J.M; Llopis, F.J; Mabilon, G; Perdigón-Melón, J.A; Valencia, S. J. Catal. 189 (2000) 382.
- 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.
- Csicsery, S.M. Stud. Surf. Sci. Catal. 94 (1995) 1.
- Cumming, K.; Wojciechowski, B. Catal. Rev. - Sci. Eng. 38 (1996) 101.
- Cundy, C.S; Cox, P.A. Chem. Rev. 103, 663 (2003).
- 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. *Appl. Catal. B: Env.* 19 (1998-b) 305.
- de la Puente, G., Chiovetta, G. y 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.; Falabella, E.; Figueiredo Costa, A.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 381.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Energy & Fuels* 18 (2004) 460.
- de la Puente, G., Chiovetta, G., Ávila, A., Cerqueira, H., Martignoni, W. y 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.
- Derouane, E.G. J. *Catal.* 100 (1986) 541.
- Dessau, R.M. *ACS Symp. Ser.* 135, Chapter 6 (1980).
- 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 21st Century. UOP LLC: Des Plaines, Illinois, 1998.
- Do, D.; Rice, R. *AIChE J.* 41 (1995) 426.
- 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.
- Emeis, C. J. *Catal.* 141 (1993) 347.
- Etim, U.J; Xu, B; Bai, P; Ullah, R; Subhan, F; Yan, Y. *J. Energy Chem* 25 (2016) 667-676.

- Falabella Souza-Aguiar, E.; Murta Valle, M.; Silva, M.; Silva, D. *Zeolites* 15 (1995) 620.
- Falabella Sousa-Aguiar, E; Flávia, A; Trigueiro, E; Fatima, M; Zanon, Z. *Catal. Today* 218–219 (2013) 115-122.
- Falco, M.; Morgado, E.; Amadeo, N.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 315 (2006) 29.
- Fan, T; Buckley, J. *Energy & Fuels* 16 (2002) 1571.
- Ferreira, J.M ; Silva, J ; Lau, L.Y ; Figueiredo, A ; de Almeida, M.B.B ; Pimenta, R ; Chamberlain, O; V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Maceio, Brasil (2002) *Anales* página 129.
- Florez, MA ; Guerrero, J; Cabanzo, R ; Mejía-Ospino, E. *J Petrol Sci Eng* 156 (2017) 966–70.
- Forzatti, P; Lietti, L. *Catal. Today* 52 (1999) 165-181.
- Foster, A ; Cheng, J ; Huber, Y ; Lobo, G. *Appl Catal A General* 423 (2012) 154-61.
- Franc, I ; Sandrab, K ; Sandra, P. *Analytica Chimica Acta* 641 (2009) 14–31.
- Foster, A.; Jae, J.; Cheng, Y.; Huber, G.; Lobo, R. *Appl. Catal. A: Gen.* 423 (2012) 154.
- Freude, D; Hunger, M; Pfeifer, H; Schwiger, W. *Chem. Phys. Lett.* 62 (1986) 128.
- 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.C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4207.
- Garcia, J.R; Rossi, A; Falco, M; Sedran, U. *Journal of the Argentine Chemical Society* 101(2014) 223-227.
- García, J.R.; Bertero, M.; Falco, M.; Sedran, U. *App. Catal. A: General* 503 (2015) 1-8.
- Garcia, JR. Tesis doctoral, FIQ-UNL, (2016).
- García, JR; Falco, M; Sedran, U. *Catal Today* 296 (2017) 247–53.
- Garralon, G; Corma, A; Fornés, V. *Zeolites.* 9 (1989) 84.
- 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.
- Gilbert, W.; Baptista, C.; Texeira, M.A. *PTQ Winter*, (2000) 49.
- 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. 7º 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.
- Golmohammadi, M.; Ahmadi, S.; Towfighi, J.; *Supercrit. J. Fluids* 113 (2016) 136-143.
- 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.
- Guisnet, M.; Magnoux, P. *App. Catal. A: General* 212 (2001) 83–96.
- Guisnet, M.; Guisnet, L.; Cerqueira, H.S.; Figueiredo, J.L.; Ramôa Ribeiro, F. *Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa*, 2008, ch. 3, 4, 6 and 17.
- Guisnet, M.; Costa, L.; Ramôa, F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305 (2009) 69–83.
- Guisnet, M.; Ramôa Ribeiro, F. (2011) *English Book, Illustrated edition* 340.
- 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.
- Hans, H.; Funke, A.; Argo, M.; Falconer, J.L.; Noble, R. *Ind. Eng. Chem. Res* 36 (1) (1997) 137-143.
- Harding, R.; Peters, A.; Nee, J. *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 389.
- Henz, H.; Azevedo, F.; Chamberlain, O. *Hydrocarbon Proc.* 83(9), 41 (2004).
- Holm MS; Svelle, S.; Joensen, F.; Beato, P.; Christensen CH; Bordiga, S. *Appl Catal A General* 356 (2009) 23–30.
- Humphries, A.; Harris, D.; O'Connor P.; Avidan, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.

- Ibarra Baroja, A. Tesis doctoral, FCT-UPV, (2015).
- Ibarra, A; Veloso, A; Bilbao, J; Arandes, JM; Castaño, P. *App. Catal. B: Environmental* 182 (2016) 336–346.
- Jacobs, P.A; Martens, J.A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 58 (1991) 445.
- Jacquinet, E; Mendes, A; Raatz, F; Marcilly, C; Ribeiro, F.R; Caeiro J; *Appl. Catal.* 60 (1990) 101.
- 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.
- Johannes, A; Lercher, C; Gründling, G; Eder, M. *Catal. Today* 27 (1996) 353-376.
- Johnson, M.; *J. Catal.* 52 (1978) 425.
- Johnson, T.E; Niccum, P.K. *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Meyers, R.A. McGraw-Hill 2<sup>a</sup> ed (1996).
- Jorik, V. *Zeolites* 13 (1993) 187.
- Kaminski, T; Fogler, H; Wolf, N; Wattana, P; Mairal, A. *Energy & Fuels* 14 (2000) 25.
- Kassab, E; Seiti, K; Allavena, M. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6705.
- Kharrat, A; Zacharia, J; Cherian, V; Anyatonwu, A. *Energy & Fuels* 21 (2007) 3618.
- 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.
- Körtum, G. *Reflectance Spectroscopy*, Springer, 1969, p. 366, ISBN: 9783642880711.
- Kyungho, L; Songhyun, L; Youngsun, J; Minkee, C. *Journal of catalysis* (2017) 222-230.
- Lappas, A.; Patiaka, D.; Dimitriadis, B.; Vasalos I. *Appl. Catal. A: Gen.* 152 (1997) 7.
- Lappas, A; Iatridis, D; Vasalos, I.; *Catal. Today* 50 (1999) 73.
- Lappas, A; Nalbandian, L; Iatridis, D; Voutetakis, S; Vasalos, L. *Catal. Today* 65 (2001) 233-240.
- Lercher, J.; Gründling, Ch.; Eder-Mirth, G. *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- Letzsch, W.; Ashton, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 441.
- Liu, Z; Zhang, Z; Liu, P; Zhai, J; Yang, C. *J Nanotechnol* 2015 (2015) 500.

- López, E. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas 2 (2013) 3-18.
- Maesen, T. Stud. Surf. Sci. Catal. 168 (2007) 1-12.
- Magnoux, P.; Cerqueira, H.; Guisnet, M. Appl. Catal. A: Gen. 235 (2002) 93.
- Mandal, S; Bhattacharyya, D; Shende, V.B; Das, A.K; Ghosh, S; en M.L. Occelli (Ed.), Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 335.
- Marcilly, Ch. The Arabian Journal for Science and Engineering. 21 (1996) 297.
- Martinez, C.; Verboekend, D.; Pérez-Ramírez, J.; Corma, A. Catal. Sci. Technol. 3 (2012) 972.
- Meirer, F.; Kalirai, S.; Morris, D.; Soparawalla, S.; Liu, Y.; Mesu, G.; Andrews, J.; Weckhuysen, B.; Sci. Adv. (2015) e1400199 3.
- Mermet, JM. J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 11–16.
- Mirodatos, C; Barthomeuf, D. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2 (1981) 39.
- Miró, P. Club Español de la Energía 1 (2016) 17-50.
- Mitchell, M; Hoffman, J.F. Moore, H.F. Stud. Surf. Sci. Catal. 76 (1993) 293–338.
- Mochizuki, H; Yokoi, T; Imai, H; Namba, S; Kondo, J.N; Tatsumi, T. Appl. Catal. A 449 (2012) 188 22-34.
- Moscou, L; Moné, R. J. Catal. 30 (1973) 471.
- Moscou, L. Stud. Surf. Sci. Catal. 58 (1991) 1-12.
- Mota, C.J.A; Rawet, R; Ind. Eng. Chem. Res 34 (1995) 4326.
- Moulijn, J.A; Van Diepen, A; Kapteijn, F. Appl. Catal. A: Gen. 212 (2001) 3-16.
- Mullins, O.C; Sheu, E.Y; Hammami, A; Marshall, A.G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Chapter One; Springer: New York, 2007; ISBN: 10:0-387-31734-1.
- Murcia, A.M Oil Gas J. 18, 68 (1992).
- 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.
- Nalbandian, L; Vasalos, I.A; Dimaratos, I; y Vassilakis, K; en M.L. Occelli (Ed.) Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 43.
- Nalwaya, V; Tangtayakom, V; Piumsomboon, P; Fogler, S. Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions. Industrial Engineering Chemical Research 38 (1999) 964- 972.

- O'Connor, P. 6º 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.
- Park, H.; Heo, H.; Jeon, J.; Kim, J.; Ryoo, R.; Jeong, K. Park, Y. 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.
- Pereira, JC; López, I; Salas, R; Silva, F; Fernández, C; Urbina, C. Energy Fuels 21 (2007) 1317-1321.
- Peters, K; Xia, X; Pomerantz, A.E; Mullins, O.C. Geochemistry applied to evaluation of unconventional resources. Zee Ma, Y; Stephen, A. Unconventional oil and gas resources handbook Elsevier (2016) 71-80.
- Petti, T.F; Tomczak, Z; Pereira, C.J; Cheng, W. Appl. Catal. A: Gen. 169 (1998) 95-109.
- Phillips, G. PTQ Spring, 93 (2002).
- Pine, L.; Mahler, P.; Wachter, W. J. Catal. 85 (1984) 466.
- Prada Silvy, R. Appl. Catal. A: Gen. 261, 247 (2004).
- 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.
- Rabo, J.A; Pickert, P.E; Stamiros, D.N; Boyle, J.E. Actes Du Deuxieme Congres Internacional De Catalyse, Technip, París (1960).

- Rac, V ; Rakic, V ; Stošic, C ; Otman, O ; Auroux, A. *Microporous Mesoporous Mater* 194 (2014) 126–34.
- Rodríguez, M. *La Difracción de Rayos X*, Pearson Alhambra, 1982, ISBN:9788420509242.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.; Everett, D.; Haynes, J.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.; Unger, K. *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- Rudzinski, W; Everett, DH. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, 1992, p. 624, ISBN: 9780080984360.
- 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.
- Sadrameli S.M. *Fuel* 173 (2016) 285-97.
- Sahu, R.; Song, B.; Im, J.; Jeon, Y.; Lee, C. *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 12-24.
- Sanchez, F; Ancheyta, J; Silva-Oliver, G; Flores-Valle, S. *Fuel* 1110 (2013) 318–21.
- Santana, R.; Do, P.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W.; Taylor J.; Sughrue, E.; Resasco, D. *Fuel* 85 (2006) 643.
- Sazama, P; Wichterlova, B; Dedecek, J; Tvaruzkova, Z; Musilova, Z; Palumbo, L; Sklenak, S; Gonsiorova, O. *Micropor. Mesopor. Mater* 143 (2011) 87.
- Scherzer, J.; Ritter, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 17 (1978) 219.
- Scherzer, J. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 31 (1989) 215.
- 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.
- Souza, N.L; Tkach, I; Morgado, E; Krambrock, Jr. *Catal. App. Catalysis A: Gen.* 560 (2018) 206-214.
- Speight, J. *PTQ* (autumn) (2003) 103.
- Speight J. *The chemistry and technology of petroleum*. 5th ed. Boca Raton: CRC Press-Taylor & Francis Group; 2014.
- Spretz, R.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 199.
- Stratiev, D; Galkin, V; Shishkova, I; Minkov, D; Stanulov, K. *Chem Technol Fuels Oils* 43 (2007) 311-8.

- Stratiev, D; Shishkova, I; Tsaneva, T; Mitkova, M; Yordanov, D. *Fuel* 170 (2016) 115-129.
- Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao. *Catal. Lett.* 91 (2003) 155 – 167.
- Tan, S.; Satbhai, P. *PTQ (Spring)* (2002) 93.
- Tanabe, K.; Misono, M.; Ono Y.; Harttori, H. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989).
- Tiscornia, I.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5976.
- 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.
- Torrealba, M; Goldwasser, M.R; Perot, G; Guisnet, M. *Appl. Catal. A: Gen.* 90 (1992) 35-49.
- Van der Werf, R. 39° International Petroleum Conference, Bratislava (1999).
- Venuto, P.B; Landis, P.S. *Advan. Catal.* 18 (1968) 259.
- 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.
- Wang, Q.L; Giannetto, G; Guisnet, M. *J. Catal.* 130 (1991) 471–482.
- Wang, D.; Czernik, S.; Montante, D.; Mann, M.; Chornet, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- Wang, D; Zhang, L; Chen, L; Wu, H; Wu, P. *J Mater Chem A* 3 (2015) 3511.
- Wendlandt, W; Hecht, HG. *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, 1996, p. 306, ISBN: 0470933631.
- Weirauch, W. *Hydrocarbon Proc.* 83 (1), 23 (2004).
- Weisz, P.B; Friette, V.J. *Phys. Chem.* 64 (1960) 382.
- Wen, Z; Yang, J; Xu, X; Gao, J. *Pet. Sci. Technol* 31 (2013) 991-999.

- Wilson, J. Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations. (1997) PennWell Publishing Company, USA.
- Wojciechowski, B.; Corma, A. Catalytic Cracking. Catalysts, Chemistry, and Kinetics. (1986) Marcel Dekker, New York.
- Wolf, E; Alfani, F. Cat. Rev. Sci. Eng. 24 (1982) 329-371.
- Wu, W.; Weitz, E. Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 405.
- Xu, C. Chen, F. Wang, Y. Bian, K. Cheng, H. Qin, C. Song, J. Zhu, J. Liu, M. Yea, H. Zou. Anal. Methods. 5 (2013) 2939 – 2946.
- Young, G.; Stud. Surf. Sci. Catal. 76 (1993) 257.
- Young, K.Y; Imhof, P; Baas, M; Petroleum Chemistry Division Preprints 47 (3) (2002) 288.
- Yuxia, Z; Quansheng, D; Wei, T; Liwen, L. Jun. Stud. Surf. Sci. Catal. 166 (2007) 201-212.
- Zhang, S.; Yan, Y.; Li, T.; Ren, Z. Bioresour. Technol. 96 (2005) 545.
- Zhang H; Shao S; Xiao R; Shen D; Zeng J. Energy Fuels (2014) 52–7.
- Zheng, S; Heydenrych, H; Röger, H; Jentys, A. Lercher Topics in Catalysis, 22 (2003) 101-106.
- Zhu, X; Lobban, L; Mallinson, R; Resasco, D. J. Catal 271 (2010) 88.