

## DESACTIVACIÓN DE ZEOLITAS Y DURANTE EL CRAQUEO DE FRACCIONES PESADAS DE PETRÓLEO

Jayson Fals Guerra<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET

<sup>B</sup>Facultad de Ingeniería Química UNL

**Área:** Ingeniería

**Sub-Área:** Otras ingenierías y tecnologías

**Grupo:** Y

**Palabras claves:** Craqueo catalítico, Fracciones SARA, Zeolita Y.

### INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico en reactores de lecho fluidizado (FCC) es un proceso que permite convertir cortes de hidrocarburos de elevado peso molecular y bajo valor, particularmente gas oil de vacío (VGO) y residuos atmosféricos (ATR), en productos de interés como gasolina, destilados medios y olefinas petroquímicas (Chunming y col., 2005).

En el petróleo y sus distintos cortes pueden distinguirse diferentes fracciones en función de su naturaleza química. Según las solubilidades en varios solventes con diferentes polaridades, en el VGO pueden separarse hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA). El método más usado en laboratorios para separar los hidrocarburos que componen los cortes pesados de petróleo ( $p_e > 260$  °C) en sus fracciones constitutivas SARA es aquel descrito en la norma ASTM D2007-11.

Los catalizadores usados en el proceso FCC son compuestos, siendo su componente principal la zeolita Y (entre un 15 y 40 wt.%) soportada sobre una matriz (activa o inerte) y varios aditivos, que permiten alcanzar elevadas conversiones en tiempos de contactos cortos (Khattaf y col., 2002). Su acidez (densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos) y propiedades texturales son determinantes de la actividad y selectividad del catalizador, impactando sobre el conjunto de reacciones químicas; entre estas, las que conducen a la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador provocando así su desactivación. La generación de mesoporosidad intracristalina podría modificar estas propiedades de modo positivo. En trabajos previos se ha encontrado que la generación de mesoporos en la zeolita aumenta la resistencia a la formación de residuos carbonosos (Choi y col., 2009; Mochizuki y col., 2012).

### OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es definir el potencial de aprovechamiento de fracciones pesadas de petróleos nacionales (gas oil de vacío) al ser utilizadas en una unidad de craqueo catalítico de hidrocarburos en presencia de zeolitas Y con diferente grado de mesoporosidad intracristalina.

### METODOLOGÍA

#### *Separación de fracciones SARA*

Se empleó un corte pesado de petróleo (gas oil de vacío, VGO) con 22.94 ° API. Su fraccionamiento SARA se realizó empleando una serie de solventes con polaridad

creciente y dos columnas cromatográficas, la superior empacada con sílice y la inferior con arcilla atapulgita. El método es descrito con detalles en la norma ASTM D2007-11.

#### *Tratamiento alcalino de zeolitas Y*

Se suspendió zeolita Y comercial (CBV 760, Zeolyst International) en una solución de NaOH (0.10 M) y se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. Luego se trata con una solución de HCl (1.00 M) hasta un pH final de 2.00. Finalmente se separó de la solución por filtración y sometió a tres ciclos de intercambio usando una solución de NH<sub>4</sub>Cl (0.50 M). Finalmente, tanto la zeolita base como modificada fueron estabilizadas hidrotérmicamente y nombradas Y-00-S y Y-10-S, respectivamente.

#### *Caracterización fisicoquímica de las zeolitas*

Se caracterizaron las zeolitas Y, base y modificada, antes y después de la evaluación catalítica. Se analizaron las siguientes propiedades:

Propiedades estructurales: por adsorción de nitrógeno a -196 °C.

Propiedades ácidas: empleando espectroscopía infrarroja (FTIR) con piridina como molécula sonda.

Coque: cantidad depositada sobre la zeolita por el método de oxidación-metanación a temperatura programada y caracterización de su naturaleza por FTIR.

#### *Evaluación catalítica*

La evaluación de la performance catalítica de estas zeolitas se llevó a cabo mediante el craqueo de VGO y de sus fracciones constitutivas; saturados, aromáticos y resinas (SAR). Los experimentos de conversión se realizaron en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna, el Simulador de Riser CREC, específicamente diseñado para estudios de FCC (de Lasa., 1992). La temperatura de reacción fue de 500 °C, la relación másica zeolita/alimentación de 1,0 y los tiempos de reacción estuvieron comprendidos entre 0,7 y 3,0 s.

## **RESULTADOS**

#### *Composición del VGO (fracciones SARA)*

Al separar las fracciones SARA presentes en el VGO se recuperó más del 99 wt.% de la masa inicial. La fracción de saturados (FS) representó el 68.12 wt.% del VGO fraccionado, lo cual denota el carácter parafínico del mismo. La segunda fracción en abundancia fue la de aromáticos (FA), con un rendimiento del 19.90 wt.%, seguida por las resinas (FR) con un 10.31 wt.% y finalmente la fracción minoritaria fueron los asfaltenos (FAs) con tan solo el 0.81 wt.%.

#### *Propiedades texturales y ácidas de las zeolitas*

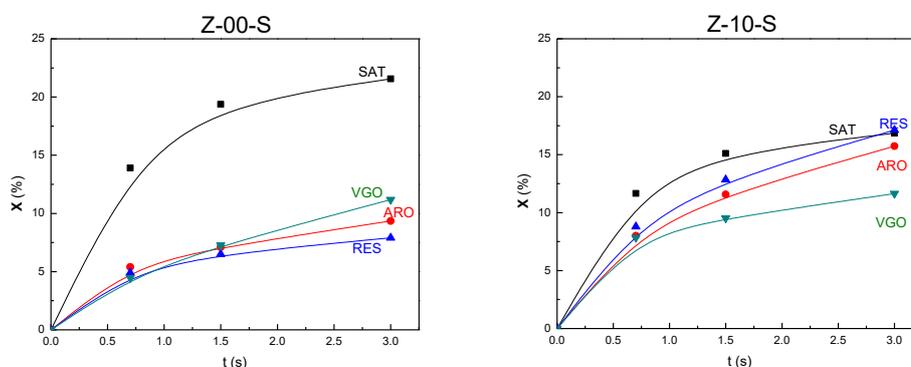
En la **Tabla 1** se presentan las propiedades tanto texturales de las zeolitas (base y modificada) luego del tratamiento alcalino como de acidez total (Bronsted y Lewis). Este tratamiento generó un aumento en la mesoporosidad de la zeolita, que se refleja tanto en el volumen de mesoporos (0.23 cm<sup>3</sup>/g para la zeolita Y-00-S y 0.39 cm<sup>3</sup>/g para la Y-10-S) como en la superficie de mesoporos (140 y 152 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). En cuanto a la acidez, se presentó un aumento en la cantidad de sitios ácidos tanto Brønsted como Lewis. Esta diferencia fue relativamente más notable para los sitios ácidos de Brønsted, con un incremento superior al 100% con respecto a la zeolita base.

**Tabla 1.** Propiedades texturales y ácidas de las zeolitas Y.

Propiedad	Unidades	Z-00-S	Z-10-S
Superficie específica, $S_{BET}$	$m^2/g$	530	489
Superficie de microporos, $S_{micro}$	$m^2/g$	390	337
Superficie de mesoporos, $S_{meso}$	$m^2/g$	165	152
Volumen de microporo, $V_{micro}$	$cm^3/g$	0.24	0.16
Volumen de mesoporo, $V_{meso}$	$cm^3/g$	0.23	0.39
Volumen total de poro, $V_{tp}$	$cm^3/g$	0.47	0.55
Diámetro medio de poro	Å	104	113
Acidez total	$\mu mol/g$		
(Brönsted) B150		5.60	13.1
(Lewis) L150		35.2	55.8
Total 150 °C		40.8	68.9

#### Actividad catalítica y distribución de productos

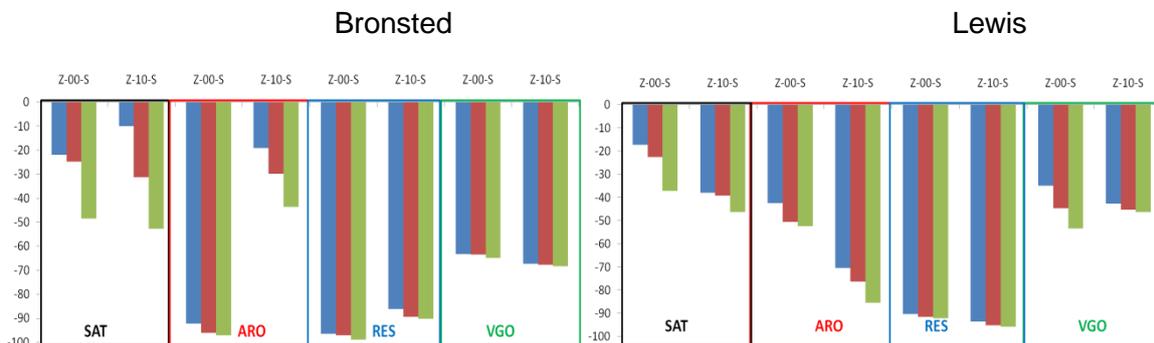
En la **Figura 1** se presentan, para ambas zeolitas, las conversiones de VGO y sus fracciones constitutivas (FS, FA y FR) en función del tiempo de reacción. Tanto con el VGO como con las fracciones FA y FR puede observarse una mayor actividad de la zeolita desilicada (Y-10-S) en comparación con la zeolita no tratada (Y-00-S). Este comportamiento podría atribuirse a la mayor mesoporosidad intracrystalina y densidad de sitios ácidos de la zeolita Y-10-S (ver tabla 1). Una mayor mesoporosidad intracrystalina favorece el transporte difusivo de las moléculas voluminosas presentes en el VGO y las fracciones FA y FR, lo que facilita el acceso a los sitios ácidos que catalizan las reacciones de craqueo mejorando su conversión.



**Figura 1.** Conversión de VGO y sus fracciones (SAR) a 500 °C sobre las zeolitas base y modificada.

En la **Figura 2** se presentan los resultados de la pérdida de acidez, tanto Brönsted como Lewis a 150 °C, sobre ambas zeolitas al convertir cada una de las alimentaciones. La mayor pérdida de acidez total se dio con las alimentaciones más complejas (aromática y resinas). En cuanto a la selectividad de la deposición de coque, para estas fracciones se espera una mayor afinidad hacia la afectación de sitios ácidos de naturaleza Lewis, dado que contienen moléculas con anillos aromáticos con estructuras resonantes y alta densidad electrónica, lo que les confiere un carácter básico y una mayor afinidad hacia sitios con deficiencia electrónica, como lo son los Lewis. Esto se manifestó principalmente con la zeolita modificada, la cual

mostró una mayor pérdida de acidez Lewis, ya que al poseer una mayor mesoporosidad favorece la accesibilidad a la totalidad de sitios ácidos.



**Figura 2.** Pérdida porcentual de acidez total (Bronsted y Lewis) en las zeolitas coqueadas.

## CONCLUSIONES

Empleando la norma ASTM D2007-11 se separaron las fracciones de hidrocarburos SARA presentes en un corte pesado de petróleo (VGO) y se evaluó su reactividad empleando zeolitas Y con diferentes grados de mesoporosidad intracristalina. En los experimentos de craqueo catalítico a 500 °C la zeolita modificada, con mayor mesoporosidad intracristalina presentó mayor actividad que la zeolita base para la mayoría de fracciones, excepto con la fracción de saturados. Esa mayor actividad puede atribuirse tanto a su mayor cantidad y disponibilidad de sitios ácidos, que favorecen las reacciones de craqueo, como a su mayor grado de mesoporosidad, que mejora el transporte difusivo de las moléculas voluminosas. Este comportamiento se observó principalmente con las fracciones de aromáticos y resinas. La zeolita modificada presentó una mayor producción de coque para todas las alimentaciones y una menor pérdida de acidez Bronsted con las alimentaciones más complejas (aromáticos y resinas) que a la zeolita base.

## BIBLIOGRAFÍA

- Chunming, X., Jinsen, G., Suoqi, Z., Shixiong, L., 2005.** Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. *Fuel*, 84, 669-674.
- Standard Test Method** for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. ASTM international. (2016). D2007-11.
- Al-Khattaf, S., de Lasa, H., 2002.** The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 226, 139-153.
- M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 461 (2009) 246.
- H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A* 449 (2012) 188.
- de Lasa, H., Kraemer, D., 1992.** NATO-ASI Ser. E: *Kluwer Academic Publishers*, 225, 71-146.