



Universidad Nacional del Litoral
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

**MECANISMOS DE FORMACIÓN DE
AROMÁTICOS EN CORTES DE
DESTILADOS MEDIOS DEL FCC.
IMPACTO SOBRE SU CALIDAD
Y CONSECUENCIAS DEL
USO DE RESIDUOS**

**Tesista: Lic. en Ciencias Químicas
Richard A. Pujro Tarquino**

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

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

*El fruto de la dedicación constante,
es la recompensa al apoyo incondicional
de mi esposa Heidi y mi hijo Fitan Naim.*

*Y también que todo hombre coma y realmente beba y
vea el bien por todo su duro trabajo. Es el don de Dios (Ecl. 3:13)*

Deseo expresar mi gratitud a todas las personas, que con su colaboración han hecho posible la realización de este trabajo.

Principalmente a quienes me expresaron su amistad, confianza, paciencia y exigencia el Dr. Ulises Sedran y la Dra. Marisa Falco.

A los compañeros y amigos del grupo GIAC, Melisa Bertero, Rafael García, Daniel del Rio, Ma.Rosa Capeletti, Fransisco Passamonti.

A todos los compañeros y amigos que hice en el INCAPE, entre ellos: Giannina Dottavio, Alejandra Devard, Mónica Gonzales, Carlos Mazzaro, Zunilda Finelli, Claudio Pérezlindo, Daniel Coria.

A las instituciones, por la oportunidad, CONICET, Universidad Nacional del Litoral.

Finalmente no puedo dejar de lado a quienes en la distancia comparten nuestro diario vivir, mis padres Bonifacio y Beatríz y mis hermanos Juan, Mirko y Pablo.

RESUMEN

La alta demanda de combustible diesel en todo el mundo, la inestabilidad del costo del crudo y la necesidad de optimizar el uso de recursos no renovables y de los procesos que los aprovechan, motivan el uso creciente de cortes pesados y residuales en las refinerías. Entre las diversas alternativas disponibles para procesar estas alimentaciones, el FCC (Fluid Catalytic Cracking), que es el principal proceso de conversión, aparece como la más conveniente en las refinerías. Sin embargo, la principal desventaja del procesamiento de los residuos es la producción de cortes de destilados medios de baja calidad, caracterizados por su alto contenido de compuestos aromáticos. Una alternativa para reducir el contenido de aromáticos es el uso de catalizadores específicos, que se caractericen por una baja selectividad hacia reacciones que promuevan la formación de estos compuestos. Estos catalizadores no se podrán desarrollar adecuadamente sin conocer el mecanismo de formación de compuestos aromáticos, por lo que es necesario conocer con mayor certeza la reactividad de los diversos tipos de compuestos presentes en las alimentaciones, dando mayor énfasis a la formación de compuestos aromáticos.

Se desarrolló una metodología para la evaluación en laboratorio de la reactividad de compuestos modelos, representativos de las alimentaciones convencionales y de residuos, y de las distribuciones de productos generadas en su conversión sobre catalizadores de FCC sintetizados en planta piloto, comerciales para la maximización de LCO (Light Cycle Oil), modificados en laboratorio y equilibrados, en un reactor Simulador de Riser CREC, bajo condiciones similares a las del proceso industrial. Dicho método es original, simple y confiable. Se basa en la realización de balances de masas cuidadosos y en el análisis combinado de los productos de reacción obtenidos en la conversión de reactivos modelos puros y en solución, para lo que también se evaluó la reactividad de los solventes. De esta manera se pudo determinar cuáles son los productos generados exclusivamente por la conversión de los reactivos modelos, y sus producciones individuales. Los resultados observados, en los que se distinguen claramente los efectos de las propiedades de cada catalizador, otorgan confiabilidad a la metodología experimental propuesta.

Los catalizadores modificados en laboratorio provienen del tratamiento de un catalizador comercial fresco destinado a la maximización de LCO. Fracciones de este catalizador fueron sometidas a tratamiento hidrotérmico en un reactor de lecho fijo fluidizado con corriente ascendente de vapor a una temperatura de 788 °C y tres tiempos de contacto distintos (1, 3 y 5 horas). Este proceso redujo la superficie del catalizador, el contenido de zeolita y el tamaño de celda unidad (TCU), provocando la salida de átomos de aluminio de la fase cristalina y de esta manera la pérdida de sitios activos y la

disminución de actividad del catalizador. Así, se obtuvieron catalizadores con actividades inferiores a la del catalizador fresco y superiores a la del catalizador equilibrado en planta.

Previamente a los ensayos de reactividad de compuestos modelos se utilizaron algunos de ellos de modo de generar muestras para identificar los productos de reacción. Para esta identificación se recurrió a una base de datos del grupo, al empleo de patrones cromatográficos en equipos de cromatografía gaseosa (GC) y de cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS). Las experiencias se realizaron en el reactor MAT, sobre un catalizador preparado en planta piloto y un catalizador de FCC para maximización del rendimiento de LCO equilibrado en planta, a 450 y 500 °C.

El reactivo seleccionado como representativo de compuestos nafténicos presentes en la fracción pesada de la gasolina y el LCO fue el decahidronaftaleno (decalina). Su estudio se realizó en dos partes, la primera en experimentos de conversión sobre tres catalizadores sintetizados en planta piloto con diferente accesibilidad, cuyas condiciones experimentales fueron temperaturas de 400 y 450 °C, relación Cat/Oil 2,23 y tiempos de contacto de 3 a 15 segundos. La segunda parte del estudio involucró la conversión de decalina sobre cinco catalizadores, dos de ellos comerciales (un fresco y un equilibrado destinados a la maximización de LCO), y tres catalizadores modificados en laboratorio. Las condiciones utilizadas en estas experiencias fueron temperatura de 450 °C, relación Cat/Oil 1,12 y tiempos de contacto de 1 a 8 segundos.

Para evaluar la reactividad de compuestos nafténico-aromáticos y aromáticos presentes en la fracción pesada de gasolina y el LCO, y además la influencia en la distribución de productos de la presencia de anillos aromáticos en la estructura de los compuestos modelos seleccionados, se decidió mantener la cantidad de átomos de carbono y la estructura bicíclica de la decalina. Los compuestos modelos elegidos fueron el 1, 2, 3, 4 decahidronaftaleno (tetralina), que representó a los nafténico-aromáticos, y el naftaleno, que representó a los aromáticos. Las condiciones operativas de los experimentos de conversión fueron idénticas a las de la decalina. El naftaleno es sólido a temperatura ambiente, lo que obligó al uso de benceno como solvente. Se prepararon soluciones al 25%, y también se realizaron experimentos de conversión de benceno puro en las mismas condiciones operativas.

La distribución de productos en la conversión de decalina, tetralina y naftaleno facilitó identificar los diferentes tipos de compuestos aromáticos que se forman a partir de estos tres compuestos modelos. También permitió que se formularan mecanismos de reacción que podrían contribuir a comprender parte de las rutas de formación de compuestos aromáticos en los extremos pesado de la gasolina y liviano de los destilados medios.

El siguiente punto abordado fue el estudio de la reactividad de compuestos nafténico-aromáticos y aromáticos presentes en los cortes de LCO y HCO (High Cycle Oil). Esta etapa se separó según tres grupos de reactivos. El primer grupo representó a los aromáticos alquilados, con el estudio de la reactividad del feniloctano y el bifenil como compuestos modelos; el segundo grupo representó a los nafténico-aromáticos, con el estudio de la reactividad del fluoreno y el 9, 10 dihidrofenantreno y el tercer grupo representó a los aromáticos policíclicos con el estudio del fenantreno, el pireno y el benzo(a)antraceno. Los experimentos de conversión de estos reactivos se desarrollaron sobre dos catalizadores comerciales (fresco y equilibrado, destinado a la maximización de LCO). Las condiciones utilizadas en estas experiencias fueron temperatura 450 °C, relación Cat/Oil 1,12 y tiempos de contacto de 2 a 6 segundos. Para un mejor manejo experimental de los compuestos modelos se prepararon soluciones al 5 y 10 % en benceno. El estudio permitió conocer que a partir de estos compuestos modelo se favorece casi exclusivamente la formación de benceno y coque.

Luego, para ampliar el espectro de compuestos representativos de alimentaciones comerciales tradicionales del FCC, en un intento de contar con un compuesto modelo que represente a los residuos, se analizó la reactividad de Quinolina-65 (Q65, con estructura que podría considerarse representativa de asfaltenos). Las condiciones utilizadas en estas experiencias fueron temperatura 550 °C, relación Cat/Oil 5,0 y tiempos de contacto de 5 a 20 segundos. Para un mejor manejo experimental se prepararon soluciones al 4,6 % de este reactivo en tolueno. Las producciones de grupos principales de hidrocarburos y compuestos individuales se compararon con aquellas obtenidas en las experiencias con tolueno puro en idénticas condiciones. Los resultados llevaron a concluir que la conversión de Q65 posee características que no la habilitan plenamente como reactivo representativo de residuos; no obstante, su alta sensibilidad a la producción de coque permitiría su empleo como test de selectividad a coque, aspecto central en la performance de un catalizador para residuos.

Finalmente, debido a que los residuos procesados en FCC reúnen una enorme cantidad de compuestos, resulta interesante evaluar el comportamiento de sus constituyentes separados en distintas fracciones según sus características químicas estructurales. Por tal motivo, y haciendo uso de la técnica estandarizada ASTM D 2007-91, se efectuó la separación de un residuo de torre atmosférica en sus fracciones constituyentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Se prepararon soluciones de las tres primeras en tolueno y las condiciones experimentales fueron idénticas a las usadas para el caso de la Q65. El análisis combinado de los resultados obtenidos para cada fracción en solución y del tolueno puro en condiciones idénticas, permitió evidenciar claras diferencias entre los comportamientos reactivos y analizar la dependencia de sus

productos de reacción, principalmente la formación de aromáticos, con la naturaleza de las fracciones. Es notoria la existencia de interacciones entre las mismas cuando se integran en el residuo, de modo que el comportamiento global del mismo no puede predecirse totalmente de manera aditiva a partir del comportamiento de cada fracción.

La metodología desarrollada permite el análisis predictivo del uso de compuestos modelo en laboratorio, en un proceso de evaluación que debe considerar tanto la naturaleza del reactivo modelo, la composición y propiedades de los catalizadores a utilizar, y las condiciones operativas.

ÍNDICE**Capítulo I. Introducción y objetivos**

I.i.	Craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC).....	I-1
I.i.a.	El proceso FCC en la refinación del petróleo.....	I-1
I.i.b.	El proceso FCC.....	I-2
I.i.c.	El catalizador.....	I-6
I.i.d.	Caracterización de los catalizadores.....	I-9
I.i.d.1.	Tamaño de celda unitaria (TCU).....	I-9
I.i.d.2.	Propiedades texturales.....	I-9
I.i.d.3.	Acidez.....	I-11
I.i.e.	Reacciones químicas en el proceso FCC.....	I-12
I.ii.	Aprovechamiento de cortes residuales.....	I-18
I.ii.a.	Corte VGO (Vacuum Gas Oil).....	I-19
I.iii.	Corte LCO (Light Cycle Oil).....	I-20
I.iii.a.	Caracterización de VGO y LCO.....	I-22
I.iii.a.1.	Hidrocarburos aromáticos.....	I-24
I.iii.a.2.	Hidrocarburos nafténico-aromáticos.....	I-26
I.iii.a.3.	Hidrocarburos nafténicos.....	I-26
I.iv.	Actividad de catalizadores.....	I-26
I.iv.a.	Catalizadores convencionales.....	I-26
I.iv.b.	Catalizadores para maximización de LCO.....	I-27
I.iv.c.	Influencia de las tierras raras sobre el catalizador.....	I-28
I.iv.d.	Modificación de catalizadores.....	I-29
I.v.	Evaluación en laboratorio del proceso FCC.....	I-30
I.v.a.	Reactores empleados en la evaluación de catalizadores y alimentaciones de FCC a nivel de laboratorio.....	I-32
I.v.a.1.	Reactores de lecho fijo con flujo continuo – Test de Micro Actividad (MAT).....	I-32
I.v.a.2.	Reactor Short Contact Time Resid Test (SCT-RT).....	I-33
I.v.a.3.	Reactor microriser.....	I-33
I.v.a.4.	Reactor Fixed Fluid Bed (FFB).....	I-34
I.v.a.5.	Reactores de lecho fijo con técnica de pulsos.....	I-35
I.v.a.6.	Reactor de lecho fluidizado con recirculación de reactivos – Reactor Simulador de Riser CREC.....	I-35
I.v.b.	Reacciones test.....	I-37
I.vi.	Formulación de objetivos.....	I-39

Capítulo II. Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

II.i. Experimental.....	II-1
II.ii. Catalizadores de FCC utilizados.....	II-2
II.ii.a. Catalizadores preparados en planta piloto.....	II-2
II.ii.b. Catalizadores de origen industrial.....	II-3
II.ii.c. Catalizadores comerciales modificados en laboratorio	II-3
II.ii.c.1. Modificación de catalizadores (desaluminizado de zeolita Y)	II-3
II.ii.c.2. Caracterización de los catalizadores modificados	II-6
II.ii.c.2.1. Determinación del contenido de aluminio y otros metales..	II-6
II.ii.c.2.2. Determinación del tamaño de celda unitaria (TCU).....	II-7
II.ii.c.2.3. Determinación de propiedades texturales	II-10
II.ii.c.2.3.1. Superficie específica	II-11
II.ii.c.2.3.2. Volumen de microporos.....	II-13
II.ii.c.2.3.3. Contenido de zeolita.....	II-15
II.ii.c.2.3.4. Distribución de tamaño de poros	II-15
II.iii. Reactores de laboratorio.....	II-16
II.iii.a. Reactor de Test de Micro Actividad (MAT)	II-16
II.iii.a.1. Análisis de los productos líquidos del craqueo catalítico (MAT)	II-19
II.iii.b. Reactor Simulador de Riser CREC	II-21
II.iii.b.1. Análisis de los productos gaseosos y líquidos del craqueo catalítico (Simulador de Riser CREC)	II-25
II.iii.b.2. Determinación del contenido de coque.....	II-28
II.iii.c. Distribución de productos y balance de masas (Simulador de Riser CREC)II-30	
II.iii.c.1. Conversión y distribución de productos para el caso de compuestos modelos puros	II-34
II.iii.c.2. Conversión y distribución de productos para el caso de compuestos modelos en solución	II-35
II.iii.c.3. Balance de masas.....	II-36
II.iv. Alimentaciones empleadas	II-40
II.iv.a. Experiencias con compuestos modelos.....	II-40
II.v. Condiciones experimentales.....	II-41
II.v.a. Maximización de LCO en plantas comerciales.....	II-41
II.v.b. Parámetros operativos (Simulador de Riser CREC)	II-41
II.v.b.1. Temperatura de reacción	II-42
II.v.b.2. Relación másica catalizador/alimentación (Cat/Oil).....	II-43

II.v.b.3. Tiempo de contacto.....	II-44
II.vi. Condiciones operativas definidas	II-44
II.vii. Productos identificados (experiencias con reactivos modelo)	II-45
II.viii. Presentación de resultados	II-50

Capítulo III. Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

III.i. Reactividad de decalina sobre catalizadores de diferente accesibilidad	III-1
III.i.a. Reactividad de los isómeros de decalina	III-1
III.i.b. Influencia del craqueo térmico	III-3
III.i.c. Actividad de los catalizadores.....	III-4
III.i.d. Distribución de productos	III-5
III.i.e. Reacciones químicas.....	III-7
III.i.f. Formación de compuestos aromáticos	III-9
III.ii. Reactividad de decalina sobre catalizadores modificados (desaluminizados).....	III-13
III.ii.a. Reactividad de los isómeros	III-13
III.ii.b. Actividad de los catalizadores.....	III-13
III.ii.c. Distribución de productos	III-15
III.ii.d. Reacciones químicas.....	III-17
III.ii.e. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos, aromáticos e isómeros.....	III-19
III.ii.f. Formación de compuestos aromáticos	III-21
III.ii.g. Producción de coque	III-24
III.iii. Mecanismo de reacción de decalina	III-24

Capítulo IV. Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

IV.i. Reactividad de tetralina	IV-1
IV.i.a. Craqueo térmico	IV-1
IV.i.b. Craqueo catalítico.....	IV-2
IV.i.c. Distribución de productos	IV-4
IV.i.d. Reacciones químicas.....	IV-5
IV.i.e. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos, aromáticos e isómeros.....	IV-8
IV.i.f. Formación de compuestos aromáticos	IV-11
IV.i.g. Producción de coque	IV-13
IV.i.h. Mecanismo de reacción de tetralina	IV-14
IV.ii. Reactividad de naftaleno	IV-16
IV.ii.a. Reactividad del solvente (benceno).....	IV-16
IV.ii.a.1. Craqueo térmico y catalítico	IV-16

IV.ii.b. Craqueo térmico de naftaleno.....	IV-17
IV.ii.c. Actividad de los catalizadores en la conversión de naftaleno.....	IV-17
IV.ii.d. Distribución de productos	IV-19
IV.ii.e. Reacciones químicas.....	IV-20
IV.ii.f. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos y aromáticos	IV-21
IV.ii.g. Formación de compuestos aromáticos	IV-23
IV.ii.h. Producción de coque	IV-24
IV.ii.i. Mecanismo de reacción de naftaleno	IV-25
IV.iii. Efecto de la aromaticidad creciente en los compuestos modelos livianos: decalina, tetralina y naftaleno	IV-26

Capítulo V. Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de LCO y HCO

V.i. Reactividad del solvente (benceno)	V-1
V.ii. Reactividad de aromáticos alquilados.....	V-1
V.ii.a. Feniloctano	V-1
V.ii.b. Bifenil	V-8
V.iii. Reactividad de nafténico-aromáticos	V-10
V.iii.a. Fluoreno	V-10
V.iii.b. 9, 10 Dihidrofenantreno	V-13
V.iv. Reactividad de aromáticos policíclicos.....	V-16
V.iv.a. Fenantreno	V-16
V.iv.b. Pireno	V-19
V.iv.c. Benzo(a)antraceno	V-21

Capítulo VI. Conversión de fracciones de residuos y de un compuesto modelo para asfaltenos

VI.i. Condiciones experimentales.....	VI-1
VI.i.a. Reactividad del solvente (tolueno).....	VI-2
VI.ii. Conversión del compuesto modelo de asfaltenos.....	VI-3
VI.ii.a. Reactividad de Quinolina-65 (Q65).....	VI-4
VI.ii.b. Distribución de productos	VI-5
VI.ii.b.1. Producción de gases secos.....	VI-7
VI.ii.b.2. Producción de LPG	VI-7
VI.ii.b.3. Producción de gasolina (C ₅ -216 °C).....	VI-8
VI.ii.b.3.1. Producción de aromáticos en gasolina.....	VI-8
VI.ii.b.4. Producción de destilados medios (216-344 °C).....	VI-9

VI.ii.b.5. Producción de coque.....	VI-9
VI.iii. Conversión de fracciones de residuos	VI-9
VI.iii.a. Separación de fracciones	VI-10
VI.iii.b. Reactividad de las fracciones	VI-11
VI.iii.c. Distribución de productos	VI-12
VI.iii.c.1. Producción de LPG	VI-15
VI.iii.c.2. Producción de gasolina (C ₅ -216 °C).....	VI-16
VI.iii.c.2.1. Producción de aromáticos en gasolina	VI-17
VI.iii.c.3. Producción de destilados medios (216-344 °C).....	VI-18
VI.iii.c.4. Producción de coque.....	VI-18

Capítulo VII. Conclusiones y recomendaciones

VII.i. Conclusiones	VII-1
VII.ii. Recomendaciones	VII-5

Referencias

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.i. Craqueo Catalítico de Hidrocarburos (FCC)

I.i.a. El proceso de FCC en la refinación del petróleo

El petróleo (petróleo crudo o crudo) es esencialmente una mezcla de hidrocarburos e incluso los componentes que no lo son están presentes como moléculas complejas de carácter eminentemente hidrocarbonado pero con pequeñas cantidades de heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y cromo.

El mayor aprovechamiento de los hidrocarburos es su combustión para generar energía, de modo que el 95 % de la producción petrolera y gasífera se destina a combustibles (naftas, diesel, fuel oil, etc.) mientras el 5 % restante se destina a la industria petroquímica.

El petróleo crudo es la materia prima de las refinerías. Cada refinería tiene un esquema propio de procesamiento definido por el equipamiento disponible, las características del crudo, los costos operativos y la demanda de productos. Los distintos procesos con los que cuenta una refinería pueden agruparse según procesos de separación, de conversión, de acabado y de protección del medio ambiente. El conjunto de estos tratamientos constituye el proceso de refinación del petróleo.

El craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado (Fluid Catalytic Cracking, FCC) es el proceso más importante en las refinerías, dada su eficiencia y versatilidad en la transformación y aprovechamiento de hidrocarburos de bajo valor hacia productos de alto valor (O'Connor, 2007). El proceso produce combustibles líquidos (gasolinas, querosenes, combustibles diesel), y también genera materias primas para procesos derivados (Biswas et al., 1990). La Figura I.1 muestra dónde se ubica la unidad de FCC dentro de una refinería.

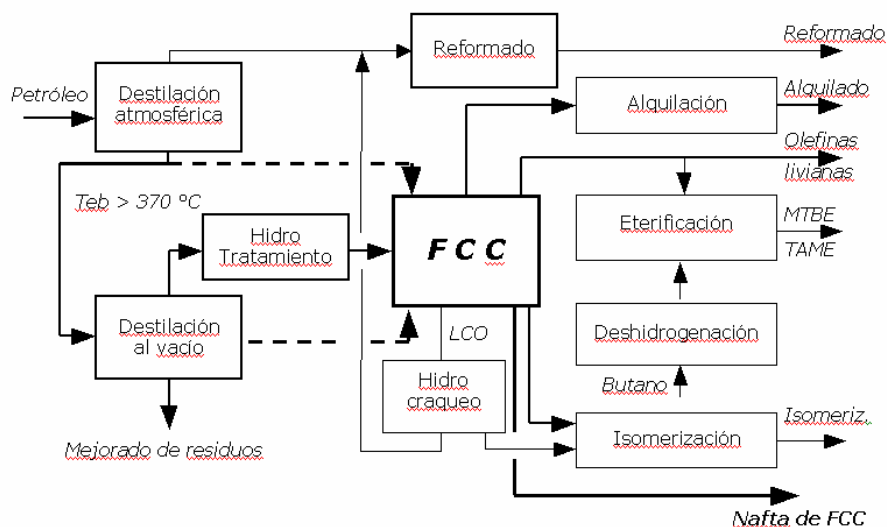


Figura I.1. Proceso FCC dentro de una refinería (King, 1992).

Este proceso fue desarrollado e industrializado en la década de 1940, y a lo largo del tiempo ha sufrido diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y al catalizador empleado, incrementando su eficiencia y los beneficios económicos, y respondiendo a demandas específicas de cada refinería (Sedran, 1994). Las demandas más destacadas que impulsan desde hace tiempo cambios en el proceso son:

- *Restricciones legislativas sobre composición y calidad de los combustibles*: vinculada a la fuerte demanda social a favor de disminuir el impacto ambiental que este tipo de combustibles genera en el medio, mejorando la distribución de productos obtenida, sin disminuir su calidad en términos de octanaje ni la rentabilidad del proceso. Se impone bajo contenido de azufre, menor concentración de aromáticos y de olefinas, menor presión de vapor y agregado de compuestos oxigenados. En este sentido, el control de la selectividad del proceso constituye una de las mayores problemáticas presentes del FCC.
- *Necesidad de procesar alimentaciones con diferentes características*: principalmente debida al empleo de cortes más pesados (residuos), como consecuencia de la escasez creciente de petróleos livianos y/o de buena calidad. También se presenta la necesidad de convertir cortes de bajo valor presentes en la refinería, tal como naftas de visbreaking (Tiscornia et al., 2002) o cortes con alta concentración de olefinas (Passamonti et al., 2004).
- *Demandas tecnológicas para mejora de la selectividad del proceso* (Marcilly, 2003): tales como reducción de tiempos de contacto para evitar el sobrecraqueo y aumentar la selectividad a gasolina, eliminación del exceso de calor generado en la regeneración del catalizador al procesar alimentaciones con mayor tendencia a la formación de coque, reciclo de catalizador desactivado, o división de la alimentación en fracciones de igual o distinta composición.

Además deben considerarse una posible transformación o re-ingeniería de las herramientas de conversión existentes, de modo de cumplir con los diversos nuevos requisitos, y la fuerte tendencia al aumento del consumo de hidrógeno en las refinerías, lo que implica mejor producción y administración del mismo en diversos procesos.

Es indudable que, aunque las modificaciones introducidas en el proceso generen pequeños cambios en las producciones o la calidad de los productos, los beneficios económicos pueden resultar muy importantes debido a los grandes volúmenes de alimentación que se procesan diariamente.

I.i.b. El proceso FCC

Las unidades de FCC pueden ser operadas de diversas maneras, orientadas a maximizar la producción de gasolina, de olefinas livianas o de destilados medios (King, 2002). Al procesarse volúmenes tan importantes, pequeñas mejoras en las conversiones

o en la calidad de los productos, o en la optimización del uso de diversas cargas, producen fuertes beneficios económicos.

Una unidad de FCC se compone de tres secciones principales: el reactor/regenerador, el fraccionador principal y la sección de recuperación de gases (conocida como la unidad de concentración de gases o unidad de recuperación de vapores).

La sección reactor/regenerador tiene una operación cíclica donde las partículas de catalizador circulan entre la zona de reacción y la de regeneración. En la zona de reacción (reactor riser), el catalizador es rápidamente desactivado por deposición carbonosa (coque) propia del contacto de hidrocarburos con catalizadores ácidos a alta temperatura, con tiempos de contacto muy reducidos (menos de 10 segundos) y en un lecho diluido. A la salida del reactor y antes de ingresar al regenerador el catalizador pasa por una sección de stripping, que permite que aquellos hidrocarburos que son arrastrados o permanecen adsorbidos sobre el catalizador luego de la reacción sean desorbidos mediante la inyección de vapor, y por una separación de las partículas de catalizador a través de ciclones. Posteriormente el catalizador desactivado es transportado hacia el regenerador donde se quema el coque por contacto con aire a alta temperatura (705 - 710 °C), en un lecho fluidizado denso con tiempos de contacto mayores que el reactor. El calor generado es en gran parte conservado por el catalizador, que fluye nuevamente hacia la base del reactor riser, llevando así el calor requerido para vaporizar y craquear la alimentación. El catalizador reinicia así el ciclo por el que sufre fuertes cambios desde su estado original hasta alcanzar el que se denomina “estado de equilibrio” o “catalizador equilibrado” (Marcilly, 1996). En la Figura I.2 se muestra un esquema de la unidad FCC.

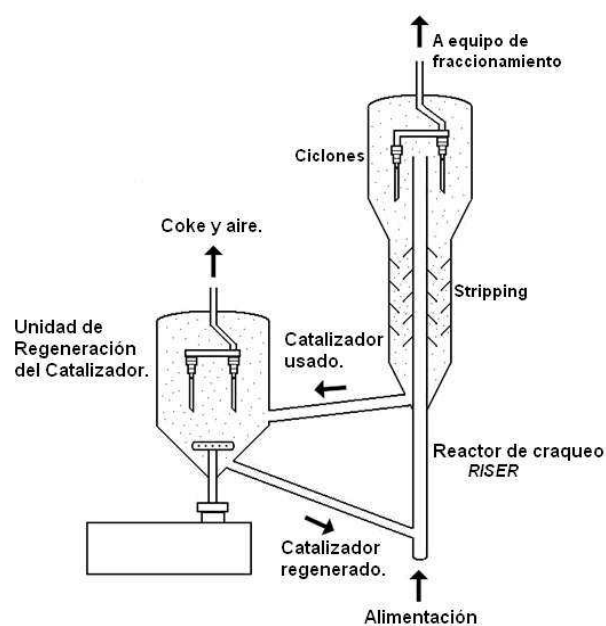


Figura I.2. Esquema de la unidad FCC.

Los productos obtenidos en una unidad FCC pasan a la parte inferior de la fraccionadora principal, donde circulan líquidos enfriados o cortes de combustibles en estado líquido. Entre los principales productos pueden mencionarse: aceite de ciclo pesado (HCO- rico en poliaromáticos), aceite de ciclo liviano (LCO-rico en aromáticos, principalmente diaromáticos, con bajo número de cetano), nafta (HCN) y gases. En la unidad de concentración de gases (GCU) se obtienen como productos gasolina, gas licuado de petróleo (LPG-C₃, C₄) y gases livianos (C₁, C₂) (Wilson, 1997). Las Figuras I.3 y I.4 muestran los esquemas de la fraccionadora principal y de la unidad de concentración de gases respectivamente.

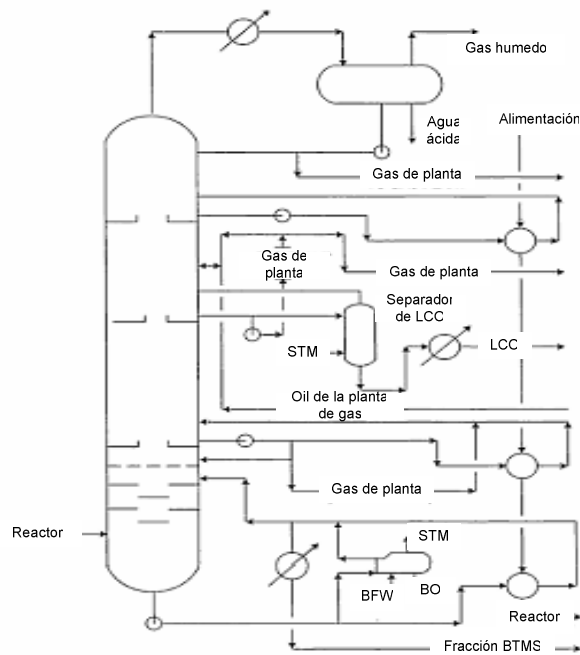


Figura I.3. Esquema de la fraccionadora principal (Wilson, 1997)

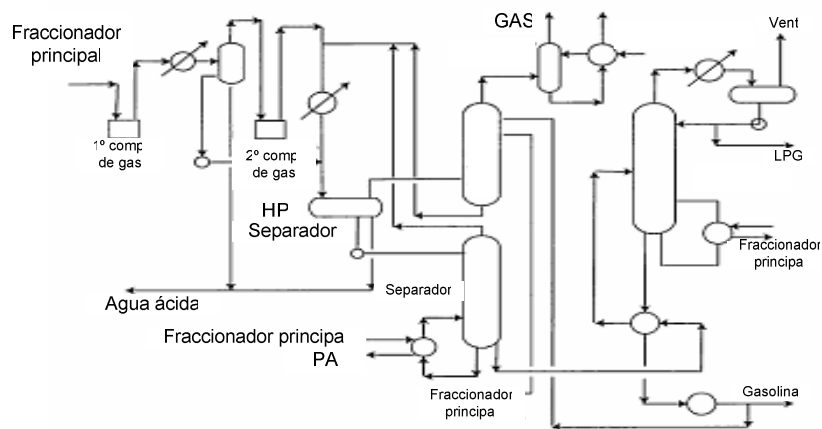


Figura I.4. Esquema de la unidad de concentración de gases (Wilson, 1997)

La unidad de FCC es operada de acuerdo al tipo de producto que se requiere obtener. Son tres las maneras totalmente diferenciadas, y cada uno de estos modos está orientado a maximizar la producción de olefinas livianas, el corte de destilados medios, y convencionalmente, el corte gasolina. Cada objetivo se logra modificando los distintos parámetros operativos (temperatura, relación masa catalizador/masa crudo (Cat/Oil), tipo de catalizador, aditivos, etc.). Tomando como base las condiciones operativas para maximización del corte gasolina, la operación en modo olefinas requiere mayor temperatura, mayor Cat/Oil, mayor concentración de zeolita y baja concentración de tierras raras en el catalizador y mayor tiempo de contacto, mientras que el modo destilados medios requiere menor temperatura, menor Cat/Oil, menor concentración de zeolita y alta concentración de tierras raras en el catalizador y menor tiempo de contacto (King, 1992). Existe un crecimiento mundial en el consumo de diesel y en la demanda de olefinas livianas, lo que lleva a una disminución en la producción de gasolina para poder incrementar la producción de tales productos, por lo que es previsible entonces que las refinerías tiendan a operar en modo de maximización de olefinas y de destilados medios. En general el aumento en la producción de olefinas tiende a ser resuelto mediante el agregado de aditivos, como la zeolita ZSM-5 (Degnan et al., 2000).

Típicamente los cortes a craquear en FCC son gas oils de vacío, VGO, pero se observa una tendencia creciente a la utilización de cortes de bajo valor con puntos de ebullición superiores a, al menos, 530 °C a presión atmosférica (residuos) (Harding et al., 2001). Actualmente, la mayoría de los refinadores agregan residuos a sus alimentaciones, y existen tecnologías de FCC que pueden procesar hasta 100 % de residuos (Fusco et al., 2000; Schlosser et al., 2001; Tan y Satbhai, 2002).

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

I.i.c. El catalizador

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

Las zeolitas son formas cristalinas de silicoaluminatos, constituidas por tetraedros denominados TO_4 , donde $T = Si$ o Al . Los tetraedros se unen entre sí mediante átomos de oxígeno. El desequilibrio de cargas generado por la presencia de átomos de aluminio en algunos tetraedros motiva la presencia de cationes para balancearlo. Teniendo en cuenta que n es la carga del catión M que acompaña la estructura, una fórmula general de zeolita se puede escribir como $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot wH_2O$.

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, una unidad típica está conformada por veinticuatro tetraedros que se agrupan de manera de formar un cubo-octaedro truncado llamado unidad de sodalita o unidad β . Esto está representado en el esquema de la estructura faujasítica de la Figura 1.5, donde cada vértice representa un átomo de aluminio o silicio y cada línea un átomo de oxígeno. Estos octaedros se unen por prismas hexagonales originando cavidades de gran tamaño llamadas supercages o unidades α , 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 la zeolita. La celda unitaria constituye la mínima expresión para constituir y definir a una zeolita; en el caso de la zeolita Y está conformada por 192 tetraedros de SiO_2 y AlO_2 . Su contraparte natural, la faujasita, tiene una celda unitaria definida por la siguiente composición $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]\cdot 250\text{H}_2\text{O}$ (Breck, 1974).

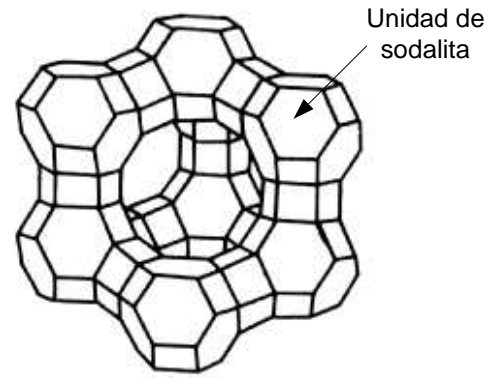


Figura I.5. Estructura de zeolita Y

De forma general, la composición de la Celda unitaria de la zeolita Na-Y puede escribirse como $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{192-x}]\cdot z\text{H}_2\text{O}$ donde x varía entre 48 y 76.

En la síntesis de zeolitas los cationes de balance suelen ser iones sodio, pero cuando los mismos son intercambiados por protones se genera la acidez de estos materiales, generando sitios activos para las reacciones de craqueo.

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

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

En los catalizadores comerciales, la zeolita Y está incorporada sobre una matriz que puede tener diferentes funciones: actuar como soporte y ligante, otorgar resistencia mecánica, como medio por el cual la alimentación a convertir y los productos generados deben difundir, como medio diluyente para las partículas de zeolita, moderando su actividad, y como medio de transferencia de calor entre los procesos de reacción (craqueo) y regeneración, evitando en lo posible daños estructurales con pérdida de material activo (Scherzer, 1989).

Las matrices pueden ser inactivas si están conformadas por sílice, o activas formadas por alúmina o sílice-alúmina. Pueden ser naturales, tales como arcillas con lavado ácido, o sintéticas, como en el caso de los geles de sílice-alúmina, o alúminas, que presentan la opción de fabricarlas "a medida", en función de las necesidades de la

refinería. Los métodos de preparación son muchos y es posible, en función de los parámetros de síntesis, controlar el tamaño de partículas y la distribución de tamaño de poros con la incorporación de diferentes cationes orgánicos (Manton y Davidtz, 1979), o con el control de los parámetros experimentales, tales como el tiempo de gelación o el grado de neutralización de la sílice (Magee y Blazek, 1976).

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

Durante el proceso de equilibrado del catalizador se produce la desaluminización del componente zeolítico, y el tamaño de la celda unitaria disminuye como consecuencia de que la longitud de enlace entre átomos de aluminio y oxígeno (1,7323 Å) es mayor que la longitud de enlace entre átomos de silicio y oxígeno (1,6065 Å) que conforman los tetraedros de la zeolita. En la zeolita, el aluminio ocupa posiciones tetraédricas, pero el aluminio extraído de la red genera especies extra-red (EFAl) en las que puede presentar diferentes estados de coordinación: octaédrico, pentacoordinado o tetraédrico (Peters et al., 1992). Estas especies podrían tener efectos potencialmente diferentes sobre la actividad y selectividad catalítica (Narbeshuber et al., 1996): las especies extra-red podrían ser catalíticamente activas, y podrían interactuar con grupos OH- y aumentar la fuerza ácida. Por otro lado, los clusters de óxidos de aluminio extra-red cargados positivamente podrían actuar como cationes y neutralizar los sitios ácidos Brønsted y los óxidos de aluminio extra-red podría bloquear la accesibilidad a parte de los poros zeolíticos.

Anteriormente se utilizaban matrices inactivas, pero con la creciente demanda de procesar crudos más pesados, a partir de la década de 1980 se comenzó a emplear matrices activas (Lipson y Valeri, 1987). Los cortes más pesados contienen moléculas voluminosas que presentan problemas para difundir a través de los canales de la zeolita, por lo que sólo se producirían las reacciones químicas de su craqueo en la superficie externa de la misma. De este modo la efectividad catalítica sería muy baja, considerando que dicha superficie externa es despreciable frente a la superficie total del catalizador, función de la microporosidad del mismo. Empleando matrices activas se logra mejorar la eficiencia de los catalizadores, principalmente para ese tipo de alimentaciones (Lipson y Valeri, 1987). La alimentación se pre-craquea en la matriz y las moléculas de menor

tamaño difunden luego por los canales zeolíticos. A pesar de que las matrices tienen menor selectividad a gasolina y mayor selectividad a coque, producen gases más olefínicos y gasolina de mayor octanaje (producto de la mayor concentración de olefinas en dicho corte). De esta manera, tales catalizadores pueden ser considerados bifuncionales, y como tales debe encontrarse un equilibrio entre ambas funciones (pre-craqueo en la matriz, craqueo sobre la zeolita) para lograr un óptimo rendimiento catalítico (Scherzer, 1989).

I.i.d. Caracterización de los catalizadores

I.i.d.1. Tamaño de celda unitaria (TCU)

El tamaño de celda unitaria (TCU) del componente zeolítico está relacionado estrechamente con el contenido de aluminio del mismo, ya que a medida que éste es extraído de la celda cristalina la misma sufre una contracción, porque en los tetraedros que componen elementalmente la zeolita Y la longitud del enlace silicio-oxígeno es menor que la del enlace aluminio-oxígeno. El TCU se determina mediante difracción de rayos X siguiendo la Norma ASTM D-3945-91.

I.i.d.2. Propiedades texturales

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

- Superficie específica mediante el método BET (Gregg y Sing, 1982).
- Volumen de microporos mediante el método t (Gregg y Sing, 1982), el método Dubinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982) o el método Remy-Poncelet (1995).
- Distribución de tamaños de microporos (diámetros menores a 2 nm) mediante el modelo de poros cilíndricos para zeolitas desarrollado por Saito y Foley (1991).
- Distribución de tamaños de mesoporos (diámetros mayores a 2 nm) a través del método de Cranston-Inkley (1957).
- Contenido de zeolita según el método de Johnson (1978).

Superficie específica

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

$$\frac{P/P^0}{n(1-P/P^0)} = \frac{1}{ni \cdot C} + \frac{C-1}{(ni \cdot C)} P/P^0$$

donde P es la presión medida, P^0 la presión de saturación del gas empleado, c un parámetro que contempla el calor de adsorción, n los moles (o volumen) adsorbidos y n_i o V_i los moles o el volumen de la monocapa, siendo esta última la variable necesaria para calcular la superficie específica.

En el caso de catalizadores compuestos, como los de FCC, la aplicación del método BET permite determinar la superficie específica total (suma de las contribuciones de la zeolita y matriz).

Volumen de microporos

- *Método de la curva t* (Gregg y Sing, 1982): t es el espesor estadístico de la capa de gas adsorbido. Al representar el volumen adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å), la extrapolación de la región lineal para $t = 0$ es proporcional al volumen de microporos del catalizador.
- *Método de Dubinin-Radushkevich* (Gregg y Sing, 1982): tiende a calcular por exceso el volumen de microporos, debido a que la ecuación que modela el sistema no considera la adsorción del gas sobre la superficie externa de los cristales zeolíticos.
- *Método de Remy-Poncelet* (1995): es un procedimiento combinado, en el que se asume que el proceso de adsorción en la zeolita se puede dividir entre el que existe en los microporos (modelado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich) y el de la superficie externa (descrito por la ecuación BET), siendo independientes entre sí. De esta manera, la isoterma de adsorción se corrige por la adsorción dentro de los microporos y se optimiza el coeficiente de correlación de la curva BET ajustando los parámetros correspondientes al volumen de microporos y la energía de adsorción.

El método t , si bien es muy confiable, no es el más indicado para los catalizadores de FCC. Por su parte el modelo de Remy-Poncelet es el más realista, ya que tiene en cuenta tanto los microporos como la superficie externa de forma independiente (de la Puente y Sedran, 1997), pudiendo existir diferencias de hasta 12 % respecto al cálculo realizado a partir del método de la curva t .

Distribución de tamaños de microporos

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

Contenido de zeolita

El método de Johnson (1978) permite determinar el contenido de zeolita mediante la construcción de la curva t . La pendiente de la región lineal en la representación del volumen adsorbido en función de t (entre 3 y 7 Å) es proporcional al área de la matriz. A partir de esta área y el área total BET, se calcula el área correspondiente a la zeolita, la cual permite luego estimar el porcentaje de zeolita presente en el catalizador.

I.i.d.3. Acidez

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

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

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

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

I.i.e. Reacciones químicas en el proceso FCC

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

- **Craqueo**
- **Isomerización**
- **Transferencia de Hidrogeno (TH)**
- **Ciclización**
- **Alquilación**
- **Oligomerización**
- **Deshidrogenación**

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

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

carbenios (el átomo de carbono que lleva la carga positiva es tricoordinado). El orden de estabilidad de los carbocationes es:

terciario > secundario > primario

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

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

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

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

Craqueo

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

- *Craqueo protolítico vía ión carbonio pentacoordinado* (Haag y Dessau, 1984): se propone una vía de reacción monomolecular propia de temperaturas elevadas, superiores a 500°C. Una parafina de la alimentación se adsorbe sobre un sitio Brönsted, se protona para dar un ión carbonio intermediario, que luego se craquea para dar un ión carbenio más una parafina de menor peso molecular, estableciendo la etapa de iniciación.
- *Craqueo β clásico vía ión carbenio tricoordinado*: un ión carbenio (el cual se puede generar por la protonación de trazas de olefinas sobre un sitio ácido de Brönsted, por la abstracción de un ión hidruro de una parafina en un sitio Lewis, o por el craqueo protolítico de un ión carbonio) podría craquear en la posición β respecto a la ubicación de la carga positiva del ión. Esto daría como resultado una olefina y otro ión carbenio, ambos de menor peso molecular. Otra alternativa posible es que el ión carbenio reaccione con una parafina de la alimentación vía transferencia de hidrógeno para generar otra parafina y un nuevo ión carbenio. Estas etapas podrían considerarse como de propagación.

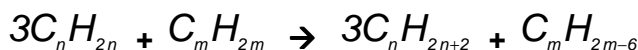
Estas dos vías para el craqueo se consideraron independientes (Haag y Dessau, 1984; Gianetto et al., 1986; Haag et al., 1990; Wielers et al., 1991), aunque estudios posteriores (Corma et al., 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996) indicarían que ambas reacciones conforman un único *mecanismo en cadena*,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

Isomerización

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

Transferencia de hidrógeno (TH)

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



Olefinas + Nafténicos \rightarrow Parafinas + Aromáticos

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

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

Si bien no existe una única opinión sobre el mecanismo que actúa en las reacciones de transferencia de hidrógeno, se cree que un ión carbenio acepta un ión hidruro transferido desde una molécula donante adsorbida de alguna manera sobre un sitio activo cercano, para luego desorberse, quedando adsorbida la molécula donante como carbocatión. Para que este modelo se cumpla, se necesitan dos sitios activos próximos (hipótesis de Jacquinet et al., 1990) por lo que es directamente dependiente de la densidad de sitios activos apareados del catalizador (ver Figura I.6). Esto ha sido estudiado y confirmado experimentalmente utilizando reacciones test específicas (de la Puente y Sedran, 2000) o reactivos representativos de alimentaciones comerciales (Galiano y Sedran, 1997).

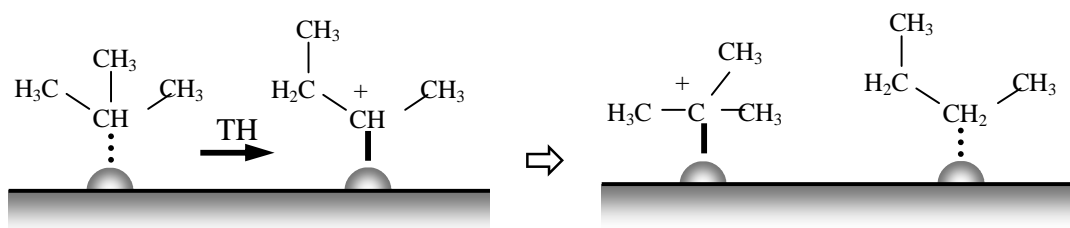


Figura I.6. Esquema de transferencia de hidrógeno. Ejemplo: isobutano hacia un ión secbutilo, formación del catión carbenio terciario.

El tamaño de celda unitaria es uno de los parámetros importantes que controla la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Varios autores (Pine et al., 1984; Peters et al., 1990) establecieron diferentes modelos para determinar la distribución de átomos de aluminio en función del tamaño de celda unitaria. Estudios por resonancia magnética nuclear permiten establecer diferentes tipos o estados de los átomos de aluminio en función de los átomos presentes en la segunda esfera de coordinación, con lo cual se puede establecer la relación Si/Al presente en la zeolita y la cantidad de sitios apareados. Sabiendo que el TCU es función de esta relación, pueden establecerse dependencias entre la magnitud de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria. Diferentes modelos propuestos (Peters et al., 1990) coinciden con datos experimentales (de la Puente y Sedran, 2000), confirmando la relación existente entre la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el número de sitios apareados en función del tamaño de celda unitaria.

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

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

Suarez et al. (1990) observaron que este efecto del TCU sobre la relación de selectividades iniciales de isomerización y TH en la reacción de conversión de

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

Corma et al. (1989) demostraron que el cociente entre heptenos y heptanos era una medida adecuada para evaluar la relación entre las reacciones de transferencia de protones y TH para los iones heptenios superficiales formados a partir de la apertura de anillos de compuestos nafténicos (metilciclohexano). Obtuvieron, a diferencia de los resultados anteriores, que la relación de craqueo a TH aumenta de manera lineal a medida que el TCU disminuye, indicando que la TH se hace más importante frente al craqueo cuando aumenta el TCU; por el contrario, la relación de craqueo a transferencia protónica aumenta con el TCU.

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

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

Ciclización

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

Alquilación

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

Oligomerización

Estas reacciones son generadoras de hidrocarburos de alto peso molecular pero no han sido estudiadas con profundidad sobre catalizadores de FCC (Scherzer, 1989). Se sabe que dependen de la densidad de sitios ácidos sobre la superficie catalítica en mayor medida que las reacciones de transferencia de hidrógeno (Olah et al., 1985), por lo que este tipo de reacciones está fuertemente influenciado por el grado de desaluminización de la zeolita (de la Puente et al., 1997).

I.ii. Aprovechamiento de cortes residuales

El petróleo a inicios del Siglo XX fue la principal fuente de energía para la humanidad y en particular para los medios de transporte, desde autos hasta aviones. El petróleo está conformado por una gran cantidad de compuestos, en su mayoría hidrocarburos y moléculas con hetero-átomos (azufre, hierro, cobre, sodio, vanadio, níquel, entre otros), los cuales suelen representar problemas para su procesamiento posterior.

Una fracción importante de los componentes del petróleo son especies con elevado peso molecular, que no resultan inmediatamente útiles. En la Figura I.7 se muestra un esquema de los rendimientos típicos aproximados obtenidos de un barril de crudo.

Actualmente el procesamiento de cortes residuales se debe a muchos factores, entre los que se puede citar a los siguientes (Arandes et al., 2008):

- Agotamiento de los crudos de calidad.
- Intensificación en la demanda de destilados medios (diesel).
- Caída en la demanda de destilados pesados (fuel oil), consecuencia de las regulaciones medioambientales sobre el contenido de aromáticos y azufre en combustibles.
- Inestabilidad del mercado petrolero e incertidumbre sobre precio del barril.

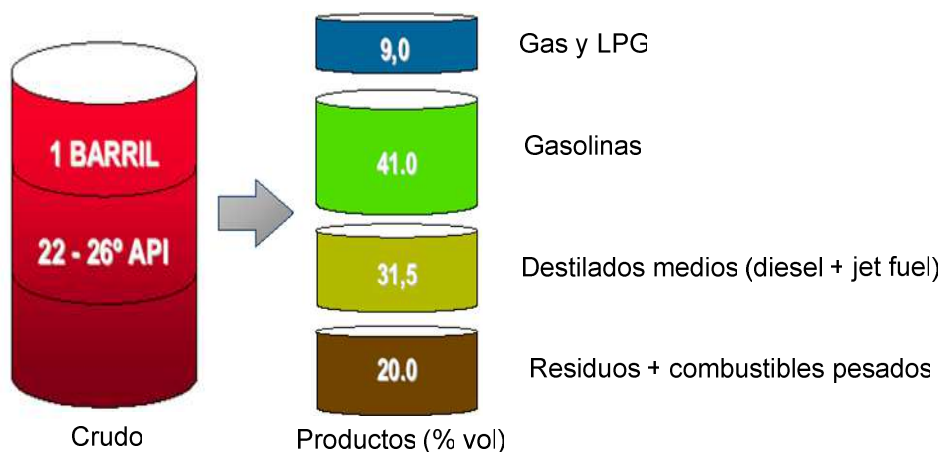


Figura I.7. Rendimiento típico de un barril de petróleo.

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

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

I.ii.a. Corte VGO (Vacuum Gas Oil)

En una refinería el petróleo es convertido a una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso son las torres de destilación atmosférica, donde los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición por debajo de 343 °C; ésta etapa es la más flexible en una refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar alimentaciones variadas. Todos los hidrocarburos con temperatura de ebullición superior a 375 °C quedan en el fondo de la torre de destilación atmosférica, generándose el residuo atmosférico (ATR).

El otro proceso clásico es la destilación al vacío. La diferencia entre el proceso atmosférico y el de vacío es que este último permite obtener hidrocarburos con más altas temperaturas a muy bajas presiones y lograr así la refinación de fracciones más pesadas. La carga con que se alimenta este proceso proviene del fondo de la torre de destilación atmosférica. Este proceso de destilación produce, entre otros cortes, gas oil de vacío (VGO) y su correspondiente residuo de vacío (VR).

El Gas Oil de Vacío (VGO) normalmente constituye el 25 a 35 % del volumen total de un crudo, constituido por hidrocarburos con temperatura de ebullición entre 343 y 566 °C, agrupados en parafinas, isoparafinas, nafténicos, aromáticos y compuestos azufrados y nitrogenados (Wilson, 1997; Behera, 2008).

I.iii. Corte LCO (Light Cycle Oil)

El principal componente del corte de destilados medios provenientes del proceso de FCC es el LCO (Light Cycle Oil), usualmente con rango de puntos de ebullición entre 220 y 360 °C, y que en algunos casos se puede extender hasta 135 y 385 °C, conocido como LCO extendido (Corma, 2007), que se destina al pool de diesel junto con corrientes de otros procesos. Dado que la calidad del diesel depende fundamentalmente de su alto contenido de compuestos parafínicos, reflejado en su índice de cetanos (índice de calidad como combustible, que es de aproximadamente 52-55 en combustibles comerciales de alta calidad), la del LCO destinado al diesel es pobre, debido a su alto contenido de compuestos aromáticos y de compuestos azufrados.

Los compuestos aromáticos presentes en los destilados medios son principalmente aquellos que tienen dos anillos de benceno condensados denominados hidrocarburos aromáticos bicíclicos. Dentro de ellos los más abundantes son los naftalenos (1metil- y 2metil-naftaleno). También se han logrado identificar compuestos con carácter aromático y cicloparafínico, denominados nafténico-aromáticos, tales como tetralina e indol. El contenido de aromáticos en LCO típicamente se encuentra entre el 50 y 70 %, haciendo que el índice de cetanos sea muy bajo, con valores entre 20 y 28.

La calidad del LCO está condicionada por el origen de la alimentación, el catalizador empleado y las condiciones de proceso (Diesel Fuel, 1998): Por ello, la demanda creciente de incluir cortes residuales como alimentación en la unidad de FCC obliga a generar conocimientos fundamentales y de evaluación en el proceso, debido a que como se mencionara, estos residuos tienen altos contenidos de metales contaminantes, compuestos aromáticos, especies con heteroátomos y grupos macromoleculares complejos (Letzsch y Ashton, 1993). Los compuestos aromáticos identificados dentro de estos cortes residuales son conocidos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que se caracterizan por tener tres o más anillos de

benceno condensados. Algunos de estos compuestos identificados son del tipo metilfenantrenos, pirenos, crisenos, benzoantracenos y benzopirenos.

Considerando la composición típica de los VGOs y de las cargas residuales, uno de los problemas más notorios está dado por la presencia de los poliaromáticos descritos. Un esquema muy simple de conversión (O'Connor, 2005) muestra que los compuestos nafténicos y parafínicos dentro de la alimentación pueden ser convertidos en olefinas y parafinas; a su vez los nafténicos pueden también ser transformados en aromáticos. Pero los aromáticos no generan más que aromáticos y coque, excepto los que cuentan con cadenas laterales, que generan también compuestos derivados del craqueo de las mismas.

Dada la necesidad de mejorar la calidad del corte LCO proveniente del procesamiento de VGOs y residuos, en algunos lugares, como en Europa, se enfatiza en disminuir el contenido de compuestos aromáticos (di- y tri-aromáticos). En la actualidad existen alternativas tecnológicas, como la hidroconversión, cuyo mayor problema es el alto costo de operación (Diesel fuel, 1998).

Entonces la oportunidad de generar nuevos catalizadores de FCC que produzcan menos aromáticos presenta un fuerte impulso, pero se debe considerar que estos catalizadores deberán presentar un esquema de conversión distinto al convencional en FCC, basado en la actividad de la zeolita Y, que inevitablemente conduce a la formación de aromáticos, donde las reacciones de transferencia de hidrógeno son muy importantes (Sedran, 1994). Es previsible que exista un compromiso entre disminución selectiva de aromáticos y actividad del catalizador, lo que puede afectar su aplicabilidad comercial. La formación de aromáticos también impacta negativamente sobre la posibilidad de generar olefinas livianas, dado que por sus características refractarias no es posible craquearlos fácilmente bajo las condiciones del proceso.

O'Connor (2005) ha mostrado los resultados obtenidos con la tecnología denominada Ultra Middle Distillates FCC (UMFCC), en contraste con el llamado Mild FCC (MFCC), que mejoran el diseño del catalizador de FCC. Con el UMFCC se ha logrado disminuir el contenido de aromáticos en LCO. El LCO no fue el único aspecto interesante del UMFCC sino también el HCO y la corriente slurry, que presentan contenidos más bajos de aromáticos que el FCC convencional. De esta manera considera haber demostrado que el FCC puede ser re ingenierizado, dando mejores combustibles, minimizando los contenidos de aromáticos, y dejando la obtención de gasolinas de alto octanaje al FCC convencional.

Gilbert et al. (2007) mencionan que el desafío de un catalizador de FCC orientado a destilados medios, es lograr modular una acidez suave e introducir una nueva funcionalidad que promueva reacciones similares a las de craqueo térmico, y de este

modo generar cualidades superiores en el destilado medio producido. Para ello produjeron una primera generación de catalizadores que se caracterizaban por menores contenidos de zeolita y de tierras raras, y en los que la pérdida de actividad se compensaba con el aumento de la actividad de la matriz. Esta fue la base del proceso MFCC mencionado anteriormente, que fue probado comercialmente, obteniendo incrementos de 18 % de LCO y aumento de cetanos en 5 puntos, aunque con aumento del crudo decantado, lo que no genera réditos económicos. Este intercambio entre actividad y selectividad en catalizadores para maximizar destilados medios es un compromiso recurrente en su desarrollo.

En resumen, cualquier intento de producir catalizadores específicos con el fin de disminuir aromáticos en los destilados medios requiere conocer con mayor precisión, y de modo fundamental, la formación de estos compuestos dentro del corte LCO, lo que está sujeto no sólo al mecanismo catalítico, sino también a las condiciones operativas. El problema podría resumirse entonces en minimizar las características propias de la zeolita Y, pero conservando un nivel de conversión aceptable para la operación comercial de refinerías, aún al costo de necesitar condiciones operativas no usuales.

I.iii.a. Caracterización de VGO y LCO

Las propiedades fisico-químicas de los VGOs se pueden determinar al igual que las de los residuos por una variedad de técnicas. Speight (2003) y Behera et.al, (2008) mencionan algunas de estas propiedades y las técnicas utilizadas, tales como la densidad por el método ASTM D-4052, grados API, viscosidad cinemática (cst) por el método ASTM D-445 y contenido de asfaltenos (% en peso) por el método ASTM D-611. Para las alimentaciones algo más pesadas el contenido de asfaltenos se mide usando el método SARA (ASTM D-2007), el contenido de azufre (% en peso) por el método ASTM D-4249 y el de nitrógeno (ppm) por el método ASTM D-3828.

Por otro lado Laredo et al. (2002) estudiaron 6 diferentes muestras de LCO de diferentes refinerías de México, con el objetivo de encontrar nuevas aplicaciones y/o formas de procesamiento de este corte. Las propiedades fisico-químicas fueron determinadas por métodos tales como: peso específico por el método ASTM D-70, azufre total por el método ASTM D-4294, nitrógeno total por ASTM-D4629, índice de cetanos por el método ASTM D-976, aromáticos totales por ASTM D-2459, y la distribución de compuestos por el método IP-391-1990.

El estudio detallado sobre los tipos de compuestos contenidos en estos cortes es algo complejo, dadas las características de estos cortes, pero se hicieron los intentos necesarios para una mayor caracterización. Por ejemplo Lappas et al. (1997) usaron el método ASTM-D-2549 con algunas modificaciones para lograr separar y caracterizar la

fracción aromática contenida en las alimentaciones tradicionales de FCC, logrando separar la fracción principal en Gas Oil liviano y Gas Oil pesado; a su vez a éstas las separaron en saturados y mono-, di-, tri- y poli-aromáticos, y polares.

La identificación de los compuestos se hizo por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS). A continuación se indican algunos de los compuestos identificados en la fracción liviana:

- Mono-aromáticos: C₃ a C₉ alquil bencenos, ci-ciclo bencenos y tetra-hidronaftalenos.
- Di-aromáticos: naftaleno, 1C-3C naftalenos, fenil indanos, azulenos y alquil-bifeniles, fenantrenos y antracenos hidro-sustituídos.
- Poli-aromáticos: fluorenos, fenantreno, 1C-fenantrenos, 1C-antracenos, fenil-indenos.

Intentos más recientes como los propuestos por Dutriez et al. (2009) hacen uso de la cromatografía gaseosa bidimensional a alta temperatura, cuyos ensayos consistieron en hacer medidas cromatográficas de un VGO y compararlo con compuestos puros. En la Figura I.8 se muestran los cromatogramas de este tipo (GCxGC).

De acuerdo a este método se han logrado identificar zonas de elución donde se agrupan compuestos de similares características entre sí. De esta manera se determinan zonas de compuestos saturados y aromáticos; luego, subzonas de acuerdo a la cantidad de anillos aromáticos, y en cada una de ellas, zonas de acuerdo al número de átomos de carbono en su estructura (ver Tabla I.1).

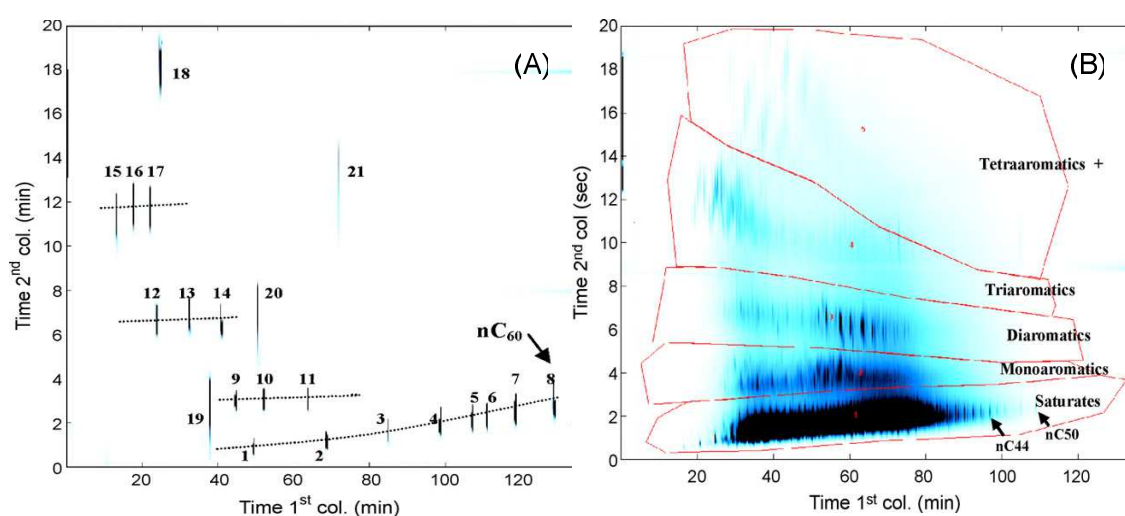


Figura I.8. Cromatograma GCxGC. (A) compuestos patrones, (B) VGO. (Dutriez et al., 2009)

Tabla I.1. Compuestos patrones usados en la comparación con VGO.
Técnica GCxGC (Dutriez et.al, 2009)

SATURADOS		AROMÁTICOS	
nro.	nombre	nro.	nombre
1	nC ₂₆	9	fenil octadecano
2	nC ₃₂	10	fenil eicosano
3	nC ₃₈	11	didodecibenceno
4	nC ₄₄	12	hexilbifenil
5	nC ₄₈	13	octilbifenil
6	nC ₅₀	14	decilbifenil
7	nC ₅₄	15	antraceno
8	nC ₆₀	16	metilantraceno
		17	etilantraceno
		18	pireno
		19	criseno
		20	benzo(a)pireno
		21	coroneno

I.iii.a.1. Hidrocarburos aromáticos

Son compuestos insaturados que se pueden definir como aquellos que mantienen un comportamiento químico semejante al benceno. Este compuesto tiene una fórmula molecular C₆H₆ y es una molécula con todos los carbonos e hidrógenos ubicados en el mismo plano, muy simétrica, con los carbonos en los vértices de un hexágono regular, y con cada ángulo de enlace de 120°.

Los compuestos aromáticos son sustancias cuyas formulas moleculares hacen suponer alto grado de insaturación, a pesar del cual son resistentes a las reacciones de adición tan características de compuestos no saturados (Morrison, 1985).

Hidrocarburos aromáticos policíclicos HAP

De acuerdo a la clasificación de identificación de compuestos aromáticos descrita previamente, se conocen como compuestos aromáticos policíclicos a aquellos con más de tres anillos aromáticos en su estructura y que tienen puntos de ebullición superiores a 328 °C. También se los conoce como hidrocarburos poliaromáticos o hidrocarburos aromáticos polinucleares (su sigla en inglés es PAH's). Son contaminantes atmosféricos de gran importancia por sus propiedades toxicológicas; en particular, por su carcinogenicidad (Martínez, 1997).

En la Figura I.9 se presenta la estructura de algunos aromáticos policíclicos que se lograron identificar en los cortes de VGO y LCO.

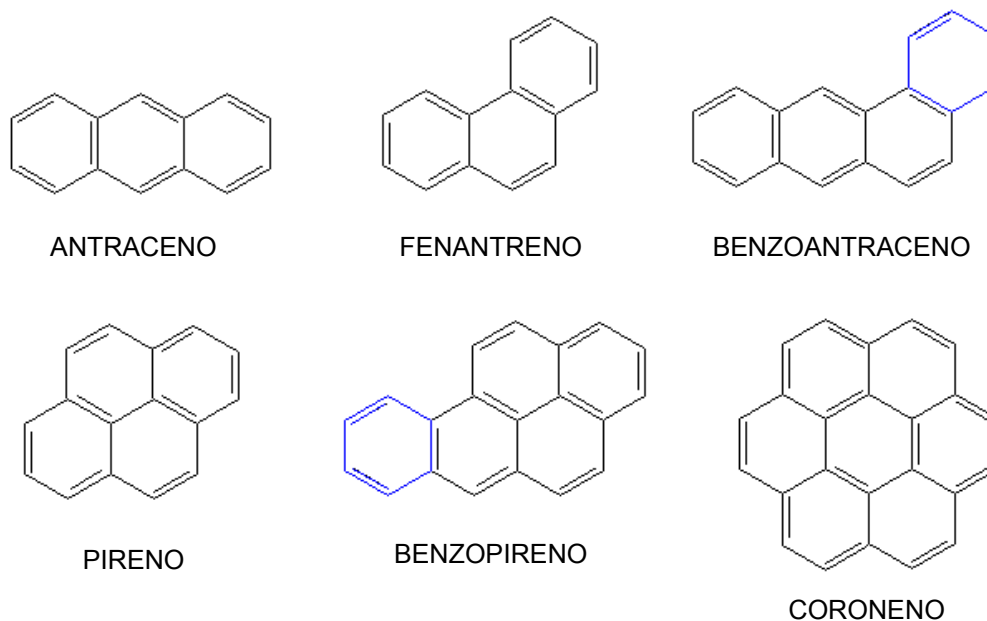


Figura I.9. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y identificados en VGO y LCO.

Hidrocarburos aromáticos livianos

Agrupar a los compuestos aromáticos con puntos de ebullición menores a 328 °C y se pueden clasificar como mono-aromáticos (aquellos que sólo contienen un anillo aromático en su estructura) y di-aromáticos (contienen dos anillos aromáticos).

En la Figura I.10 se presenta la estructura de algunos de los que se identifican en los cortes de VGO y LCO.

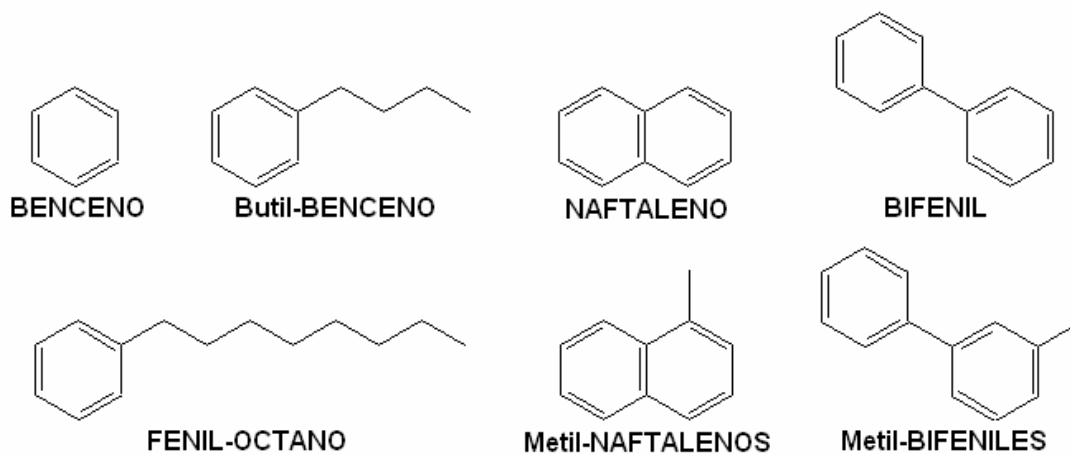


Figura I.10. Hidrocarburos aromáticos livianos identificados en VGO y LCO.

I.iii.a.2. Hidrocarburos nafténico-aromáticos

Estos compuestos pueden considerarse derivados de los compuestos aromáticos, ya que son hidrocarburos aromáticos parcialmente saturados, y se caracterizan por tener en su estructura anillos saturados además de los aromáticos. A este tipo de compuestos también se los ha identificado como componentes de los cortes VGO y LCO. En la Figura I.11 se presentan algunos.

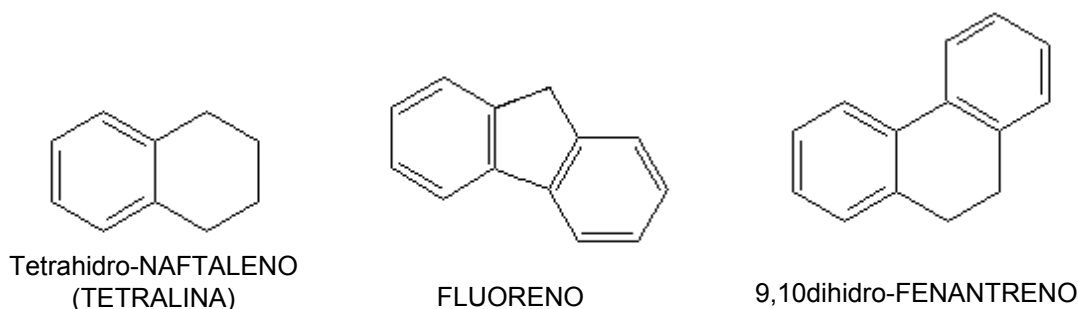


Figura I.11. Hidrocarburos nafténico-aromáticos identificados em VGO y LCO.

I.iii.a.3. Hidrocarburos nafténicos

Son compuestos saturados de cadena cerrada, siendo conocidos en la industria petrolera como naftenos. Algunos petróleos, como por ejemplo los de California, son ricos en este tipo de compuestos; entre ellos están el ciclohexano, el metilciclohexano, el metilciclopentano y el 1,2-dimetilciclopentano (Morrison, 1985). A partir de los cortes VGO y LCO se agrupan con los hidrocarburos saturados lineales. Existen compuestos policíclicos que contienen dos o más anillos, que comparten dos o más átomos de carbono. Uno de tales compuestos (decahidro naftaleno, decalina) es estudiado en esta tesis para analizar su contribución a la formación de aromáticos.

I.iv. Actividad de Catalizadores

I.iv.a. Catalizadores convencionales

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

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

Purnell (2003) sostiene que otra consideración importante en el diseño de un catalizador para residuos es la minimización de las limitaciones difusionales para las moléculas voluminosas. En el caso de unidades alimentadas con residuos, afectadas por metales contaminantes y carbón Conradson elevado, la selectividad a coque del catalizador es muy importante.

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

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

I.iv.b. Catalizadores para maximización de LCO

Para la maximización de la producción de cortes de destilados medios, las unidades de FCC trabajan a menor temperatura y menor tiempo de residencia (lo que implica menor tiempo de contacto entre alimentación y catalizador) que para la maximización de gasolina. Por lo tanto la formulación de un catalizador para la maximización de LCO podría basarse en uno diseñado para la producción de gasolina, pero formulado menos activo, lo que implica menor contenido de zeolita en el catalizador. El tipo de zeolita recomendado es el REY y en el caso de las tierras raras, debe contener algo más que el catalizador base. La relación zeolita/matriz también debe ser menor que la base (King, 1992).

Respecto a la matriz, para el procesamiento de residuos y maximizar LCO, las matrices son de actividad alta o media, y su formulación depende fuertemente de las características de la alimentación, tales como aromaticidad, carbón Conradson, nitrógeno y metales.

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

I.iv.c. Influencia de las tierras raras sobre el catalizador

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

a) *Prevenir la pérdida de aluminio de la estructura zeolítica*, aumentando así la resistencia estructural del catalizador, y manteniendo aproximadamente constante el tamaño de celda unitaria (Biswas y Maxwell, 1990).

b) *Aumentar la actividad*, ya sea por un aumento en la fuerza ácida de los sitios (porque si bien los sitios ácidos se ven disminuidos inicialmente con la presencia de tierras raras dado que en el balance general cada catión reemplaza tres protones, los sitios Brønsted son más fuertes respecto de los de la zeolita sin intercambio, y la relación entre sitios Brønsted y sitios Lewis aumenta (Lemos et al., 1988)), o por aumento en el campo iónico dentro de la estructura zeolítica (Eberly y Kimberlin, 1971).

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

Es un hecho concreto que la performance catalítica de la zeolita está fuertemente afectada por la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, debido a que esta relación determina la extensión de la concentración, fuerza y distribución de los sitios ácidos (Scherzer, 1993), además de su vinculación con el tamaño de celda unitaria. En catalizadores equilibrados, este parámetro depende de la severidad de la operación y del tipo y número de cationes presentes en la zeolita. Los tratamientos hidrotérmicos severos de los catalizadores comerciales de FCC producen bajos TCU (por la pérdida de aluminio en la estructura zeolítica) y pérdidas de actividad catalítica de la zeolita (Pine et al., 1984). Para evitar la pérdida de aluminio y la consiguiente disminución del tamaño de celda unitaria, se

intercambia el sodio o amonio presente en las zeolitas recién sintetizadas por tierras raras (Woltermann et al., 1993). Los resultados de Falabella (2001) indican que el valor de TCU en que se estabilizan las zeolitas sin tierras raras está en el rango de 24,23 a 24,27 Å, mientras que para cargas moderadas de tierras raras, el valor asciende a entre 24,30 y 24,35 Å (Scherzer, 1993). Si bien es cierto que en función de la carga de tierras raras la actividad aumenta considerablemente junto con la estabilidad térmica e hidrotérmica, la distribución de productos de craqueo es prácticamente constante. Lo que sí cambia fuertemente es la distribución de productos de las reacciones de transferencia de hidrógeno (Scherzer, 1993; O'Connor y Yanik 1996; O'Connor y Mayo, 2001). Dichos autores coinciden en que, debido a que estas reacciones necesitan dos sitios activos cercanos para poder llevarse a cabo, la estabilización de los aluminios presentes en la zeolita, debida a las tierras raras, permite una densidad de sitios activos suficiente para dichas reacciones. Como consecuencia de ello, se observan mayores proporciones de aromáticos en el corte gasolina (O'Connor y Mayo, 2001), y en la producción de gasolina (Scherzer, 1989), producto de la disminución de la oligomerización a coque o el sobrecraqueo a LPG y gases secos.

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

I.iv.d. Modificación de catalizadores

Existen diferentes métodos para modificar las zeolitas Y en lo que respecta a su relación silicio-aluminio, los que permiten obtener las que se conocen como zeolitas de alta sílice. Los mismos pueden clasificarse como:

1. Tratamiento hidrotérmico
2. Tratamiento químico
 - a. Desaluminización con inserción de silicio
 - b. Desaluminización sin inserción de silicio
3. Tratamiento hidrotérmico y químico

Tratamiento hidrotérmico

La calcinación de una zeolita en presencia de vapor produce la eliminación de especies de aluminio de la red hacia posiciones fuera de la misma. Durante el proceso, que consiste esencialmente en la hidrólisis a alta temperatura de los enlaces Si-O-Al,

aumenta la relación Si/Al de red y disminuye el tamaño de celda unitaria de la zeolita. Se observó (Scherzer, 1989) que los sitios dejados por los átomos de aluminio en la estructura son reemplazados en gran medida por átomos de silicio, formando una red altamente silíceas y generando las que se conocen como zeolitas ultraestabilizadas (USY). Las zeolitas ultraestables son térmica e hidrotérmicamente más estables que las zeolitas Y de las que provienen.

Tratamiento químico

La desaluminización de la zeolita Y puede realizarse con distintos reactivos en solución o haciendo pasar estos últimos en fase vapor a través de la zeolita. Según el reactivo utilizado, la desaluminización puede ser con inserción de silicio (por ej. empleando $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) o sin inserción de silicio (por ej. con agentes quelantes, como EDTA). En el primer caso el silicio aportado por el reactivo ocupa las vacantes dejadas por los átomos de aluminio.

Tratamiento hidrotérmico y químico

Este tratamiento en dos etapas consiste en la conversión inicial de una zeolita amónica en su forma ultraestable por tratamiento hidrotérmico y posterior tratamiento químico destinado a eliminar las especies extra-red formadas. El tratamiento químico puede realizarse con ácidos (HCl), bases (NaOH), agentes quelantes (EDTA) o sales (KF); en la mayoría de los casos, una concentración elevada de estos reactivos puede también eliminar aluminio de red.

I.v. Evaluación en laboratorio del proceso FCC

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

El catalizador fresco, tal cual es comercializado, sufre continuos cambios en su estructura debido a las permanentes variaciones en las condiciones operativas en las

distintas secciones de una unidad de FCC, desde el momento en que ingresa hasta alcanzar lo que se denomina estado de "equilibrio". Para una adecuada evaluación y selección de los catalizadores, los mismos deben equilibrarse en laboratorio mediante un método adecuado, previo a su evaluación catalítica. Este proceso suele denominarse "desactivación". Una extensa revisión de los métodos de desactivación desarrollados para catalizadores de FCC es presentada por Wallenstein et al. (2007).

Por otro lado, se ha comprobado que la desaluminización por diferentes técnicas, como por ejemplo tratamiento hidrotérmico frente a tratamiento químico, genera diferentes perfiles de concentración de aluminio en la zeolita o diferentes interacciones entre la zeolita y la matriz, que impactan luego de diferente manera en las propiedades catalíticas (Humphries et al., 1991; Beyerlein et al., 1994; de la Puente y Sedran, 1998a; de la Puente et al., 2003).

Además, existen técnicas que tratan de simular la desactivación y el envenenamiento que producen los metales presentes en la alimentación, como níquel y vanadio (Mitchell, 1980). Sin embargo, las técnicas desarrolladas evidencian serios problemas al comparar el catalizador obtenido con el equilibrado en planta (Young, 1993; Rawet et al., 2001; Corma et al., 2002; Dean et al., 2003). Es por esto que se admite que la probabilidad de obtener mediante técnicas de laboratorio un catalizador con las mismas propiedades y performance catalítica que aquel equilibrado en planta, es virtualmente nula.

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

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

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

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

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

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

I.v.a. Reactores empleados en la evaluación de catalizadores y alimentaciones de FCC a nivel de laboratorio

I.v.a.1. Reactores de lecho fijo con flujo continuo - Test de Micro Actividad (MAT)

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

El principal ejemplo de utilización de este tipo de reactores en aspectos relacionados al FCC es la técnica conocida como test de microactividad MAT. Esta técnica de laboratorio, que está definida por la norma ASTM D 3907-03, pretende aproximarse al reactor de lecho fluidizado continuo riser a través de un reactor de lecho fijo, continuo (Figura I.12A). Las ventajas que presenta son su simpleza y bajo costo de fabricación y operación, al igual que la posibilidad de automatización. Es el reactor que más se emplea para caracterizar la performance de catalizadores de FCC. En general los fabricantes de catalizadores informan la actividad MAT de cada uno de sus productos a fin de generar comparaciones con otros catalizadores, de la misma empresa o de la competencia. A pesar de que la fluidodinámica en estos reactores no es acorde al proceso industrial, los datos de conversión y algunos de selectividad son similares a los datos de planta. Sin embargo, las desventajas que originan su diseño y operación no son pocas y tienen gran importancia. Las limitaciones más importantes son:

- Se generan perfiles de temperatura, conversión y actividad debido a la deposición heterogénea de coque sobre el catalizador, siendo ésta función de la posición axial y del tiempo de operación.

- Se generan problemas en el balance de energía (que no es constante en el tiempo) y de materia para bajos tiempos de contacto (Rawet, 1998).

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

I.v.a.2. Reactor Short Contact Time Resid Test (SCT-RT)

Se trata de un reactor de lecho fluidizado de bajo tiempo de contacto (Figura I.12B), en el que se cumplen todas las fases de operación de una unidad de FCC comercial, aunque en forma adiabática (Baas, 2003). A diferencia del reactor MAT y de otros reactores de lecho fluidizado, la alimentación es precalentada a 80 °C y se pone en contacto con el catalizador a 700 °C, de forma de mejorar el mezclado de ambos y se reduce el tiempo de contacto y de craqueo. La inyección, vaporización, mezclado y aceleración insumen de 0,5 a 2 s, las reacciones de craqueo de 1 a 3 s, y la separación del catalizador y posterior stripping de 4 a 20 segundos.

Este reactor se ha utilizado para estudiar los efectos de la presión sobre la distribución de productos para diferentes relaciones catalizador/alimentación (C/O), y también la selectividad a coque en función de la relación zeolita/matriz del catalizador usado, dado que existe una mayor sensibilidad para bajas relaciones zeolita/matriz respecto de datos obtenidos en unidades comerciales.

I.v.a.3. Reactor microriser

Este es un reactor que opera isotérmicamente y con circulación en flujo pistón (Dupain et al., 2005, Figura I.12C). La alimentación ingresa junto con el catalizador por un conducto cuyo diámetro interno es de 4,55 mm y con una longitud variable (de 0,2 a 33,2 m), y se desplaza a través de éste. Esto permite variar el tiempo de reacción entre 50 ms y 8 s.

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

I.v.a.4. Reactor Fixed Fluid Bed (FFB)

En este caso la alimentación ingresa en forma continua con un flujo de $1,5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, durante un período de entre 10 y 300 s (Figura I.12D) y la masa de catalizador es de hasta 10 g. La alimentación ingresa a una temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la de regeneración del catalizador es $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La fluidización del lecho se logra mediante una corriente de nitrógeno de $750 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. (Biswas y Maxwell, 1990).

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

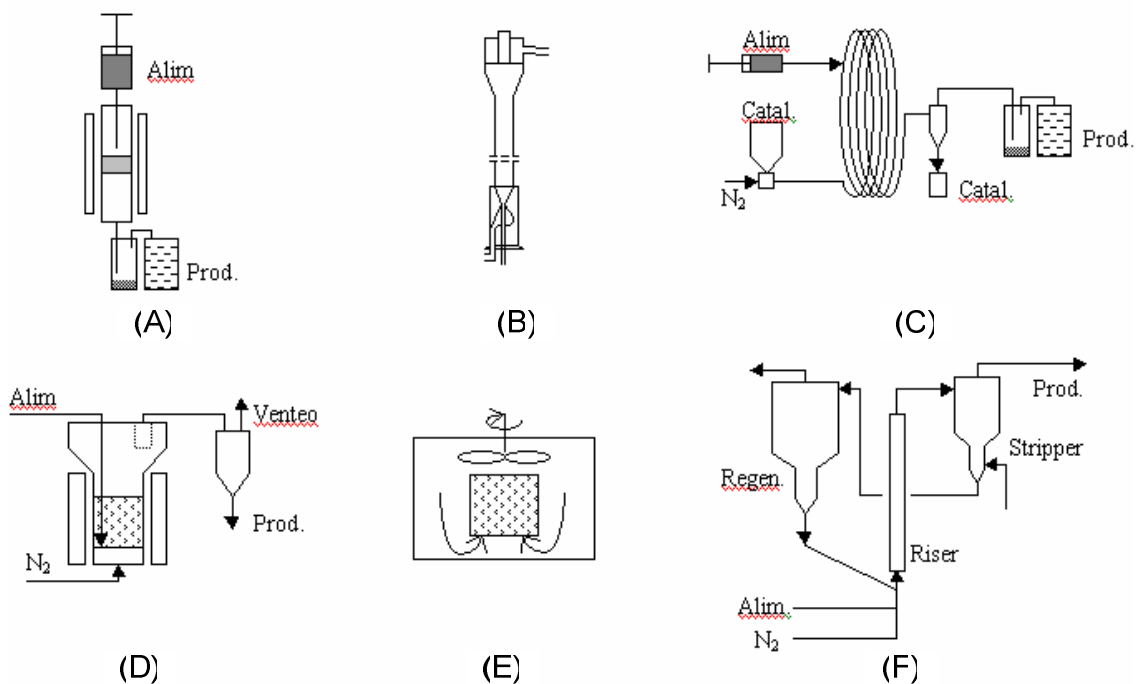


Figura I.12. Diagramas de reactores de laboratorio y planta piloto:

(A) MAT; (B) SCT-RC; (C) MicroRiser; (D) FFB;

(E) Simulador de Riser CREC; (F) Planta piloto Grace DCR.

I.v.a.5. Reactores de lecho fijo con técnica de pulsos

Estos reactores se utilizan con el propósito de evitar algunas de las dificultades encontradas en los reactores de lecho fijo con flujo continuo. En los reactores de pulso, una pequeña cantidad de reactivos se inyecta en una corriente de gas inerte que circula a través de un lecho fijo formado por una pequeña cantidad de catalizador, el cual a su vez puede encontrarse diluido con material inerte. De esta manera se pueden controlar los efectos térmicos. Además, la actividad del catalizador durante el corto tiempo en que los reactivos son puestos en contacto con el mismo puede considerarse constante. Si bien la operación del reactor es en estado no estacionario, esta técnica ha sido indicada como apropiada para estudios cinéticos y de desactivación de catalizadores de FCC (Dean y Dadyburjor, 1989; Larocca et al., 1990a y 1990b).

I.v.a.6. Reactor de lecho fluidizado con recirculación de reactivos - Reactor Simulador de Riser CREC

El reactor discontinuo con recirculación interna denominado *Simulador de Riser CREC* (de Lasa, 1992; Pekediz et al., 1992) ha sido específicamente diseñado para estudios de FCC y pretende representar idealmente al reactor riser industrial (Figura I.12E). El catalizador se encuentra confinado entre placas porosas y es fluidizado por medio de una turbina que hace recircular la alimentación junto con los productos de reacción generando condiciones homogéneas de temperatura y concentraciones. Al ser un reactor discontinuo, la evolución del tiempo de contacto en el mismo representa el traslado de catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser.

El concepto básico de diseño de esta unidad se basa en un modelo de flujo ideal del tipo pistón para el reactor comercial, suponiendo que la masa de catalizador y los hidrocarburos reaccionantes se “ven” mutuamente desde que son puestos en contacto y viajan a lo largo del riser; así, el desplazamiento de un pequeño volumen de control del riser puede asimilarse al tiempo transcurrido en la unidad de laboratorio. Las características de diseño de la unidad posibilitan alcanzar las mismas condiciones operativas (temperatura, tiempo de contacto, relaciones catalizador/reactivos, fluidización, mezclado, etc.) que en las unidades comerciales.

Un problema en este reactor es lograr hermeticidad en el eje de la turbina. Ésta, dado que gira a una velocidad de aproximadamente 7500 rpm, debe tener una perfecta alineación para evitar pérdidas. Además, por ser un sistema cerrado donde se conducen reacciones con aumento del número de moles, la presión dentro del mismo no es constante, a diferencia de las unidades industriales. Este reactor no está estandarizado por norma; no obstante, se destaca frente a los demás reactores por lograr en cierta

forma reproducir la fluidodinámica del reactor industrial a escala laboratorio. Esto se ve reflejado en las selectividades de grupos y/o compuestos particulares, los cuales son perfectamente comparables con datos comerciales, aún en la selectividad a coque. A pesar de ello, los valores de conversión para un dado tiempo de contacto son menores a los reportados por las refinerías, lo que indicaría que el tiempo de reacción en laboratorio no sería directamente comparable con el tiempo de residencia en el riser industrial.

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

- Evaluación de catalizadores y alimentaciones comerciales de FCC (Sedran, 1994; de la Puente et al., 1998; Passamonti, 2008). Se evalúan catalizadores comerciales de características diferenciadas, con alimentaciones comerciales y en condiciones cercanas a las de proceso.
- Estudios particulares sobre reacciones de transferencia de hidrógeno: desarrollo de reacciones test con ciclohexeno (de la Puente y Sedran, 2000), impacto de las tierras raras (de la Puente et al., 2000), influencia del tipo de matriz (de la Puente et al., 2003).
- Incidencia de la desaluminización sobre los mecanismos de craqueo: se efectuó el análisis de la distribución de productos en la conversión de n-hexadecano sobre catalizadores comerciales desaluminizados en laboratorio y equilibrados, lo que permitió evaluar la relación entre los mecanismos de craqueo más importantes, protolítico (monomolecular) y craqueo β (de la Puente y Sedran 1998a).
- Análisis de la contribución específica de plásticos reciclados en las alimentaciones de FCC: se estudió la factibilidad de la incorporación de residuos plásticos, poliestireno y poliestireno-polibutadieno (de la Puente et al., 1997; de la Puente y Sedran, 1998b) y polietileno (de la Puente et al., 2002) a alimentaciones comerciales de FCC. La técnica de disolución de los polímeros en solventes adecuados permitió determinar la incidencia específica de los mismos en la distribución y calidad de los productos del FCC.
- Análisis de opciones alternativas de operación de unidades de FCC: inyecciones múltiples a diferentes alturas del riser (de la Puente et al., 1999), reciclado de catalizador desactivado (Sprez y Sedran, 2001), reconversión de

cortes de bajo valor (Tiscornia et al., 2002; Fernández et al., 2002; Passamonti et al., 2004) como parte de la alimentación del FCC.

- Análisis de la estabilidad química de los productos del FCC usando catalizadores y alimentaciones comerciales (de la Puente y Sedran, 2004).
- Estudios cinéticos: desarrollo de modelos cinéticos y determinación de parámetros en la conversión de ciclohexeno para la evaluación de reacciones de transferencia de hidrógeno (de la Puente y Sedran, 2000).
- Modelado de difusión - adsorción - reacción simultáneas en mezclas complejas de FCC (Bidabehere y Sedran, 2001 y 2006).
- Modelado de la adsorción en FCC (de la Puente et al., 2005): se desarrolló un método que permite estimar las constantes de adsorción aparentes de algunos hidrocarburos en el craqueo de n-hexadecano sobre catalizadores comerciales en condiciones de proceso.
- Análisis de las propiedades de transporte de hidrocarburos en mezclas multicomponentes: se estudió el transporte de hidrocarburos puros hexano, decano y tolueno (Avila et al., 2007a) y de su mezcla (Avila et al., 2007b) en el componente zeolítico de los catalizadores de FCC.
- Estudios comparativos de la conversión de VGO y producciones en un reactor Simulador de Riser CREC y en un MAT (Passamonti et al., 2009a), y de composición de la gasolina resultante (Passamonti et al., 2009b).

Otro recurso importante para reproducir el comportamiento de unidades comerciales en menor escala es la planta piloto de FCC. En este sentido merece destacarse una oferta comercial de Grace W.R. Co., el *Davison Circulating Reactor* (DCR, Young, 1993). Dicha unidad (Figura I.12F) es una versión pequeña del riser comercial (con una altura máxima de 3,6 m), vertical, que puede ser operada bajo condiciones isotérmicas, adiabáticas o balanceadas térmicamente (*heat balanced operation*). El rango de condiciones de trabajo es similar al comercial: presión de 2 a 2,8 bar; temperaturas de 510 a 540°C en el reactor, 690 a 750°C en el regenerador, 480 a 540°C en el stripper y 120 a 400°C para la alimentación; la carga de catalizador es típicamente de 3000 g.

I.v.b. Reacciones Test

La necesidad de conocer en profundidad los mecanismos controlantes de la formación de aromáticos en el corte LCO, requiere evaluar el comportamiento de catalizadores y alimentaciones comerciales de FCC. En los catalizadores comerciales de FCC, principalmente aquellos que están diseñados para la maximización del rendimiento

a destilados medios (He, 2002), se debe evaluar el tipo de productos de reacción a partir de una alimentación dada, así como el rendimiento de estos productos de reacción y la selectividad hacia las reacciones llevadas a cabo sobre los sitios ácidos activos de la zeolita Y.

También es necesario conocer el efecto que produce la modificación de algunas propiedades físico-químicas, tales como el tamaño de celda unitaria (TCU), que en asociación con el contenido de zeolita, condiciona el número de sitios ácidos y la superficie externa. Para ello puede recurrirse a técnicas de laboratorio como la desaluminización por steaming (de la Puente y Sedran, 1998b).

Para entender mejor las reacciones de formación de compuestos aromáticos mediante una reacción test se podrían evaluar moléculas representativas de un grupo determinado, presente en las alimentaciones (VGO y residuos). Algunos grupos potencialmente formadores de aromáticos en el corte LCO son los hidrocarburos nafténicos, nafténico-aromáticos, los propios aromáticos, y los aromáticos policíclicos.

Al-Sabawi y de Lasa (2010), Corma et al. (2001) y Dupain et al. (2003) han reportado el uso de moléculas estructuralmente bien conocidas y comercialmente disponibles que, dado su peso molecular, aromaticidad, naftenicidad y naturaleza de los grupos funcionales, pueden generar información sobre el mecanismo de formación de aromáticos. Algunos ejemplos son decalina, tetralina, naftaleno, antraceno, fenantreno y bifenil. Algunos de estos compuestos son líquidos a temperatura ambiente y otros sólidos, solubles en benceno. En la Figura I.13 se representan esquemáticamente dichas moléculas.

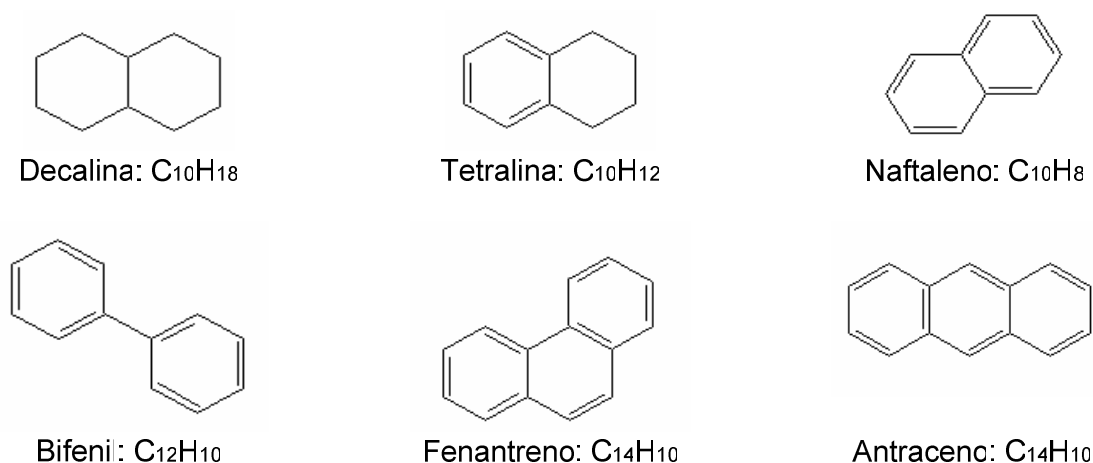


Figura I.13. Representación esquemática de compuestos aromáticos que pueden emplearse como reactivos test

I.vi. Formulación de objetivos

En el marco de cambios importantes en la operación de refinerías, y del craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) en particular, dados por el creciente procesamiento de alimentaciones residuales y la mayor demanda de productos destilados medios (combustibles diesel), el objetivo general de este plan de Tesis Doctoral en Tecnología Química es:

- Contribuir al conocimiento de los mecanismos de reacción en la producción y calidad de productos de mayor demanda en refinación de petróleo, conducente a la optimización de la operación de unidades de FCC.

Los objetivos específicos son:

- Dilucidar los mecanismos de reacción conducentes a la formación de aromáticos en la fracción pesada del corte gasolina y en el corte de destilados medios en unidades de FCC.
- Evaluar el craqueo catalítico de decalina sobre catalizadores de diferente accesibilidad sintetizados en planta piloto.
- Evaluar la conversión de compuestos modelo de diverso tipo y con diferente grado de aromaticidad sobre catalizadores desaluminizados y catalizadores comerciales equilibrados de refinería.
- Comparar los resultados observados en la conversión de compuestos modelos con los de alimentaciones comerciales convencionales y residuales, incluyendo los de fracciones de las mismas.

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL,

METODOLOGÍA Y OPTIMIZACIÓN

DE CONDICIONES EXPERIMENTALES

II.i. Experimental

En función de los objetivos planteados en el presente trabajo doctoral, se definió básicamente el siguiente esquema experimental, que fue desarrollado íntegramente en el INCAPE (FIQ, UNL):

- **Modificación y caracterización de catalizadores comerciales.** Se procedió al desaluminizado de un catalizador fresco con corriente de vapor de agua, a una temperatura similar a la de una unidad regeneradora y con distintos tiempos de contacto, para producir cambios en sus propiedades. El reactor de lecho fijo fluidizado para el desaluminizado fue especialmente construido y puesto a punto para esta Tesis, realizándose 20 experiencias en el mismo.
- **Experiencias de craqueo catalítico en reactor MAT.** Se utilizaron 7 compuestos modelo de un total de 10 seleccionados a partir de la caracterización de alimentaciones y cortes tradicionales del FCC (VGO y LCO), de modo de generar muestras para identificar productos de reacción. Para esta identificación se recurrió a una base de datos del grupo, al empleo de patrones cromatográficos en equipos de cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS). Las experiencias se realizaron sobre un catalizador preparado en planta piloto y un catalizador de FCC para maximización del rendimiento de LCO equilibrado en planta, a dos temperaturas de reacción, completando un total de 27 experiencias.
- **Experiencias de craqueo catalítico en reactor Simulador de Riser CREC.** Se usaron 10 compuestos modelos, algunos de ellos alimentados puros al reactor y otros disueltos en un solvente inerte bajo condiciones del FCC. Las experiencias se realizaron sobre ocho catalizadores, tres preparados en planta piloto, uno fresco comercial, tres modificados y uno equilibrado en planta, a tres temperaturas y tiempos cortos de reacción, completando un total de 185 experiencias.

A continuación, se describe detalladamente el proceso de modificación de los catalizadores, las técnicas de caracterización, la principal herramienta experimental utilizada en esta Tesis (el reactor Simulador de Riser CREC), reactores auxiliares para el desarrollo de las experiencias y todos los métodos y técnicas utilizadas en el análisis de los productos de reacción y otros accesorios empleados.

II.ii. Catalizadores de FCC utilizados

Los catalizadores utilizados en esta Tesis se han clasificado en tres grupos:

- Preparados en planta piloto.
- De origen industrial.
- Comerciales modificados en laboratorio.

II.ii.a. Catalizadores preparados en Planta Piloto

El método de preparación adoptado se basa en una técnica para mejorar la accesibilidad de compuestos voluminosos al interior del catalizador, que está descrito en la patente de O'Connor y Berends (2005). Los catalizadores fueron preparados a escala de planta piloto por investigadores del Centro de Pesquisas CENPES de Petrobrás (Brasil), bajo la dirección del Dr. Edisson Morgado Jr., en el marco de convenios de cooperación vigentes, utilizando zeolita RE-USY, sílice, alúmina y arcilla como ingredientes. Luego fueron puestos en contacto con vapor de agua a 788 °C durante 5 horas para simular la desactivación hidrotérmica experimentada por el catalizador en un regenerador de FCC comercial. La diferencia más importante entre las muestras fue el parámetro de accesibilidad, según lo expresado por el índice AAI que se describe a continuación, resultando en grados de accesibilidad bajo (BA), medio (MA) y alto (AA), respectivamente.

Las principales características texturales se presentan en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Catalizadores preparados en planta piloto con diferente accesibilidad.

Catalizador	AAI	Zeolita		RE	Área superficial		Diámetro de poro promedio nm
		TCU	contenido		contenido	Matriz	
		Å	%	%	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	
BA	11	24,28	16	1,33	58	165	3,1
MA	14	24,28	18	1,26	50	172	2,9
AA	20	24,28	17	1,37	70	184	2,8

Índice de Accesibilidad Albemarle (AAI)

El Índice Akzo de Accesibilidad (AAI), ahora denominado Índice Albemarle de Accesibilidad, es una prueba de detección rápida que mide la difusión en fase líquida de moléculas de hidrocarburos voluminosas en catalizadores comerciales, donde no hay involucrada ninguna reacción química.

Este método consiste en el seguimiento de la concentración relativa de las moléculas que se adsorben como una función del tiempo, según cierta longitud de onda, por medio de un espectrómetro de rayos UV. Mientras más rápida sea la adsorción, mayor es el índice y la accesibilidad en el catalizador. El AAI se define como una propiedad general (Hakuli, 2001).

II.ii.b. Catalizadores de origen industrial

Se utilizó también un catalizador de origen industrial, formulado para la maximización del rendimiento del corte LCO en unidades de FCC, en sus formas

- Catalizador Fresco, tal como proviene de su fabricante, denominado como CatDI-F, facilitado por la planta refinadora de Bahía Blanca.
- Catalizador Equilibrado, extraído de la unidad FCC en operación en la planta refinadora de Bahía Blanca, denominado Ecat-DI.

Las propiedades texturales se midieron por las técnicas descritas más adelante en este capítulo y se detallan en la Tabla II.2.

Tabla II.2. Características de los catalizadores comerciales

Catalizador	Zeolita		RE	Área superficial		Diámetro de poro promedio nm
	TCU	contenido	contenido	Matriz	Total	
	Å	%	%	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	
CatDI-F	24,56	22,00	0,94	92	243	3,4
Ecat-DI	24,30	9,83	0,70	102	162	5,6

Las propiedades texturales de otros catalizadores de origen comercial y equilibrados en refinería, son informadas en el capítulo donde se hacen uso de ellos (Capítulo VI. Conversión de fracciones de residuos y de un compuesto modelo para asfaltenos).

II.ii.c. Catalizadores comerciales modificados en laboratorio

II.ii.c.1. Modificación de catalizadores (desaluminizado de zeolita Y)

Para la modificación del catalizador fresco comercial se usó el método de tratamiento hidrotérmico, descrito anteriormente (Capítulo I), de modo de lograr cambios

en su relación silicio/aluminio, permitiendo obtener las que se conocen como zeolitas de alta sílice. Este tratamiento de desaluminizado consiste en la calcinación del catalizador en presencia de vapor favoreciendo la salida de especies de aluminio de la red hacia posiciones fuera de la misma.

Se empleó un reactor tubular de cuarzo con una altura total de 75 cm, la parte inferior es angosta con un diámetro interno de 0,4 cm y la parte que sostiene el catalizador posee un diámetro interno de 2 cm y una altura de 57 cm, que permite una fluidización sin interrupción del catalizador, con una placa porosa que permite el paso del vapor de agua y sostiene el catalizador. Se carga una masa de catalizador conocida (para cada experiencia se pesaron 7 g de catalizador) y el reactor cargado se introduce en un horno tubular tipo libro con un altura de 70 cm y un diámetro interior de 5 cm, adquirido específicamente para este tratamiento, que puede alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 1200 °C. Su calefacción es homogénea a lo largo del reactor debido a que la disposición de las resistencias está distribuida en una altura total de 60 cm (ver Figura II.1).

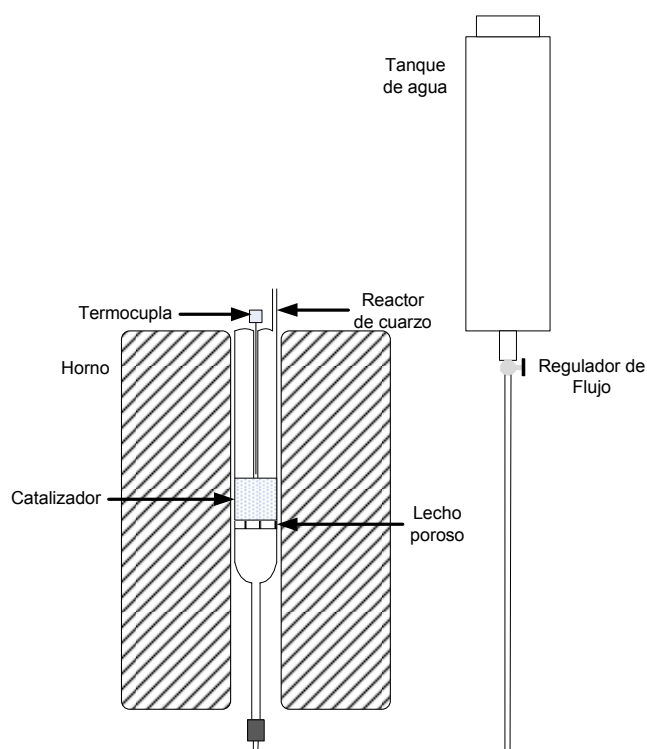


Figura II.1. Esquema del reactor de desaluminizado.

El proceso implica el calentamiento del horno bajo una rampa de calentamiento programado, que se inicia a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y termina a los 788 °C (ver Figura II.2).

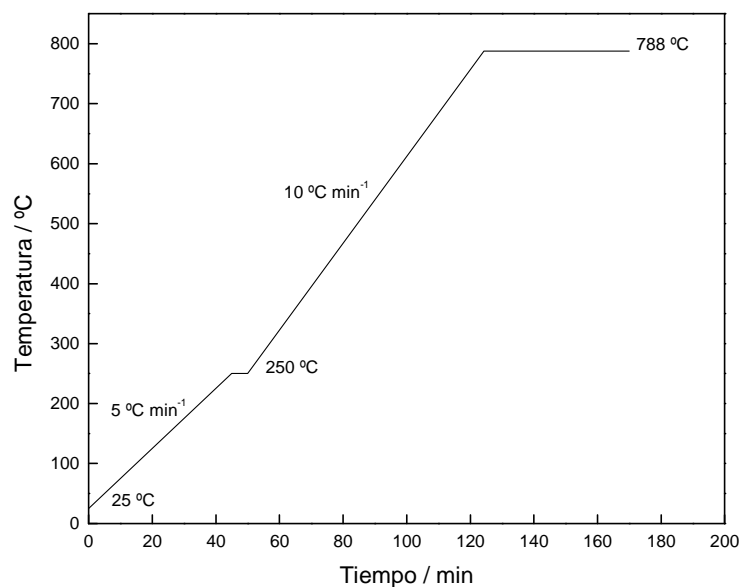


Figura II.2. Rampa de calentamiento para el desaluminizado de catalizadores.

Una vez que la temperatura llega a 250 °C se conecta el reactor a un tanque con agua destilada (la salida inferior del tanque tiene una llave aguja que permita regular el caudal del agua) (Figura II.1). El flujo es el necesario para lograr una velocidad lineal de vapor de aproximadamente 1 cm s^{-1} , y asegurar una operación por encima de la velocidad mínima de fluidización para catalizadores de FCC (aproximadamente $0,2 \text{ cm s}^{-1}$). A partir del momento en que la temperatura del horno llega a los 788 °C, se contabiliza el tiempo de desaluminizado.

El catalizador fresco se sometió al tratamiento hidrotérmico a tres tiempos distintos, según se indica en la Tabla II.3, donde los catalizadores reciben su nombre de acuerdo al tiempo de desaluminizado.

Tabla II.3. Tiempos de desaluminización por steaming del catalizador fresco.

Catalizador	Tiempo de tratamiento hidrotérmico (h)
Cat-1	1
Cat-3	3
Cat-5	5

Los cambios producidos en el proceso hidrotérmico se siguen mediante la caracterización textural, tomando como punto de partida el catalizador fresco y como punto de referencia el catalizador equilibrado.

II.ii.c.2. Caracterización de los catalizadores modificados

II.ii.c.2.1. Determinación del contenido de aluminio y otros metales

Existen diferentes alternativas para determinar el contenido de aluminio en los catalizadores; algunas convencionales como la de análisis por titulación por retorno, e instrumentales, como la microsonda de electrones, fluorescencia de rayos X y espectroscopia de emisión atómica con plasma inducido. Una evaluación de las ventajas y desventajas de las alternativas indica que los métodos instrumentales pueden brindar un análisis cualitativo y cuantitativo completo de la muestra y no sólo del contenido de aluminio.

Debido a la disponibilidad del equipo y costo de los análisis, se optó por el de espectroscopia de emisión atómica con plasma inducido (ICP-OES). En el análisis se requiere introducir en el equipo la muestra en forma líquida, para lo que se procedió a la digestión previa de una masa conocida del catalizador molido en un matraz erlenmeyer con 20 ml de una solución de ácido sulfúrico diluido al 50 % v v⁻¹. En un sistema con reflujo se calienta la muestra hasta ebullición y el tiempo necesario para alcanzar la disolución total. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 ml, enrasándose. La solución final resultante fue analizada en el equipo ICP OPTIMA 2100 (Perkin Elmer) disponible en INCAPE. Los valores de contenido de metal se reportan en la Tabla II.4.

Tabla II.4. Contenido de metales en los catalizadores.

Determinación (%) en masa	CatDi-F	Cat-1	Cat-3	Cat-5	Ecat-DI
Si	22,900	28,200	28,000	27,800	18,800
Al	15,300	17,900	18,100	18,100	23,900
Na	0,300	0,340	0,360	0,360	0,220
Fe	0,460	0,250	0,350	0,360	0,280
Ti	0,100	0,100	0,089	0,140	0,078
P	0,210	0,210	0,220	0,230	0,150
La	0,640	0,650	0,770	0,960	0,490
Ce	0,005	0,007	0,007	0,007	0,027
Ni					0,002
V					0,0003

Los valores calculados y transformados a contenido de óxido de metales en el catalizador se detallan en la Tabla II.5, observando que el contenido de Al disminuye en los catalizadores desaluminizados, por lo que la relación SiO₂/Al₂O₃ aumenta.

Tabla II.5. Contenido de óxidos en los catalizadores.

Determinación (%) en masa	CatDi-F	Cat-1	Cat-3	Cat-5	Ecat-DI
SiO ₂	60,960	62,592	61,978	61,588	46,146
Al ₂ O ₃	35,971	35,090	35,385	35,415	51,812
Na ₂ O	0,503	0,475	0,502	0,503	0,340
Fe ₂ O ₃	0,818	0,371	0,518	0,533	0,459
TiO ₂	0,208	0,173	0,154	0,242	0,149
P ₂ O ₅	0,599	0,499	0,522	0,546	0,394
La ₂ O ₃	0,934	0,791	0,934	1,166	0,659
Ce ₂ O ₃	0,007	0,009	0,008	0,008	0,036
Ni ₂ O ₃					0,003
VO ₂					0,001
Total	100	100	100	100	100
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,695	1,784	1,752	1,739	0,891

II.ii.c.2.2. Determinación del tamaño de celda unitaria (TCU)

Como se mencionara en el Capítulo I, el tamaño de celda unitaria del componente zeolítico en los catalizadores de FCC está íntimamente relacionado al contenido de aluminio del mismo, debido a que en los tetraedros zeolíticos la longitud del enlace aluminio-oxígeno es mayor a la del enlace silicio-oxígeno (Scherzer, 1989) y la celda cristalina se contrae a medida que el aluminio es expulsado de la misma.

El TCU se determina siguiendo la norma ASTM D-3945-91, como sigue:

- Secado de la muestra: a una temperatura de 110 °C durante una hora.
- Patrón interno: a la muestra secada se le incorpora silicio y con la ayuda de un mortero se homogeniza y pulveriza la mezcla.
- Humedad constante: se introduce la muestra homogenizada en un desecador para mantener una humedad relativa de 35 % a temperatura ambiente 23 °C +/- 3 °C (que se consigue con una solución saturada de CaCl₂ 6H₂O), durante 16 horas.
- Medidas de DRX: se obtiene un difractograma en el rango de 20° a 60° 2θ.

Se usó el difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1, del Centro Nacional de Catálisis, CENACA.

El tamaño de celda unitaria **a** se calcula a partir de la ecuación II.1:

$$a = \left\{ (d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right\}^{1/2} \quad (II.1)$$

donde:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta} \quad (II.2)$$

y la suma $(h^2 + k^2 + l^2)$ (índices de Miller) incluye los valores correspondientes a las reflexiones que presenta la zeolita, como se detalla en la Tabla II.6 y Figura II.3.

Tabla II.6. Reflexiones y sumatoria de índices de Miller para la zeolita Y

Reflexión 2θ	(h ² +k ² +l ²)
57,8	243
53,4	211
31,2	75
26,9	56
23,5	43

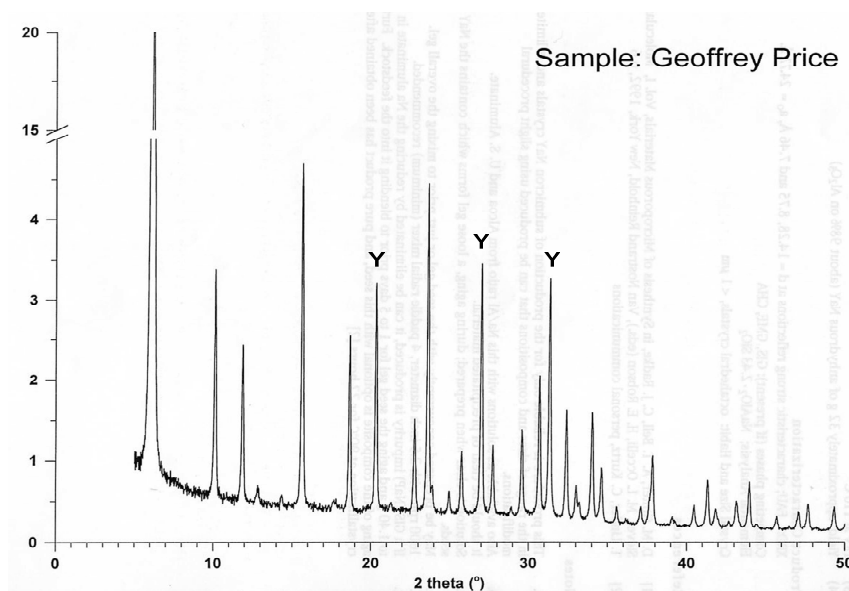


Figura II.3. Espectros DRX de Faujasita (IZA)

En la Figura II.4 se presenta como ejemplo el espectro de DRX del catalizador comercial equilibrado de FCC, observándose las 3 reflexiones (23,5°, 26,9° y 31,2° 2θ) que se escogieron para el cálculo del TCU, y el pico del silicio patrón.

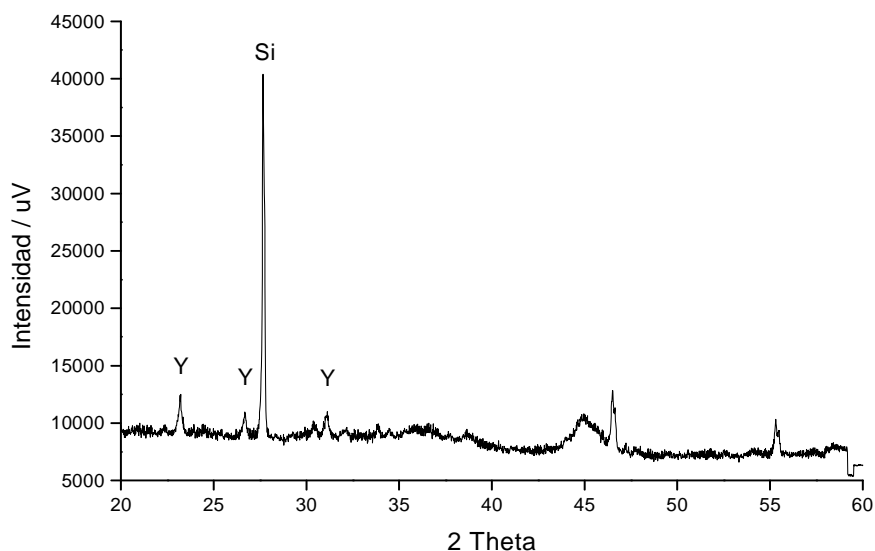


Figura II.4. Espectros de DRX del catalizador equilibrado Ecat-DI.

Como era de esperarse, se observa una disminución del TCU en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico, siendo la variación más fuerte en las primeras etapas del tratamiento y observándose a partir de las 3 horas una relativa estabilización, como se muestra en la Figura II.5.

También se puede observar que a las 5 horas de tratamiento hidrotérmico se logra un TCU cercano al que presenta el catalizador equilibrado.

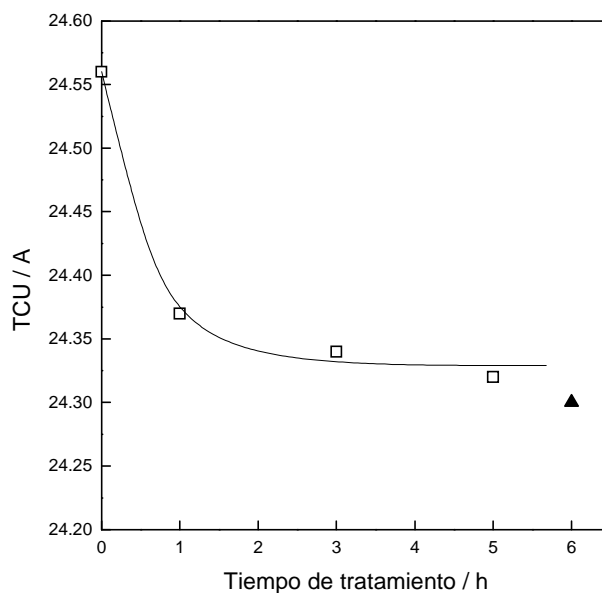


Figura II.5. Tamaño de celda unitaria en función del tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Símbolos: (□) Serie Cat-i, (▲) Ecat-DI.

Por otro lado existen correlaciones que permiten calcular el contenido de aluminio en la red zeolítica a partir del TCU.

Para la zeolita Y, la relación silicio-aluminio ($r_{Si/Al}$) másica se calcula a partir de la ecuación II.3:

$$r \frac{Si}{Al} \left[\frac{gSi}{gAl} \right] = \frac{192 * 0,00868}{TCU - 24,19} - 1 \quad (II.3)$$

donde 192 es el número de tetraedros en la celda unitaria y 0,00868 y 24,19 son la pendiente y ordenada al origen, respectivamente, de la relación lineal entre el TCU y el número de átomos de aluminio por celda unitaria determinados por Breck (1974). Los valores resultantes se detallan en la Tabla II.7.

Tabla II.7. Relación másica Si/Al en la zeolita Y.

Catalizador	TCU	Relación másica Si/Al
CatDi-F	24,56	3,50
Cat-1	24,37	8,26
Cat-3	24,34	10,11
Cat-5	24,32	11,82
Ecat-DI	24,30	14,15

A partir de los datos reportados en la Tabla II.7, se puede observar que la relación Si/Al aumenta con el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Este comportamiento es sumamente importante para un catalizador ácido, porque se traduce en la disminución de la cantidad de posibles sitios ácidos, necesarios para las reacciones químicas en las unidades de FCC.

II.ii.c.2.3. Determinación de propiedades texturales

La adsorción de nitrógeno sobre los catalizadores permite evaluar distintas propiedades físicas de los mismos. En particular, se estudió la aplicabilidad de diversos modelos de adsorción de gases a la descripción del sistema poroso de la zeolita Y. El tratamiento de los datos experimentales de adsorción obtenidos sobre cada muestra permite determinar:

- Superficie específica mediante el método BET (Gregg y Sing, 1982).
- Volumen de microporos mediante el método t (Gregg y Sing, 1982).
- Contenido de zeolita según el método de Johnson (1978).
- Distribución de tamaños de mesoporos (diámetros mayores a 2 nm) a través del método de Cranston-Inkley (1957).

Las medidas de adsorción se realizaron en un equipo Autosorb-1, Quantachrome Instrument disponible en INCAPE.

II.ii.c.2.3.1. Superficie específica

Como se describiera en el Capítulo I, la técnica empleada para el cálculo de la superficie específica total de catalizadores se conoce como método BET (Gregg y Sing, 1982), modelando la adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P^0}{n(1-P/P^0)} = \frac{1}{n_i \cdot C} + \frac{C-1}{(n_i \cdot C)} P/P^0 \quad (\text{II.4})$$

donde P es la presión medida, P^0 la presión de saturación del gas empleado, C la constante de interacción entre adsorbato y adsorbente, n los moles adsorbidos (reemplazado por volumen adsorbido) y n_i los moles de la monocapa (valor buscado), siendo esta última la variable necesaria para calcular la superficie específica.

Una vez graficada $\frac{P/P^0}{n(1-P/P^0)}$ vs P/P^0 se calculan n_i y C .

El valor de n_i calculado tiene unidades de cm^3g^{-1} , por lo que para conocer el valor de superficie específica en m^2g^{-1} , se lo debe transformar usando la siguiente ecuación:

$$A = \frac{V}{22414} a_m L * 10^{-20} \quad (\text{II.5})$$

donde A es el área en m^2g^{-1} , V es n_i , a_m el área que ocupa una molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$) y L el número de avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ molec. mol}^{-1}$).

Se debe considerar que se usó el mejor rango de valores para medir la superficie específica de una zeolita, tomado entre 0,05 a 0,3 de P/P^0 . Las isothermas de adsorción se muestran en la Figura II.6, donde se aprecia que todas son del Tipo II.

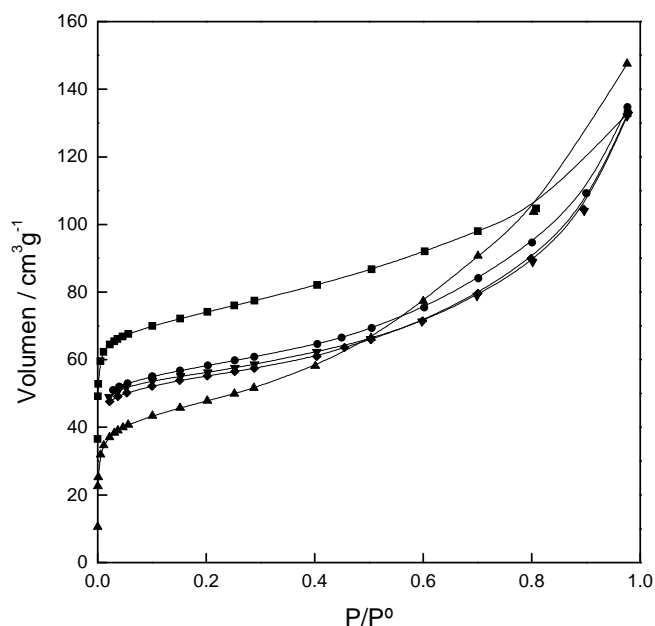


Figura II.6. Isotermas de adsorción de los catalizadores modificados.

Símbolos: (■) CatDi-F, (●) Cat-1, (◆) Cat-3, (▼) Cat-5, (▲) Ecat-DI.

La variación en el tiempo de tratamiento hidrotérmico también afecta la superficie específica de los catalizadores, observándose una gran diferencia entre los volúmenes de N_2 adsorbido en el catalizador fresco, en el equilibrado y en los desaluminizados, como se aprecia en la Tabla II.8, donde se presenta el área específica total calculada a partir de las ecuaciones II.4 y II.5.

Tabla II.8. Área total de los catalizadores modificados.

Catalizador	Superficie específica total m^2g^{-1}
CatDi-F	243
Cat-1	191
Cat-3	181
Cat-5	173
Ecat-DI	162

Como se mencionara, el tratamiento hidrotérmico tiene mayor efecto en las primeras horas, observándose que en la primera hora el área específica total disminuyó $52 m^2g^{-1}$ y desde la primera hasta la quinta hora de tratamiento sólo $18 m^2g^{-1}$, indicando que a partir de la tercera hora se llega a una estabilidad relativa.

II.ii.c.2.3.2. Volumen de microporos

Para esta tesis se adoptó el método de la curva t (Gregg y Sing, 1982), basado en el uso de una isoterma standard (de un sólido no poroso) propuesta por de Boer et al. (1966). La curva t es una representación de esa isoterma donde t (espesor de capa estadístico) es la variable independiente y el volumen adsorbido la variable dependiente. Los datos de adsorción se convierten en t mediante la expresión:

$$t(A) = \left(\frac{13,99}{\log(P / P^0) + 0,034} \right)^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

Si la superficie del sólido tiene propiedades standard (no poroso), entonces la curva t será una línea recta que pase por el origen y cuya pendiente es proporcional a la superficie específica del mismo. Si el sólido presenta microporos, la curva presentará una desviación negativa en la zona de baja presión relativa, pero la zona de media y alta presión conservarán aún la linealidad con t , siendo su pendiente proporcional al área de superficie externa (matriz). La extrapolación de esta zona lineal al origen da una intersección positiva que representa la contribución de los microporos. Al convertir ésta a volumen de líquido, se obtiene directamente el volumen de microporos.

Una vez graficada Vol vs t se calculan la pendiente de la regresión lineal y con $t = 0$, obtenemos el volumen de microporo.

A modo de ejemplo en la Figura II.7 graficamos la curva t del catalizador equilibrado, donde se observan claramente las desviaciones indicadas anteriormente y la línea de puntos que representa la zona lineal, a partir de la cual es posible obtener el volumen de microporos y la superficie externa (matriz) del catalizador. En catalizadores compuestos, el rango lineal se encuentra en general para valores de t entre 3 y 7 Å.

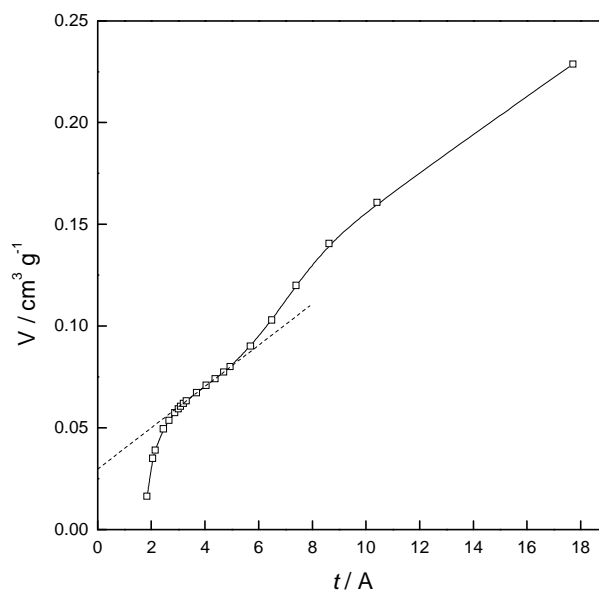


Figura II.7. Curva t correspondiente al catalizador equilibrado de FCC

Tabla II.9. Volumen de microporos y área de matriz de los catalizadores modificados

Catalizador	Volumen de microporos cm^3g^{-1}	Área de la matriz m^2g^{-1}
CatDi-F	0,074	92
Cat-1	0,058	72
Cat-3	0,055	64
Cat-5	0,058	62
Ecat-DI	0,027	102

A partir de los valores de volumen de microporos observados en la Tabla II.9, se puede discernir que a medida que los catalizadores son sometidos al proceso cíclico de reacción y regeneración en las unidades de FCC, presentarían una disminución en su volumen de microporos que podría deberse al desgaste propio del catalizador en términos de destrucción de su sistema poroso, vinculado a la pérdida de átomos de aluminio en la red cristalina de la zeolita Y. También a la contaminación de metales pesados tipo vanadio y níquel (ver Tablas II.4 y II.5 catalizador equilibrado Ecat-DI), que podrían ir depositándose en las paredes de los microporos.

Por otro lado el tratamiento hidrotérmal no solamente produce la salida de átomos de aluminio de la red cristalina sino también podría provocar modificaciones en la matriz del catalizador, en particular si está compuesta por alguna alúmina o silico-alúmina, como podría ser el caso del catalizador fresco, distinguiéndose en la Tabla II.9 que la superficie

de la matriz también disminuye, debiéndose quizá a la destrucción de algunos poros presentes en la matriz.

II.ii.c.2.3.3. Contenido de zeolita

Para la determinación del contenido de zeolita en los catalizadores evaluados, se empleó el método de Johnson (1978), a partir de la curva t previamente construida. La pendiente de la región lineal de volumen adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å) es proporcional al área de la matriz. La diferencia entre el área total BET y el área de la matriz corresponde al área de zeolita ($A_{zeolita}$), la cual permite, a partir de la correlación descrita en la ecuación II.7, estimar el porcentaje de zeolita presente en los catalizadores:

$$\%zeolita = \frac{-5.52271 + \sqrt{5.52271^2 + 4 * 0.06073 * A_{zeolita}}}{2 * 0.06073} \quad (II.7)$$

En la Tabla II.10 se distingue que el proceso hidrotérmal no sólo produce la salida de átomos de aluminio de la red cristalina, como se demostrara en la relación másica Si/Al creciente en los catalizadores modificados (Tabla II.7), sino que también genera la ruptura o disgregación del material cristalino, reflejado en la disminución del contenido de zeolita. Tal como se mencionara, a partir de la tercera hora de desaluminizado se llega a una relativa estabilidad, reflejada en valores similares de contenido de zeolita en los catalizadores modificados.

Tabla II.10. Contenido de zeolita en los catalizadores modificados

Catalizador	Contenido de zeolita %
CatDi-F	22,00
Cat-1	18,07
Cat-3	17,71
Cat-5	17,04
Ecat-DI	9,83

II.ii.c.2.3.4. Distribución de tamaño de poros

A partir de las isothermas de adsorción observadas en la Figura II.8. puede obtenerse la distribución de diámetros de poros para los catalizadores modificados, aplicando el modelo de Cranston-Inkley (ver Capítulo I).

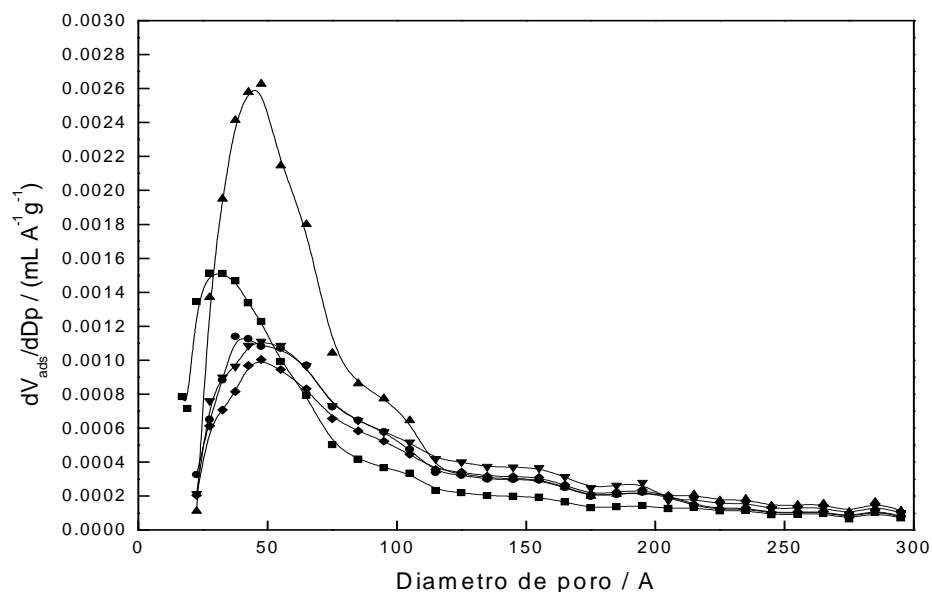


Figura II.8. Distribución de diámetro de poro en los catalizadores modificados.

Símbolos: (■) CatDi-F, (●) Cat-1, (◆) Cat-3, (▼) Cat-5, (▲) Ecat-DI.

En la Tabla II.11 se presentan los diámetros de poros promedios para los distintos catalizadores modificados, donde se insinúa que tal tamaño promedio tiende al del catalizador equilibrado cuando aumenta el tiempo de tratamiento.

Tabla II.11. Diámetros de poros promedios de los catalizadores modificados

Catalizador	Diámetro de poro promedio nm
CatDi-F	3,4
Cat-1	4,4
Cat-3	4,6
Cat-5	4,5
Ecat-DI	5,6

II.iii. Reactores de laboratorio

II.iii.a. Reactor de Test de Micro Actividad (MAT)

La técnica MAT, definida actualmente por la norma ASTM D-3907/03 (Moorehead et al., 1993), es la más utilizada para la evaluación en el laboratorio de alimentaciones y catalizadores de FCC. El equipo necesario consta de un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 15,6 mm de diámetro interno y 400 mm de largo donde un lecho de lana de cuarzo o de vidrio en su punto medio soporta la carga del catalizador, establecida en 4 g. El gas inerte que circula por el reactor (previo a la experiencia y durante el stripping,

luego de la reacción) es nitrógeno, con un caudal de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A la salida del reactor se coloca un recipiente colector de líquidos comunicado luego con un recipiente colector de gases. La norma fija un flujo de $1,33 \pm 0,03 \text{ g}$ de VGO en $75 \pm 1 \text{ s}$, estableciéndose un caudal de alimentación de 1 g min^{-1} y un tiempo de operación de 75 s , lo cual fija entonces la relación Cat/Oil acumulativo de 3 y una relación W/F_0 de 0.07 h . Debe tenerse presente que 75 s es un tiempo que excede en gran medida a los tiempos de contacto industriales, y que la tendencia es disminuirlos (Young et al., 2002). Pueden citarse varias alternativas para variar la relación Cat/Oil: mantener el caudal de alimentación y el tiempo de operación constantes variando la cantidad de catalizador empleado (Mota y Rawet, 1995), mantener el tiempo de operación y cantidad de catalizador constantes variando el caudal de alimentación (Ng et al., 2006), y mantener el caudal de alimentación y la masa de catalizador constantes variando el tiempo de contacto (Passamonti, 2008).

En esta Tesis, con el objetivo central de generar muestras para identificación de productos de reacciones test, se utilizó un reactor tubular en acero inoxidable de $15,6 \text{ mm}$ de diámetro interno y 400 mm de largo, con una placa porosa en su punto medio para soportar la carga del catalizador, en lugar de la lana de cuarzo propuesto por la norma. Al esquema propuesto por la norma se le incorporó, a la salida del reactor y previo al colector de líquidos, un condensador de acero inoxidable (Passamonti, 2008). El recipiente colector de líquidos se comunica a través de un conducto con el colector de gases. El esquema del equipo utilizado para el craqueo térmico y catalítico de las distintas alimentaciones se muestra en la Figura II.9.

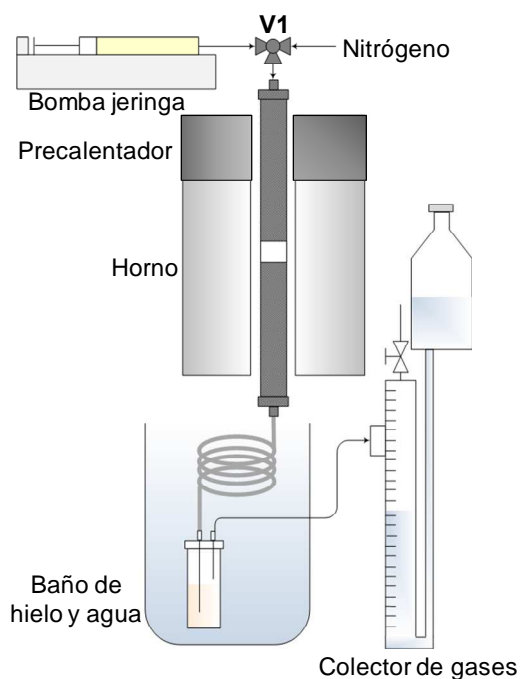


Figura II.9. Esquema del reactor MAT empleado en esta Tesis.

La operación del reactor, que inicialmente se encuentra en atmósfera inerte (N_2) a presión atmosférica, incluye los siguientes pasos:

- Carga de 1,5 o 2 g de catalizador y calentamiento del reactor a 500 °C en atmósfera de N_2 con un caudal de $30 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.
- Inyección de la alimentación con caudales constantes de $1,5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, mediante una bomba jeringa durante el tiempo de operación prefijado (60 y 90 s). Se utilizó una bomba SAGE Instruments modelo 3414 que permite regular el caudal inyectado desde 0,2 a $5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. Previo al pasaje por el reactor, la alimentación es vaporizada en el precalentador a una temperatura superior a los 200 °C.
- Finalizado el tiempo de operación se detiene el pasaje de alimentación girando la válvula de tres vías V1 a la posición N_2 . Se inicia así el “stripping” (barrido) de los productos y alimentación remanentes en el reactor y parte de los adsorbidos sobre el catalizador con una corriente de nitrógeno de $30 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ durante 7 min. El caudal de nitrógeno, constante, es controlado por un controlador de flujo másico.
- Durante toda la operación, es decir durante la alimentación del reactivo y el stripping, los productos generados, la alimentación no convertida y el gas de barrido, se acumulan en dos recipientes:
 - Colector de líquidos: conectado al reactor a través de un condensador de acero inoxidable, de diámetro nominal 1/8”. Tanto el recipiente como el condensador se encuentran en un baño hielo-agua a 0 °C para favorecer la condensación de los productos cuya temperatura de evaporación sea mayor a la temperatura ambiente.
 - Colector de gases: vinculado por medio de un conducto de 1/8” al recipiente de líquidos. Consta de una columna de vidrio, de diámetro interno 28 mm y 1000 mm de largo. La misma inicialmente está llena de agua, acumulándose en la parte superior los gases (productos de la reacción no condensados más nitrógeno del stripping).
- Terminado el tiempo de stripping, se extrae la fase gas acumulada en el colector de gases con una bolsa especial para recuperar gases de Tedlar de 3 L, se homogeniza y se analiza cromatográficamente.
- Posteriormente se hace circular nitrógeno nuevamente, con el mismo caudal y durante el mismo tiempo que en el stripping. Esto asegura que los líquidos que pudieran llegar a quedar en el reactor o condensador luego del stripping sean

acumulados en el recipiente de líquidos, y además permite calcular con mayor exactitud la masa de nitrógeno alimentada durante el stripping. Este recurso experimental ha dado como resultado que los balances de masa y de carbono en todos los casos sean superiores al 90 %, a pesar del bajo tiempo de contacto, contrastando con datos reportados en bibliografía (Rawet, 1998), donde se indican y remarcan los problemas que posee este reactor en cuanto a balances de masa a tiempos de contacto reducidos.

- Terminado el segundo stripping, se retira el recipiente de líquidos para análisis cromatográfico de su contenido. La masa total de líquidos es cuantificada por pesada de precisión.

II.iii.a.1. Análisis de los productos líquidos del craqueo catalítico (MAT)

La identificación de los productos de reacción se realiza mediante análisis por cromatografía gaseosa (GC), por comparación de los tiempos de retención de los compuestos con referencias existentes en el grupo de investigación. La identificación realizada previamente (de la Puente et al., 1999; Passamonti, 2008) involucró el uso de patrones y, en algunos casos, se contó con el auxilio de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas e infrarrojo.

A esta base de datos propia del grupo se la enriqueció con la incorporación de nuevos patrones individuales, una mezcla de patrones nafténicos y otra de compuestos aromáticos. Para ello se recurrió a la adquisición de patrones cromatográficos como:

- Mix Aromáticos, Supelco 4-4587, 0,1 ml
- Mix Nafténicos, Supelco 44588, 0,1 ml

Para los casos en que no se dispone de patrones, y teniendo en cuenta que se utiliza una columna completamente no-polar, es posible relacionar los puntos de ebullición de distintos compuestos con sus tiempos de retención.

Para ampliar aun más el espectro de compuestos conocidos y específicos para propósitos de la presente Tesis (compuestos con punto de ebullición superior a 217 °C), se recurrió a identificar los productos líquidos del craqueo catalítico de los compuestos modelo obtenidos en el reactor MAT con un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 acoplado a un espectrómetro de masas Saturn 2000 bajo las siguientes condiciones de operación:

Columna:

- Columna: Varian (Factor Tour VF-5ht)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 250 μm .
- Fase estacionaria: 5% polar.
- Espesor de fase estacionaria: 0,1 μm .
- Gas carrier (N_2): Caudal, 1,0 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, constante.

Inyector:

- Temperatura: 280 $^{\circ}\text{C}$
- Relación split: 80:1
- Volumen inyectado: 0,3 μl

Horno:

- Programa de temperatura: 4 min a 40 $^{\circ}\text{C}$, luego una rampa de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta 280 $^{\circ}\text{C}$ y finalmente 10 min a 280 $^{\circ}\text{C}$.

Detector:

- Temperatura: 320 $^{\circ}\text{C}$
- Caudal aire: 350 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$
- Caudal hidrógeno: 30 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$
- Make up (N_2): 30 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$

El programa de temperatura en el horno fue optimizado para lograr una performance que priorice una buena separación de los compuestos y la elución completa de la mezcla en un tiempo razonable, para la identificación de la mayor cantidad de productos de reacción posible.

Como era de esperar, a medida que el compuesto modelo es de mayor peso molecular, los productos de reacción son más pesados, pero cabe aclarar que en su mayoría los productos son comunes a todos los reactivos, con la única diferencia en las abundancias de los productos identificados, por lo tanto aplicables para la identificación de productos de reacción en todas nuestras experiencias. A modo de ejemplo en la Tabla II.12 se muestra una clasificación según el número de átomos de carbono de los productos de reacción a partir de bifenil, alimentado en una solución al 9% p p⁻¹ en benceno, a 500 $^{\circ}\text{C}$ y 90 segundos de tiempo de operación.

Tabla II.12. Clasificación de los productos de reacción según el número de anillos aromáticos

Nro. de átomos de C	Monoaromático	Diaromático	Poliaromático
C ₁₀	Indano	Naftaleno	
C ₁₁		metilnaftalenos	
C ₁₂	1m-2(1etpropil)benceno	Dimetil naftalenos	
C ₁₃	n-heptilbenceno	Trimetilnaftalenos	
C ₁₄	n-octilbenceno	Bibencilo	
C ₁₅	1et-3(fenilmetil)benceno	p-etildifenilmetano	Metilfenantrenos
C ₁₆			Fenilnaftaleno
C ₁₈			o-Terfenilo
C ₁₉			4metilbenz(a)antraceno
C ₂₀			Benzo(k)fluoranteno

Cabe aclarar que además se detectaron compuestos parafínicos de menos de diez átomos de carbono en muy baja concentración.

II.iii.b. Reactor Simulador de Riser CREC

El reactor Simulador de Riser CREC (de Lasa, 1992) fue diseñado específicamente para la evaluación de reacciones de craqueo catalítico, reproduciendo las condiciones ideales del reactor riser industrial. Este dispositivo es el empleado centralmente en esta Tesis, particularmente para el cumplimiento del plan de estudios de reactivos tests.

Su diseño se basa en que el comportamiento de un elemento de control del reactor riser ideal, en el cual el catalizador y los reactivos viajan juntos desde que se ponen en contacto en la base del mismo, puede considerarse dentro de un reactor discontinuo en el que se conservan las mismas condiciones. De este modo, el desplazamiento y el contacto del catalizador y los hidrocarburos a lo largo del riser comercial son representados por la evolución del tiempo de contacto en el Simulador de Riser CREC (Figura II.10).

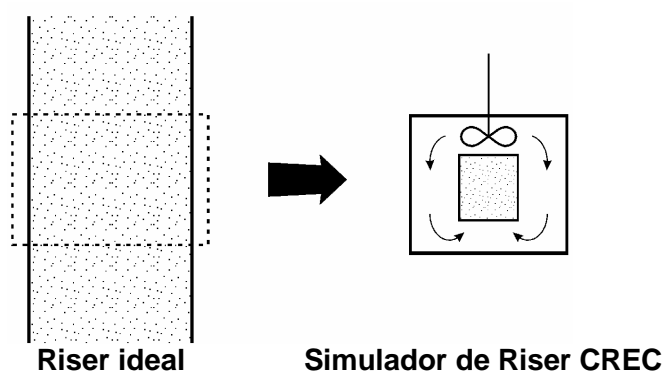


Figura II.10. Analogía entre desplazamiento en un reactor riser ideal y tiempo de contacto en el Simulador de Riser CREC.

El reactor posee una turbina sobre la cámara que contiene el catalizador entre dos placas porosas. La misma gira a una velocidad de 7500 rpm, produciendo una succión en la zona central superior. Esto genera una recirculación de los gases, la cual es ascendente en el centro a través de la cámara, fluidizando de este modo el lecho catalítico, y descendente por el ánulo exterior (ver Figuras II.10 y II.11). La temperatura deseada en el reactor se logra por medio de tres resistencias calefactoras eléctricas de 500 W cada una, reguladas por un controlador de temperatura estándar. El reactor puede ser operado a temperaturas de hasta 600 °C. Un esquema simplificado de la unidad de laboratorio que incluye el reactor y sus accesorios se presenta en la Figura II.11.

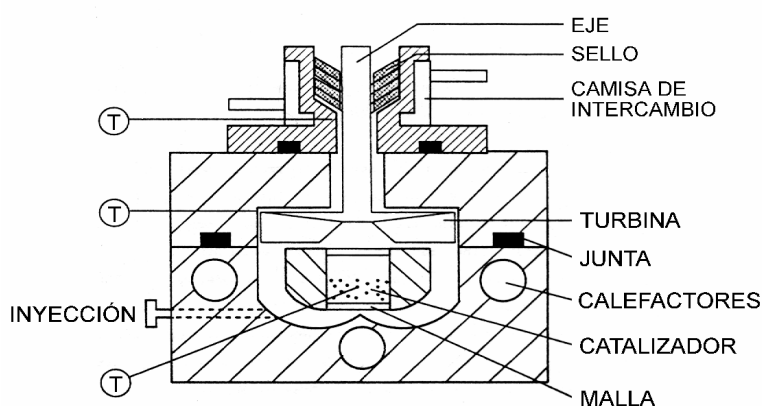


Figura II.11. Reactor Simulador de Riser CREC.

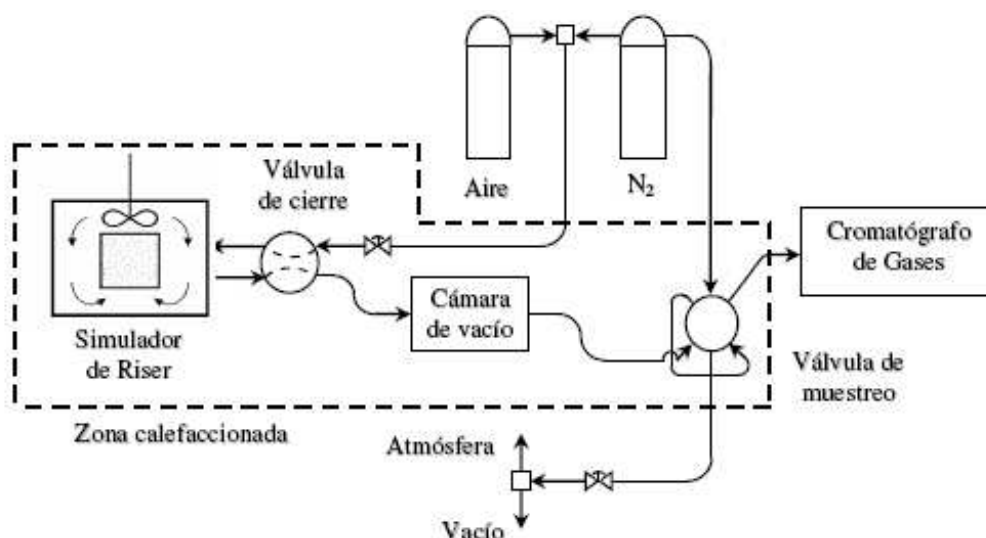


Figura II.12. Esquema de una unidad de laboratorio Simulador de Riser CREC y sus accesorios

La operación del reactor consta de los siguientes pasos:

- Carga del reactor con el catalizador a usar.
- Acondicionamiento del catalizador para su uso en las experiencias. Si es necesario regenerarlo se lo hace a 570 °C y con pasaje de aire durante 35 minutos. De estar fresco o regenerado se lo acondiciona mediante calentamiento en corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura de reacción.
- Una vez que se alcanza la temperatura de reacción previamente fijada, se procede a generar en el reactor una atmósfera inerte mediante sucesivas evacuaciones y pasajes de nitrógeno para barrido del sistema. Logrado esto, se deja el reactor a presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno y se cierra la válvula de cierre, de modo de aislarlo del sistema. Luego se realiza vacío en el resto del sistema (en particular la cámara de vacío) a un valor aproximado de 0,3 psi para que una vez finalizada la experiencia se logre la evacuación de la mayor parte de los productos del reactor.
- Luego se pone en marcha la turbina agitadora hasta alcanzar las 7500 rpm, logrando la fluidización del lecho catalítico. En estas condiciones se realiza la inyección de la alimentación por medio de una jeringa. Al vaciarse la jeringa, el émbolo de la misma acciona un interruptor que activa el control del tiempo de reacción (timer).
- En las condiciones de reacción, es decir, a elevada temperatura y con agitación muy intensa, el líquido inyectado es vaporizado de modo prácticamente instantáneo y comienzan a producirse las reacciones. Una vez cumplido el tiempo de reacción prefijado, el timer activado previamente abre la válvula de cierre, dando por concluida la experiencia y evacuando de forma inmediata aproximadamente el 95 % de la mezcla de alimentación sin reaccionar y productos de reacción. En el reactor queda el catalizador desactivado por la deposición de coque sobre su superficie, el cual es cuantificado según la técnica que se describirá más adelante. Concluida la evacuación, se activa nuevamente la válvula de cierre para aislar el reactor de la cámara.
- Los productos y la alimentación sin convertir se almacenan en estado gaseoso en la cámara de vacío, calefaccionada a aproximadamente 350 °C. Luego, por medio de una válvula de muestreo, se toma una muestra de dicha cámara para ser analizada por cromatografía gaseosa.

Los perfiles de presión instantánea obtenidos durante las experiencias en el Simulador de Riser CREC acumulan información importante, ya que se pueden utilizar en estudios cinéticos y de modelado. En la Figura II.13 se muestra una evolución típica de la presión dentro del reactor Simulador de Riser CREC, y también en la cámara de vacío, donde se pueden distinguir diferentes etapas:

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

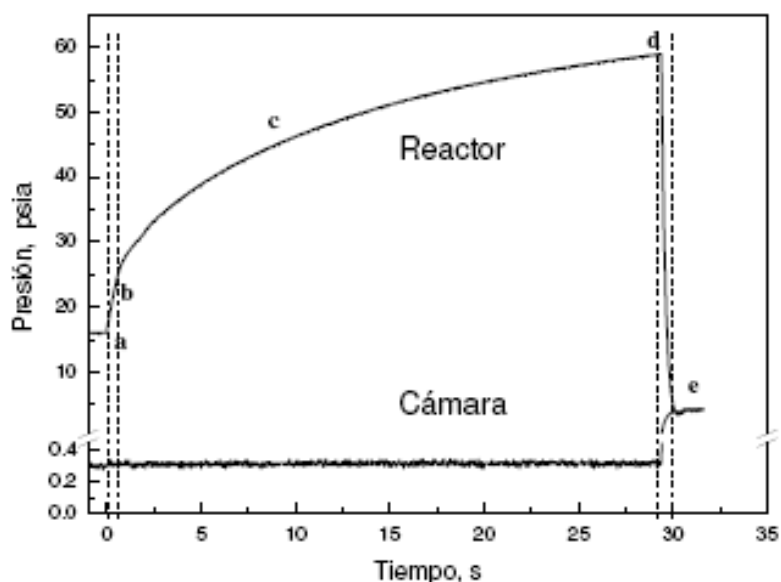


Figura II.13. Evolución de presiones en el sistema durante una experiencia.

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

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

que lo diferencia significativamente de otros reactores de laboratorio utilizados en trabajos de FCC, especialmente de las unidades MAT (Passamonti, 2008).

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

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

II.iii.b.1. Análisis de los productos gaseosos y líquidos del craqueo catalítico (Simulador de Riser CREC)

Todos los productos de reacción en estado gaseoso obtenidos en las diferentes experiencias se analizaron por cromatografía gaseosa capilar convencional (GC) en un cromatógrafo HP 6890 Plus, con puerto de inyección splits-splitless, columna capilar, detector de ionización de llama (FID) y gas criogénico (CO₂) para lograr temperaturas iniciales de 0 °C. El cromatógrafo es controlado mediante el programa Hewlett Packard 3398A GC ChemStation, el cual también adquiere los datos generados en el detector y luego los procesa de acuerdo a los parámetros fijados.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Columna:

- Columna: HP-1 (Agilent Technologies)
- Largo columna: 30 m.
- Diámetro interno: 250 µm.
- Fase estacionaria: Cross-linked methyl silicone gum (no polar).
- Espesor de fase estacionaria: 0,25 µm.
- Gas carrier (N₂): Caudal, 0,5 cm³min⁻¹, constante.

Inyector:

- Temperatura: 300 °C
- Relación split: 80:1

Horno:

- Programa de temperatura: 2 min a 0 °C, luego una rampa de 10 °C min⁻¹ hasta 310 °C y finalmente 2 min a 310 °C.

Detector:

- Temperatura: 300 °C
- Caudal aire: 350 cm³min⁻¹
- Caudal hidrógeno: 30 cm³min⁻¹
- Caudal de make-up (N₂): 30 cm³min⁻¹

Mediante este análisis es posible lograr una separación de productos adecuada a los fines de esta Tesis.

A modo de ejemplo en la Figura II.14 se muestra un cromatograma obtenido en la conversión de decalina. En las Figuras siguientes (II.15, II.16 y II.17) se indican con mayor claridad los principales productos de reacción.

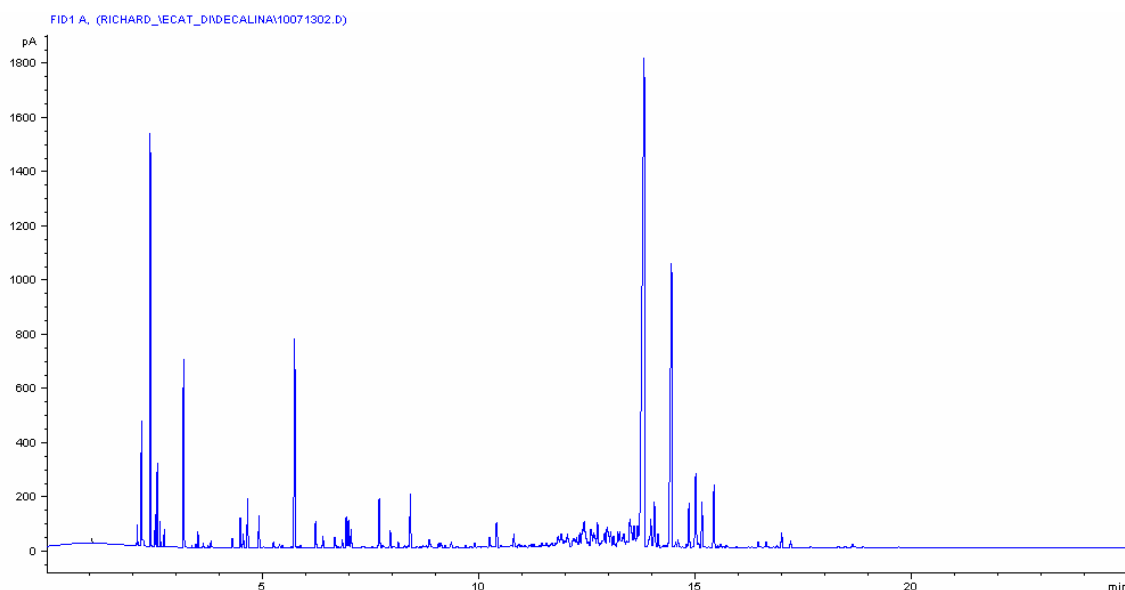


Figura II.14. Cromatograma típico de productos de reacción.
Conversión de decalina sobre el catalizador equilibrado,
tiempo: 12 segundos, temperatura: 500 °C, relación Cat/Oil 2,23.

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

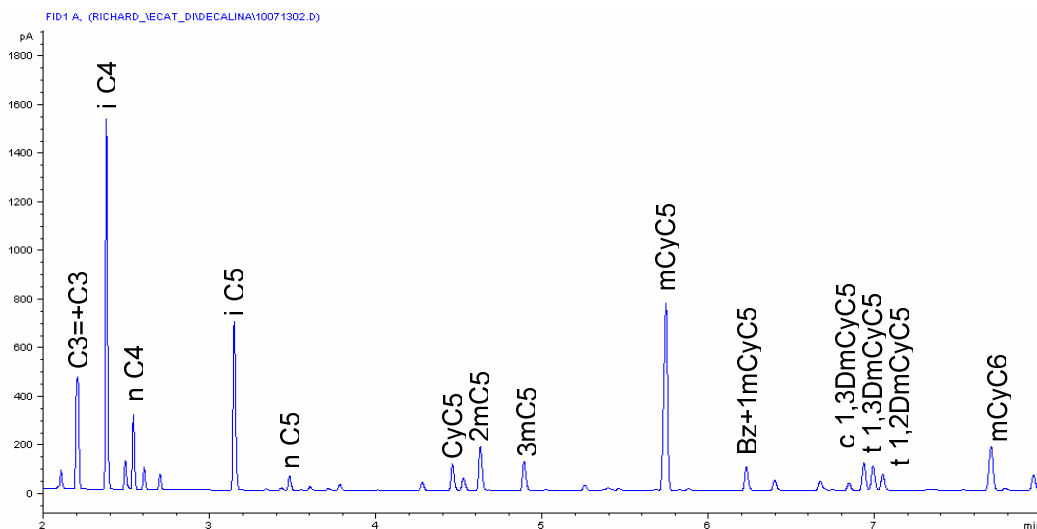


Figura II.15. Fracción inicial del cromatograma de la Figura II.14.

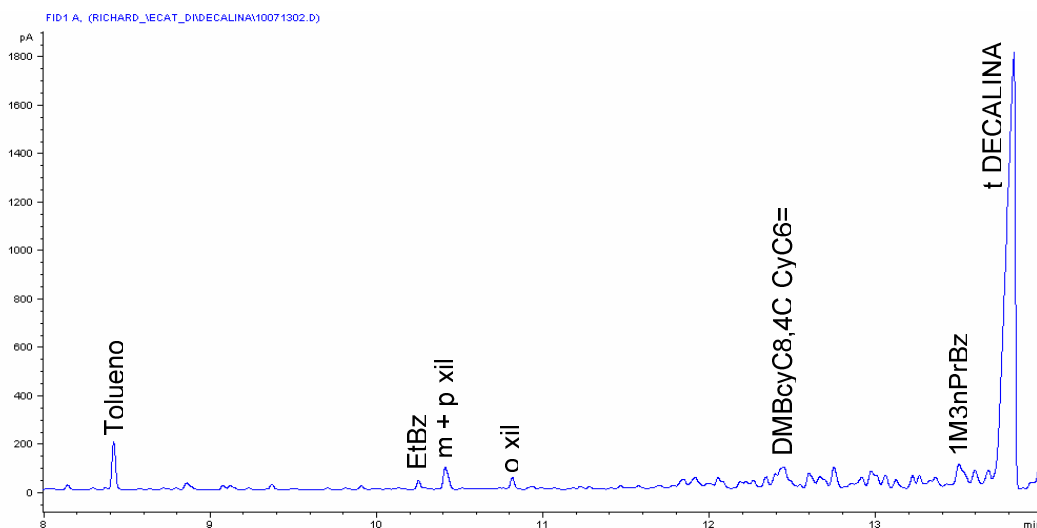


Figura II.16. Fracción media del cromatograma de la Figura II.14.

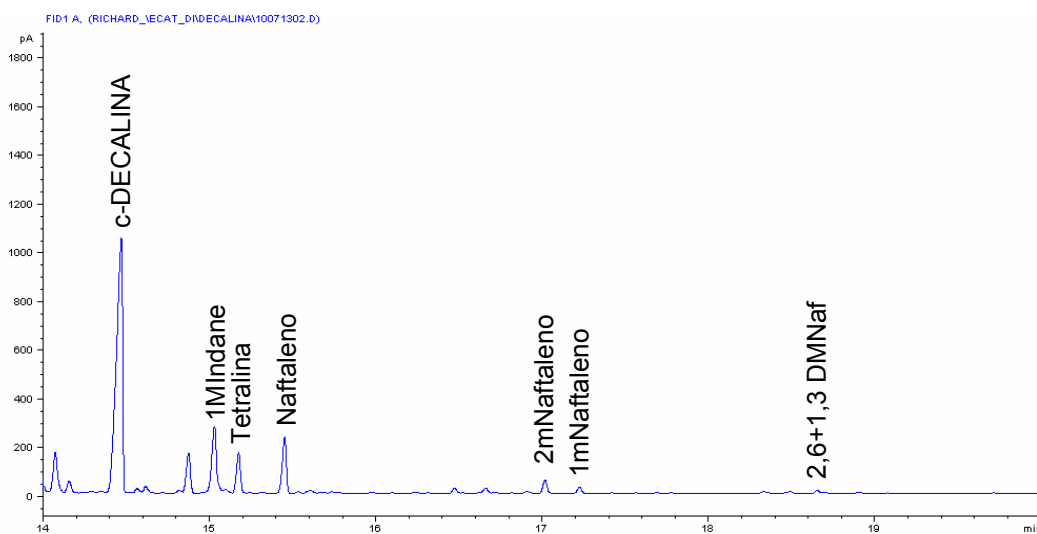


Figura II.17. Fracción final del cromatograma de la Figura II.14.

II.iii.b.2. Determinación del contenido de coque

El coque es otro de los productos de las reacciones de FCC y es el principal causante de la desactivación que sufren los catalizadores. Además incide fuertemente en el balance térmico de las unidades, dado que su combustión genera la energía que luego es transportada por el catalizador y entregada en el reactor riser para mantener la temperatura a pesar de las reacciones endotérmicas presentes.

Para la determinación del coque formado sobre el catalizador se utiliza la técnica desarrollada por Fung y Querini (1992). Dicha técnica se basa en la oxidación progresiva del coque mediante una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (en relación 1:100), con un programa de temperatura. De la combustión se obtienen como productos CO y CO₂, los cuales luego se convierten en metano por medio de un catalizador a base de níquel en presencia de hidrógeno para poder ser cuantificados con un detector FID. El equipo empleado se esquematiza en la Figura II.18.

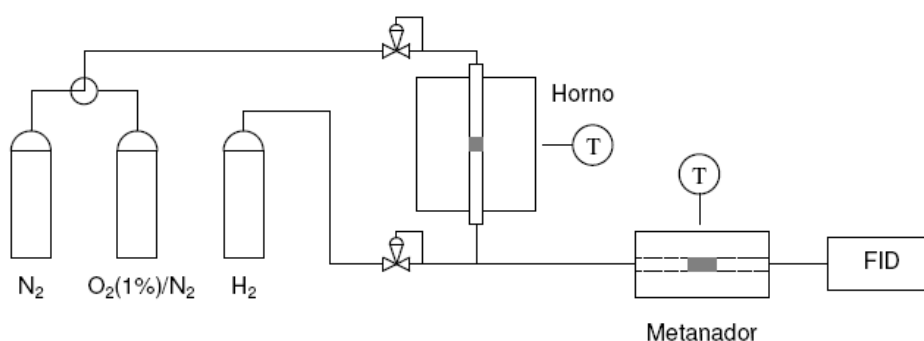


Figura II.18. Esquema del equipo para determinación de coque.

La operación del equipo requiere los siguientes pasos:

- Se pesan aproximadamente 0,017 g de catalizador coqueado y se lo coloca en un reactor de acero inoxidable entre dos tapones de lana de cuarzo. Este reactor se coloca en un horno al que se aplica el programa de temperatura deseado mediante el uso de un programador - controlador de temperatura.
- Se debe asegurar que esté circulando nitrógeno por el reactor, con un caudal de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, para comenzar el calentamiento.
- La rampa de calentamiento (Figura II.19) utilizada comienza a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y en 14 minutos alcanza una temperatura de 250°C ($16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

- Una vez que alcanza los 250 °C permanece 5 minutos a esa temperatura y luego en 1 minuto aumenta a 251 °C. Alcanzada esta temperatura, se hace circular la mezcla de oxígeno y nitrógeno, posteriormente permanece en esa temperatura por otros 10 minutos.
- Finalmente la temperatura aumenta a 700°C en 28 minutos, lo que equivale a una rampa de 16 °C min⁻¹ y permanece en ese valor durante 50 minutos.

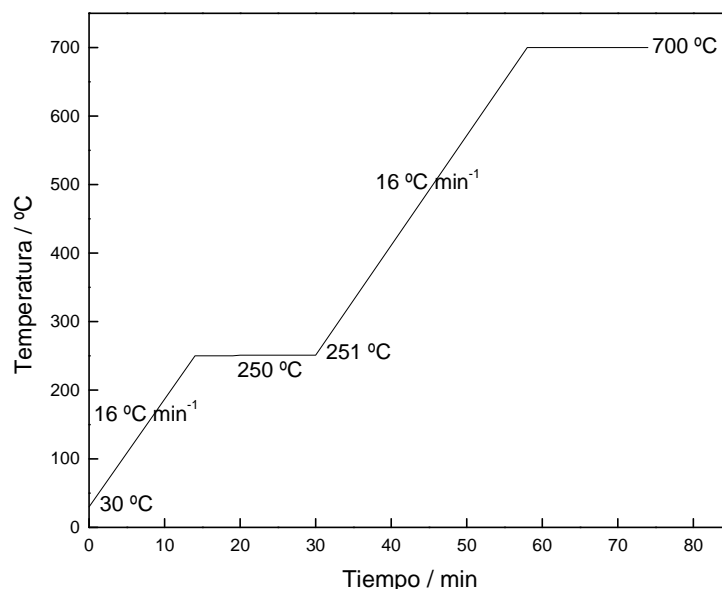


Figura II.19. Rampa de calentamiento para la medida de coque.

Los efluentes del reactor, conteniendo los productos de la reacción, CO y CO₂, se unen con una corriente de hidrógeno de 30 cm³min⁻¹ para ser convertidos en metano sobre un catalizador de níquel con granulometría 45-80 mesh. El metano se cuantifica en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A con detección FID.

Para poder transformar la señal obtenida (área) en una cantidad equivalente a la masa de coque depositada sobre el catalizador, se calibra previamente con pulsos de metano de masa conocida. Con estos resultados se construye una curva de masas de coque en función de las áreas medidas, y haciendo una regresión lineal se obtiene el factor *f* igual a 3,60123 E-13 gC*area⁻¹, siendo la ecuación II.8, la que ayuda a calcular la masa de coque depositado sobre el catalizador.

$$m_{\text{coque}} = f \times \text{Área} \quad (\text{II.8})$$

El perfil típico de una experiencia de determinación de coque se muestra en la Figura II.20.

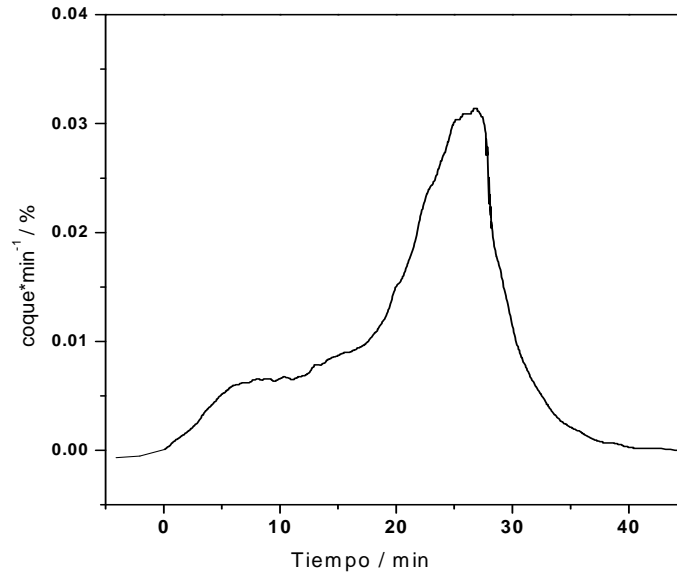


Figura II.20. Perfil típico de quemado de coque

II.iii.c. Distribución de productos y balance de masas (Simulador de Riser CREC)

La conversión de reactivos se define usualmente como:

$$X = \frac{m_{a\ lim}^o - m_{a\ lim}^f}{m_{a\ lim}^o} * 100 \quad (II.9)$$

donde:

$m_{a\ lim}^o$: masa de reactivo alimentada al reactor.

$m_{a\ lim}^f$: masa de reactivo recuperada al finalizar la experiencia.

La conversión también puede expresarse en forma equivalente a la Ecuación II.9 en términos de la suma de las producciones de los distintos productos de reacción, por ejemplo:

$$X = Y_{PG} + Y_{PL} + Y_{sol} \quad (II.10)$$

donde:

Y_{PG} : producción de productos en fase gaseosa.

Y_{PL} : producción de productos en fase líquida.

Y_{sol} : producción de sólido (coque).

siendo la producción de un compuesto o grupo de compuestos i:

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{alim}^o} * 100 \quad (II.11)$$

donde:

m_i : masa del compuesto o grupo de compuestos i

Realizar un balance de masas implica comparar la masa conocida de alimentación introducida al reactor con la masa de productos y de reactivos sin reaccionar recuperados al final de la experiencia, es decir:

$$\% Rec = \frac{m_{gas} + m_{liq} + m_{sol}}{m_{alim}^o} * 100 \quad (II.12)$$

donde:

m_{gas} : masa de gases recuperados (incluye productos y reactivos)

m_{liq} : masa de líquidos recuperados (incluye productos y reactivos)

m_{sol} : masa de productos sólidos recuperados

Las masas de las diferentes corrientes de productos se cuantifican de diferente manera dependiendo del tipo de reactor. Por ejemplo, en el reactor MAT, la masa de líquidos se determina por gravimetría y en el caso del Simulador de Riser CREC debe tenerse en cuenta la presión de la cámara de vacío luego de la evacuación y la compresión de los productos del reactor para calcular la masa de las diferentes corrientes. En este reactor, la masa de alimentación inyectada se calcula en base al volumen inyectado y la densidad de la alimentación.

En el reactor Simulador de Riser CREC existen sólo dos corrientes de productos, una en fase vapor, que se inyecta on-line en el cromatógrafo de gases para su análisis, y otra sólida depositada sobre el catalizador.

Para determinar la masa de productos en fase vapor se tienen en cuenta las presiones del reactor y de la cámara de vacío. Al producirse la apertura de la válvula de cierre una vez finalizada la reacción, se pone en contacto el reactor con la cámara de vacío, y los productos gaseosos originalmente presentes en el reactor se distribuyen entre ambos en función de sus temperaturas, volúmenes y presiones:

$$n_{riser}^f = \frac{P_{riser}^f * V_{riser}}{R * T_{riser}} \quad (II.13)$$

$$n_{cámara}^f = \frac{P_{cámara}^f * V_{cámara}}{R * T_{cámara}} \quad (II.14)$$

donde:

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

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

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

$P_{cámara}^f$: presión en la cámara de vacío luego de la evacuación del reactor

R : constante de los gases ideales, 0.082 L atm mol⁻¹K⁻¹

T_{riser} : temperatura del reactor

$T_{cámara}$: temperatura de la cámara de vacío

V_{riser} : volumen del reactor

$V_{cámara}$: volumen de la cámara de vacío

Dado que al producirse la evacuación se deja evolucionar el sistema hasta el equilibrio, las presiones en el reactor y en la cámara son iguales. Es posible definir una relación molar r entre los moles gaseosos que quedan en el reactor y en la cámara de vacío:

$$\frac{n_{riser}^f * R * T_{riser}}{V_{riser}} = \frac{n_{cámara}^f * R * T_{cámara}}{V_{cámara}} \quad (II.15)$$

$$r = \frac{n_{riser}^f}{n_{cámara}^f} = \frac{T_{cámara} * V_{riser}}{T_{riser} * V_{cámara}} \quad (II.16)$$

Puede asumirse que la composición de la mezcla gaseosa, y en consecuencia su peso molecular promedio, es el mismo en el reactor y en la cámara. Por lo tanto, la relación molar r es válida también para las relaciones másicas de cualquier producto o grupo de productos entre el reactor y la cámara:

$$r = \frac{n_{i,riser}^f}{n_{i,cámara}^f} = \frac{m_{i,riser}^f}{m_{i,cámara}^f} = \frac{T_{cámara} * V_{riser}}{T_{riser} * V_{cámara}} \quad (II.17)$$

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

$$m_{prod} = m_{prod,riser}^f + m_{prod,cámara}^f \quad (II.18)$$

$$m_{prod} = r * m_{prod,cámara}^f + m_{prod,cámara}^f = (r + 1) * m_{prod,cámara}^f \quad (II.19)$$

$$m_i^f = (r + 1) * m_{i,cámara}^f \quad (II.20)$$

La masa de cualquier producto particular en la cámara de vacío, $m_{i,cámara}^f$, se calcula con la fracción másica determinada con la Ecuación II.21 a partir del análisis cromatográfico:

$$w_i = \frac{f_i * A_i}{\sum f_i * A_i} \quad (II.21)$$

considerando la masa de alimentación y la de coque, determinada con la Ecuación II.8.

$$m_{i,cámara}^f = w_i * (m_{alim} - m_{coque}) \quad (II.22)$$

Finalmente, con las masas calculadas, es posible calcular las producciones individuales o de grupos según la Ecuación II.11 y el balance de masas con la Ecuación II.12.

En el caso particular del FCC, las alimentaciones convencionales (típicamente VGO) son mezclas muy complejas de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de ebullición. En el análisis cromatográfico, en general ciertos productos, por ejemplo alguno de los pertenecientes al rango del LCO (Light Cycle Oil) (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, se hace imposible. Así, en el análisis de la mezcla reaccionante los productos y reactivos se definen de manera arbitraria, por lo que la conversión también resulta definida arbitrariamente. Por ejemplo, algunos autores definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 216 °C, correspondiente al n-C₁₂ (Rawet et al., 2001; Vieira et al., 2004); mientras que otros definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 344 °C, correspondiente a n-C₂₀ (Dupain et

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

Para esta Tesis, al usar compuestos modelo como alimentación para el Simulador de Riser CREC, se consideró como productos a todos aquellos con punto de ebullición distinto al del reactivo alimentado, más el coque. Por lo tanto, la conversión puede expresarse en forma equivalente a la Ecuación II.10 en términos de la suma de las producciones de dichos productos, es decir:

- por cortes, gases (C₁-C₄), gasolina (C₅-216 °C), LCO (216-344 °C), y coque:

$$X = Y_{\text{gases}} + Y_{\text{gasolina}} + Y_{\text{LCO}} + Y_{\text{coque}} \quad (\text{II.23})$$

- por grupos de compuestos:

$$X = Y_{\text{olefinas}} + Y_{\text{parafinas}} + Y_{\text{nafténicos}} + Y_{\text{nafténico-aromáticos}} + Y_{\text{aromáticos}} + Y_{\text{coque}} \quad (\text{II.24})$$

- por el número de átomos de carbono del compuesto:

$$X = Y_{\text{C}_1} + Y_{\text{C}_2} + Y_{\text{C}_3} + \dots + Y_{\text{C}_i} + Y_{\text{coque}} \quad (\text{II.25})$$

II.iii.c.1. Conversión y distribución de productos para el caso de compuestos modelos puros

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

$$Y_i = \frac{A_i}{A_T} (1 - Y_{\text{coque}}) \quad (\text{II.26})$$

donde

A_i : área cromatográfica del compuesto o grupo de compuestos i

A_T : área cromatográfica total de la muestra analizada.

Y_{coque} : producción de coque, que se calcula según la ecuación II.11, habiendo previamente determinado la masa de coque depositada sobre el catalizador.

Se debe recordar que todos los productos y reactivos del sistema, con excepción del coque, se encuentran en fase gas.

II.iii.c.2. Conversión y distribución de productos para el caso de compuestos modelos en solución

El manejo en laboratorio de alimentaciones pesadas (en nuestro caso compuestos modelo de alto peso molecular) genera inconvenientes, tanto desde el punto de vista analítico, como también respecto de su inyección al reactor. En el caso de los compuestos sólidos, es imposible inyectarlos a temperatura ambiente al reactor para evaluar su reactividad, por lo que la disolución de los mismos en un solvente inerte o de reactividad conocida facilita su manejo. Para este trabajo se seleccionó como solvente al benceno, verificando previamente la adecuada solubilidad de los compuestos modelo.

La definición de conversión no varía, siendo la descrita en la Ecuación II.9, y teniendo en cuenta que la masa total inyectada al reactor (compuesto modelo más solvente) debe ser igual a la masa de hidrocarburos al final de la reacción, es posible escribir:

$$m_{\text{reac}}^{\circ} + m_{\text{sol}}^{\circ} = m_{\text{total}}^{\circ} = m_{\text{prod}} + m_{\text{reac}}^{\text{f}} + m_{\text{coque}} \quad (\text{II.27})$$

donde:

m_{reac}° : masa inicial del compuesto modelo inyectada al reactor.

m_{sol}° : masa inicial de solvente inyectada al reactor.

m_{prod} : incluye la masa final del solvente y los productos de reacción.

$m_{\text{reac}}^{\text{f}}$: masa de compuesto modelo recuperada al finalizar la experiencia.

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

De este modo se tiene:

$$m_{\text{reac}}^{\text{f}} = m_{\text{total}}^{\circ} - (m_{\text{prod}} + m_{\text{coque}}) \quad (\text{II.28})$$

$$X_{\text{reac}} = \left(\frac{m_{\text{reac}}^{\circ} - m_{\text{reac}}^{\text{f}}}{m_{\text{reac}}^{\circ}} \right) * 100 \quad (\text{II.29})$$

Si se considera que no hay interacción entre el compuesto modelo, sus productos y el solvente (por ejemplo, que no existe competencia por los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador), la masa de un producto *i* que es generada exclusivamente

por el compuesto modelo ($m_{i,react}$), se puede calcular como la diferencia entre la masa total del producto y la masa de producto generada por el solvente, es decir:

$$m_{i,react} = m_i - m_{i,sol} \quad (II.30)$$

donde

m_i : masa total del compuesto i producida en la conversión de la mezcla compuesto modelo-solvente.

$m_{i,react}$: masa del compuesto i producida por el compuesto modelo.

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

$$m_{i,sol} = Y_{i,sol} * m_{sol}^o \quad (II.31)$$

donde:

$Y_{i,sol}$: fracción másica del compuesto i producido en la conversión del solvente puro.

Al igual que en el subtítulo anterior, en el que se consideró que los componentes de la mezcla tienen la misma respuesta cromatográfica, la producción de cada hidrocarburo o grupo de hidrocarburos puede calcularse directamente a partir del análisis cromatográfico. La relación entre las masas de compuestos es equivalente a la relación de sus áreas cromatográficas, como se describe en la Ecuación II.26.

II.iii.c.3. Balance de masas

El balance de masas para cada experimento implica comparar la masa de reactivos inyectada inicialmente al reactor con las masas de productos y de reactivos sin reaccionar recuperadas al final del experimento, como se describiera con la Ecuación II.12.

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

$$m_{HC} = m_{prod} + m_{alim}^f = m_{HC,riser}^f + m_{HC,cámara}^f \quad (II.32)$$

donde:

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

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

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

$$n_{HC,cámara}^f = y_{HC} \frac{(P_{cámara}^f - P_{cámara}^o) V_{cámara}}{R * T_{cámara}} \quad (II.33)$$

$$n_{HC,riser}^f = y_{HC} \frac{P_{riser}^f V_{riser}}{R * T_{riser}} \quad (II.34)$$

siendo:

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

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

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

$P_{cámara}^o$: presión en la cámara de vacío antes de la evacuación.

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

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

Considerando que antes de la reacción se presuriza el reactor con gas inerte (N₂) hasta la presión de una atmósfera, se puede expresar la fracción molar de hidrocarburos en el reactor al finalizar la reacción, y_{HC} , como:

$$y_{HC} = \frac{P_{riser}^R - P_{riser}^o}{P_{riser}^R} \quad (II.35)$$

donde

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

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

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

$$m_{HC} = \overline{PM} (n_{HC,riser}^f + n_{HC,cámara}^f) \quad (II.36)$$

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

$$\overline{PM} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{PM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{A_i}{A_T} \frac{1}{PM_i}} \quad (\text{II.37})$$

siendo:

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

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

A modo de ejemplo, la Figura II.21 presenta una planilla resumen típica de procesamiento de los datos de una experiencia.

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

NCAPE - FCC Group				Ecat_Di, 2s, C/O 2.23	
Test conditions					Filename:
Catalyst	Ecat_Di	Feed density	0.896 g/cm ³	Cat/Oil	2.23
Catalyst mass	0.40 g	Feed volume	0.20 cm ³	Temperature	500 °C
Feed	Decalina	Feed mass	0.18 g	Reaction time	2.00 s
Camara conditions			Reactor conditions		
Temperature	329 °C		Volume	0.0469 lt	
Volume	0.543 lt		Pressure, initia	15.93 psig	
Pressure, initia	0.51 psig		Pressure @ tr	40.04 psig	
Pressure, final	3.18 psig		Pressure, final	2.33 psig	
Coke			Reported area		
Coke on cataly	0.00 %			2.54E+04	
DETAILED COMPOSITION (%w)				RESULTS	
Aromatics		Total per C atoms		CONVERSION	16.41
C6-Bz	0.156	C1	0.006	AVERAGE MW	128.61
C7-Tol	0.264	C2s	0.064		
C8	0.301	C3s	0.635		
C9	0.558	C4s	1.619		
C10 / Naftaleno	2.053	C5s	0.983		
C11 / mNaft	0.025	C6s	1.820	Composition summary (%w)	
C12/Bifenil	0.025	C7s	1.172	Gases (C1-C2)	0.07
C13	0.000	C8s	0.612	LPG (C3-C4)	2.26
C14/Fenantreno	0.000	C9s	1.121	Gasoline (C5-nC)	13.91
Total	4.967	C10s	7.215	LCO (>nC12)	0.17
		C11s	0.178	Decalina	83.59
n-Paraffins		C12s	0.037	Coke	0.00
C4	0.195	C13s	0.000	Total	100.00
C5	0.057	C14s	0.000		
C6	0.029	Trans-Decalina	43.936		
C7	0.016	Cis-Decalina	39.655		
C8		Total	99.052		
C9	0.028	total + uk	100.00		
Total	0.326				
		Selectivity		MASS BALANCE	
i-Paraffins		Gas fraction		Hydrocarbon moles	
iC4	1.080	C3 ⁷ /conv	3.872	Reactor, tr	1.21E-03 mol
iC5	0.623	Liquid fraction		Camara, final	1.20E-03 mol
iC6s	0.421	iC4/conv	6.5815	Reactor, final	7.07E-05 mol
iC7s	0.111	Bz/conv	0.9512		
iC8s	0.087	Tetra/conv	6.2035		
iC9s	0.045	Naphthal/conv	9.1074	Hydrocarbon masses	
Total	2.367	mNaphthal/conv	0.5357	Camara, final	1.55E-01 g
		isomDECA/conv	9.7613	Reactor, final	9.09E-03 g
Olefins		Paraf/Aromat	0.542	Total in gas phas	1.64E-01 g
C2=	0.064	Olef/Aromat	0.269	Coke	0.00E+00 g
C3=	0.635	Isom/C2-C9	0.206		
C4=	0.344			Recovered mas	1.64E-01 g
C5=	0.115			Recovery, %	91.37 %
C5= ciclo	0.067	Gasolina			
C6=	0.088	Parafinidad	0.940		
C7= ciclo	0.023	Iso parafinidad	9.251		
Total	1.336	olefinidad	4.577		
		Aromaticidad	50.064		
Naphtenics		M-Ar (C6-C11)	39.322		
C5	0.121	D-Ar (C10)	10.742		
C6	1.126				
C7	0.758	LCO			
C8	0.224	Arom/LCO	96.771		
C9	0.068	M-Ar (C11,C12)	34.039		
C10	0.207	D-Ar (C11-C14)	62.732		
Total	2.503	T-Ar (C14)	0.000		
Naph-Arom					
C9-Indano/Indenc	0.161				
C10 / Tetralina	0.652				
C11/DMIndane	0.029				
C12	0.010				
C13-Fluoreno	0.000				
C14-MFluoreno	0.000				
Total	2.165				
Isomeros C10					
Biciclos	1.602				
3nButCyC6=	0.101				
	1.702				
UK/unidentified compound					
Total	0.948				


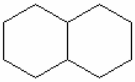
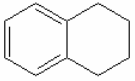
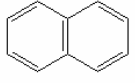

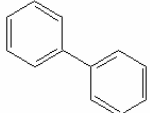
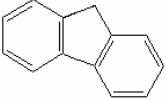
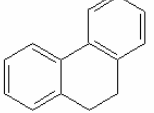
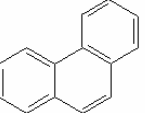
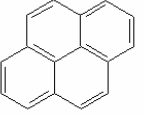
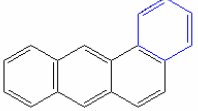
Figura II.21. Planilla resumen de resultados.

II.iv. Alimentaciones empleadas

II.iv.a. Experiencias con compuestos modelos

Se escogieron 10 compuestos modelo cuyas características estructurales representan a un grupo específico de compuestos similares y presentes en las alimentaciones y grupos de productos típicos del FCC (LCO, VGO), los que se indican en la Tabla II.13.

Tabla II.13. Compuestos modelo

Nombre	Estructura	Tipo	Estado	Proveedor y pureza
Benceno		Mono-Aromático	líquido	Cicarelli 99 %
Decalina		Nafténico	líquido	Sigma-Aldrich ≥ 99 %
Tetralina		Nafténico Aromático	líquido	Sigma-Aldrich 99
Naftaleno		Di-Aromático	sólido	Merck ≥ 99 %
1 Feniloctano		Mono-Aromático alquilado	líquido	Aldrich 98 %
Bifenil		Mono-Aromático alquilado	sólido	SAFC ≥ 99 %
Fluoreno		Nafténico Aromático	sólido	Aldrich 98 %
9,10 Dihidrofenantreno		Nafténico Aromático	líquido	Aldrich 94 %
Fenantreno		Tri-Aromático	sólido	Fluka 97 %
Pireno		Tetra-Aromático	sólido	Sigma ≥ 99 %
Benzo(a)antraceno		Tetra-Aromático	sólido	Supelco 99,5 %

II.v. Condiciones experimentales

II.v.a. Maximización de LCO en plantas comerciales

Dadas las condiciones del reactor Simulador de Riser CREC para la reproducción de las condiciones operativas de una unidad comercial, es necesario repasarlas. A continuación se reproducen las condiciones operativas tradicionales para la maximización de LCO, descritas por Lomas et al. (1990).

Tabla II.14. Ejemplos de modos de operación de una unidad FCC Lomas et al. (1990)

	Destilados Medios	Modo	
		Gasolina	Olefinas
<i>Condiciones de operación</i>			
Temperatura del reactor °C	449 - 510	527 - 538	538 - 560
Tiempo de residencia	<Base	Base	>Base
Relación catalizador/alimentación	<Base	Base	>Base
Reciclo, CRF	1.4	Opcional	Opcional
	(HCO)	(HDT LCO)	(Nafta pesada)
<i>Formulación del catalizador</i>			
Tipo de zeolita	ReY	CSDY*	USY
Contenido de zeolita % p	15	30	40
Contenido de tierras raras % p	1 - 2	0.5 - 1.5	0
Relación zeolita/Matriz	<Base	Base	>Base

* Zeolita Y desaluminizada y químicamente estabilizada

II.v.b. Parámetros operativos (Simulador de Riser CREC)

De acuerdo a la bibliografía disponible sobre la reactividad de compuestos modelos representativos de hidrocarburos presentes en los cortes VGO y LCO (Corma et al., 2001; Al-Sabawi y de Lasa, 2010), se ha identificado a la decalina como uno de los más reactivos. Además, su fácil manipulación (líquido a temperatura ambiente) influyó en considerar a este compuesto como adecuado para la búsqueda de las mejores condiciones operativas para el resto de las experiencias.

II.v.b.1. Temperatura de reacción

De acuerdo a las condiciones descritas en la Tabla II.14, para los primeros ensayos sobre los catalizadores de diferente accesibilidad se trabajó a 400 y 450 °C. Los experimentos de conversión de decalina se realizaron con un volumen de alimentación de 0,2 ml y una masa de catalizador de 0,4 g, lo que refleja una relación catalizador/ reactivo (Cat/Oil) de 2,23 y tiempos de reacción de 3, 6, 9, 12 y 15 segundos.

En la Figura II.22 se puede observar que la temperatura influye en la reactividad del compuesto modelo, haciendo que la conversión a 450 °C casi duplique la observada a 400 °C, que llega a valores cercanos al 50 % al mayor tiempo de contacto. Se puede considerar que ambas temperaturas resultan propicias para el seguimiento de la producción de compuestos de interés.

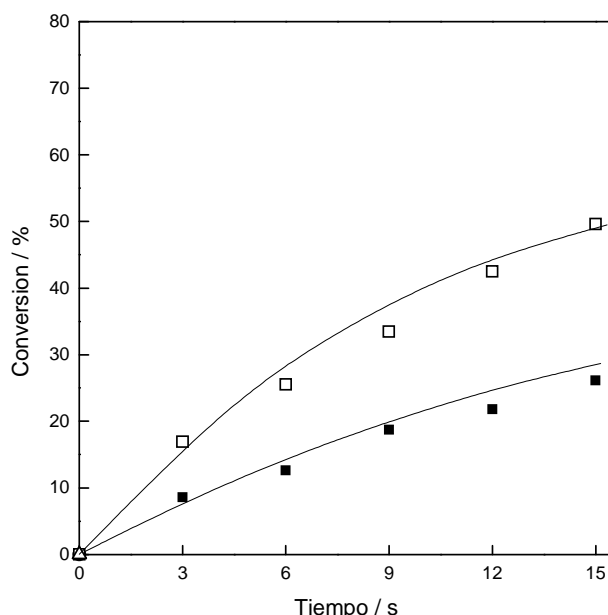


Figura II.22. Conversión de decalina a distintas temperaturas en función del tiempo de reacción, sobre el catalizador de accesibilidad media (MA). Símbolos: cerrados 400°C, abiertos 450°C.

A partir de estos resultados, para la segunda parte de los ensayos (catalizador fresco CatDi-F, los modificados Cat-1, Cat-3, Cat-5 y el catalizador equilibrado Ecat-DI) se mantuvo la temperatura de 450 °C y se propuso trabajar a una temperatura más alta, dentro del rango de maximización de destilados medios, por lo que también se trabajó a 500 °C. Estos ensayos se realizaron sobre el catalizador equilibrado, manteniéndose la relación de Cat/Oil de 2,23, y tiempos de reacción de 2, 4, 6 y 12 segundos.

Como era de esperar la mayor temperatura aumento la conversión de la decalina, superando el 60 % a 500 °C y a los 12 segundos (ver Figura II.23). A los fines de dilucidar mecanismos de reacción este valor resulta muy elevado. Además, la conversión aumenta

muy pronunciadamente, por lo que en los primeros segundos el grado de avance de la reacción sería muy alto y dificultaría seguir la producción de compuestos de interés.

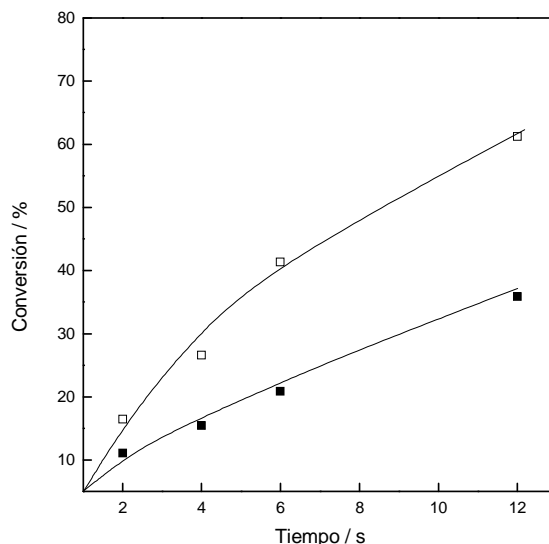


Figura II.23. Conversión de decalina a distintas temperaturas en función del tiempo de reacción, sobre el catalizador equilibrado (Ecat-DI). Símbolos: cerrados 450°C, abiertos 500°C

Bajo estas consideraciones se puede concluir que las temperaturas a utilizar sean la de 400 y 450 °C, puesto que las curvas de conversión – tiempo de reacción presentan una mejor evolución sobre los catalizadores ensayados.

II.v.b.2. Relación másica catalizador/alimentación (Cat/Oil)

La relación másica catalizador/reactivo (Cat/Oil) es otro parámetro importante no sólo en refinerías sino para cualquier estudio en laboratorio, debido a que influye directamente en la producción y en las distribuciones de productos. Se hicieron ensayos a dos relaciones diferentes, manteniendo un volumen de alimentación de 0,2 ml, la temperatura de 450 °C y tiempos de reacción de 1 a 12 segundos.

En la Figura II.24 se observa que al disminuir la relación catalizador/reactivo, también se reducen los niveles de conversión. Para la relación Cat/Oil 1,12 (0,2 g de catalizador) se puede observar que la conversión a los 8 segundos no supera 20 %, lo que constituye un aspecto recomendable para poder estudiar mecanismos de reacción. La pendiente de este perfil se mantiene suave, lo que ayudaría a seguir la evolución de las reacciones.

Sin embargo, se considero recomendable mantener la relación Cat/Oil de 2,23 para evaluar los catalizadores preparados en planta piloto.

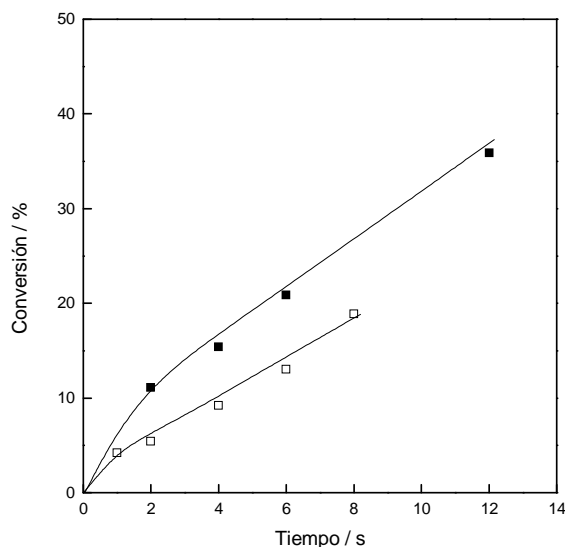


Figura II.24. Conversión de decalina a distintos Cat/Oil en función del tiempo de reacción, sobre el catalizador equilibrado (Ecat-DI). Símbolos: cerrados Cat/Oil 2,23, abiertos Cat/Oil 1,12.

II.v.b.3. Tiempo de contacto

En una unidad riser comercial el tiempo de residencia típicamente no supera los 10 segundos, y de acuerdo a las características del reactor Simulador de Riser CREC, se puede recurrir a tiempos de reacción más cortos con resultados favorables (ver ejemplo en la Figura II.24).

II.vi. Condiciones operativas definidas

De acuerdo a los resultados de los ensayos presentados previamente, en las Tablas II.15 y II.16, se detallan las condiciones adoptadas.

Tabla II.15. Evaluación de catalizadores preparados en Planta Piloto.

Condiciones de operación		
Temperatura del reactor	°C	400 - 450
Tiempo de residencia	seg	3, 6, 9, 12, 15
Relación catalizador/reactivo		2,23

Tabla II.16. Evaluación de catalizadores de origen industrial y modificados en laboratorio.

Condiciones de operación		
Temperatura del reactor	°C	450
Tiempo de residencia	seg	1, 2, 4, 6, 8
Relación catalizador/reactivo		1,12

II.vii. Productos identificados (experiencias con reactivos modelo)

En la Tabla II.17 se muestra una planilla de productos identificados, con la que se administra la información generada en cada experiencia.

Tabla II.17. Planilla de productos identificados.

Tiempo de retención min	Identificación Nombres
2.090	C ₁
2.109	C ₂ = (+C ₂)
2.210	C ₃ = (+C ₃)
2.381	i-C ₄
2.496	i-C ₄ = + 1-C ₄ =
2.544	n-C ₄
2.609	t-C ₄ =
2.704	c-C ₄ =
2.975	3m1-C ₄ =
3.151	i-C ₅
3.341	1-C ₅ =
3.433	2m1-C ₄ =
3.484	n-C ₅
3.550	3 A
3.606	t-C ₅ =
3.717	c-C ₅ =
3.786	2m2C ₄ =
3.828	3B
4.011	2,2DmC ₄
4.282	CyC ₅ =
4.402	4 A
4.464	CyC ₅
4.530	2,3DmC ₄
4.579	4B
4.632	2mC ₅
4.682	DmC ₄ =
4.895	3mC ₅
5.022	1-C ₆ =
5.260	n-C ₆
5.328	3-C ₆ =
5.397	t-2-C ₆ =
5.464	t-3m2-C ₅ =
5.555	c-2-C ₆ =
5.683	c-3m2-C ₅ =
5.749	mCyC ₅
5.826	5 A
5.881	2,4DmC ₅
5.940	5B
6.118	6 A

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

6.232	Benceno
6.402	CyC ₆
6.565	6B
6.677	2mC ₆
6.749	6C
6.850	3mC ₆
6.939	c1,3DmCyC ₅
6.994	t1,3DmCyC ₅
7.053	t1,2DmCyC ₅
7.221	7A
7.316	7B
7.348	nC ₇
7.367	7C
7.421	7D
7.447	7E
7.479	7F
7.536	7G
7.634	7H
7.705	mCyC ₆
7.789	DmCyC ₅ =
7.887	7I
7.960	EtCyC ₅
8.023	8A
8.059	8B
8.146	ctc1,2,4TmCyC ₅
8.241	8C
8.295	ctc 1,2,3 TmCyC ₅
8.374	8D
8.423	Tolueno
8.495	8E
8.574	DmC ₆
8.640	1mCyC ₆ =
8.718	2mC ₇
8.796	>>>ctt1,2,4TmCyC ₅ + 4mC ₇
8.860	>>>3mC ₇ + c1,4 DmCyC ₆
9.000	9A
9.081	c1Et3mCyC ₅
9.122	1Et1mCyC ₅
9.234	t 1,2 DmCyC ₆
9.374	>>>DmCyC ₆ ccc1,2,3TmCyC ₅
9.508	iPrCyC ₅
9.586	9B
9.626	9C
9.706	9D
9.816	c 1,2 DmCyC ₆
9.870	9E
9.912	>>>PrCyC ₅ ccc1,3,5TmCyC ₆
9.978	9F
10.013	10A

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

10.064	1,1,4 TmCyC ₆
10.135	3C-CyC ₆
10.161	10B
10.256	EtBz
10.293	ctc 1,2,4 TmCyC ₆
10.331	10C
10.368	2,3DmC ₇
10.417	m + p-xil
10.514	10D
10.602	10E
10.656	2+4-mC ₈
10.736	3mC ₈
10.764	10F
10.819	o-xil
10.942	10G
10.989	10H
11.067	iButCyC ₅
11.183	11A
11.229	nC ₉
11.283	11C
11.334	11D
11.410	iPrBz
11.470	11E
11.509	iPrCyC ₆
11.578	11F
11.654	11G
11.707	11H
11.786	11I
11.848	TmBcyC ₇ , 4C-CyC ₆ =, 4C=-CyC ₆
11.917	TmBcyC ₇ , 4C-CyC ₆ =, 4C=-CyC ₆
11.995	TmBcyC ₇ , 5C=-CyC ₅
12.056	1m3EtBz
12.084	1m4EtBz
12.188	1,3,5TmBz
12.223	12B
12.268	3ButCyC ₆ =
12.344	1m,2EtBz
12.401	DmBcyC ₈ , 4C-CyC ₆ =
12.451	DmBcyC ₈ , 4C-CyC ₆ =
12.548	>>>1,2,4TmBz + terButBz
12.602	1et=3mBz
12.669	iButCyC ₆
12.752	12E
12.817	t1m2PrCyC ₆
12.856	iButBz
12.919	DmBcyC ₈ , 4C-CyC ₆ =
12.976	DmBcyC ₈ , 4C-CyC ₆ =
13.009	>>>1,1'BcyC ₅ , 5C-CyC ₅
13.062	1m3iPrBz

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

13.126	1m4iPrBz
13.225	13 A
13.266	Indano
13.330	3C=-Bz
13.362	Indeno
13.430	>>DmBcyC ₈ , 4C-CyC ₆ =
13.505	1m3PrBz
13.600	1m4PrBz, ButBz, 1,3Dm5EtBz,
13.681	1,2DEtBz
13.835	Trans-decalina
13.888	13E
13.937	1,4Dm2EtBz
13.988	1,2Dm4EtBz
14.070	4mIndano
14.153	>>> 1Et=3EtBz + 5mIndano
14.285	DmBcyC ₈ ,4C-CyC ₆ =
14.341	1,2Dm3EtBz
14.467	Cis-decalina
14.518	1,2,4,5TetmBz
14.563	1,2,3,5TetmBz
14.615	1,2,3,4TetmBz
14.712	4C-CyC ₆ -2=
14.748	4C-CyC ₆ -2=
14.815	4C-CyC ₆ -2=
14.871	1,3Dm2Et=Bz,1,2Dm4EtBz,3,5Dm1EtBz
15.027	1mIndane
15.089	15 A
15.173	Tetralina
15.235	15B
15.319	1m4(1mPr)Bz
15.449	Naftaleno
15.530	1mTetralina
15.595	1,2DmTetralina 1,3DMTetralina
15.673	DmiPrBz, mTerButBz, TmEtBz, PenMBz
15.730	DmiPrBz, mTerButBz, TmEtBz, PenMBz
15.830	DmiPrBz, mTerButBz, TmEtBz, PenMBz
15.910	15C
15.971	2mTetralina
16.045	mTetralina, DmIndano
16.092	mTetralina, DmIndano
16.161	mTetralina, DmIndano
16.240	1,2,4TEtBz
16.310	DmIndano
16.413	16 A
16.472	4,7DmIndano
16.518	HexBz
16.615	16B
16.658	1,6DmIndano
16.713	16C

Experimental, metodología y optimización de condiciones experimentales

16.769	16D
16.813	DmIndano
16.859	16E
16.906	DmIndano
17.015	2mNaftaleno
17.088	17 A
17.124	17B
17.223	1mNaftaleno
17.286	17C
17.332	17D
17.413	17E
17.492	17F
17.559	17G
17.639	17H
17.684	5EtTetralina
17.728	5,7DmTetralina
17.773	6EtTetralina
17.832	17I
17.906	6,7Dmtetralina
18.014	18A
18.095	Bifenil
18.155	18C
18.228	18D
	>>(1,5DmTetralina 1,1,3TmIndano 1,1,5TmIndano)
18.325	2EtNaftaleno
18.381	2mBifenil
18.487	1,7+1,6 DmNaftaleno
18.651	2,6+1,3 DmNaftaleno
18.694	1,5+1,4 DmNaftaleno
18.823	Dfenilmetano
18.897	1,2 DmNaftaleno
19.072	Acenaphthylene o Biphenylene
19.119	19B
19.160	2,3 DmNaftaleno
19.353	19D
19.396	4mBifenil
19.447	19F
19.509	3mBifenil
19.596	1PrNaftaleno
19.637	3C-Naftaleno
19.711	3C-Naftaleno
19.765	Bibencil
19.823	3C-Naftaleno
19.905	4m Dfenilmetano
19.966	3C-Naftaleno
20.030	2 o 3 m Dfenilmetano
20.122	3C-Naftaleno
20.205	3C-Naftaleno
20.256	3C-Naftaleno

20.412	3C-Naftaleno
20.585	Fluoreno
20.690	DmBifenil
20.788	mFluoreno
20.822	20I
20.870	20J
21.018	DmBifenil
21.176	2C-Bifenil
21.381	2C-Bifenil
22.680	Fenantreno

m: metil; Dm: dimetil; TM: trimetil; TetM: tetrametil; Et: etil; DEt: dietil; TEt: trietil; Pr: propil; iPr: isopropil; But: butil; iBut: isobutil; terBut: terbutil; Hex: hexil; CyC: ciclo; BcyC: biciclo

II.viii. Presentación de resultados

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

CAPÍTULO III

CONVERSIÓN DE NAFTÉNICOS EN EL RANGO DE GASOLINA PESADA Y LCO

Tal como se indicara en el Capítulo I, existe un particular interés en la composición del corte LCO, cuya calidad como combustible depende de la cantidad de parafinas. El problema del LCO como contribuyente al pool de diesel es la concentración de compuestos aromáticos, entre 50 a 70 %, la que depende del crudo de origen, del catalizador y de las condiciones de proceso (Diesel Fuel, 1998).

Bajo este panorama surge la oportunidad de formular nuevos catalizadores para producir menos aromáticos en FCC, probablemente modificando la zeolita Y convencional, para lo cual es necesario conocer el mecanismo de formación de compuestos aromáticos en el rango del LCO. Los compuestos aromáticos podrían formarse por el craqueo de las cadenas laterales de hidrocarburos aromáticos más pesados, presentes en la alimentación, o por reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno (TH) luego de la ciclización de olefinas livianas en el conjunto de reacciones químicas del FCC (Mota y Rawet, 1995; Dupain et al., 2003).

Así, seguir la reactividad de compuestos modelo puede ayudar a entender cuestiones como el mecanismo de formación de aromáticos y la accesibilidad de compuestos presentes en la alimentación al interior de los catalizadores.

III.i. Reactividad de decalina sobre catalizadores de diferente accesibilidad

En esta primera parte se evalúa la conversión de decahidronaftaleno (decalina), un compuesto nafténico bicíclico, que típicamente está presente en el rango liviano del LCO. Este compuesto tiene dos isómeros, la cis- y trans-decalina. Se identificarán las reacciones ocurrentes bajo las condiciones operativas descritas en la Tabla II.15, poniendo énfasis en la formación de hidrocarburos aromáticos y en la accesibilidad en tres catalizadores de FCC preparados en planta piloto, los catalizadores poseían baja (BA), media (MA) y alta (HA) accesibilidad (Tabla II.1).

III.i.a. Reactividad de los isómeros de decalina

La concentración de isómeros cis-decalina y trans-decalina en el reactivo de partida es de 52 y 48% respectivamente. Se observó que el isómero cis- fue más reactivo que el isómero trans- sobre todos los catalizadores y a ambas temperaturas, tal como se muestra en la Figura III.1.

En efecto, se puede observar que los perfiles de concentración de la cis-decalina disminuyen fuertemente en función del tiempo de reacción, mientras que la trans-decalina muestra un leve incremento en el perfil a menor temperatura de reacción (400 °C), o una leve disminución a los 450 °C. Estos diferentes comportamientos también fueron observados por otros autores. Por ejemplo, Lai y Song (1996) y Kubicka et al., (2004) reportaron resultados similares sobre zeolita Y pura al estudiar la conversión de decalina

a temperaturas bajas (200 a 300 °C). Mostad et al.(1990), al trabajar en un rango de temperatura de 330 a 460 °C sobre varias zeolitas, mostraron que a partir de cis- y trans-decalina puras o de una mezcla de ambas sobre zeolita Y a 330 o 392 °C, el único isómero identificado es la trans-decalina, y concluyeron que la cis-decalina sufre estereoisomerización; además, a 460 °C, se identificó cis-decalina en los productos de reacción a partir de trans-decalina, pero lo más relevante es que la isomerización de cis- a trans-decalina es 6 a 10 veces más rápida que la isomerización de trans- a cis-decalina. Considerando que los productos de reacción a partir de ambos isómeros puros son los mismos, se determinó que la conversión de cis-decalina fue 10^5 veces más rápida que la de trans-decalina.

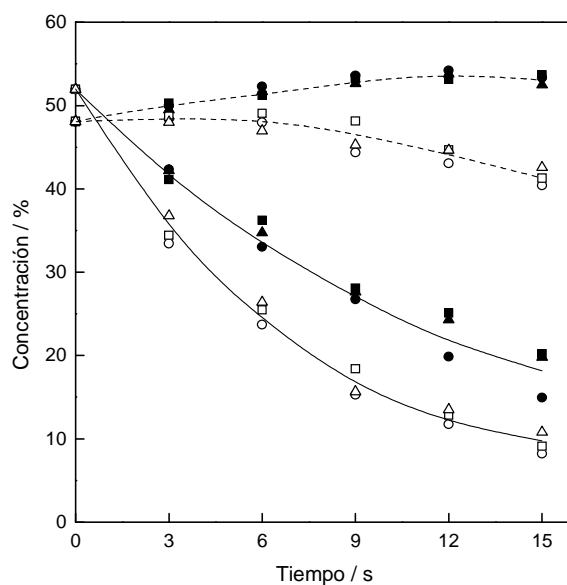


Figura III.1. Concentración de los isómeros de decalina, en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores preparados en planta piloto: línea continua, cis-decalina; línea segmentada, trans-decalina.

Símbolos, catalizadores: (●) BA, (■) MA, (▲) AA; cerrados, 400°C, abiertos, 450°C.

La alta reactividad del isómero cis-decalina podría racionalizarse en función de la disposición espacial de sus átomos de carbono, que es diferente en ambos casos. De hecho el isómero cis- es algo más pequeño (0,56x0,67x0,88 nm), menos estable y rígido que el isómero trans- (0,52x0,76x1,00 nm) (Mostad, 1990). Esto se observa al comparar en la Figura III.2 el ciclohexano con las configuraciones propuestas para los isómeros. En la configuración de la cis-decalina, el segundo anillo se forma a partir de un enlace ecuatorial y otro axial (Morrison, 1985), y el segundo enlace sufre interacciones de van der Waals, específicamente repulsión de la interacción 1,3 diaxial. En el caso de la trans-

decalina, el segundo anillo está construido sobre dos enlaces ecuatoriales del primer anillo. Sin embargo, las cavidades de la zeolita Y son lo suficientemente grandes para acomodar estas moléculas de manera similar, por lo que no es de esperar que existan restricciones significativas a la difusión dentro de la estructura de la zeolita.

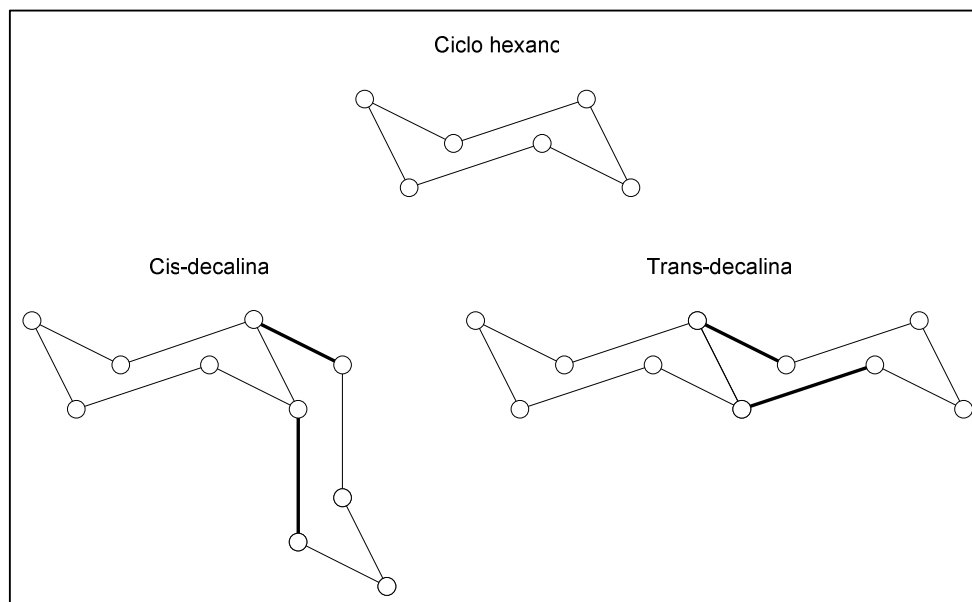


Figura III.2. Configuración espacial de ciclohexano y de los isómeros de decalina (Morrison, 1985).

Santikunaporn et al. (2004), usando una mezcla de ambos isómeros, reportaron una rápida conversión del isómero cis- a 260 °C sobre zeolita Y, y productos con 10 átomos de carbono (C_{10}) después de reacciones tipo isomerización, apertura y contracción de anillos. Sousa-Aguiar et al. (1996), trabajando con una mezcla de isómeros sobre zeolitas deuteradas, también identificaron que la cis-decalina es la más reactiva, y sugirieron que la reacción de estas moléculas se inicia por medio de un ataque electrofílico del protón de la zeolita sobre el carbono terciario de la decalina, que está más expuesto en el isómero cis- (Figura III.2).

III.i.b. Influencia del craqueo térmico

Dado que la temperatura de trabajo fue relativamente alta, podría esperarse que no sólo influya en la actividad del catalizador sino también en las reacciones de craqueo térmico; es decir, que la conversión observada sobre la decalina resultara de la sumatoria de las conversiones térmica y catalítica.

Moldoveanu (2010) resumió algunos resultados sobre la pirólisis de decalina. Su pirólisis en fase gaseosa se ha estudiado mediante diversas técnicas y los resultados recibieron diversas interpretaciones sobre los mecanismos de reacción imperantes. Los

resultados de pirólisis no difieren entre los dos isómeros de la decalina debido a que la diferencia en el calor de formación de los compuestos es de sólo aproximadamente $3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (en forma de gas $-40,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la cis-decalina y $-43,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para trans-decalina, que es ligeramente más estable). La pirólisis a alrededor de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ genera numerosos productos, incluyendo propeno, 1,4-pentadieno, 1,6-heptadieno, butadieno, ciclopentadieno, etileno, etenilciclohexano, y biciclo [4.4.0] deceno.

Varios estudios indican como primer paso en la pirólisis la ruptura del enlace entre los carbonos terciarios, la apertura de anillo y la pérdida de dos átomos de carbono formando el 1,7-octadieno, cuya rápida descomposición posterior puede ser responsable de la generación de fragmentos más pequeños. Otros mecanismos sugieren como primer paso la formación de cicloalcanos con sustituyentes alquénulos.

En esta Tesis se realizaron ensayos de craqueo térmico de la mezcla de isómeros al mayor tiempo de reacción (15 s) y a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento de los productos fue menor al 2,47 %, por lo que la contribución a la conversión total se consideró despreciable. Estos resultados fueron consistentes con observaciones de Al-Sabawi y de Lasa (2010) a la misma temperatura.

III.i.c. Actividad de los catalizadores

Por lo expuesto en la Sección III.i.a sobre los productos de reacción a partir de ambos isómeros, se consideró a la mezcla de isómeros de decalina como una única especie en el análisis de los resultados de los experimentos de conversión.

Se puede observar en la Figura III.3 que los catalizadores estudiados muestran perfiles de conversión muy similares en función del tiempo de reacción a cada temperatura. En apoyo a esta observación, se consideran dos hechos particulares acerca de la formulación de estos catalizadores. En primer lugar, el componente más importante del catalizador, la zeolita Y, está presente esencialmente en la misma cantidad en todos los catalizadores (ver Tabla II.1). En segundo lugar, el TCU en la zeolita Y, que está relacionado con la concentración de átomos de aluminio y, en consecuencia, el número de sitios ácidos y la actividad del catalizador, es el mismo en todos los casos (24,28 Å). Los componentes de la matriz de sílice-alúmina y sus composiciones eran exactamente los mismos para los tres catalizadores, por lo que mediante el control de las condiciones de síntesis sólo la arquitectura del sistema mesoporoso y la accesibilidad se modificaron.

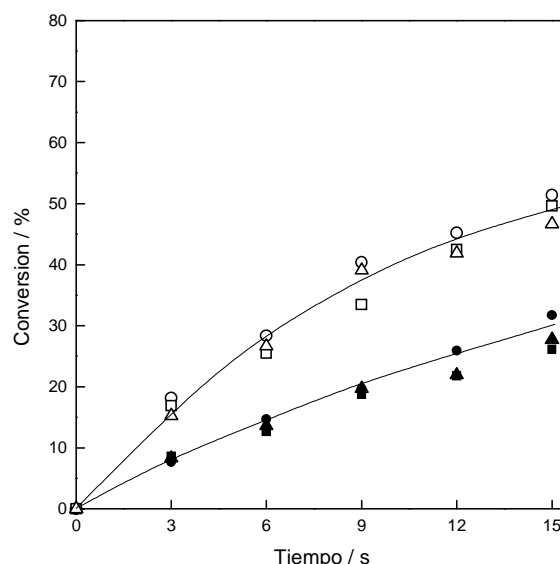


Figura III.3. Conversión de decalina en función del tiempo de reacción sobre catalizadores preparados en planta piloto. Símbolos: (●) BA, (■) MA, (▲) AA; cerrados, 400°C, abiertos, 450°C.

Las propiedades físicas de los catalizadores no se pudieron correlacionar con las observaciones acerca de la actividad. Además, las diferentes accesibilidades en cada uno de los catalizadores no se reflejan en los perfiles de conversión, lo que sugiere que las moléculas reaccionantes no sufren restricciones de difusión en los catalizadores en ningún caso, y se convierten esencialmente sobre la zeolita. Este hecho está en relación a la discusión anterior sobre las configuraciones de las moléculas reaccionantes. Puesto que los catalizadores estudiados sólo difieren en propiedades de accesibilidad, se puede afirmar que, para el rango de valores de tal propiedad estudiados y condiciones experimentales, las mismas no tuvieron ningún impacto en los rendimientos de los productos observados.

III.i.d. Distribución de productos

Los productos de reacción se extienden en un conjunto muy complejo de hidrocarburos con tamaños moleculares de C_1 a C_{12} , incluyendo olefinas lineales y cíclicas, parafinas, nafténicos bicíclicos, nafténico-aromáticos, y compuestos aromáticos alquilados y diaromáticos. La distribución de productos obtenidos con los tres catalizadores a 450 °C se muestra en la Tabla III.1. Estos productos son consistentes con los mecanismos propuestos para la reacción de decalina sobre catalizadores ácidos (Kubicka et al, 2004; Santikunaporn et al., 2004; Al-Sabawi y de Lasa, 2010; Corma et al., 2001) y podrían ser agrupados de modo arbitrario como representantes de las principales reacciones.

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

Tabla III.1. Distribución de productos (% p) en la conversión de decalina sobre catalizadores preparados en planta piloto (conversión 16 %). Cat/Oil: 2,23. Temperatura 450 °C.

Productos	Catalizadores		
	BA	MA	AA
C ₁ -C ₂	0,03	0,03	0,02
C ₃	0,24	0,24	0,31
C ₄ olefinas	0,12	0,11	0,10
C ₄ parafinas	0,75	0,72	0,64
C ₅ olefinas	0,02	0,03	0,04
C ₅ ciclo olefinas	0,03	0,03	0,02
C ₅ parafinas	0,29	0,28	0,25
C ₅ ciclo parafinas	0,08	0,08	0,07
C ₆ olefinas	0,02	0,02	0,02
C ₆ parafinas	0,20	0,19	0,18
C ₆ nafténicos	0,83	0,77	0,71
Benceno	0,04	0,05	0,04
C ₇ ciclo olefinas	0,01	0,01	0,01
C ₇ parafinas	0,06	0,05	0,05
C ₇ nafténicos	0,58	0,52	0,50
Tolueno	0,07	0,08	0,06
C ₈ parafinas	0,04	0,04	0,04
C ₈ nafténicos	0,23	0,19	0,21
C ₈ aromáticos	0,07	0,11	0,05
C ₉ parafinas	0,03	0,02	0,03
C ₉ nafténicos	0,08	0,04	0,07
C ₉ aromáticos	0,55	0,49	0,44
C ₉ nafténico-aromáticos	0,83	0,77	0,65
Trans-decalina	48,39	48,68	47,99
Cis-decalina	33,44	34,42	36,76
Isobutil ciclo C ₆	0,28	0,25	0,23
3-Butil ciclo C ₆ olefina	0,28	0,25	0,23
C ₁₀ aromáticos	2,89	2,87	2,50
Naftaleno	0,53	0,32	0,47
C ₁₀ nafténico-aromáticos	0,56	0,58	0,57
Tetralina	0,61	0,48	0,60
Trimetil biciclo C ₇	0,73	0,63	0,60
Dimetil biciclo C ₈	6,32	5,89	4,85
C ₁₁ aromáticos	0,02	0,02	0,02
Metil naftaleno	0,01	0,01	0,01
C ₁₁ nafténico-aromáticos	0,02	0,03	0,03
C ₁₂ ⁺ nafténico-aromáticos	0,00	0,01	0,02
Coque	0,25	0,20	0,33

De acuerdo con los rendimientos observados, las reacciones más importantes son las de isomerización (Iso), craqueo (Cr), transferencia de hidrógeno (TH), contracción de anillo (CA), apertura de anillo (AA) y en menor medida la alquilación-desproporción (Des). Estas definiciones no implican un orden secuencial y no excluyen otras posibles reacciones, pero son un intento de mostrar los hechos más importantes en la conversión de decalina como consecuencia de las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción.

La isomerización está representada por compuestos bicíclicos C_{10} (principalmente dimetil biciclooctanos); la reacción de craqueo por compuestos C_1 - C_9 (olefinas, parafinas, nafténicos, nafténico-aromáticos y aromáticos), la transferencia de hidrógeno directa por el naftaleno y tetralina; la reacción de apertura del anillo por nafténicos C_{10} alquilados y olefinas cíclicas (tales como isobutil ciclohexano y 3-butil ciclohexeno, respectivamente), la contracción de anillo por compuestos de tipo indano y las reacciones de alquilación-desproporción pueden ser particularmente representadas por el rendimiento de aromáticos alquilados o nafténico-aromáticos C_{11} a C_{12} , tales como metilnaftaleno y metiltetralina .

III.i.e. Reacciones químicas

La Figura III.4 muestra las curvas de producción de los productos de isomerización, craqueo, transferencia de hidrógeno, contracción de anillo, apertura de anillo y alquilación-desproporción a 400 y 450 °C sobre el catalizador BA. El mismo comportamiento se observó en los otros catalizadores, lo que sugiere que todos los caminos de reacción son los mismos, independientemente de la diferencia en la accesibilidad de los catalizadores. Se puede observar que todos los productos mostraron un carácter esencialmente primario, con la excepción de los productos de alquilación-desproporción, que son claramente secundarios y que requieren en primer lugar la producción de compuestos aromáticos. Se podría asignar un carácter primario más secundario a los productos de craqueo a 450 °C. Los productos de isomerización y de transferencia de hidrógeno mostraron un perfil inestable, lo que sugiere que los isómeros de decalina podrían ser objeto de reacciones de apertura de anillo y de craqueo. El bajo rendimiento de los productos directos de la apertura de anillo puede estar asociado a la alta reactividad del intermediario ión carbenio butil ciclohexilo, que conduce a productos de craqueo. Los productos de la contracción de anillo, que están representados por compuestos de tipo indano, mostraron un rendimiento más alto que el grupo anterior y sugieren una mayor estabilidad.

Quintana-Solórzano et al. (2006), estudiando el comportamiento de n-butil ciclohexano, un producto que puede ser considerado como uno de los primeros después

de la transferencia de hidruro a un ión carbenio butil ciclohexilo proveniente de la apertura inicial de uno de los anillos nafténicos en decalina, a 450 °C sobre zeolita ultraestable conteniendo tierras raras, encontraron productos (C₃-C₅ parafinas y olefinas) que pueden provenir del craqueo de la cadena lateral y del anillo nafténico del n-butil ciclohexano. Sin embargo, no informaron isómeros C₁₀ de ningún tipo entre los productos.

Las reacciones iniciales en la conversión de decalina sobre catalizadores ácidos han sido descritas como la apertura de anillo y la isomerización. Por ejemplo, a la temperatura de 450°C, se deduce que el primer paso de la conversión de decalina en zeolita Y es la apertura de anillo para producir el ión carbenio butil ciclohexilo, que puede desorber como butilciclohexeno o por β-craqueo en hidrocarburos más livianos (Al-Sabawi y de Lasa, 2010; Corma et al., 2001). Cuando la reacción se llevó a cabo a temperaturas más bajas (225 a 327°C), presiones más altas y con presencia de hidrógeno, se informó que los productos de isomerización eran primarios y los productos de apertura de anillo fueron secundarios en el esquema de reacción (Kubicka et al., 2004; Corma et al., 2001). Sin embargo, en el presente trabajo se observaron los productos representativos de las diferentes reacciones posibles a tiempos de reacción y conversiones muy bajas, dando así apoyo a la idea de que las reacciones como la apertura de anillo, contracción de anillo, isomerización y la transferencia de hidrógeno, están presentes inicialmente en una proporción significativa.

Además, a algunas de las reacciones se les puede asignar también un papel secundario. Por ejemplo, la transferencia de hidrógeno puede proceder después de la apertura de anillo y el craqueo de los isómeros para producir nafténicos alquilados u olefinas cíclicas, produciendo compuestos aromáticos. Por otro lado, la apertura de anillo puede ocurrir luego de la transferencia de hidrógeno directa a partir de decalina a tetralina, para producir compuestos aromáticos poli-sustituídos.

El impacto de la temperatura es diferente en las diversas reacciones. En general, a partir de la comparación de los resultados a ambas temperaturas de reacción (ver Figura III.4), la reacción de craqueo muestra una mayor sensibilidad térmica, en comparación con la transferencia de hidrógeno y la isomerización, que mostraron una disminución en las curvas de producción. Estos hechos son consistentes con las observaciones previas acerca de la sensibilidad térmica relativa de estas reacciones (de la Puente y Sedran, 1996). La reacción de contracción de anillo mostró un aumento muy pequeño en la producción al aumentar la temperatura de 400 a 450 °C, y la reacción de apertura de anillo no cambió su rendimiento.

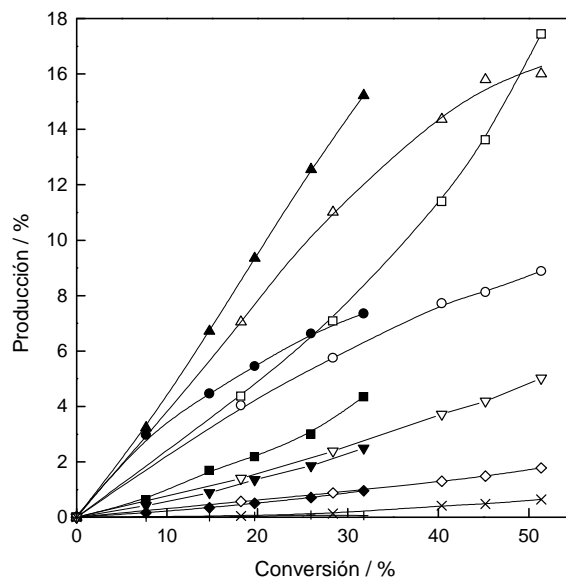


Figura III.4. Producción obtenida para las distintas reacciones en función de la conversión (%) de decalina sobre el catalizador BA. Símbolos: (▲) Isomerización, (■) Craqueo, (●) Transferencia de hidrógeno, (▼) Contracción de anillo, (▼) Apertura de anillo, (x) Alquilación-desproporción; cerrados 400 °C, abiertos 450 °C.

III.i.f. Formación de compuestos aromáticos

En relación a la formación de compuestos aromáticos, es bien sabido que el craqueo de compuestos nafténicos sobre zeolitas produce cantidades significativas de tales hidrocarburos (Wojciechowski y Corma, 1986). En coincidencia, Al-Sabawi y de Lasa (2010) reportaron selectividad a aromáticos de 35 % y Corma et al. (2001) selectividades iniciales molares de 0,791 entre los productos de reacción en la conversión de decalina sobre catalizadores zeolíticos, a temperaturas de reacción altas, de 450 a 550 °C. Otros autores encontraron rendimientos muy bajos, posiblemente debidos a las temperaturas de reacción, menores a 350 °C, o a la co-alimentación de hidrógeno en la reacción, que podría saturar las olefinas intermedias (Kubicka et al., 2004; Santikunaporn et al., 2004). Se sugirió a la transferencia de hidrógeno como una reacción importante a temperaturas superiores a 350 °C, que conduce a un máximo de 40% de aromáticos en la conversión de decalina sobre catalizadores ácidos cargados con metales tales como Pt o Ir (Chandra Mouli et al., 2007).

El impacto de la transferencia de hidrógeno en el rendimiento de aromáticos fue remarcado por Sousa-Aguiar et al. (1996), que asociaron la baja concentración de olefinas en los productos de reacción a través de su consumo en estas reacciones, donde los nafténicos pueden desempeñar un papel de donantes y se convierten en compuestos aromáticos (Sedran, 1994). En este trabajo, los aromáticos se observaron en altas

proporciones a 450°C, siendo, por ejemplo, hasta 36% de los productos en el caso de incluir hidrocarburos nafténico-aromáticos (ver Tabla III.1). Por el contrario, las olefinas se observaron en pequeñas cantidades. La Figura III.5 muestra las curvas de producción de los hidrocarburos aromáticos para el ejemplo del catalizador BA, que es representativo de los otros catalizadores de la serie, agrupados en función del número de átomos de carbono en sus moléculas. Se puede observar que los aromáticos C₁₀, es decir, con el mismo número de átomos de carbono por molécula que la decalina, incluyendo tetralina y naftaleno, se forman directamente por transferencia de hidrógeno a partir de la decalina, siendo el grupo más importante. Estos compuestos son primarios y muestran un carácter ligeramente inestable, probablemente debido a la alquilación para producir compuestos aromáticos C₁₁⁺, que son productos secundarios.

Las reacciones de apertura de anillo de la decalina y sus isómeros, seguida de transferencia de hidrógeno, también pueden contribuir a los aromáticos C₁₀. El grupo C₆-C₉, que incluye los productos de la apertura de anillos de decalina y sus isómeros, seguido de reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno, fue el segundo más importante de los compuestos aromáticos y muestra un carácter muy levemente secundario. Finalmente, el rendimiento a hidrocarburos aromáticos C₁₁⁺, después de la alquilación, es pequeño, y el carácter secundario de estos hidrocarburos puede verse más claramente a 450 °C.

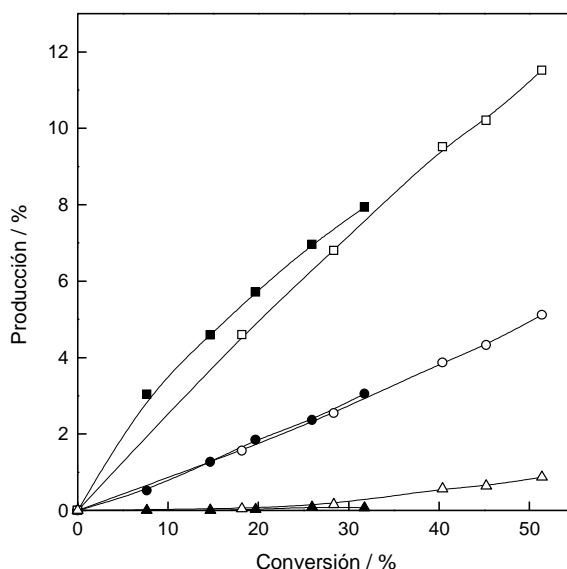


Figura III.5. Producción de los grupos de compuestos aromáticos en función de la conversión (%) de decalina sobre el catalizador BA. Símbolos: (●) C₆-C₉, (■) C₁₀, (▲) C₁₁⁺; cerrados 400°C, abiertos 450°C.

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

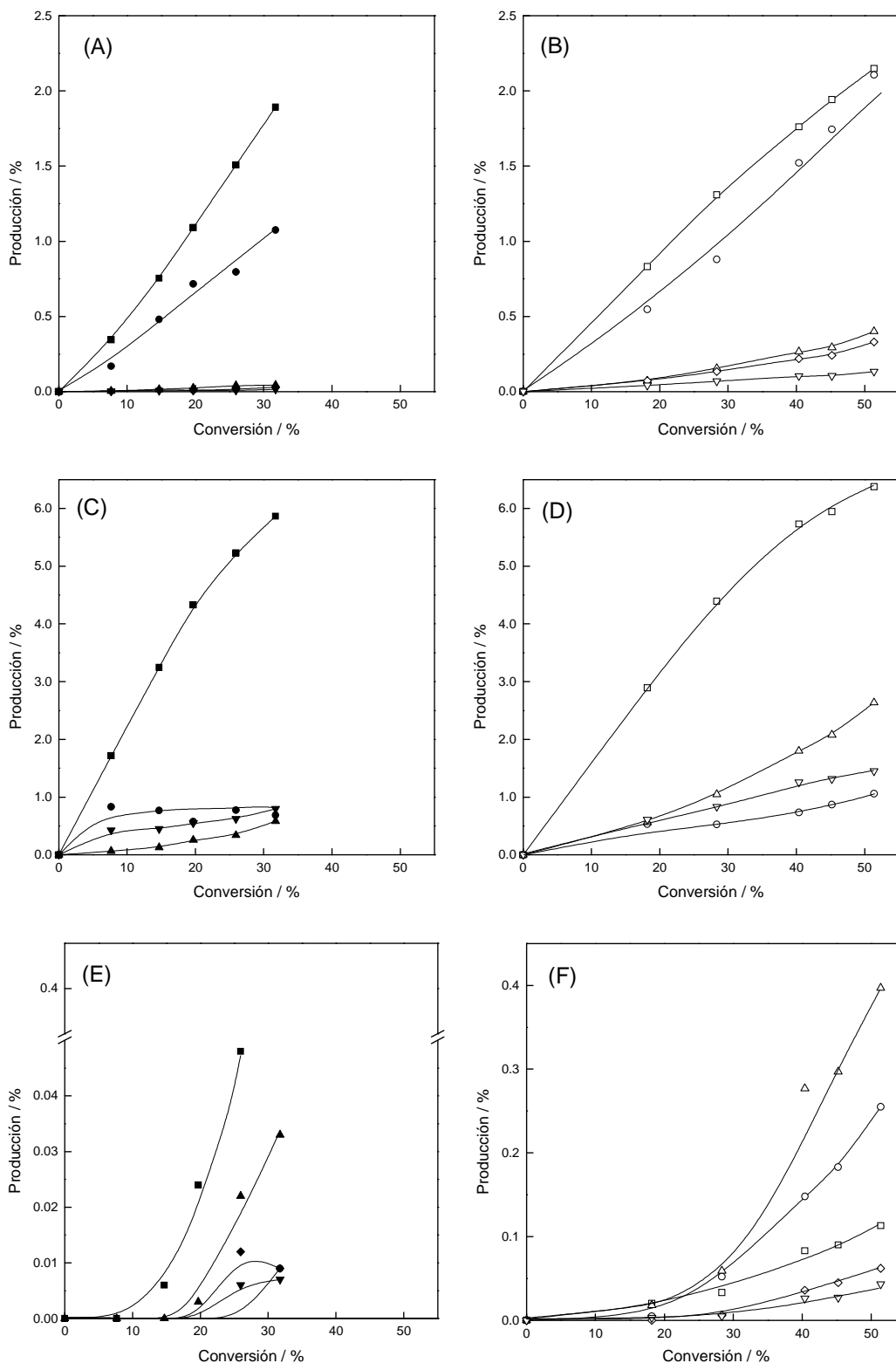


Figura III.6. Perfiles de producción de compuestos aromáticos. Símbolos: Figuras 6A y 6B, aromáticos C₆-C₉: (■) nafténico-aromáticos C₉, (●) aromáticos C₉, (▲) aromáticos C₈, (◆) tolueno, (▼) benceno; Figuras 6C y 6D, aromáticos C₁₀: (■) aromáticos C₁₀, (●) naftaleno, (▼) tetralina, (▲)nafténico-aromáticos C₁₀; Figuras 6E y 6F, aromáticos C₁₁⁺: (■) aromáticos C₁₁, (▲) nafténico-aromáticos C₁₁, (◆) aromáticos C₁₂⁺, (▼) nafténico-aromáticos C₁₂⁺, (●) metil naftaleno; cerrados 400 °C; abiertos 450 °C.

Las curvas de producción componentes del grupo C_6 - C_9 se muestran en las Figuras III.6A y III.6B. Los productos más importantes son el indano y los aromáticos alquilados C_9 . En las Figuras III.6C y III.6D se puede observar el grupo de compuestos aromáticos C_{10} , donde los productos más importantes son mono-aromáticos alquilados que mostraron un carácter inestable a alta conversión. Los nafténico-aromáticos C_{10} , tales como metil-indano, mostraron ser productos secundarios y son particularmente sensibles a la temperatura de reacción, aumentando su producción significativamente. Finalmente, el carácter secundario de los compuestos aromáticos C_{11}^+ , principalmente di-aromáticos alquilados y nafténico-aromáticos, se muestra claramente en las Figuras III.6E y III.6F.

De acuerdo con la evolución de la concentración de los diferentes compuestos aromáticos, se puede concluir que los más importantes a partir de la conversión de la decalina son los productos nafténico-aromáticos que tienen un anillo aromático con un cierto grado de sustitución, principalmente en el intervalo C_9 - C_{10} y, en menor medida, los compuestos aromáticos con dos anillos bencénicos.

El impacto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos aromáticos se puede observar en la Figura III.6 (catalizador BA) a una conversión dada, por ejemplo 20%. Resultados cualitativamente similares se obtuvieron con los otros catalizadores. Si bien se muestra en la Figura III.5 que el grupo C_6 - C_9 mantiene su rendimiento, de hecho dentro del grupo los nafténico-aromáticos C_9 y los alquil aromáticos disminuyen, y los compuestos más livianos tales como benceno, tolueno y xileno aumentan (Figuras III.6A y III.6B). El efecto más significativo se observó sobre los alquil aromáticos C_{10} , que disminuyeron su rendimiento alrededor del 40% desde 400 a 450 °C, mientras el metil indano aumentó y el naftaleno disminuyó ligeramente, probablemente al sufrir reacciones de alquilación (Figuras III.6C y III.6D). El aumento de nafténico-aromáticos C_{11}^+ y alquil-aromáticos C_{12}^+ es importante en términos relativos.

Estas variaciones pueden explicarse basándose en una relativamente mayor importancia del craqueo de las cadenas laterales, de la apertura de anillo y de las reacciones de alquilación-desproporción, y apoyan la idea de que estas se ven favorecidas frente a las reacciones de transferencia de hidrógeno cuando la temperatura se incrementa (de la Puente y Sedran, 1996), cuyo impacto puede medirse por índices de transferencia de hidrógeno como se mencionara en el Capítulo I (Sección I.i.e). Para este caso particular se tomó la relación butenos a butanos (Hayward y Winkler, 1990). Por ejemplo, para el catalizador BA a una conversión aproximada de 20 % el índice $C_4^= / C_4$ a 400 °C es 0,081 y a 450 °C aumenta a 0,157, indicativo de que a esta temperatura aumenta la proporción de olefinas, disminuyendo de esta manera el impacto de la reacción de transferencia de hidrógeno.

III.ii. Reactividad de decalina sobre catalizadores modificados (desaluminizados)

En esta segunda parte del capítulo se evalúa la conversión de decahidronaftaleno (decalina), identificando las reacciones ocurrientes en el proceso y poniendo énfasis en la formación de hidrocarburos aromáticos, en el efecto de la cantidad de la zeolita Y contenida en el catalizador, como resultado del proceso hidrotérmico al cual fue sometido el catalizador fresco CatDi-F de origen industrial (detallado en el Capítulo II), en comparación con el catalizador equilibrado Ecat-DI. Las condiciones operativas fueron descritas previamente en la Tabla II.16.

III.ii.a. Reactividad de los isómeros

La alta reactividad del isómero cis- frente a la del isómero trans-decalina también se observa sobre los catalizadores modificados en laboratorio, con una diferencia más pronunciada sobre el catalizador fresco CatDi-F (Figura III.7).

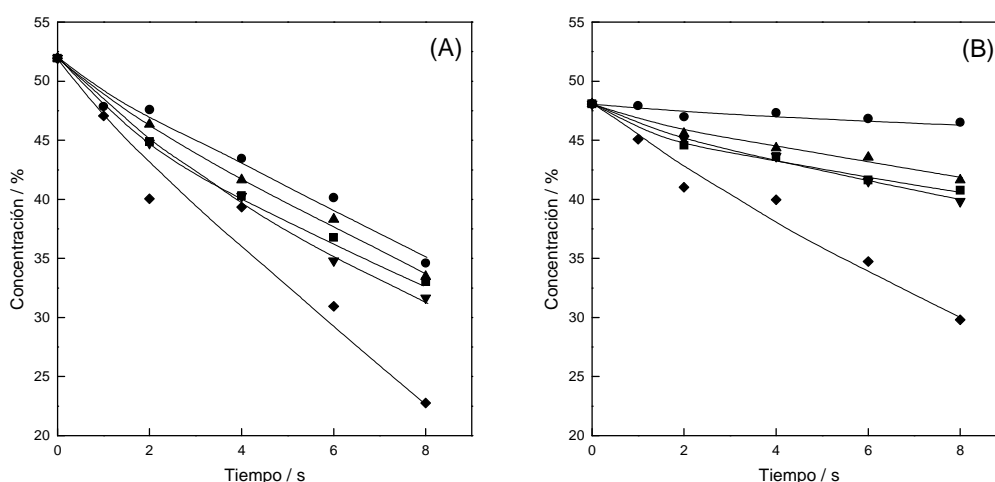


Figura III.7. Concentración de los isómeros de la decalina en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C. (A) Cis-decalina; (B) Trans-decalina;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

III.ii.b. Actividad de los catalizadores

En la Figura III.8 se observan los perfiles de conversión de todos los catalizadores, donde se distingue una mayor actividad para el catalizador fresco CatDi-F, que supera en dos veces la conversión de la decalina sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI. Una de las diferencias entre los catalizadores se presenta en la cantidad de material cristalino que contiene, que es sustancialmente menor en el catalizador equilibrado (Tabla II.2), como resultado de los ciclos de reacción y regeneración en una unidad riser comercial (proceso de equilibrado) y en cierto grado de la contaminación con metales como V y Ni (Tablas II.4 y II.5), debida a su interacción con alimentaciones comerciales.

Por otro lado los catalizadores desaluminizados (Cat-1, Cat-3 y Cat-5) presentan conversiones menores a la del catalizador fresco CatDi-F y superiores a la del catalizador equilibrado Ecat-DI. Este comportamiento es consecuencia del tratamiento hidrotermal, cuyo principal impacto es la pérdida de átomos de Al (sitios ácidos) en el material cristalino (zeolita Y), donde algunos sitios libres son reemplazados por átomos de silicio, como lo observó Scherzer (1989). También podrían existir sitios sin reemplazar, que provoca pérdida de material cristalino y se traduce en un menor contenido de zeolita Y en los catalizadores modificados, tal como se reporta en la Tabla II.10, y en una menor actividad en la conversión de decalina. Por otro lado se puede observar que la desaluminización modifica notoriamente la actividad del catalizador y el contenido de zeolita. Para el catalizador Cat-1 la conversión disminuye en un 50 % comparada con la del catalizador fresco CatDi-F. El catalizador Cat-3 presenta prácticamente el mismo contenido de zeolita (Tabla II.10) y perfil de conversión que el catalizador Cat-1, es decir que las tres horas de tratamiento no afectaron mucho más al material cristalino. Sin embargo un tratamiento de cinco horas (Cat-5), logra una diferencia en el contenido de zeolita entre Cat-1 y Cat-5 por un punto porcentual que podría justificar una actividad levemente menor (Figura III.8).

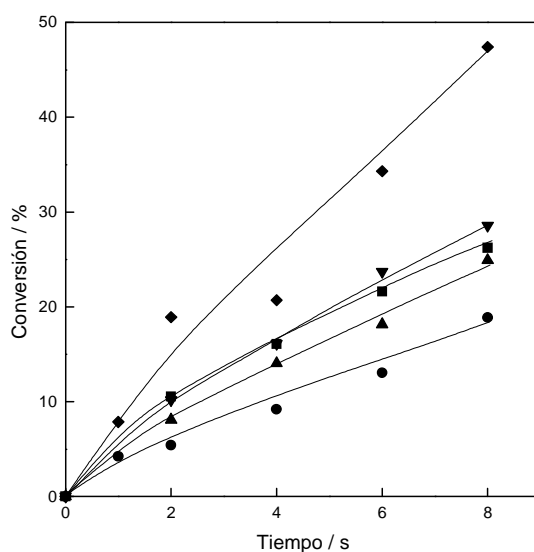


Figura III.8. Conversión de decalina en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

La actividad mostrada por los cinco catalizadores estudiados permite considerar, en términos de contenido de zeolita, que el Cat-1 y Cat-3 presentan un comportamiento catalítico muy similar.

Como consecuencia del proceso de steaming realizado sobre un catalizador que contiene zeolita, se genera la disminución del contenido de zeolita y la pérdida de átomos de aluminio, conducente a cambios en el tamaño de celda unidad de la misma, además de un reordenamiento de átomos, tanto en el material extra-red como en el cristalino (framework). Por el proceso de desaluminización realizado, los catalizadores mostraron una disminución de su contenido de zeolita y del tamaño de celda unidad de la misma (Tabla II.7). La pérdida de sitios ácidos activos en el proceso de desaluminizado afecta la actividad del catalizador.

Como era de esperar, los perfiles de conversión de decalina en función del tamaño de celda unidad de la Figura III.9, para los distintos catalizadores, confirman la pérdida de actividad catalítica descrita anteriormente, correlacionada con el contenido de zeolita, que es función de la severidad del tratamiento de desaluminización.

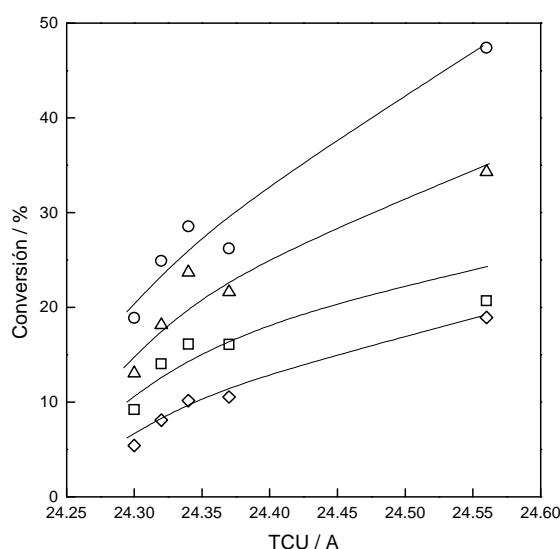


Figura III.9. Conversión de decalina en función del tamaño de celda unidad, a 450 °C.

Símbolos: (◇) 2 s, (□) 4 s, (Δ) 6 s, (○) 8 s.

El tamaño de celda unidad luego de realizar los diferentes tratamientos hidrotermales permitió evaluar el grado de desaluminización logrado.

III.ii.c. Distribución de productos

Las distribuciones de productos obtenidos sobre los catalizadores comerciales y modificados a una conversión aproximada de 18 % se muestran en la Tabla III.2.

De acuerdo a esta distribución se observa que las principales reacciones que tienen lugar son las mismas que las observadas sobre los catalizadores preparados en planta piloto: isomerización (Iso), craqueo (Cr), transferencia de hidrógeno (TH), contracción de anillo (CA), apertura de anillo (AA) y en menor medida alquilación-desproporción (Des).

 Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

Tabla III.2. Distribución de productos (% p, excluido el coque) en la conversión de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados (conversión 18 %). Cat/Oil: 1,12. Temperatura 450 °C.

Productos	CatDi-F	Cat-1	Cat-3	Cat-5	Ecat-DI
	2 s	4 s	4 s	6 s	8 s
	18,93	16,08	16,11	18,14	18,88
C ₁ -C ₂	0,14	0,05	0,05	0,05	0,03
C ₃	1,21	0,46	0,50	0,40	0,65
C ₄ olefinas	0,11	0,08	0,11	0,08	0,15
C ₄ parafinas	3,59	1,58	1,63	1,41	0,85
C ₅ olefinas	0,03	0,02	0,03	0,02	0,06
C ₅ ciclo olefinas	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03
C ₅ parafinas	1,45	0,71	0,75	0,61	0,66
CyC ₅	0,14	0,11	0,12	0,10	0,06
C ₆ olefinas	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
C ₆ parafinas	0,73	0,47	0,50	0,43	0,21
C ₆ nafténicos	1,71	1,31	1,35	1,29	0,81
Benceno	0,24	0,09	0,08	0,06	0,07
C ₇ ciclo olefinas	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
C ₇ parafinas	0,14	0,12	0,12	0,11	0,06
C ₇ nafténicos	0,80	0,77	0,80	0,77	0,50
Tolueno	0,84	0,31	0,30	0,24	0,12
C ₈ parafinas	0,12	0,12	0,12	0,13	0,08
C ₈ nafténicos	0,28	0,28	0,28	0,30	0,28
C ₈ aromáticos	0,99	0,40	0,41	0,33	0,15
C ₉ parafinas	0,06	0,09	0,07	0,08	0,06
C ₉ nafténicos	0,05	0,07	0,06	0,07	0,08
C ₉ aromáticos	0,85	0,85	0,84	1,05	0,74
C ₉ nafténico-aromáticos	0,34	0,68	0,69	0,85	0,95
trans-Decalina	41,03	43,62	43,64	43,55	46,52
cis-Decalina	40,04	40,30	40,25	38,30	34,60
Isobutil ciclo C ₆	0,15	0,23	0,22	0,30	0,32
3-Butil ciclo C ₆ olefina	0,08	0,13	0,12	0,17	0,19
C ₁₀ aromáticos	1,30	2,37	2,46	2,61	4,68
Naftaleno	0,49	0,78	0,62	0,72	0,69
C ₁₀ nafténico-aromáticos	0,43	0,27	0,49	0,46	0,74
Tetralina	0,28	0,44	0,49	0,44	0,60
1,1'Biciclo C ₅	0,10	0,21	0,19	0,28	0,35
Trimetil biciclo C ₇	0,35	0,59	0,56	0,75	0,63
Dimetil biciclo C ₈	0,93	1,45	1,04	2,60	2,40
C ₁₁ aromáticos	0,03	0,02	0,02	0,11	0,03
Metil Naftaleno	0,09	0,05	0,08	0,07	0,06
C ₁₁ nafténico-aromáticos	0,06	0,04	0,05	0,06	0,06
C ₁₂ ⁺ aromáticos	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02
C ₁₂ ⁺ nafténico-aromáticos	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01

III.ii.d. Reacciones químicas

En el análisis del comportamiento de las reacciones en función de la conversión sobre cada catalizador, se observó el siguiente orden relativo de magnitudes craqueo (Cr), transferencia de hidrógeno (TH), isomerización (Iso), contracción de anillo (CA), apertura de anillo (AA) y alquilación-desproporción (Des). La importancia de cada una de estas reacciones varía de acuerdo a la particularidad de cada catalizador; así, la reacción de craqueo resultó muy favorecida y la más importante sobre el catalizador fresco CatDi-F, pero a medida que la actividad de los catalizadores disminuye las reacciones restantes van adquiriendo mayor importancia. Sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI la reacción de transferencia de hidrógeno iguala en magnitud a la de craqueo.

En la Figura III.10 se grafican los perfiles de producción en función de la conversión de decalina para cada reacción sobre los cinco catalizadores. En la misma puede observarse que los productos provenientes de la reacción de craqueo disminuyen a medida que el catalizador pierde actividad (menor contenido de zeolita) (Figura III.10A) y que las restantes cinco reacciones presentan un comportamiento inverso. Las reacciones de craqueo, transferencia de hidrógeno e isomerización presentan carácter primario, mientras las reacciones de apertura y contracción de anillo y de alquilación-desproporción muestran carácter secundario.

Para las reacciones de transferencia de hidrógeno, isomerización, contracción y apertura de anillo y alquilación-desproporción se observan las siguientes particularidades:

Primero, el aumento en la producción es inverso al orden de actividad observado en la Sección III.ii.b en el rango de conversiones obtenidas. Esta tendencia es particularmente visible para la reacción de transferencia de hidrógeno (Figura III.10B).

Segundo, para las reacciones de isomerización (Figura III.10C), contracción de anillo (Figura III.10D) y apertura de anillo (Figura III.10E), el comportamiento del catalizador equilibrado tiende a equipararse con el de los modificados.

Tercero, dada la muy baja producción de compuestos provenientes de las reacciones de alquilación-desproporción, no es posible establecer con claridad las tendencias del comportamiento catalítico de los distintos catalizadores; esto se ve más afectado aun por el hecho de que estas reacciones poseen carácter secundario, con lo cual su pendiente inicial tiende a cero.

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

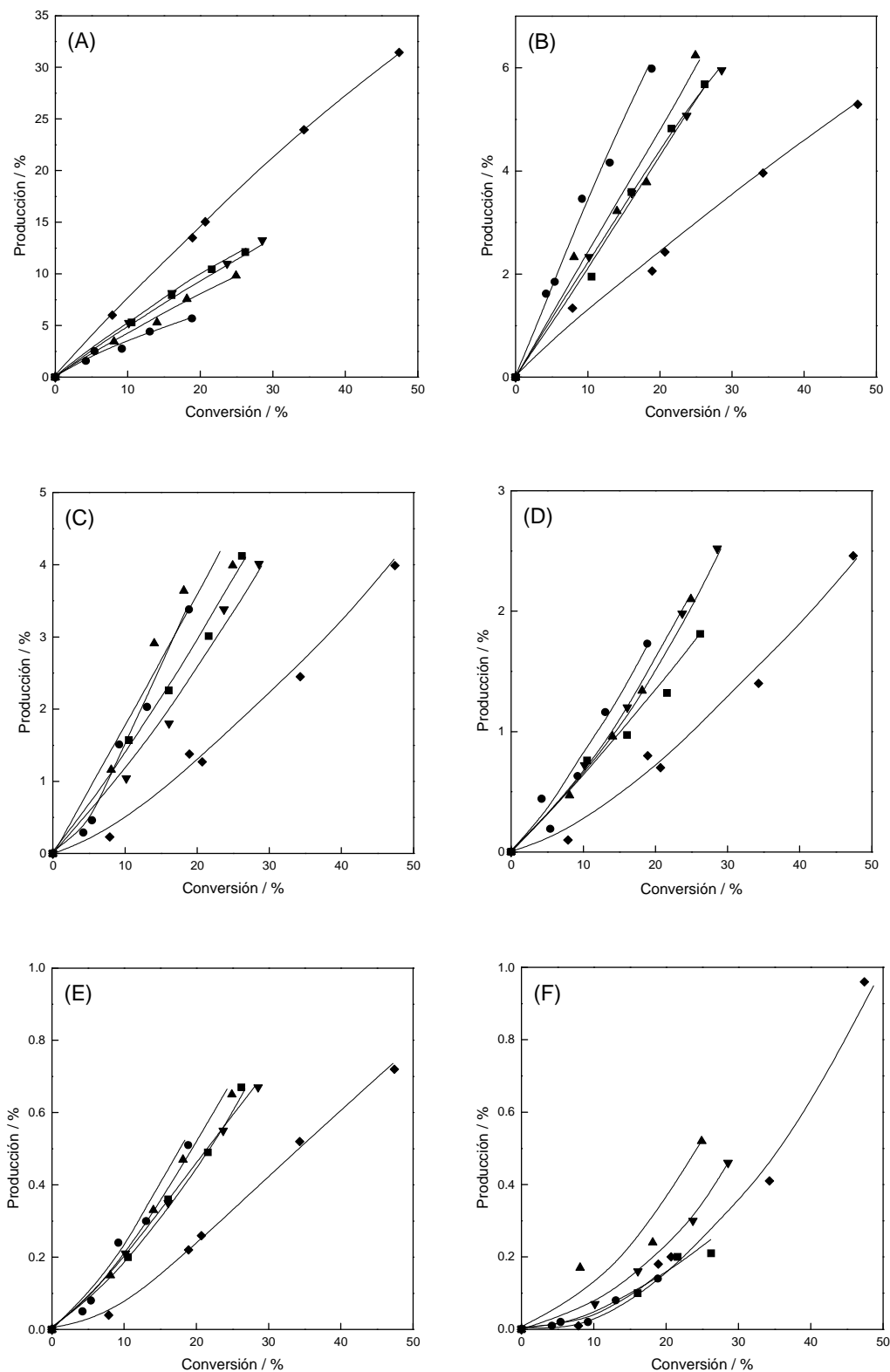


Figura III.10. Producción obtenida para las distintas reacciones en función de la conversión (%) de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) Craqueo, (B) Transferencia de hidrogeno, (C) Isomerización,
 (D) Contracción de anillo, (E) Apertura de anillo y (F) Alquilación-Desproporción;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

III.ii.e. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos, aromáticos e isómeros

En la Figura III.11 se aprecia que la producción de hidrocarburos aromáticos es la más favorecida y que lo contrario ocurre con las olefinas. Este comportamiento es común para los cinco catalizadores. Los perfiles de producción de parafinas, nafténicos e isómeros se ubican entre estos extremos y resultan muy similares para los catalizadores desaluminizados. Es de destacar que para el catalizador equilibrado Ecat-Di la producción de isómeros cobra importancia frente a la producción de parafinas y nafténicos. Si bien para todos los casos la producción de isómeros se encuentra en un valor cercano a 4%, es de destacar que la selectividad hacia estos productos aumenta a medida que disminuye la actividad.

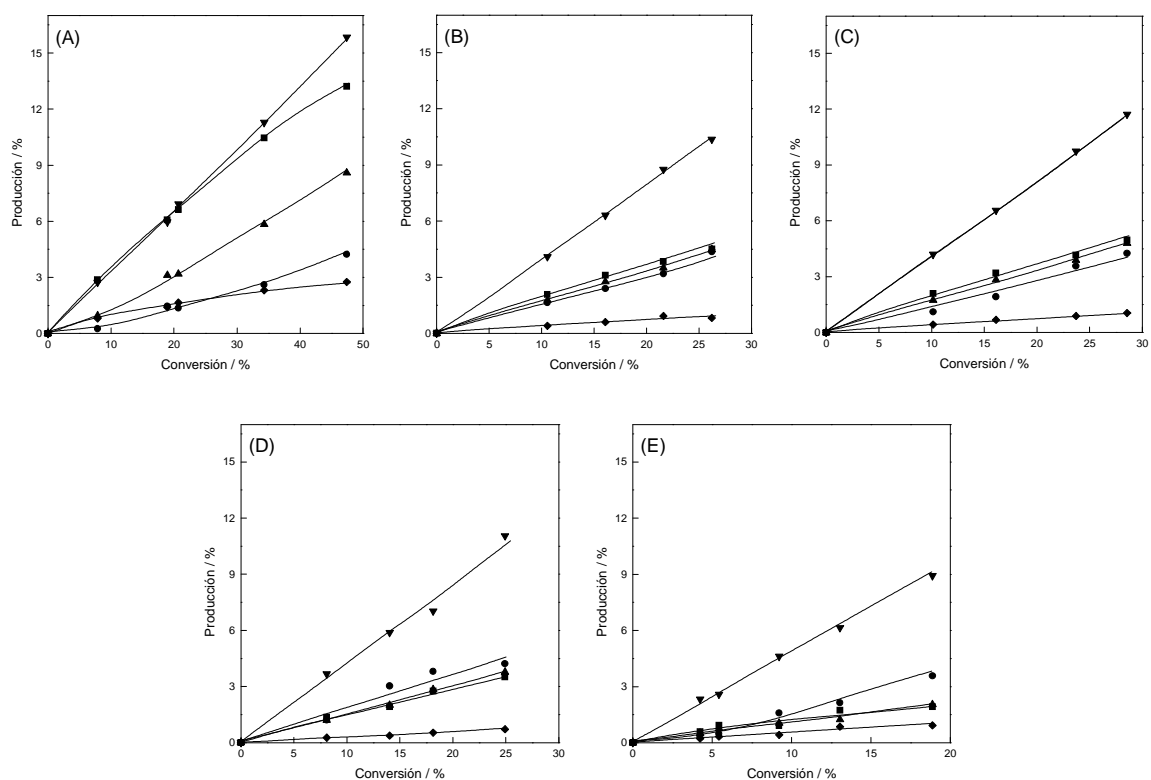


Figura III.11. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) CatDi-F, (B) Cat-1, (C) Cat-3, (D) Cat-5, (E) Ecat-DI;

Símbolos: (◆) Olefinas, (■) Parafinas, (▲) Nafténicos, (▼) Aromáticos, (●) Isómeros.

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

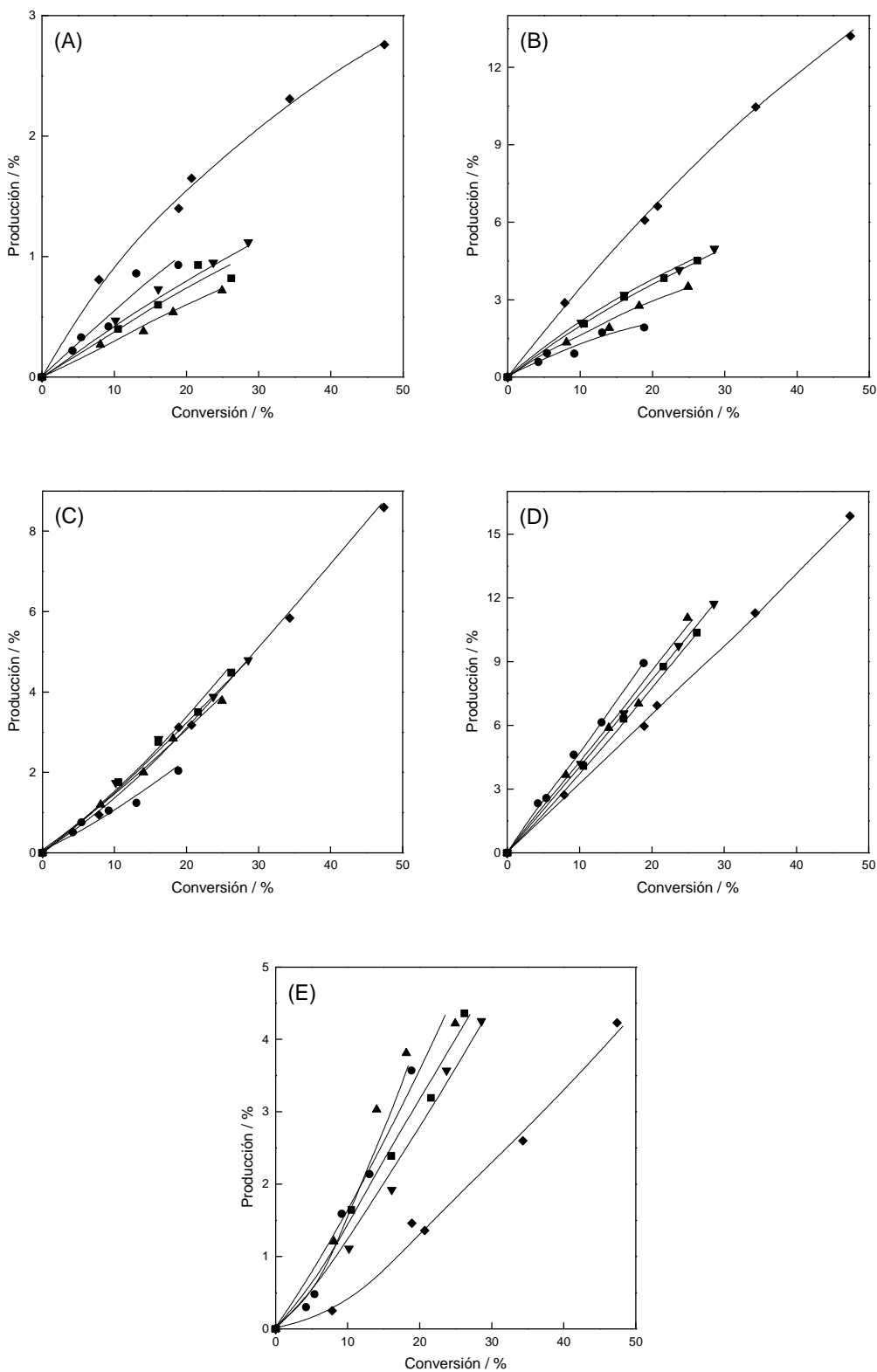


Figura III.12. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) Olefinas, (B) Parafinas, (C) Nafténicos, (D) Aromáticos, (E) Isómeros;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

En la Figura III.12 se presenta la producción de los distintos tipos de compuestos identificados sobre los cinco catalizadores, notándose las siguientes particularidades:

Primero, la producción de olefinas y parafinas disminuye a medida que los catalizadores pierden actividad (Figuras III.12A y III.12B). La producción de olefinas sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI es intermedia entre la del catalizador fresco y la de los desaluminizados, mientras que la producción de parafinas resultó la más baja para este catalizador.

Segundo, al parecer el proceso de desaluminizado no afecta la producción de compuestos nafténicos; sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI disminuye levemente (Figura III.12C).

Tercero, las producciones de compuestos aromáticos e isómeros se ven favorecidas por el tratamiento hidrotermal (Figura III.12D y III.12E), lo cual es completamente consistente con lo observado en las Figuras III.10B y III.10C.

Cuarto, la producción de isómeros sobre el catalizador equilibrado es cercana a la obtenida sobre los catalizadores desaluminizados (Figura III.12E)

III.ii.f. Formación de compuestos aromáticos

El estudio de la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 , intermedios C_{10} y pesados C_{11+} , ha mostrado que los catalizadores modificados mantienen el comportamiento descrito sobre los catalizadores de planta piloto en relación al grupo de aromáticos pesados C_{11}^+ . El orden de producción presentado por el catalizador fresco indica que se favorece la formación de aromáticos livianos C_6-C_9 , a la de aromáticos intermedios C_{10} . Para los catalizadores modificados y equilibrado esta tendencia se invierte, favoreciéndose la formación de aromáticos intermedios C_{10} . Este comportamiento podría deberse a la preponderancia de la reacción de craqueo sobre el catalizador fresco CatDi-F, que impacta sobre la producción de compuestos livianos menores o igual a C_9 , descrito previamente en la Figura III.10A.

La producción de cada grupo comparada sobre los cinco catalizadores, como se muestra en la Figura III.13, ejemplifica lo dicho, observándose que la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 disminuye a medida que el catalizador pierde actividad (Figura III.13A). En cuanto a los aromáticos intermedios C_{10} el comportamiento es inverso: la pérdida de sitios ácidos favorece la producción de este tipo de compuestos (Figura III.13B). Un caso similar se puede observar sobre los aromáticos C_{11}^+ (Figura III.13C).

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

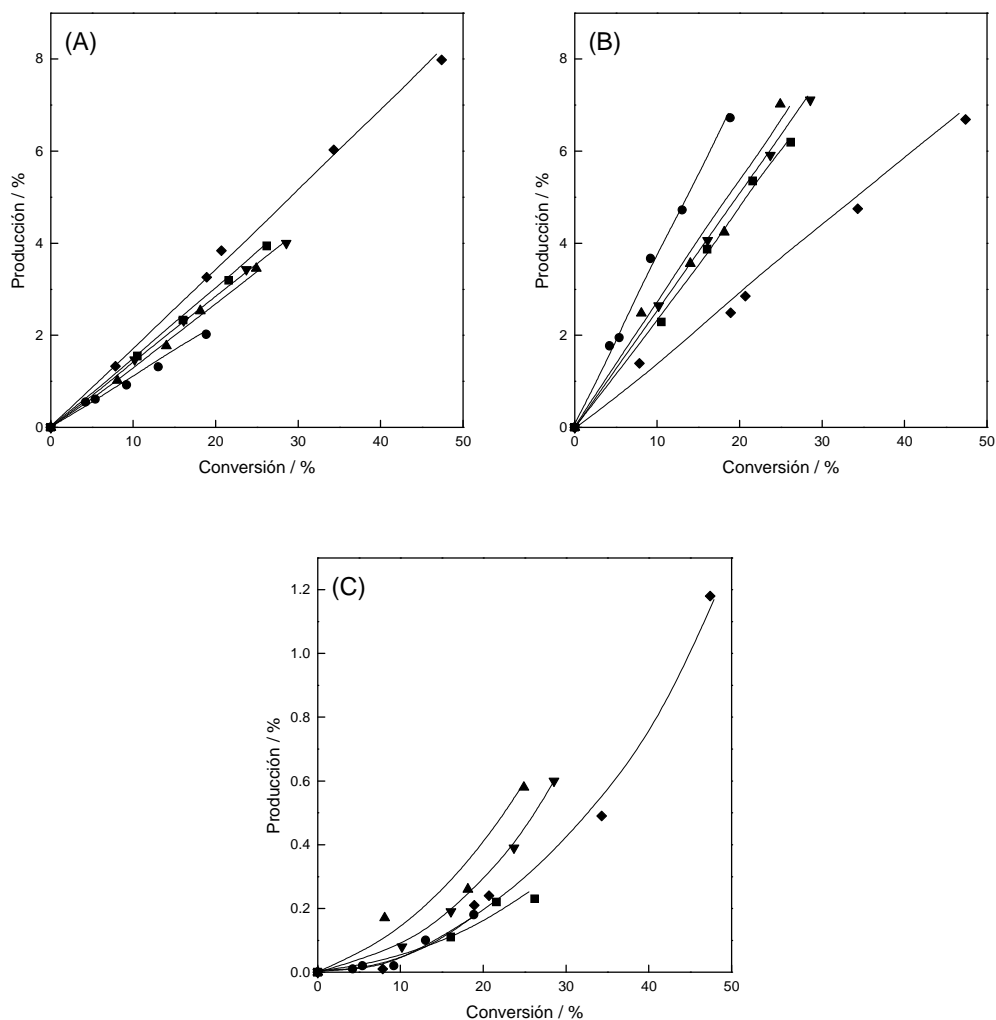


Figura III.13. Producción de los grupos de compuestos aromáticos en función de la conversión (%) de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) C₆-C₉, (B) C₁₀, (C) C₁₁⁺;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

El estudio de la producción de aromáticos según su número de átomos de carbono podría aportar otros elementos. En la Figura III.14A se puede distinguir claramente que sobre el catalizador fresco CatDi-F se favorece la formación de aromáticos livianos, especialmente de C₆ a C₈, compuestos que seguramente provienen de reacciones de craqueo seguidas de transferencia de hidrógeno. A medida que se disminuye la actividad del catalizador, disminuye la proporción de aromáticos livianos y se favorece levemente la formación de aromáticos C₉ y en mayor grado los aromáticos C₁₀ que resultan de la reacción primaria de transferencia de hidrógeno. La formación de aromáticos pesados C₁₁ y C₁₂, causados por reacciones en serie de transferencia de hidrógeno seguida de alquilación-desproporción, no sufre cambios claramente visibles, posiblemente debido a

que las reacciones de alquilación-desproporción no presentan claras diferencias sobre los cinco catalizadores, tal como se observara en la Figura III.10F.

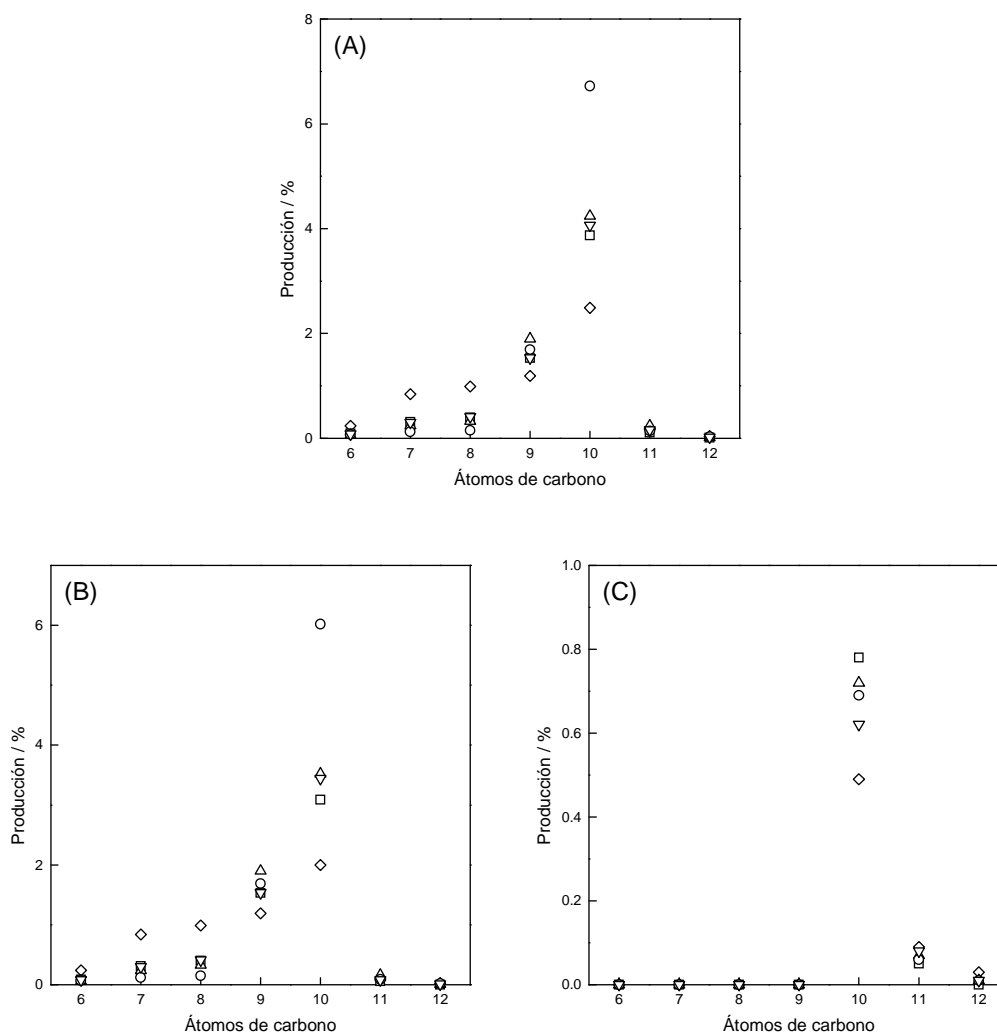


Figura III.14. Producción de los compuestos aromáticos en función del número de átomos de carbono a una conversión de aproximada 18 % de decalina a 450 °C.

(A) Aromáticos Totales, (B) Mono-aromáticos, (C) Di-aromáticos;

Símbolos: (◇) CatDi-F, (□) Cat-1, (▽) Cat-3, (△) Cat-5, (○) Ecat-DI.

La producción de compuestos aromáticos a partir de moléculas como la decalina ha mostrado que posiblemente esté gobernada por la presencia de compuestos mono-aromáticos (Figuras III.14A y III.14B).

Si bien la proporción de di-aromáticos es baja su observación asegura que a partir de la decalina, previo paso por la formación de tetralina, se puede obtener naftaleno.

III.ii.g. Producción de coque

La producción de coque observada sobre estos catalizadores es muy reducida (Figura III.15), así como las reportadas por Corma et al. (2001) sobre zeolita USY (selectividad de 0,0165 a 450 °C a conversiones cercanas al 20%). Pero visiblemente la pérdida de actividad influye sobre su producción.

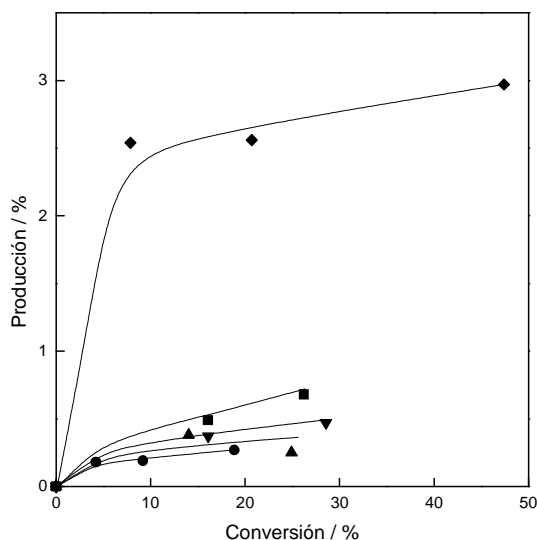


Figura III.15. Producción de coque (%) en función de la conversión (%) de decalina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

III.iii. Mecanismo de reacción de decalina

En relación a la formación de hidrocarburos aromáticos, se puede sugerir que existen tres rutas iniciales que podrían contribuir a la misma, la más directa sería la de transferencia directa de hidrógeno a partir de decalina para formar tetralina y naftaleno. Estos podrían luego ser sometidos adicionalmente a reacciones de apertura, contracción de anillo, y de alquilación y desproporción para producir diferentes tipos de compuestos nafténico-aromáticos y aromáticos. Las otras rutas, isomerización y apertura de anillo, sólo contribuirían a mono-aromáticos alquilados e implican más pasos. Los compuestos aromáticos predominantes son aquellos que tienen el mismo número de átomos de carbono que el reactivo decalina, lo que sugiere que bajo las condiciones operativas empleadas en esta Tesis no es fácil abrir directamente el segundo anillo nafténico, ya que las parafinas de cadena larga, u olefinas, no se observaron en cantidades significativas. El esquema de conversión de decalina o de hidrocarburos similares podría contribuir al conocimiento de la formación de compuestos aromáticos en la fracción pesada de la gasolina y liviana del LCO.

Conversión de nafténicos en el rango de gasolina pesada y LCO

En la Figura III.16 se presenta una propuesta de mecanismo de reacción para la decalina.

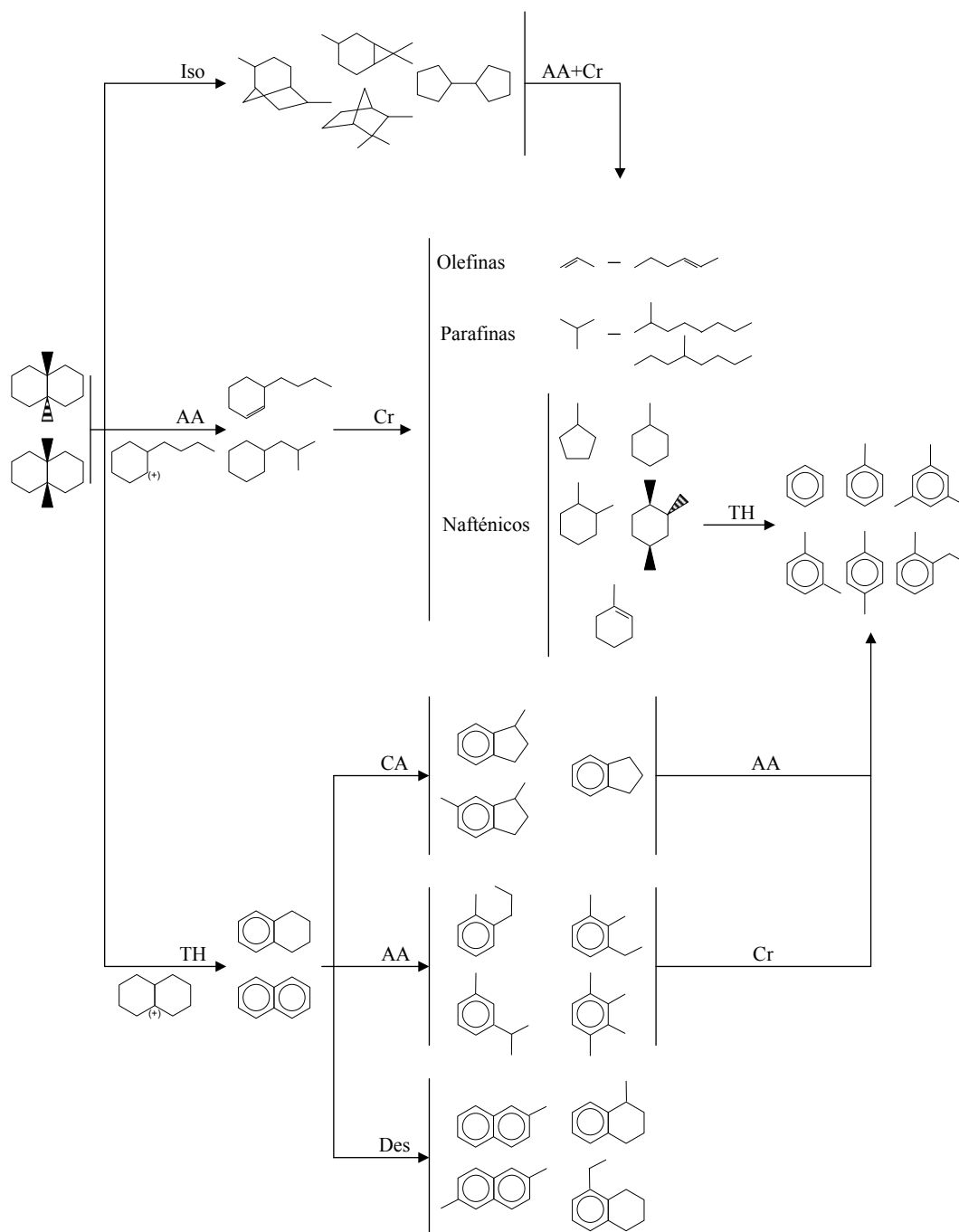


Figura III.16. Mecanismo propuesto para la reacción de decalina.

CAPÍTULO IV

CONVERSIÓN DE

NAFTÉNICO-AROMÁTICOS

Y AROMÁTICOS EN EL RANGO

DE GASOLINA PESADA Y LCO

En este capítulo se evalúa la conversión de 1, 2, 3, 4 tetrahydronaftaleno (tetralina) y naftaleno sobre catalizadores industriales (catalizador fresco CatDi-F y equilibrado Ecat-Di) y modificados en laboratorio (desaluminizados). Estos compuestos están presentes en la fracción pesada de la gasolina y liviana del LCO. Ambos son compuestos bicíclicos, pero a diferencia de la decalina, el primero es un compuesto nafténico-aromático y el segundo puramente aromático.

El propósito de estas experiencias y aquellas de los próximos capítulos es analizar cómo influye la presencia de mayor cantidad de anillos aromáticos en el reactivo modelo en la obtención y distribución de productos de su conversión. Se procede a identificar las reacciones que ocurren durante el proceso, analizando la formación de hidrocarburos aromáticos, al considerar la cantidad de zeolita Y, como resultado del proceso hidrotérmico realizado sobre el catalizador fresco. Las condiciones operativas fueron descritas previamente en la Tabla II.16.

Finalmente se propone un mecanismo de reacción considerando las distintas reacciones químicas ocurridas durante la conversión de los compuestos modelo.

IV.i. Reactividad de tetralina

La tetralina es un hidrocarburo que contiene el esqueleto carbonado de un sistema aromático que resulta de la reducción del naftaleno, caracterizado por contener en su estructura uno de sus anillos hidrogenado (Morrison, 1985). Este compuesto puede ser denominado hidroaromático y, por su estructura mixta, nafténico-aromático, cuya disposición espacial se puede observar en la Figura IV.1.

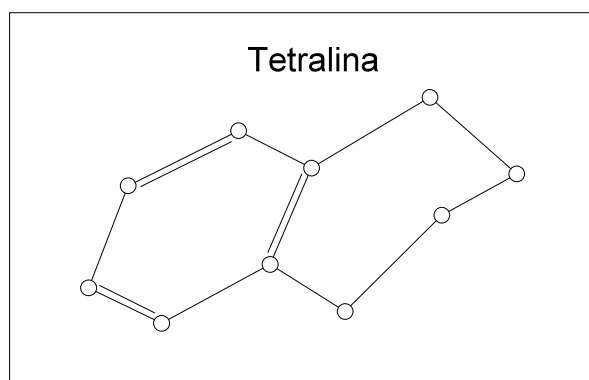


Figura IV.1. Configuración espacial de la tetralina.

IV.i.a. Craqueo térmico

Se realizaron ensayos de craqueo térmico al mayor de los tiempos de reacción (8 s), obteniéndose una conversión de 5,46 %, que resultó mayor que la correspondiente a la de decalina (Capítulo III). El principal producto de reacción obtenido fue naftaleno (90

% de la producción total obtenida), pudiendo atribuirse su formación a reacciones de deshidrogenación.

Townsend y Abbot (1992) reportaron una mayor conversión térmica de tetralina cuando se la comparó con otros hidrocarburos como decalina, indano y ciclo hexano a 400 °C, indicando que la tetralina es más susceptible a este tipo de reacción y destacando que los productos obtenidos mantienen la estructura bicíclica de la tetralina. Por otro lado Moldoveanu (2010), sugirió que los productos de la pirólisis de cicloalcanos pueden verse afectados por la estructura de la molécula original. En muchos casos el proceso se ve afectado por la tendencia a la formación de moléculas más estables; en este caso particular la presencia de un anillo aromático en la estructura molecular influye hacia la formación de compuestos estables con mayor aromaticidad o mayor conjugación.

IV.i.b. Craqueo Catalítico

La Figura VI.2 muestra los perfiles de conversión de la tetralina en función del tiempo de reacción para el catalizador fresco, los modificados en laboratorio y el equilibrado. Se distingue que la actividad del catalizador fresco CatDi-F aumenta con el tiempo de reacción y que la del catalizador equilibrado Ecat-DI tiende a estabilizarse. La menor actividad del catalizador equilibrado podría deberse al menor contenido de zeolita Y, y en consecuencia a la menor cantidad de sitios ácidos activos, como también a la presencia de contaminantes provenientes de su interacción con alimentaciones reales en una unidad de FCC (Tablas II.2 y II.5).

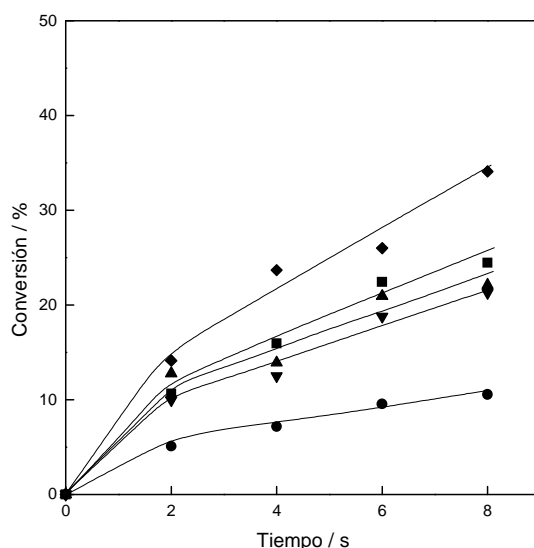


Figura IV.2. Conversión de tetralina en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

Los catalizadores modificados por tratamiento hidrotérmico presentan perfiles de conversión creciente con el tiempo de reacción y una actividad intermedia entre el catalizador fresco CatDi-F y el catalizador equilibrado Ecat-DI. El catalizador Cat-1 resultó el más activo, seguido por el Cat-5 y finalmente el Cat-3 que presentó la menor actividad.

La conversión observada al utilizar tetralina en lugar de decalina bajo las mismas condiciones de reacción (Sección III.ii.b) fue menor sobre catalizadores comerciales y desaluminizados, indicando que la presencia de un anillo aromático en el reactivo influye en su reactividad. Además se observó que las curvas de conversión de los catalizadores desaluminizados tienen valores similares de conversión y se los puede considerar como un grupo.

La diferencia en la conversión de tetralina sobre los catalizadores desaluminizados y catalizador fresco CatDi-F podría asociarse a la pérdida de actividad debida a la disminución de sitios ácidos en la zeolita Y, dada la menor cantidad de material cristalino en los desaluminizados, y como sugiere la relación másica Si/Al en la zeolita Y (Tabla II.7). Este comportamiento también lo observaron Santikunaporn et al. (2004) al trabajar con tres zeolitas Y de diferente cantidad de acidez, cuyos resultados muestran que la tetralina se convierte menos cuando un catalizador contiene menor cantidad de sitios ácidos.

En la Figura IV.3 se grafican los perfiles de conversión de tetralina en función del tamaño de celda unidad, para los distintos catalizadores, confirmando la pérdida de actividad catalítica correlacionada con el contenido de zeolita, como consecuencia del proceso de steaming.

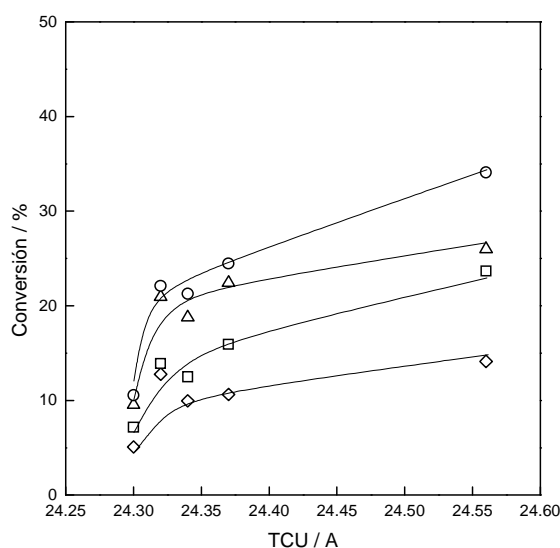


Figura IV.3. Conversión de tetralina en función del tamaño de celda unidad, a 450 °C

Símbolos: (◇) 2 s, (□) 4 s, (Δ) 6 s, (○) 8 s.

IV.i.c. Distribución de productos

La distribución de productos obtenidos sobre los catalizadores comerciales y modificados a una conversión aproximada de 12 % se muestra en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Distribución de productos (% p, excluido el coque) en la conversión de tetralina sobre catalizadores modificados en laboratorio (conversión aproximada 12 %). Cat/Oil: 1,12. Temperatura 450 °C.

Productos	CatDi-F	Cat-1	Cat-3	Cat-5	Ecat-DI
	2 s	4 s	4 s	4 s	8 s
	14,13	15,92	12,48	13,90	10,54
C ₁ -C ₂	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
C ₃	0,47	0,19	0,16	0,17	0,05
C ₄ olefinas	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01
C ₄ parafinas	0,63	0,32	0,24	0,26	0,04
C ₅ parafinas	0,23	0,14	0,10	0,11	0,01
CyC ₅	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
C ₆ parafinas	0,07	0,06	0,05	0,05	0,01
C ₆ nafténicos	0,09	0,15	0,12	0,12	0,03
Benceno	1,31	0,88	0,74	0,70	0,26
C ₇ parafinas	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00
C ₇ nafténicos	0,06	0,14	0,11	0,10	0,03
Tolueno	0,77	0,36	0,27	0,29	0,06
C ₈ parafinas	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
C ₈ nafténicos	0,01	0,04	0,03	0,04	0,01
C ₈ aromáticos	0,46	0,29	0,20	0,23	0,04
C ₉ parafinas	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
C ₉ nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
C ₉ aromáticos	0,18	0,29	0,23	0,24	0,14
Indano	0,18	0,37	0,30	0,29	0,11
Tetralina	85,87	84,08	87,52	86,10	89,47
iC ₄ -CyC ₆	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
Decalina	0,25	0,22	0,22	0,22	0,26
3-Butil ciclo C ₆ olefina	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
C ₁₀ aromáticos	0,73	1,39	1,22	1,16	1,08
Naftaleno	7,59	9,15	6,91	8,42	7,00
(1met-1prop)=(E)Bz	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Metil Indano	0,26	0,37	0,38	0,35	0,33
C ₁₁ aromáticos	0,06	0,09	0,07	0,08	0,06
Metil Naftaleno	0,25	0,40	0,29	0,29	0,11
DM Indano	0,13	0,25	0,23	0,19	0,19
Metil Tetralina	0,03	0,05	0,04	0,04	0,05
C ₁₂ ⁺ aromáticos	0,09	0,22	0,14	0,11	0,21
C ₁₂ ⁺ nafténico-aromáticos	0,05	0,11	0,08	0,07	0,07

De acuerdo a los productos de reacción identificados, se reconoce que las reacciones que tienen lugar son: craqueo (Cr), transferencia de hidrógeno (TH), contracción de anillo (CA), apertura de anillo (AA) y alquilación-desproporción (Des).

El conjunto de reacciones podría iniciarse a partir de la formación de un ión tetralina, provocado por el ataque electrofílico de protones de la superficie del catalizador, dado que el anillo bencénico es una fuente rica de electrones (nucleófilo) (Morrison, 1985). La capacidad resonante del benceno hace que al recibir una carga positiva forme una especie positiva también resonante conocida como carbocatión bencílico, cuya estabilidad es semejante a la de un carbocatión secundario (McMurry, 2008). Gates et al. (1979) sugieren como paso inicial en la formación de coque a partir de benceno a la formación del ión bencílico a través del ataque electrofílico de un protón sobre el anillo aromático y Lemberon et al. (1984) sugirieron la formación de este tipo de carbocationes como parte de un mecanismo puramente ácido en la reacción de bencenos alquilados y en la reacción de nafténico-aromáticos superiores, como el 9, 10 dihidrofenantreno (estudiado en el Capítulo V).

La carga positiva también podría posicionarse en algún átomo de carbono del anillo saturado, formando un carbocatión secundario y manteniendo el anillo aromático sin alteraciones, como lo sugieren Corma et al. (2001). Este hecho debe estar acompañado por la liberación de hidrógeno al medio. Townsend y Abbot (1992) identificaron como producto de reacción del craqueo de tetralina sobre zeolita Y cantidades pequeñas de hidrógeno, pudiendo también ser el paso inicial de la reacción de transferencia de hidrogeno (TH).

Queda claro entonces que es indispensable la formación de un carbocatión bencílico o secundario en el anillo saturado para iniciar las reacciones mono-moleculares como el craqueo (Cr), apertura de anillo (AA) y contracción de anillo (CA) o bi-moleculares como la transferencia de hidrógeno (TH) y alquilación-desproporción (Des), donde el ión tetralina formado interactúa con el mismo reactivo de partida o productos intermedios de las reacciones mono-moleculares, adsorbidos en la superficie.

IV.i.d. Reacciones químicas

El análisis de producción de hidrocarburos para las reacciones observadas en función de la conversión sobre los cinco catalizadores muestra un orden relativo de selectividades, donde se favorece la formación de los hidrocarburos provenientes de la reacción de transferencia de hidrógeno (TH) (tipo decalina y naftaleno), seguido por los de craqueo (Cr) (olefinas, parafinas, nafténicos y aromáticos menores a C₉) y en tercer lugar los de apertura de anillo (AA) (C₄-bencenos), contracción de anillo (CA)

(compuestos tipo indano) y alquilación-desproporción (Des) (metilnaftalenos, metiltetralinas y superiores a C₁₂), éstos últimos con producciones muy semejantes.

Cabe destacar que la producción de las reacciones de craqueo (Cr) sobre el catalizador equilibrado es similar a la de las reacciones de apertura de anillo (AA), contracción de anillo (CA) y alquilación-desproporción (Des).

En la Figura IV.4 se reporta el perfil para cada reacción sobre los cinco catalizadores, en la que puede observarse que las reacciones de craqueo y transferencia de hidrógeno presentan carácter primario, mientras que las de contracción y apertura de anillo y las de alquilación-desproporción presentan carácter secundario. Además se observan las siguientes particularidades:

Primero, la producción de hidrocarburos proveniente de reacciones de craqueo disminuye a medida que el catalizador pierde actividad (menor contenido de zeolita) (Figura IV.4A).

Segundo, para las reacciones de transferencia de hidrógeno, y apertura y contracción de anillo, la producción de los hidrocarburos aumenta a medida que disminuye la actividad del catalizador.

Tercero, la mayor producción de hidrocarburos proveniente de la reacción de transferencia de hidrógeno se obtiene para el catalizador Ecat-DI, seguido de los catalizadores desluminizados Cat-5 y Cat-1, mientras que el catalizador Cat-3 mantiene un comportamiento similar al catalizador CatDi-F (Figura IV.4B).

Cuarto, los perfiles de producción a partir de las reacciones de contracción y apertura de anillo muestran un comportamiento similar para el catalizador equilibrado Ecat-DI y los tres catalizadores desaluminizados a conversiones menores a los 10%. A conversiones más altas la producción sobre el catalizador equilibrado es mayor que la de los catalizadores modificados (Figuras IV.4C y IV.4D).

Quinto, la producción de hidrocarburos provenientes de la reacción de alquilación-desproporción sobre el catalizador equilibrado se ven muy desfavorecida (Figura IV.4E).

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

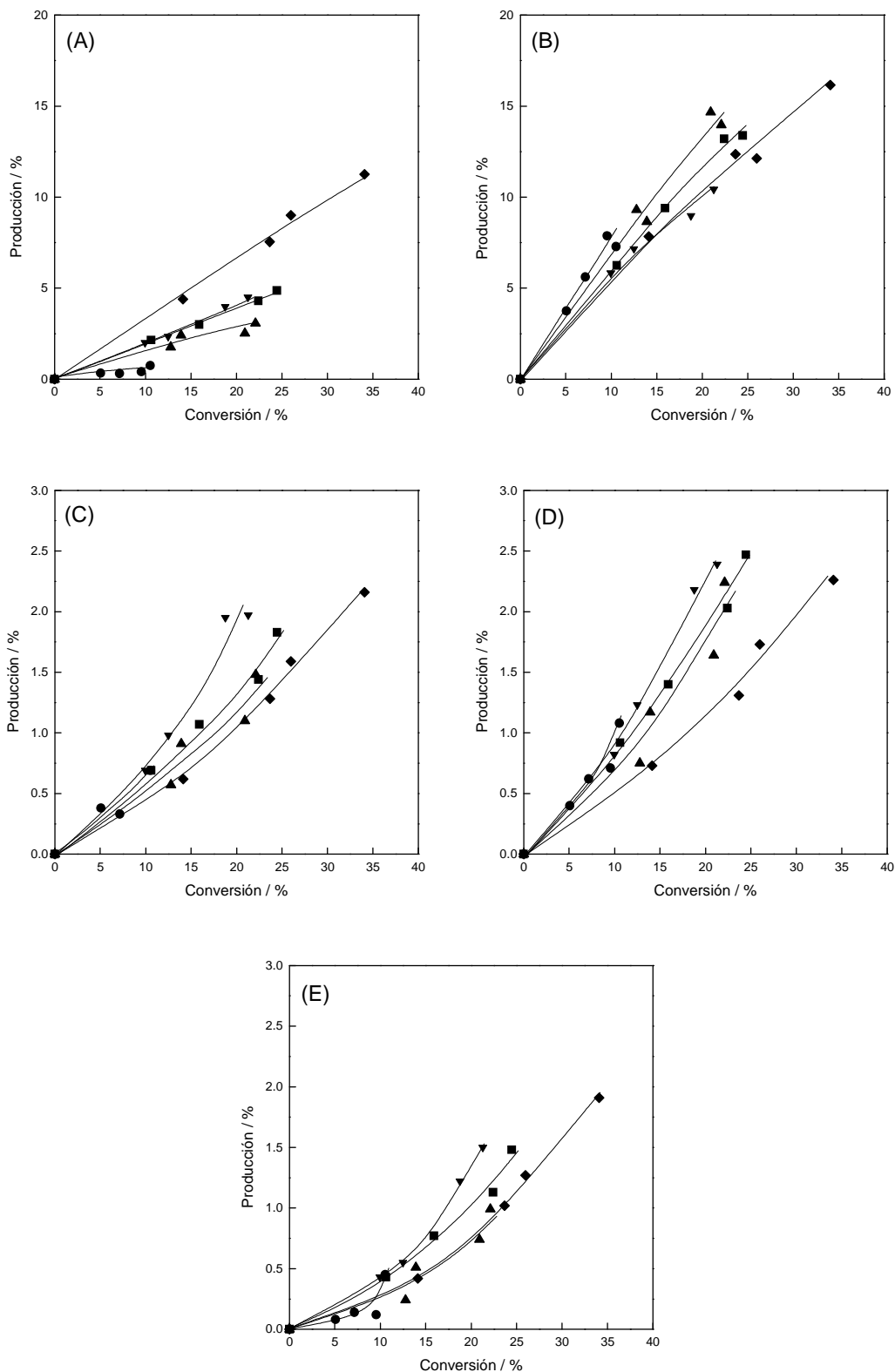


Figura IV.4. Producción obtenida para las distintas reacciones en función de la conversión (%) de tetralina sobre los catalizadores comerciales y modificados, a 450 °C.
 (A) Craqueo, (B) Transferencia de hidrógeno, (C) Contracción de anillo,
 (D) Apertura de anillo, (E) Alquilación-desproporción;
 Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

IV.i.e. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos, aromáticos e isómeros

En la Figura IV.5 se grafican los productos de reacción obtenidos sobre el catalizador fresco agrupados por “familias”, apreciando una elevada selectividad hacia la formación de compuestos aromáticos. El mismo comportamiento se observa sobre los restantes catalizadores.

Esta selectividad singular se debe a la presencia de un anillo aromático en el reactivo de partida; por lo tanto, independientemente de las reacciones que sufran sobre catalizadores de FCC, es muy probable que los productos de reacción mantengan su carácter aromático.

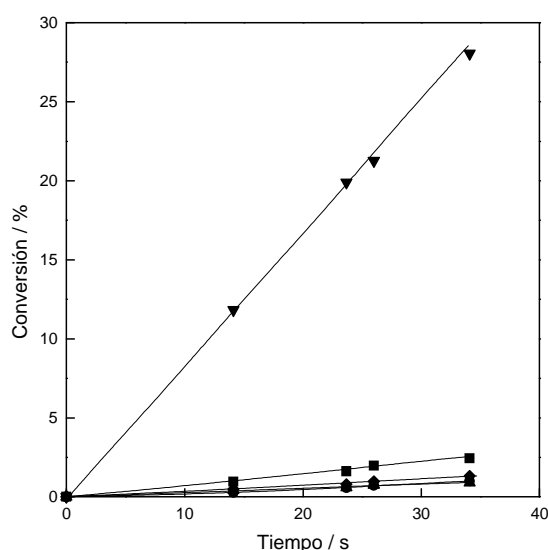


Figura IV.5. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de tetralina sobre el catalizador fresco CatDi-F a 450 °C.

Símbolos: (♦) Olefinas, (■) Parafinas, (▲) Nafténicos, (▼) Aromáticos, (●) Isómeros.

En la Figura IV.6 se presentan las producciones de los diversos hidrocarburos comparadas sobre los cinco catalizadores, notándose algunas particularidades:

Primero, la mayor producción de olefinas y parafinas se obtiene sobre el catalizador fresco CatDi-F. La misma disminuye a medida que se reduce el contenido de zeolita sobre los catalizadores (Figuras IV.6A y IV.6B). Las parafinas y olefinas identificadas tienen menos de nueve átomos de carbono por molécula y son productos provenientes de la reacción de craqueo que, como se mencionó en la sección anterior, se ven desfavorecidas cuando el catalizador pierde actividad (Figura IV.4B).

Segundo, la producción de nafténicos, isómeros y aromáticos aumenta a medida que disminuye la actividad del catalizador (Figura IV.6C, IV.6D y IV.6E). Debe considerarse que en la reacción de TH, en términos generales descriptivos, se consumen olefinas y nafténicos para producir parafinas y aromáticos (Sedran, 1994). Esta particularidad no es observada en los productos de reacción de la tetralina, donde tanto nafténicos y aromáticos presentan perfiles de producción crecientes con el aumento de conversión, lo que podría deberse a la formación de cicloparafinas como los CyC_6 y CyC_7 . Corma et al. (2001) remarcan que la saturación del anillo aromático de la tetralina se observa solamente sobre la zeolita Y. Townsend et al. (1992) sugieren que la reacción bi-molecular entre dos moléculas de tetralina sobre zeolita Y muestra una selectividad inicial muy baja hacia la formación de decalina, hecho que podría explicar la baja producción de decalina identificada en estas experiencias (Tabla IV.1).

Tercero, la producción de nafténicos sobre el catalizador equilibrado al parecer es similar a la de los catalizadores modificados y se confunde con éstos (Figura IV.6C).

Cuarto, la diferencia en la producción de aromáticos sobre los cinco catalizadores es mínima (Figura IV.6E).

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

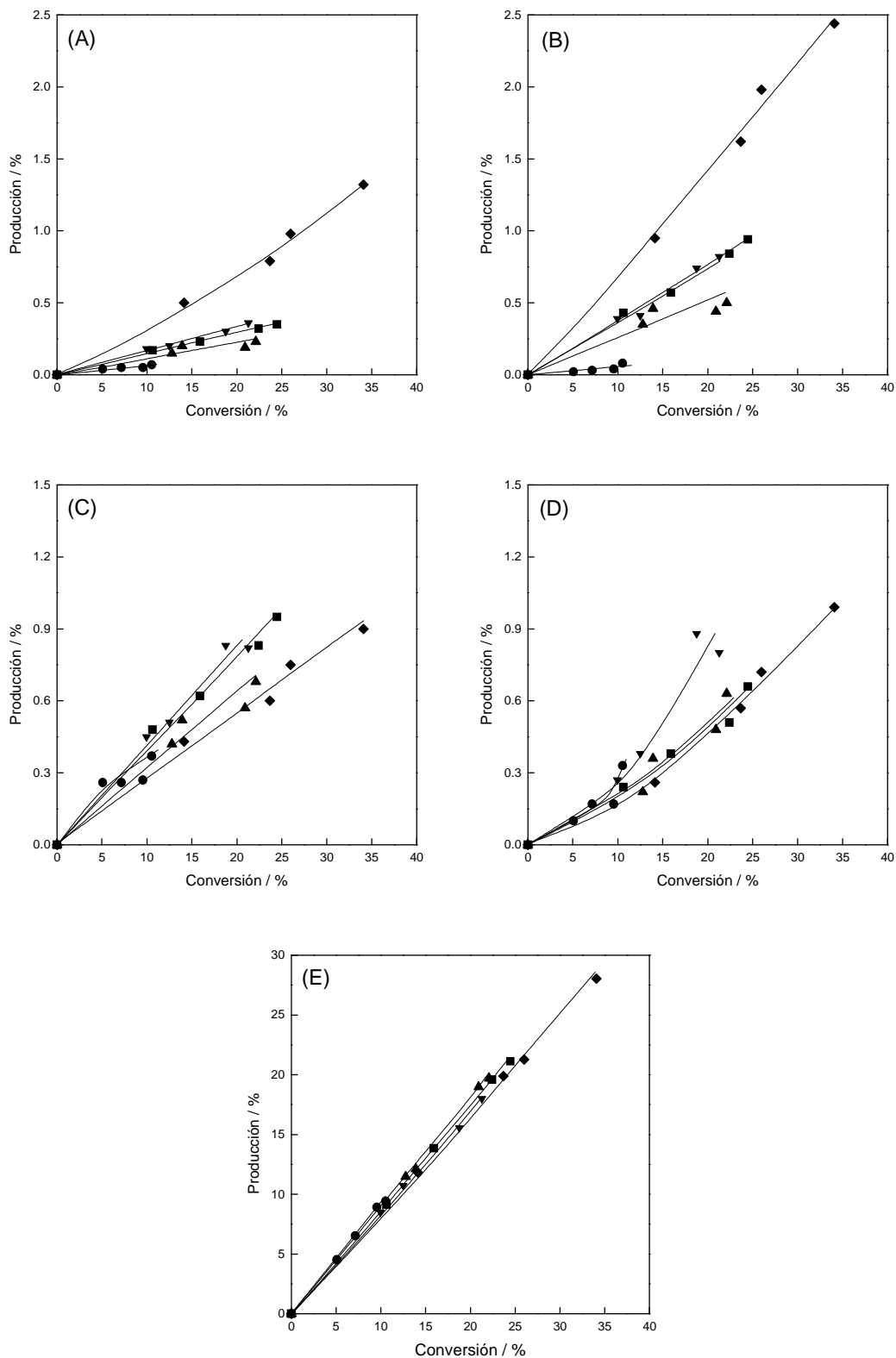


Figura IV.6. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de tetralina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) Olefinas, (B) Parafinas, (C) Nafténicos, (D) Isómeros, (E) Aromáticos;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

IV.i.f. Formación de compuestos aromáticos

El estudio de la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 , aromáticos intermedios C_{10} y aromáticos pesados C_{11+} , revela que los catalizadores modificados mantienen el comportamiento presentado por los catalizadores comerciales, favoreciendo la formación de aromáticos intermedios C_{10} , seguido por la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 , y con una producción menor al 3% en la formación de aromáticos pesados C_{11+} . Por otro lado sobre el catalizador equilibrado la producción de aromáticos livianos y pesados es similar. La mayor producción de hidrocarburos C_{10} podría justificarse por la reacción de transferencia de hidrógeno (Figura IV.4), que es importante sobre los cinco catalizadores y que genera principalmente naftaleno en el grupo de aromáticos intermedios C_{10} .

En la Figura IV.7 se presentan los perfiles de producción de compuestos aromáticos. La Figura IV.7A muestra que la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 disminuye a medida que el catalizador pierde actividad. La formación de compuestos aromáticos C_6-C_9 podría considerarse proveniente de la ruptura parcial o total del grupo butilo luego de la apertura del anillo saturado de la tetralina.

La producción de los aromáticos intermedios C_{10} se favorece al disminuir la actividad del catalizador (Figura IV.7B). Se podría considerar que la tetralina pierde hidrógeno formando principalmente naftaleno, y luego productos de apertura de anillo como el butil-benceno (C_{10}), de contracción de anillo tipo metilindano (C_{10}).

Un comportamiento similar se observa con los aromáticos pesados C_{11+} (Figura IV.7C).

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

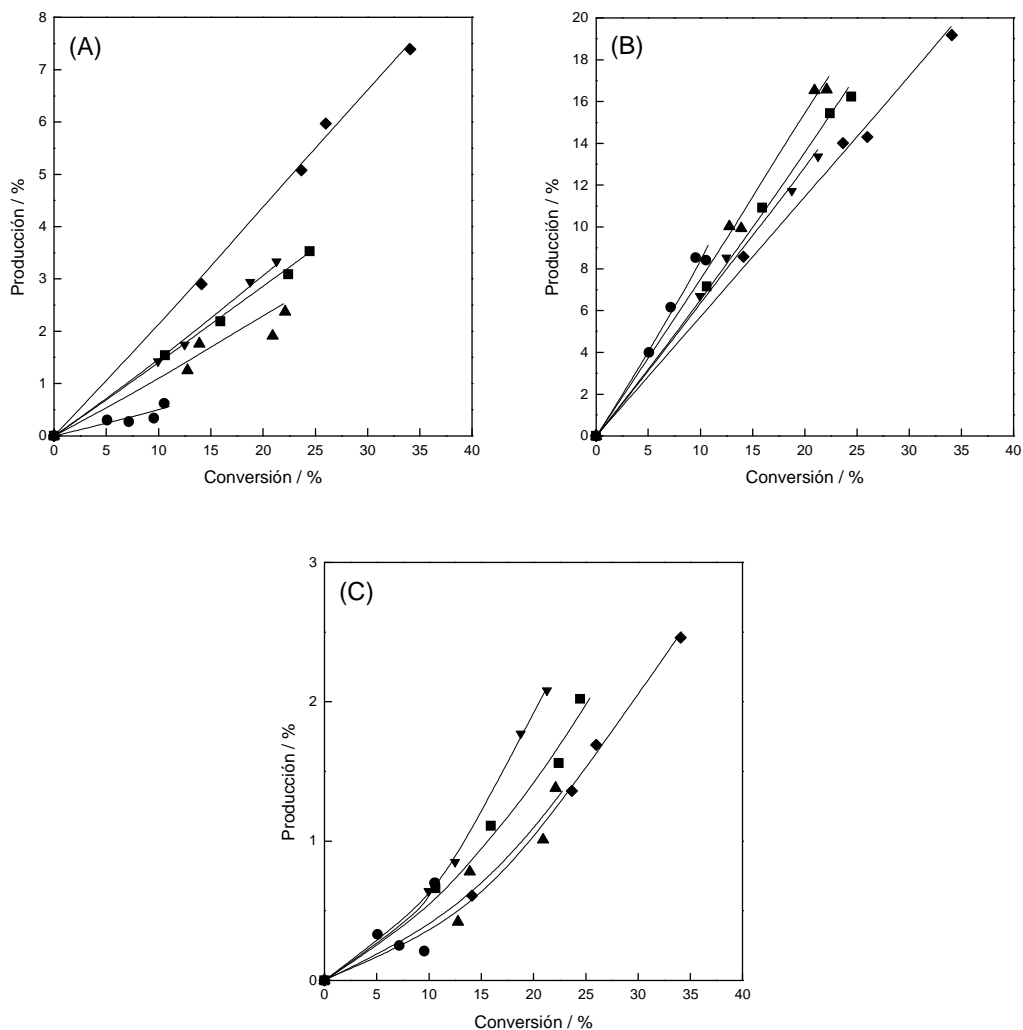


Figura IV.7. Producción de los grupos de compuestos aromáticos en función de la conversión (%) de tetralina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) C₆-C₉, (B) C₁₀, (C) C₁₁⁺; Símbolos: (♦) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI;

Una comparación de los hidrocarburos aromáticos según su número de átomos de carbono por molécula se presenta en la Figura IV.8. Se puede apreciar la mayor producción de compuestos aromáticos C₁₀ (Figura IV.8A), comportamiento que se confirma tanto en la formación de mono- como di-aromáticos (Figuras IV.8B y IV.8C respectivamente). En base estas observaciones, la producción de compuestos aromáticos a partir de moléculas como la tetralina está gobernada por la presencia de compuestos di-aromáticos, con una leve adición de mono-aromáticos C₁₀.

Al comparar los compuestos modelo decalina y tetralina, se podría considerar que un anillo nafténico en el reactivo favorece la formación de un anillo aromático, produciendo mono-aromáticos y di-aromáticos, respectivamente.

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

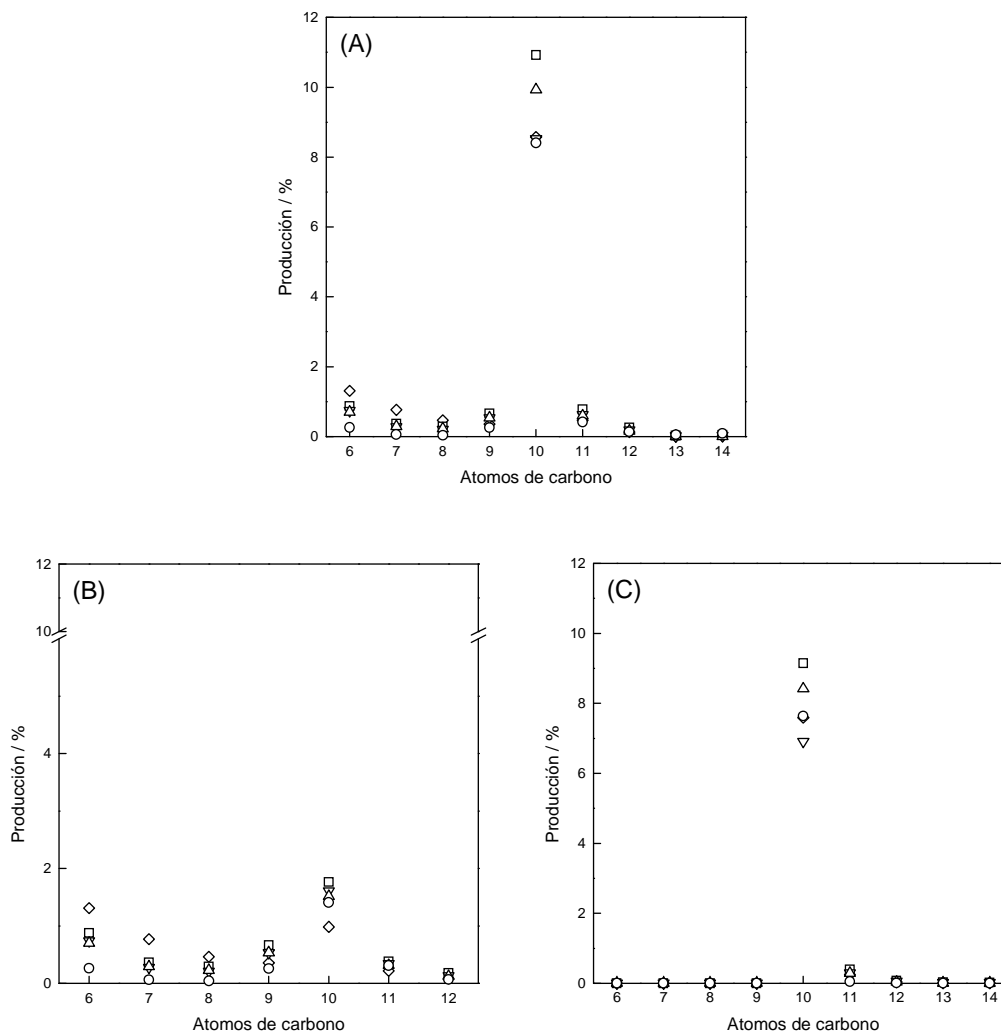


Figura IV.8. Producción de los compuestos aromáticos en función del número de átomos de carbono a una conversión aproximada de 12 % de tetralina a 450 °C.

(A) Aromáticos Totales, (B) Mono-aromáticos, (C) Di-aromáticos;

Símbolos: (◇) CatDi-F, (□) Cat-1, (▽) Cat-3, (△) Cat-5, (○) Ecat-DI.

IV.i.g. Producción de coque

La producción de coque observada sobre estos catalizadores (Figura IV.9) es relativamente reducida (menor a 5 %) pero levemente mayor a la obtenida a partir de la decalina (comparar Figuras III.15 y IV.9). Corma et al. (2001) reportan sobre zeolita USY una selectividad a coque de 0,0369 a 450 °C a conversiones cercanas al 20%.

La mayor producción de coque se obtuvo para el catalizador fresco CatDi-F, y para los catalizadores menos activos la menor producción de coque podría explicarse a partir del índice de transferencia de hidrógeno que indica que a menor TCU se desfavorece este tipo de reacciones, lo cual se reflejaría entonces en la baja formación de compuestos

altamente insaturados (coque), producto de reacciones consecutivas de transferencia de hidrógeno.

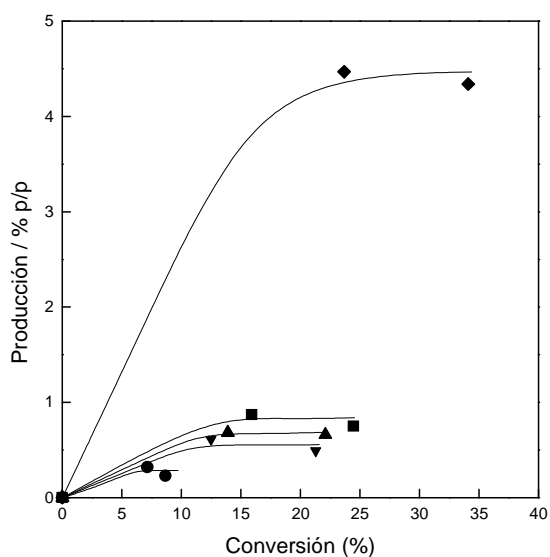


Figura IV.9. Producción de coque (%) en función de la conversión (%) de tetralina sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

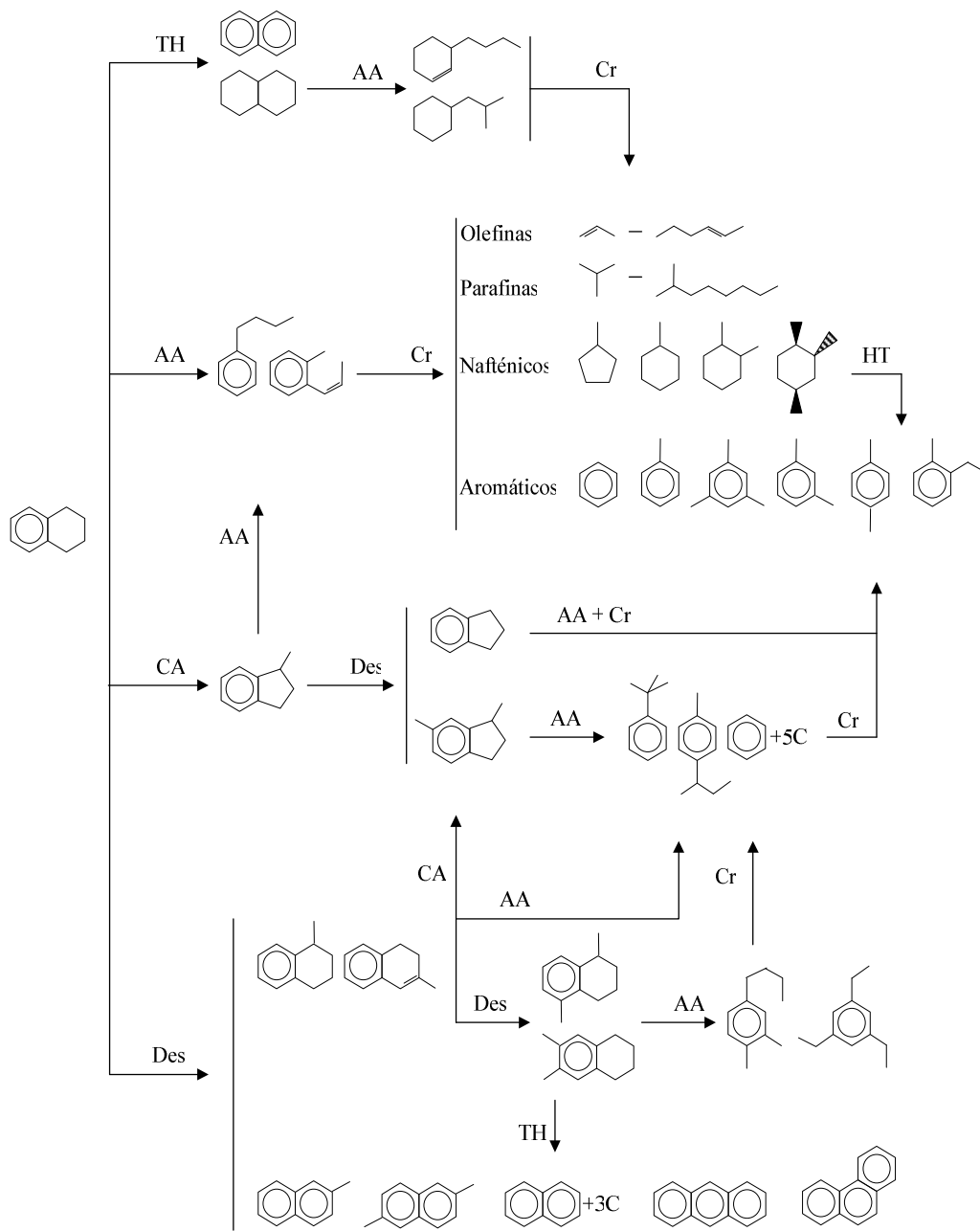
Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

IV.i.h. Mecanismo de reacción de tetralina

En relación a la formación de hidrocarburos aromáticos, se puede afirmar que la presencia de un anillo aromático en la estructura del reactivo de partida, influye en la formación directa de los mismos. Las reacciones sólo influyen en el tipo de aromáticos formados: mono-aromáticos C_{10} provenientes principalmente por reacciones de apertura de anillo (AA), aromáticos livianos C_6 - C_9 de reacciones de craqueo (Cr); aromáticos intermedios C_{10} de las reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) que favorecen la formación de di-aromáticos y los compuestos aromáticos pesados (C_{11}^+) que reciben un aporte de las reacciones anteriores y principalmente de reacciones de alquilación y desproporción.

Los hidrocarburos aromáticos predominantes son aquellos con el mismo número de átomos de carbono por molécula que el reactivo de partida (C_{10}), lo que sugiere que bajo las condiciones operativas empleadas en esta Tesis no es fácil abrir directamente el anillo nafténico, ya que las parafinas de cadena largas u olefinas, no se observaron en cantidades significativas. En la Figura IV.10 se presenta un mecanismo de reacción propuesto para la tetralina a partir de las evidencias descritas.

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO



TH: Transferencia de hidrógeno; AA: Apertura de anillo; CA: Contracción de anillo; Cr: Craqueo; Des: Alquilación-desproporción

Figura IV.10. Mecanismo propuesto para la reacción de tetralina.

IV.ii. Reactividad de naftaleno

El naftaleno se clasifica como un compuesto aromático *fusionado*, porque está compuesto por dos anillos aromáticos que comparten dos átomos de carbono. Su fórmula $C_{10}H_8$ permite suponer un alto grado de insaturación; sin embargo, resiste menos que el benceno a reacciones de adición características de los aromáticos y su reacción típica es la sustitución electrofílica, en las que se desplaza hidrógeno en forma de ión. La teoría indica que tiene la estructura que se espera de un compuesto aromático: contiene anillos planos de seis átomos y sus orbitales atómicos pueden proporcionar nubes π que contienen seis electrones, es decir el sexteto aromático (Morrison, 1985).

Este reactivo es sólido a temperatura ambiente, lo que dificulta su manipulación como alimentación que deba introducirse a reactores. En este caso se recurrió al uso de un solvente, cuyo principal requisito es tener nula o baja actividad sobre catalizadores de FCC. Se utilizó benceno, en el que la solubilidad del naftaleno es elevada y cuya reactividad sobre catalizadores a base de zeolita Y hacia la producción de productos gaseosos y líquidos es baja. Dupain et al. (2003) concluyeron que debido a su estabilización por resonancia es difícil activar el anillo de benceno para el craqueo, e incluso si lo fuera, la β -escisión sería desfavorable, ya que difícilmente puede ser debilitado el enlace β -carbono-carbono. Sin embargo sí se lo ha tomado como molécula modelo para estudiar la formación de depósitos carbonosos (Becker y Föster, 1997) e incluso para proponer un mecanismo de formación de coque (Gates et al., 1979).

IV.ii.a. Experiencias con solvente puro (benceno)

Para evaluar la idoneidad del benceno como solvente, se realizaron experiencias de craqueo térmico y catalítico en las condiciones experimentales previamente determinadas (Tabla II.16): 450 °C, 8 segundos (mayor tiempo de reacción) y relación Cat/Oil de 1,12.

IV.ii.a.1. Craqueo térmico y catalítico

La conversión térmica mostrada por el benceno fue muy baja (0,02 % de conversión). Los únicos productos de reacción identificados fueron gases tales como C_2 , C_2^- , C_3 , C_3^- y tolueno. Moldoveanu (2010) remarca que los hidrocarburos aromáticos presentan una alta estabilidad térmica; particularmente el benceno, que presenta un calor de formación de $\Delta H_f^0 = +19,81 \text{ kcal mol}^{-1}$, y estable en el rango de 900 a 1000 °C. Sólo a estas temperaturas, y dependiendo del tiempo de calentamiento, se pueden identificar productos como el bifenil, hidrógeno, bajos niveles de trifenil y benzofenantreno.

El craqueo catalítico se realizó sobre los catalizadores comerciales, CatDi-F y Ecat-DI, y la conversión resultó baja para ambos catalizadores, siendo 0,34 % y 0,36 % respectivamente, e identificándose como producto mayoritario al coque (rendimiento

mayor a 90 %). Entre los productos gaseosos se identificaron los mismos que para el craqueo térmico, y sólo sobre el catalizador fresco se identificó adicionalmente etilbenceno.

Estos resultados confirman su baja reactividad, y por lo tanto puede despreciarse la formación de productos de reacción provenientes del benceno en el estudio de las reacciones que sufre el naftaleno. Para el cálculo de producción de coque se consideró la ecuación II.30, valor posteriormente utilizado para el balance de masa de la reacción del naftaleno.

IV.ii.b. Craqueo térmico de naftaleno

Se prepararon soluciones al 25 % de naftaleno en benceno para las experiencias de conversión térmica y catalítica. Las experiencias de craqueo térmico en ausencia de catalizador ayudan a evaluar su posible influencia en la producción y distribución de productos de reacción.

Se realizaron ensayos de craqueo térmico al mayor tiempo de reacción (8 s) y a 450 °C. La producción de los hidrocarburos resultantes fue del 4,55 %, observándose una mayor conversión térmica que para la decalina (Capítulo III) y menor que para la tetralina (IV.i.a). Moldoveanu (2010) propone que los hidrocarburos con más de un anillo aromático deberían presentar un comportamiento similar al benceno y el tolueno, a temperaturas menores a 560 °C. A temperaturas superiores, en particular el naftaleno podría formar radicales naftiles $C_{10}H_7^{\bullet}$ y formar naftilnaftalenos.

Como productos de reacción se observaron C_2 , $C_2^=$, C_3 , $C_3^=$, $iC_4^=$, benceno, tolueno, xilenos, 3C-Bz y bifenil. El benceno ocupó el 90 % de la conversión térmica, lo que podría atribuirse a reacciones de apertura de anillo y posterior craqueo.

Como la conversión térmica es menor al 5%, su aporte en las experiencias de craqueo catalítico se consideró despreciable.

IV.ii.c. Actividad de los catalizadores en la conversión de naftaleno

En la Figura IV.11 se observan los perfiles de conversión de los cinco catalizadores en estudio, distinguiéndose claramente que la actividad sobre el catalizador fresco CatDi-F es ascendente en el tiempo de reacción, mientras que sobre el catalizador equilibrado y los catalizadores modificados tiende a estabilizarse. La conversión de naftaleno a los dos segundos sobre el catalizador fresco supera en un 50% la actividad de los otros catalizadores y a los ocho segundos de reacción esta diferencia aumenta hasta un 100 %, dado el menor contenido de zeolita en los catalizadores modificados (producto del tratamiento hidrotérmico al que fueron sometidos para modificar su actividad) y en el catalizador equilibrado.

Los catalizadores modificados por tratamiento hidrotérmico Cat-1 y Cat-5 presentan una conversión algo mayor que el catalizador equilibrado, y el catalizador Cat-3 presenta conversiones similares.

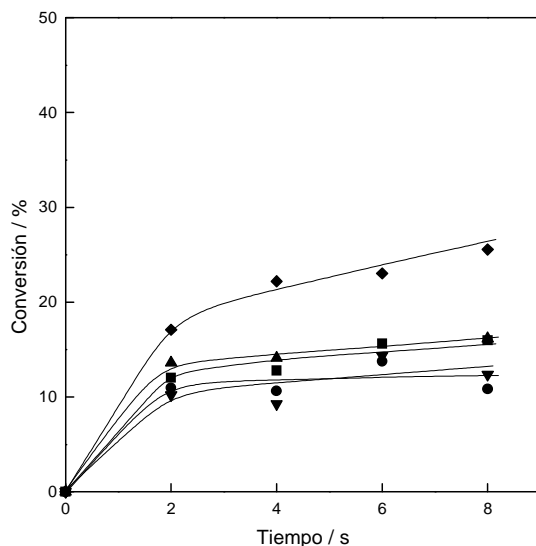


Figura IV.11. Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

En la Figura IV.12 se grafica conversión en función del tamaño de celda unidad. Los perfiles se correlacionan según su actividad por contenido de zeolita para los diferentes catalizadores.

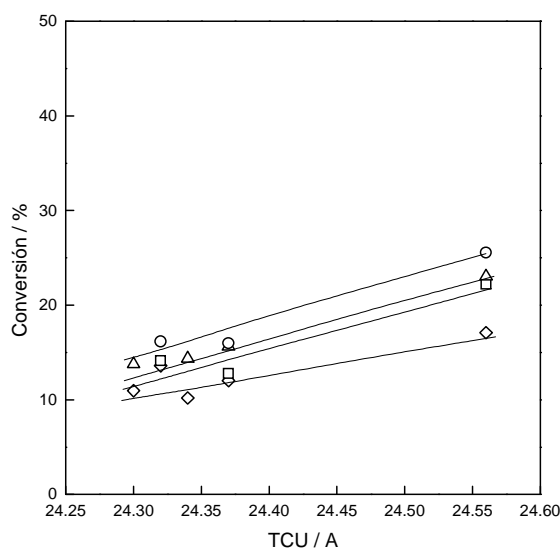


Figura IV.12. Conversión de naftaleno en función del tamaño de celda unidad, a 450 °C.

Símbolos: (◇) 2 s, (□) 4 s, (Δ) 6 s, (○) 8 s.

IV.ii.d. Distribución de productos

La distribución de productos obtenidos sobre los catalizadores modificados y comerciales a una conversión aproximada de 15% se muestra en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Distribución de productos (% p, excluido el coque) en la conversión de naftaleno sobre catalizadores modificados en laboratorio (conversión aproximada 15 %). Cat/Oil: 1,12.

Productos	Temperatura 450 °C.				
	CatDi-F	Cat-1	Cat-3	Cat-5	Ecat-DI
	2s	6s	6s	4s	6s
	17,09	15,63	14,36	14,12	13,76
C ₁ -C ₂	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
C ₃	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01
C ₄ olefinas	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
C ₄ parafinas	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Benceno	10,37	9,15	8,48	9,53	11,48
Tolueno	0,29	0,15	0,10	0,05	0,04
C ₈ nafténicos	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
C ₈ aromáticos	0,17	0,18	0,11	0,03	0,02
C ₉ aromáticos	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00
Indano	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Tetralina	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Naftaleno	82,91	84,37	85,64	85,88	86,24
C ₁₁ aromáticos	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00
Metil Naftaleno	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
C ₁₁ Nafténico-Aromáticos	0,15	0,27	0,19	0,19	0,16
C ₁₂ ⁺ aromáticos	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01

De acuerdo a la distribución de hidrocarburos observada, se aprecia que las principales reacciones que se producen son: craqueo (Cr), transferencia de hidrógeno (TH) y alquilación-desproporción (Des).

El craqueo puede considerarse representado por compuestos C₁-C₉ (olefinas, parafinas, nafténicos, nafténico-aromáticos y aromáticos), la transferencia de hidrógeno por compuestos de tipo indano, tetralina y C₁₁ nafténico-aromáticos y las reacciones de alquilación-desproporción pueden ser particularmente representadas por el rendimiento de aromáticos alquilados o nafténico-aromáticos C₁₁⁺ tales como metilnaftaleno y C₁₂⁺ aromáticos.

El conocimiento de que las reacciones de craqueo catalizadas por superficies ácidas proceden vía iones carbenio intermediarios en la superficie (Gates et al., 1979),

lleva a considerar que la reacción del naftaleno puede iniciarse con la formación de un ión naftaleno, provocado por el ataque electrofílico del protón de la superficie del catalizador sobre los anillos de su estructura, recordando que un anillo bencénico es una fuente rica de electrones (nucleófilo) (Morrison, 1985). Esto da como resultado el ión 1,2 dihidronaftaleno con un carbocatión secundario en la posición dos, la cual es más estable que otros iones posibles a formar, debido a que se mantiene una estabilidad completa por resonancia de un anillo bencénico, tal cual se sugiere para reacciones de sustitución electrofílica en el naftaleno (Morrison, 1985). Deward (1969) sostiene que en la protonación de aromáticos como el benceno y naftaleno, el naftaleno muestra un carácter más básico que el benceno y que es protonado preferentemente en la posición α , es decir el protón se posiciona en el carbono 1 y se forma el carbocatión secundario en el carbono 2.

La formación de este tipo de iones carbenio aromáticos es sugerido también por Moljord et al. (1994), particularmente en estructuras como el pireno, que contiene cuatro anillos como si fueran dos naftalenos fusionados. A partir de este ión podría explicarse la formación de productos livianos C_1 - C_9 por apertura de un anillo y posterior ruptura del alquil formado (Cr). Por otro lado la interacción de dos de esos iones por alquilación o desproporción (Des) u oligomerización hacia la formación de moléculas más complejas (tipo coque con un alto grado de insaturación generando hidrógeno) podría existir en la formación de compuestos tipo tetralina e indano, identificados entre los productos de reacción.

IV.ii.e. Reacciones químicas

El análisis del comportamiento de las reacciones en función de la conversión, muestra un orden relativo de selectividad donde se favorecen los hidrocarburos provenientes de la reacción de craqueo (Cr), en segundo lugar los provenientes de la transferencia de hidrógeno (TH), seguidos por la producción de hidrocarburos por alquilación-desproporción (Des).

En la Figura IV.13 se puede observar que en la producción de hidrocarburos provenientes de la reacción de craqueo la diferencia de actividad entre los catalizadores es poco pronunciada.

La producción de hidrocarburos a partir de las reacciones de transferencia de hidrógeno y desproporción no supera el 0,3 % y por lo tanto es difícil identificar alguna tendencia respecto a las características particulares de cada catalizador.

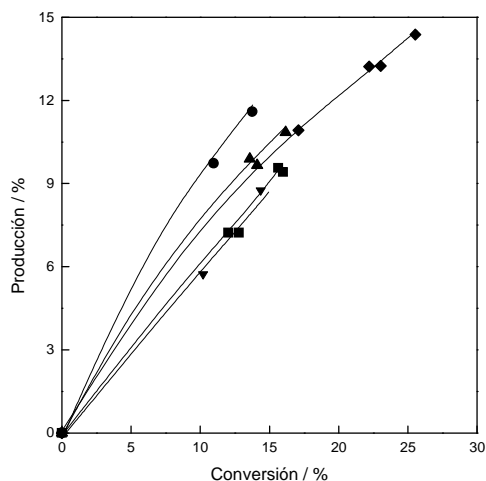


Figura IV.13. Producción obtenida para la reacción de craqueo en función de la conversión (%) de naftaleno sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

IV.ii.f. Producción de olefinas, parafinas, nafténicos y aromáticos

En la Figura IV.14 se presenta la producción de los hidrocarburos agrupados por familias para el ejemplo del catalizador fresco CatDi-F, apreciándose una alta selectividad hacia los compuestos aromáticos; el mismo comportamiento se observa sobre el resto de los catalizadores.

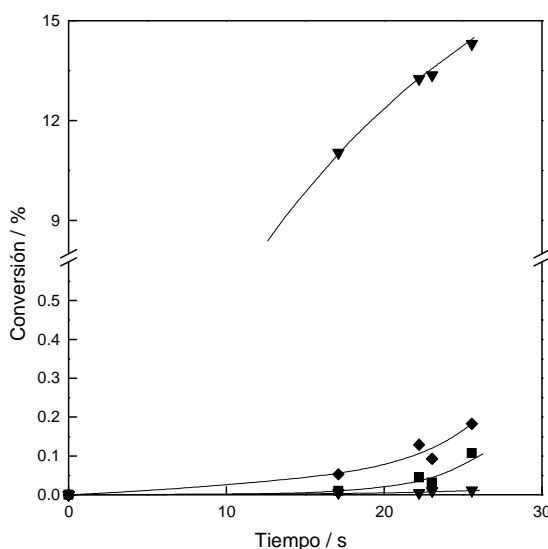


Figura IV.14. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de naftaleno sobre el catalizador fresco CatDi-F.

Símbolos: (◆) Olefinas, (■) Parafinas, (▲) Nafténicos, (▼) Aromáticos

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

En la Figura IV.15 se presentan las producciones de los diversos tipos de hidrocarburos y se observa lo siguiente:

Primero, la producción de aromáticos presenta un comportamiento similar a los productos provenientes de la reacción de craqueo (Figura IV.13A).

Segundo, la producción de olefinas sobre el catalizador fresco es mucho mayor que sobre el resto de catalizadores estudiados, y su baja producción dificulta identificar alguna tendencia (Figura IV.15B).

Tercero, la producción de parafinas y nafténicos es favorecida solo sobre el catalizador fresco CatDi-F (Figuras IV.15C y IV.15D).

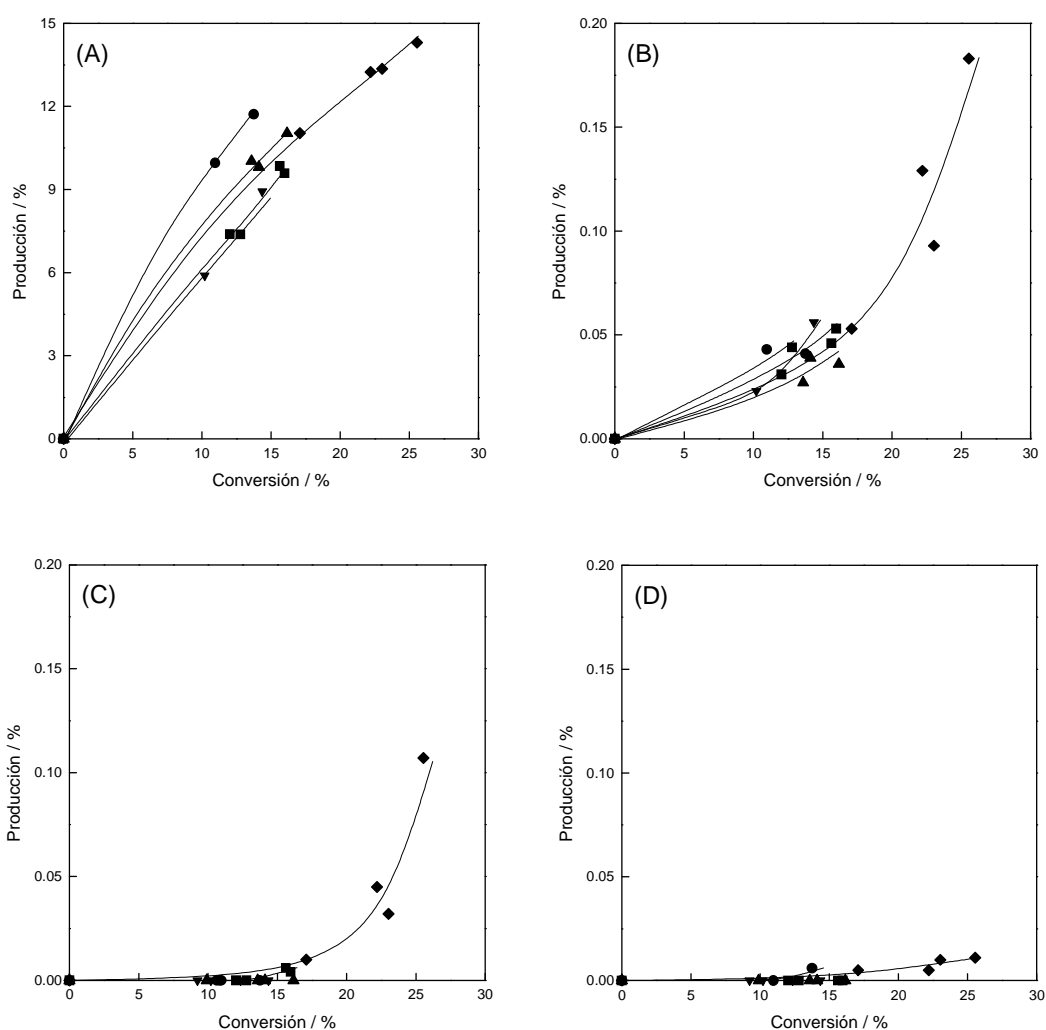


Figura IV.15. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de naftaleno sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

(A) Aromáticos (B) Olefinas, (C) Parafinas, (D) Nafténicos;

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

La producción de olefinas, parafinas y nafténicos es despreciable a partir del naftaleno sobre los catalizadores modificados y equilibrado, y muy reducida sobre el catalizador fresco.

IV.ii.g. Formación de compuestos aromáticos

El estudio de la producción de aromáticos por grupos: livianos C_6-C_9 , intermedios C_{10} y pesados C_{11+} , refleja que los catalizadores modificados mantienen el mismo comportamiento que los catalizadores comerciales, favoreciendo la formación de aromáticos livianos C_6-C_9 y aromáticos pesados C_{11+} , aunque estos últimos con producciones menores al 0,3%. No se forman aromáticos intermedios C_{10} .

En la Figura IV.16 se presentan los perfiles de producción de hidrocarburos aromáticos. Se observa que la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 (Figura IV.16A) mantiene la tendencia de productos provenientes de la reacción de craqueo (Figura IV.13A). En cuanto a los aromáticos C_{11+} (Figura IV.16B), todos los catalizadores presentan un perfil similar, creciente con el aumento de conversión.

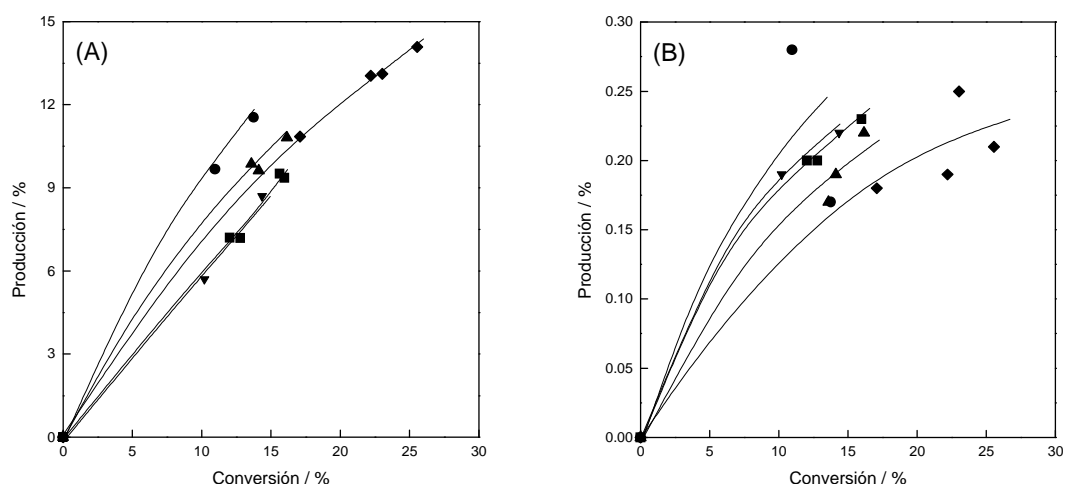


Figura IV.16. Producción de los grupos de compuestos aromáticos en función de la conversión (%) de naftaleno sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C. (A) C_6-C_9 , (B) C_{11+} ; Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI;

La falta de productos aromáticos intermedios C_{10} a partir del naftaleno no descarta la reacción de apertura de anillo que formaría mono-aromáticos alquilados, paso obligatorio para la producción de aromáticos livianos C_6-C_9 .

La observación anterior se puede visualizar mejor en la Figura IV.17A, donde sobre todos los catalizadores el aromático con mayor producción es el benceno. La clasificación mono- y di-aromáticos (Figuras IV.17B y IV.17C) aclaran aún más esta tendencia, la producción de di-aromáticos pesados es mínima principalmente metil naftalenos y bifenil.

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

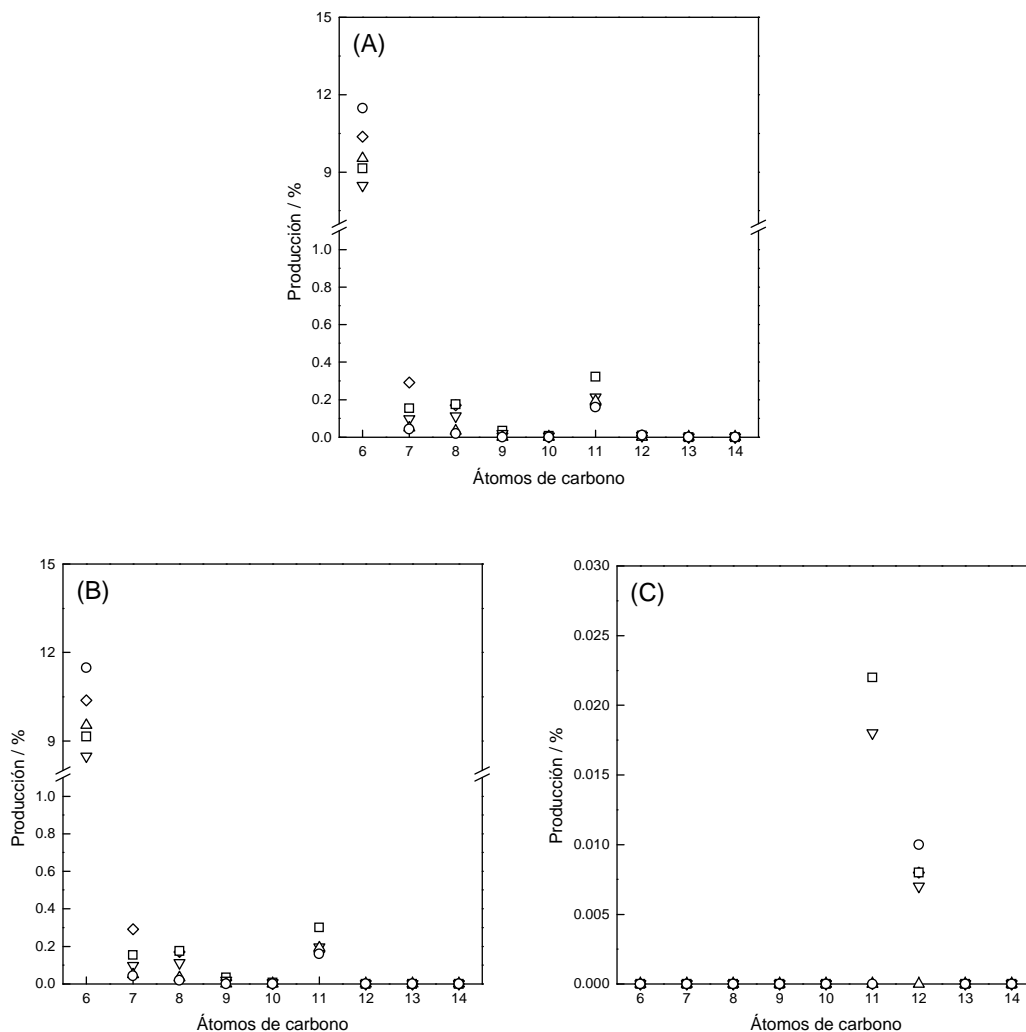


Figura IV.17. Producción de los compuestos aromáticos en función del número de átomos de carbono a una conversión de aproximada de 15 % de naftaleno a 450 °C.

(A) Aromáticos Totales, (B) Mono-aromáticos, (C) Di-aromáticos;

Símbolos: (◇) CatDi-F, (□) Cat-1, (▽) Cat-3, (△) Cat-5, (○) Ecat-DI.

IV.ii.h. Producción de coque

El benceno (Becker y Föster, 1997) y el naftaleno han sido tomados como moléculas modelo para el estudio de la formación de depósitos carbonosos. Appleby et al. (1962), al estudiar la formación de coque a partir de naftaleno sobre catalizador fresco de sílice-alúmina a 500°C y presión atmosférica, logró una conversión de 7,7 % repartido en 1,6 para productos gaseosos y 6,4 para coque, es decir que prácticamente el 83 % de los productos de reacción fue coque.

La producción de coque observada sobre los catalizadores comerciales y modificados también es elevada (Figura IV.18). Sobre el catalizador fresco y a 26 % el coque representa un 40 % del total de productos. Cabe señalar que la producción de

coque es mayor sobre todos los catalizadores que las obtenidas con la tetralina y la decalina.

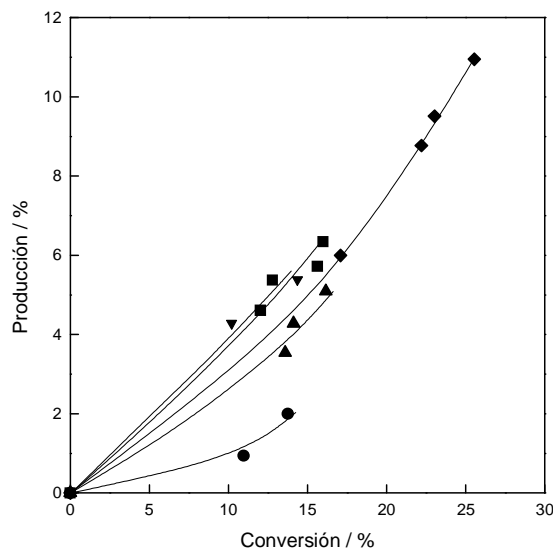


Figura IV.18. Producción de coque (%) en función de la conversión (%) de naftaleno sobre los catalizadores comerciales y modificados a 450 °C.

Símbolos: (◆) CatDi-F, (■) Cat-1, (▼) Cat-3, (▲) Cat-5, (●) Ecat-DI.

IV.ii.i. Mecanismo de reacción de naftaleno

En relación a la formación de hidrocarburos aromáticos a partir del naftaleno, se puede afirmar que la presencia de anillos bencénicos en la estructura del reactivo de partida influye en la formación directa de aromáticos, y en el tipo de aromáticos a formar (mono-aromáticos provenientes de reacciones de apertura de anillo (AA) seguida de craqueo (Cr), que generan principalmente benceno entre los aromáticos livianos C_6 - C_9 , y di-aromáticos que se favorecen por reacciones de alquilación y desproporción (Des) en el rango de aromáticos pesados C_{11+}).

Esta descripción sugiere que bajo las condiciones operativas empleadas en esta Tesis, podría existir una ruta principal de reacción: la apertura de un anillo bencénico seguida de la ruptura de la cadena lateral.

En la Figura IV.19 se presenta una propuesta de mecanismo de reacción para el naftaleno.

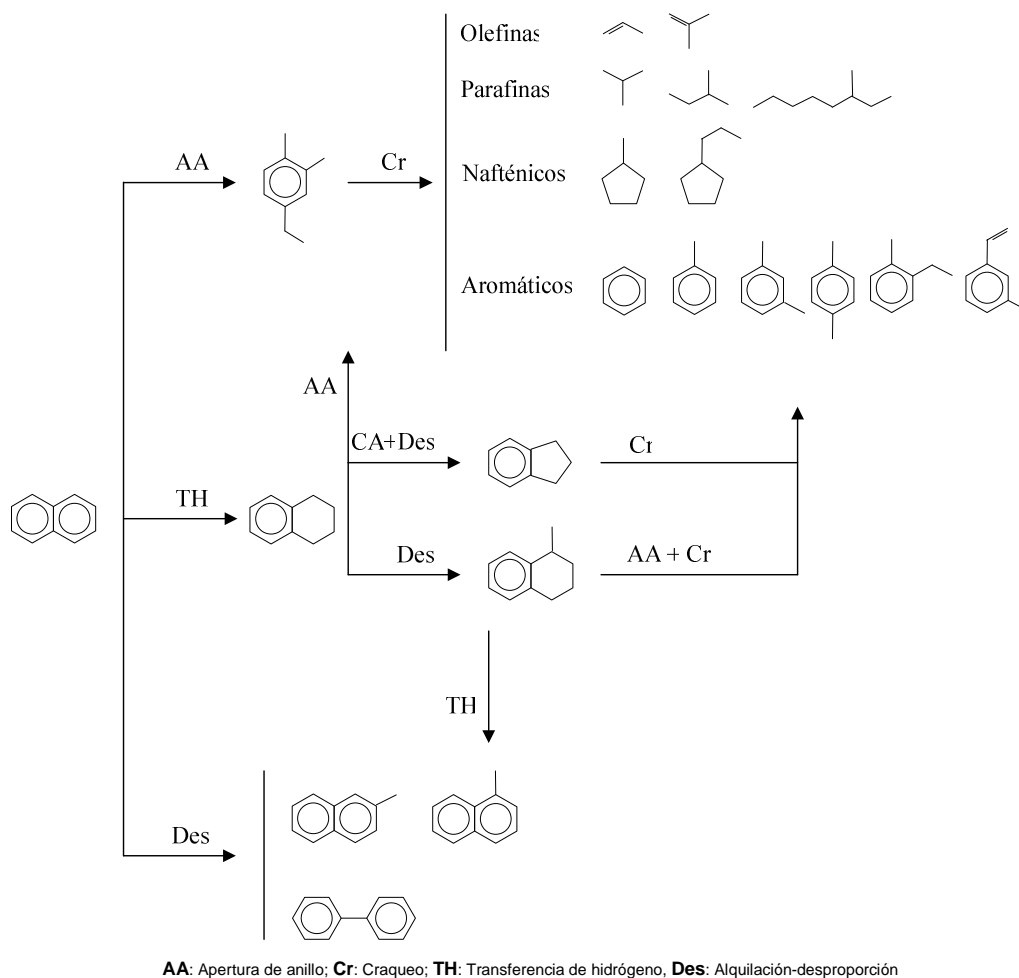


Figura IV.19. Mecanismo propuesto para la reacción de naftaleno.

IV.iii. Efecto de la aromaticidad creciente en los compuestos modelos livianos: decalina, tetralina y naftaleno

De acuerdo a los resultados observados en la conversión de decalina (Capítulo III), tetralina y naftaleno (este capítulo) sobre los catalizadores comerciales y modificados, la presencia creciente de anillos con carácter aromático en la estructura del reactivo modelo influye en diferentes aspectos:

La reactividad de los compuestos modelo disminuye a medida que aumenta el grado de aromaticidad en el compuesto en estudio (Figuras III.8, IV.2 y IV.11)

Los perfiles de conversión en función del tiempo de reacción muestran que tienden más notoriamente a valores constantes a medida que aumenta la aromaticidad del compuesto modelo (Figuras III.8, IV.2 y IV.11).

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de gasolina pesada y LCO

La formación de productos en el rango de la gasolina se insinúa decreciente mientras la de gases C_1 - C_4 disminuye claramente a medida que aumenta la aromaticidad del reactivo (Tablas III.2, IV.1, IV.2).

La producción de coque es creciente con el grado de aromaticidad del reactivo siendo particularmente elevada cuando se utilizó naftaleno (Figuras III.15, IV.9 y IV.18).

La selectividad hacia la producción de compuestos aromáticos tiende a aumentar con el grado de aromaticidad del reactivo (Fig III.12D, Fig IV.6E, Fig, IV.15) diferenciándose el tipo de compuesto aromático formado. Se producen principalmente compuestos mono- o di-aromáticos cuyos puntos de ebullición están situados en el rango de la gasolina.

CAPÍTULO V

CONVERSIÓN DE

NAFTÉNICO-AROMÁTICOS

Y AROMÁTICOS EN EL RANGO

DE LCO Y HCO

En este capítulo se evalúa la conversión de compuestos modelos de aromáticos alquilados, nafténico-aromáticos y aromáticos policíclicos presentes en el rango de LCO y HCO.

El propósito de estas experiencias es dilucidar el aporte de sus productos de reacción hacia el contenido de aromáticos en los combustibles de interés como el diesel y el efecto de la cantidad de zeolita Y contenida en los catalizadores de origen industrial, fresco CatDi-F y equilibrado Ecat-DI. Las condiciones operativas fueron descritas previamente en la Tabla II.16. Para mayor simplicidad, sólo se utilizaron dos catalizadores, dada la similitud observada entre los desaluminizados con vapor y el equilibrado en muchos aspectos, como se discutiera en capítulos anteriores.

Para un mejor manejo de los compuestos modelos, se prepararon soluciones al 10 y 5 % en benceno, condicionado en algunos casos por el estado sólido de algunos reactivos a temperatura ambiente y en otros por la pequeña cantidad que fue posible adquirir.

V.i. Reactividad del solvente (benceno)

En el Capítulo IV se presentaron los resultados de las conversiones térmicas y catalíticas del solvente puro, al mayor tiempo de contacto de ocho segundos y a la temperatura de 450 °C. Tales resultados revelaron la baja actividad del benceno sobre los catalizadores con conversiones del 0,35 % en ambos casos. De esta conversión el 90 % es coque. En resumen, estos resultados sugieren una mínima interferencia de los productos del benceno. Para el coque se consideró la Ecuación II.30 al realizar el balance de masas de la reacción de los compuestos modelos.

V.ii. Reactividad de aromáticos alquilados

V.ii.a. Feniloctano

El feniloctano es un mono-aromático alquilado con una cadena de 8 átomos de carbono, que se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del LCO, muy cercano a los dimetilnaftalenos.

Las experiencias de conversión térmica revelan que este reactivo es activo a 450 °C, con una conversión del 25,1 %. El principal hidrocarburo formado es el benceno, con una abundancia del 83 %, pudiendo explicarse esta selectividad por la ruptura de la cadena alifática sobre el anillo bencénico. Moldoveanu (2010) menciona que la formación de radicales libres en la pirólisis de compuestos aromáticos alquilados se inicia con la ruptura del enlace entre dos átomos de carbono con hibridación sp^3 , y Burklé-Vitzthum et al. (2004) mencionan que los compuestos alquil aromáticos de cadena larga se

caracterizan porque el enlace C-C en la posición beta de la ramificación desde el carbono donde se posiciona la cadena lateral en el anillo de benceno tiene una energía de enlace inferior a todos los otros enlaces C-C; es decir que podrían formarse compuestos tales como tolueno, etil benceno y/o benceno polisustituidos con cadenas alifáticas cortas tales como trimetilos y xilenos. Todos estos compuestos fueron identificados como productos de reacción del feniloctano. Como se mostrará luego, Moldoveanu (2010) sugiere que compuestos como el tolueno tienen la capacidad de formar pares de radicales tales como: bencilo - hidrógeno y fenilo - metilo, lo que explicaría la presencia elevada de benceno luego de la saturación del radical fenilo con hidrógeno. Además, la cadena lateral también puede fraccionarse en radicales más cortos y saturarse con hidrógeno, lo que explicaría la presencia de compuestos desde C₂ hasta C₈ pero en baja proporción.

Los perfiles de conversión catalítica se presentan en la Figura V.1, donde se observa que la conversión se incrementa en el transcurso del tiempo y que sobre el catalizador fresco la conversión es mayor, lo que puede explicarse por el mayor contenido de zeolita.

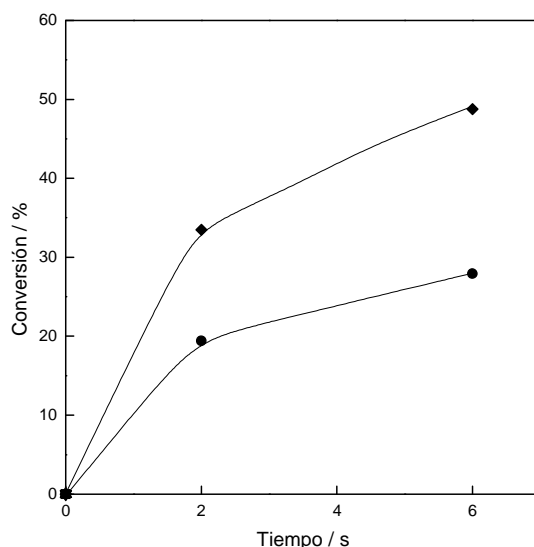


Figura V.1. Conversión de feniloctano en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

En la Tabla V.1 se presentan las producciones de los hidrocarburos formados a una conversión cercana al 30 % sobre ambos catalizadores.

 Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de LCO y HCO

Tabla V.1. Distribución de productos (% p, excluido el coque) en la conversión de feniloctano sobre catalizadores de origen industrial (conversión aproximada 30 %).

Cat/Oil: 1,12. Temperatura 450 °C.

Productos	CatDi-F	Ecat-DI
	2 s	6 s
	33,48	27,92
C ₁ -C ₂	0,09	0,11
C ₃	0,53	0,35
C ₄ olefinas	0,40	0,56
C ₄ parafinas	1,13	0,34
C ₅ olefinas	0,15	0,21
C ₅ parafinas	0,66	0,33
C ₆ olefinas	0,02	0,00
C ₆ parafinas	0,10	0,06
C ₆ nafténicos	0,02	0,02
Benceno	17,39	17,67
C ₇ parafinas	0,07	0,09
Tolueno	1,33	0,40
C ₈ parafinas	0,11	0,17
C ₈ nafténicos	0,04	0,05
C ₈ aromáticos	1,00	0,37
C ₉ parafinas	0,15	0,08
C ₉ aromáticos	0,61	0,37
C ₉ nafténico-aromáticos	0,15	0,25
Decalina	0,01	0,02
C ₁₀ aromáticos	0,20	0,20
C ₁₀ nafténico-aromáticos	0,05	0,05
Tetralina	0,04	0,06
Naftaleno	0,41	0,39
Metil Naftaleno	0,15	0,15
C ₁₁ nafténico-aromáticos	0,03	0,03
C ₁₂ aromáticos	0,19	0,29
Bifenil	0,07	0,05
C ₁₂ nafténico-aromáticos	0,00	0,02
C ₁₃ aromáticos	0,40	0,56
Feniloctano	66,52	72,08
C ₁₄ aromáticos	0,24	0,31
Fenantreno	0,03	0,00
C ₁₄ nafténico-aromáticos	0,02	0,04

La distribución de productos obtenida muestra que este compuesto modelo podría sufrir principalmente reacciones de craqueo (Cr), con productos de C_1 a C_{13} átomos de carbono por molécula, a partir de la ruptura parcial o contra el anillo de la cadena lateral C_8 unida al benceno y en menor grado por ciclización de la cadena lateral. Corma et al. (1992), al estudiar el craqueo de alquilaromáticos de cadena larga sobre zeolita Y, sugieren que su mecanismo de conversión es mucho más complejo que el de los alquilaromáticos de cadena corta, identificando como reacciones principales a 1) desalquilación, que podría dar benceno y su correspondiente olefina de la cadena lateral C_n (n=número de átomos de carbono de la cadena lateral); 2) a la ruptura parcial de la cadena lateral produciendo fragmentos C_m y alquilbencenos de cadena lateral $C_{(n-m)}$ con $m < n$, y 3) a la formación de aromáticos bicíclicos por la alquilación de un ión carbenio a un alquilaromático de cadena corta intermedia y luego el cierre del anillo.

Estas reacciones podrían iniciarse, al igual que en el caso de la tetralina, por un ataque electrofílico del protón de sitios ácidos hacia la nube electrónica del anillo aromático (nucleófilo) (Morrison, 1985), pudiendo formar el carbocatión bencílico. Además Lemberon et al. (1984) sugieren la formación de este tipo de carbocationes como parte de un mecanismo puramente ácido en la reacción de bencenos alquilados.

Particularmente en las condiciones de trabajo de esta Tesis se podría considerar que se favorece como reacción inicial la ruptura parcial de la cadena lateral, pero la producción de pares tolueno - nC_7 o etilbenceno - nC_6 es reducida, lo que indica que esta reacción sucede en menor grado. Por el contrario, la reacción de desalquilación que debería producir benceno y su par C_8 parece ser la más favorecida, si se observa la Tabla V.1 y la Figura V.2, donde se distingue que existe una alta producción de benceno, con una selectividad superior al 50 % sobre ambos catalizadores. Sin embargo la producción de hidrocarburos con ocho átomos es muy reducida como para considerarla similar a la del benceno, lo que podría explicarse por la ruptura de la cadena C_8 en fracciones más cortas.

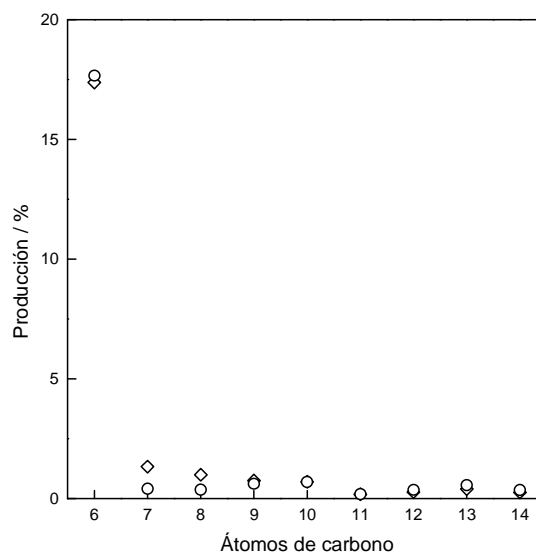


Figura V.2. Producción de los compuestos aromáticos en función del número de átomos de carbono a una conversión cercana al 30% de feniloctano. Símbolos: (◇) CatDi-F, (○) Ecat-DI.

Al comparar el craqueo de tres alquilaromáticos de cadena larga como el fenilhexano, feniloctano y fenildecano a 500 °C y sobre REY, Watson et al. (1997) observaron que la desalquilación fue más evidente sobre el fenilhexano, con una selectividad de benceno del 0,5 y de C₆ con valores próximos a los del benceno, concluyendo que en alquilaromáticos de cadena corta la desalquilación es más importante. Por otro lado, observaron que la producción de benceno en el caso de los dos restantes alquilaromáticos también era alta con una selectividad de 0,4 para ambas; sin embargo, el C₈ a partir del feniloctano y C₁₀ a partir del fenildecano presentaban selectividades bajas por lo que sugieren que estos son más susceptibles a reacciones secundarias.

En este sentido Buchanan et al. (1996) al estudiar el craqueo de olefinas a 500 °C sobre zeolita ácida HZSM-5, en el craqueo del 1-octeno encontraron productos de C₃=, C₄= y C₅=, lo que muestra una tendencia hacia el craqueo de fragmentos iguales o mayores a C₃.

Algo similar podría suceder con el C₈ formado en la desalquilación del feniloctano, que podría sufrir reacciones secundarias de ruptura favoreciendo fracciones de C₃, C₄ y C₅ (ver Tabla V.1). Smirniotis y Ruckenstein (1994) observaron una producción alta de olefinas y parafinas C₃ y C₄ en la reacción de n-octano y 1-octeno sobre zeolita Y, y que a partir del 1-octeno se favorecía la formación de aromáticos C₆ a C₈, principalmente tolueno.

Tal como se concluyó en el capítulo anterior, la presencia de anillos aromáticos en la molécula modelo favorece la formación de hidrocarburos aromáticos y las reacciones

distintas a la transferencia de hidrógeno sólo permitirán cambiar la estructura del aromático a formar. En este sentido se pueden identificar compuestos provenientes de la reacción de alquilación y ciclización, como lo sugieren Corma et al. (1992); entre estos productos se puede mencionar al bifenil, fenantreno y C_{14} nafténico-aromáticos como el metilfluoreno, aunque es obvio que las condiciones de trabajo no favorecen este tipo de reacciones, vista su producción (ver Tabla V.1).

En la Figura V.3 se grafica la producción de los hidrocarburos por familias sobre el catalizador fresco CatDi-F. Se puede apreciar una alta producción de aromáticos, siendo éste el mismo comportamiento observado sobre el catalizador equilibrado.

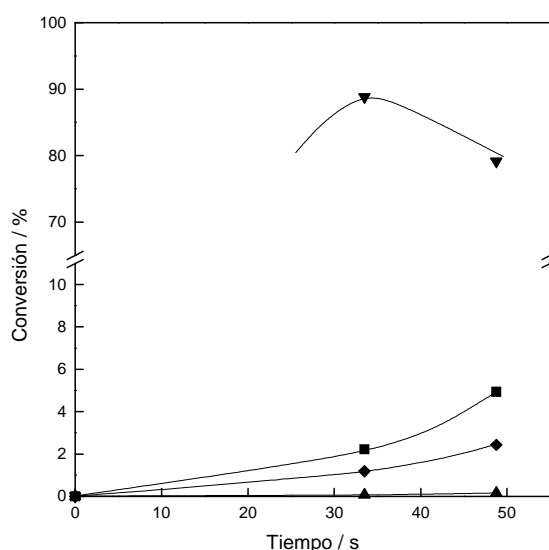


Figura V.3. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de feniloctano sobre el catalizador fresco CatDi-F a 450 °C.

Símbolos: (◆) Olefinas, (■) Parafinas, (▲) Nafténicos, (▼) Aromáticos.

Al comparar la producción de cada una de estas familias sobre los dos catalizadores, se observa que la de olefinas y parafinas se favorece sobre el catalizador fresco (Figuras V.4A y V.4B), y la de aromáticos sobre el catalizador equilibrado (Figura V.4C). Este comportamiento podría depender del contenido de sitios ácidos activos en la zeolita del catalizador, siendo mayor en el catalizador fresco CatDi-F, lo que favorecería las reacciones de desalquilación seguidas de reacciones secundarias de craqueo de la cadena lateral C_8 .

No se grafica la comparación de nafténicos sobre ambos catalizadores debido a que su producción es mínima y su interpretación puede ser errónea.

Conversión de nafténico-aromáticos y aromáticos en el rango de LCO y HCO

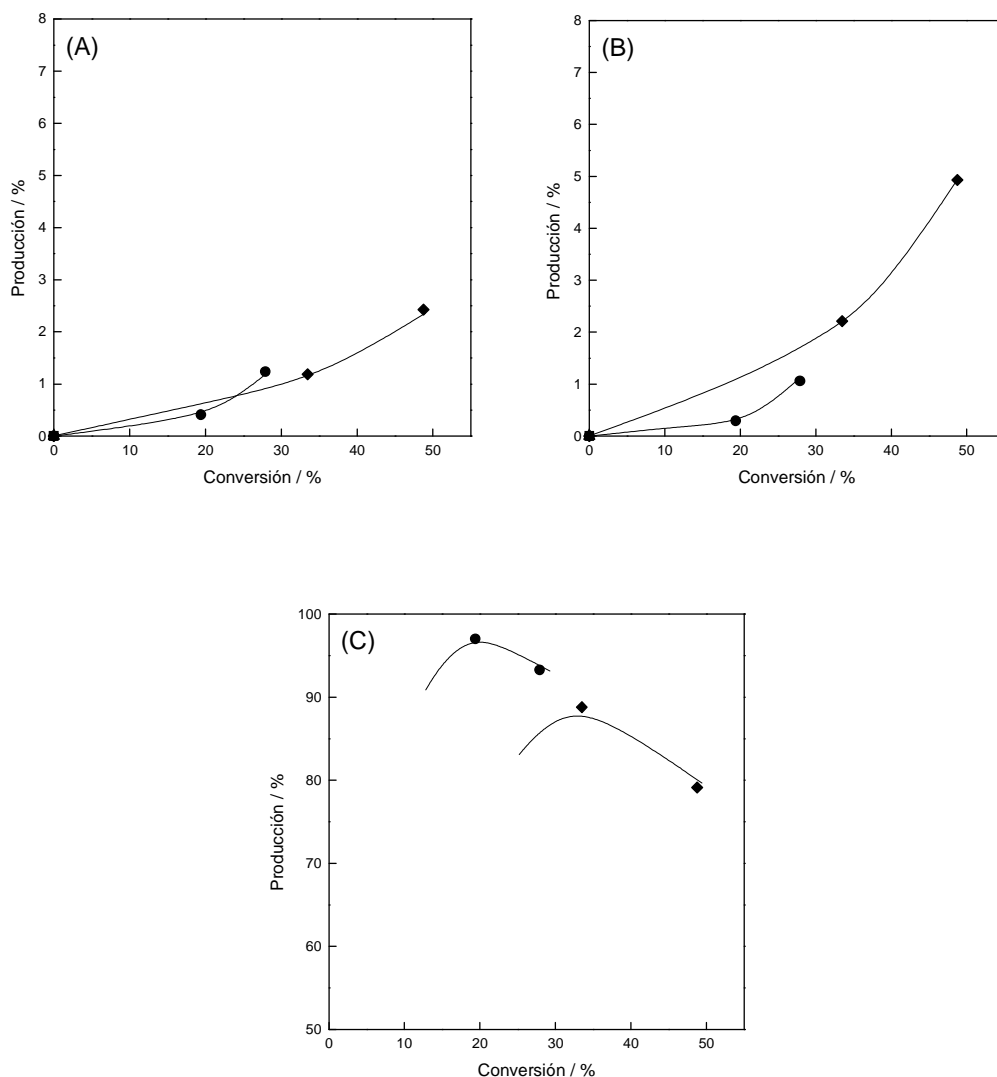


Figura V.4. Producción de los distintos tipos de compuestos en función de la conversión (%) de fenol sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C.

(A) Olefinas, (B) Parafinas, (C) Aromáticos; Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI;

La producción de coque muestra un perfil creciente sobre ambos catalizadores, con una mayor producción sobre el fresco, que podría deberse a la mayor formación de compuestos aromáticos con dos o más anillos como el fenantreno (ver Tabla V.1), los que podrían consumirse en la formación de coque (Corma et al., 1994) y explicar la disminución en la producción de compuestos aromáticos (Figura V.4C).

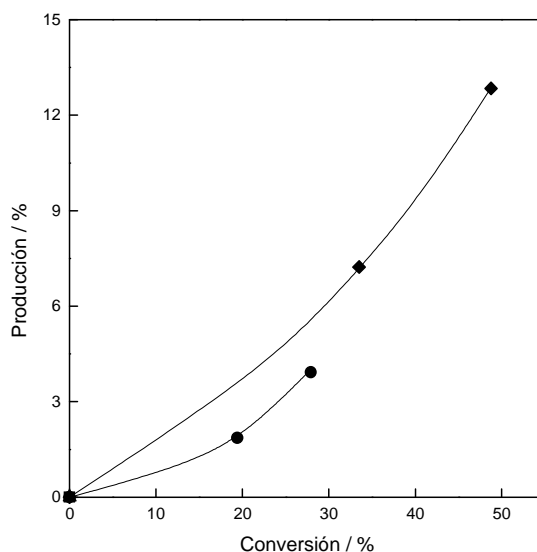


Figura V.5. Producción de coque (%) en función de la conversión (%) de feniloctano sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (◆) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

V.ii.b. Bifenil

El bifenil es un aromático compuesto por dos anillos de benceno, que se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del LCO, muy cercano a las dimetiltetralinas, cuya estructura se observa en la Figura V.6. Se lo podría considerar como di-aromático, pero a diferencia del naftaleno no se comparten átomos de carbono entre anillos. En este caso podría considerarse que uno de los bencenos actúa como anillo aromático sustituyente (Morrison, 1985), de ahí su fórmula $C_6H_5C_6H_5$.

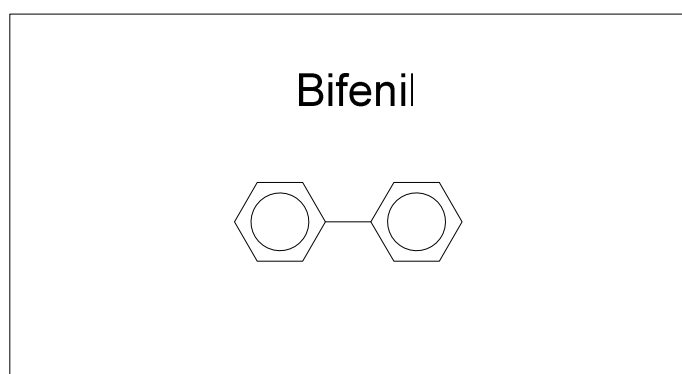


Figura V.6. Estructura del bifenil.

La conversión térmica de este reactivo a 450 °C llega a 6,24 %, siendo el producto mayoritario el benceno, con el 94 % de producción, como consecuencia de la ruptura del enlace C-C que une los dos anillos. Moldoveanu (2010) sugiere que los alquil aromáticos

pueden formar radicales separando al grupo fenilo de su sustituyente, en este caso particular otro grupo fenilo, lo que explicaría la presencia elevada de benceno luego de la saturación de estos radicales con hidrógeno, que podrían ser también radicales o provenientes de la formación de compuestos como el naftaleno, considerando que el bifenil contiene 10 átomos de hidrógeno y el naftaleno tan sólo 8. Por otro lado, una parte de los radicales fenilo podría fraccionarse en radicales más cortos y saturarse con hidrógeno, lo que explicaría la presencia de compuestos C_2 y C_4 , aunque en muy baja proporción.

El perfil de conversión catalítica se reporta en la Figura V.7, en la que se observan conversiones de aproximadamente 8 % sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI y de 20 % sobre el catalizador fresco CatDi-F, debido a su mayor actividad. La actividad presentada por estos catalizadores puede considerarse alta. Appleby et al. (1962), al tomar al bifenil como reactivo modelo para estudiar la formación de coque, observaron una conversión del 6,3 % sobre catalizador fresco de sílice-alúmina a 500 °C siendo sus productos 1,6 % de gases y 4,7 % de coque.

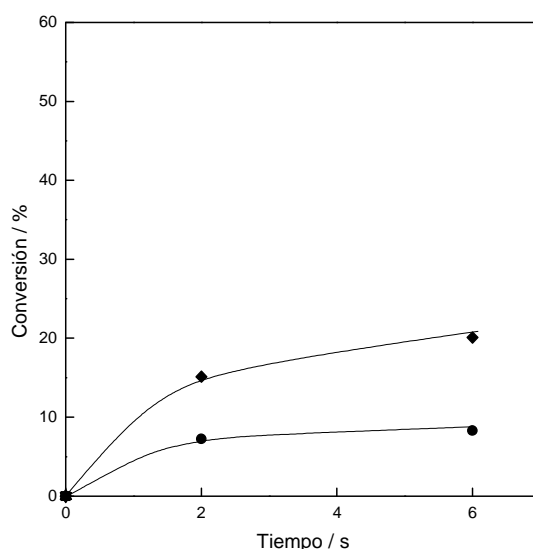


Figura V.7. Conversión de bifenil en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

Como productos principales en la conversión del bifenil se podrían considerar prácticamente sólo benceno y coque, con producciones superiores al 57 y 32 % sobre el catalizador fresco CatDi-F y 67 y 28 % sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI, respectivamente, como se puede observar en la Figura V.8.

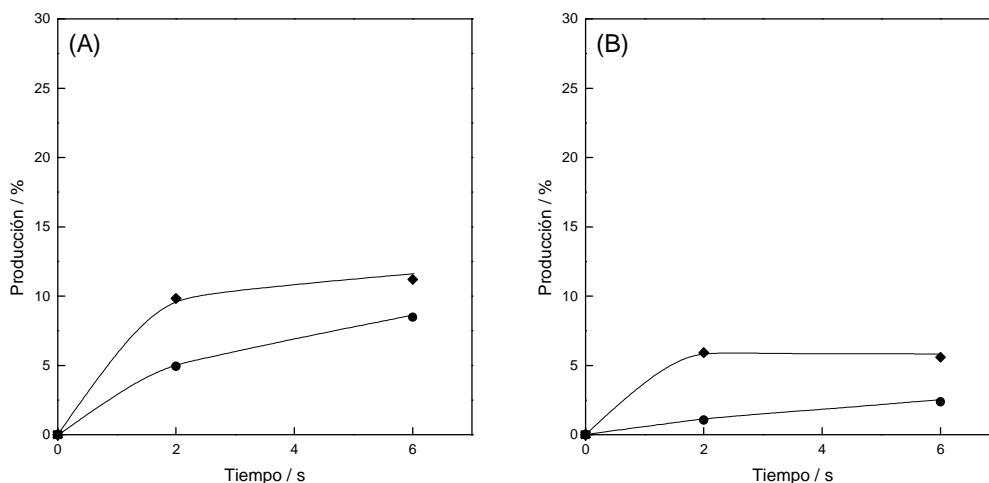


Figura V.8. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en la conversión de bifenil sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C.

(A) CatDi-F. (B) Ecat-DI; Símbolos: (♦) benceno, (●) coque.

La elevada producción de benceno sugiere que el bifenil sufre reacciones que pueden definirse como de desalquilación del grupo fenilo, una reacción que han observado Perez y Raimondo (1996) al estudiar la formación de fluoranteno sobre zeolitas. En ese trabajo se utilizó fenilnaftaleno (molécula que permitiría considerar la porción análoga representada por el grupo fenilo) sobre zeolitas acidas (H-ZSM5) entre 390 y 450 °C, encontrando como reacciones principales a la isomerización, a la fragmentación en benceno más naftaleno y a la autocondensación a fluoranteno. Particularmente en el bifenil la desalquilación podría iniciarse con la protonación de uno de los anillos formando un carbocatión bencílico, seguida de craqueo.

Por otro lado la formación de coque podría favorecerse por la estructura bicíclica del bifenil y sufrir reacciones de condensación con la eliminación de hidrógeno como lo remarcan Appleby et al. (1962) y Corma et al. (1994) al estudiar la formación de coque a partir de compuestos policíclicos.

La producción de benceno es relativamente estable, lo que podría sugerir que la reacción de desalquilación no evoluciona en el tiempo; sin embargo la producción ascendente de coque, sugiere que se favorecen las reacciones de condensación a mayor tiempo de reacción (Figura V.8).

V.iii. Reactividad de nafténico-aromáticos

V.iii.a. Fluoreno

El fluoreno es un compuesto nafténico-aromático que se caracteriza por tener dos

anillos bencénicos, en una disposición tipo bifenil además de un puente de carbono, que forman un ciclo pentano, manteniendo una estructura plana, como se observa en la Figura V.9. Se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del LCO, muy cercano a las 3C-naftalenos y dimetilbifenilos, después del feniloctano.

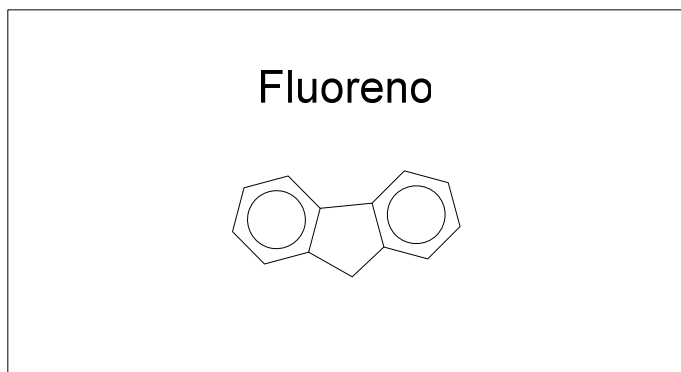


Figura V.9. Estructura del fluoreno.

La conversión térmica de este hidrocarburo develó que es muy activo a los 450 °C con una conversión del 60 %. Moldoveanu (2010) sugiere que la pirólisis de cicloalcanos puede verse afectada por la estructura de la molécula original, con la tendencia a formar moléculas más estables. En este caso la presencia de los anillos aromáticos influiría hacia la formación de compuestos estables con mayor aromaticidad, o sea, moléculas con mayor grado de insaturación y probablemente una producción considerable de hidrógeno en consecuencia. Esta observación justificaría la producción cercana al 4 % de un isómero de fenantreno $C_{14}H_{10}$ (identificado en el rango del LCO), cuya relación H/C 0,71 es inferior a la del fluoreno $C_{13}H_{10}$ (H/C=0,77), lo que implica una mayor insaturación en dicho isómero de fenantreno.

Por otro lado, la existencia de los puentes C-C (tipo bifenil) y C-C-C que unen los dos anillos aromáticos y su ruptura justificaría la producción elevada de benceno, cercana al 55 %, y la presencia de compuestos tales como tolueno, bifenil y naftaleno en muy baja proporción alrededor del 0,09, 0,012 y 0,014 % respectivamente. Es probable que estos productos, luego de la ruptura de los enlaces C-C sean iones intermediarios, los cuales para su desorción obtendrían los átomos de hidrógeno provenientes de la ruptura de enlaces C-H provocada por el efecto de la temperatura y conducente a la formación de compuestos con mayor grado de insaturación que el fluoreno.

El perfil de conversión catalítica se reporta en la Figura V.10, en la que se puede observar perfiles relativamente estables en el tiempo sobre ambos catalizadores, con una actividad superior del catalizador fresco CatDi-F. Sin embargo, estas actividades son muy superiores a la observada por Appleby et al. (1962), que al estudiar la formación de

coque a partir de fluoreno sobre catalizador fresco de sílice-alúmina a 500°C, observaron una conversión de sólo 13 %.

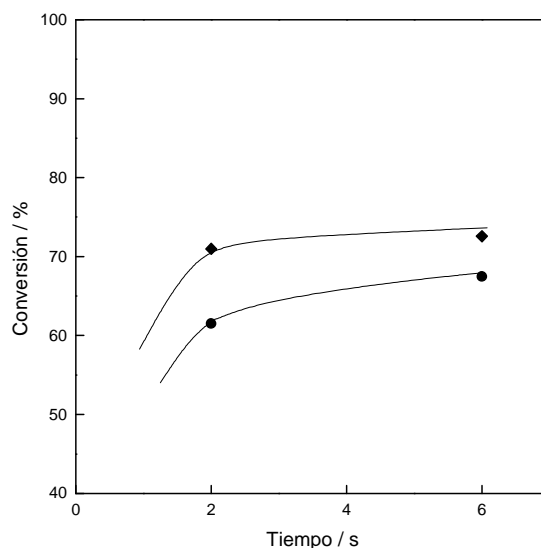


Figura V.10. Conversión de fluoreno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C.

Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

Por otro lado cabe destacar que la conversión catalítica no es significativamente superior a la térmica. En la Figura V.11 se observa que el benceno es el producto de mayor producción sobre los catalizadores, pero en igual magnitud que en la conversión térmica, cercana al 55 %. La mayor influencia catalítica se observa con el catalizador fresco CatDi-F, que aumenta la producción del isómero de fenantreno. Sin embargo, este compuesto disminuye su producción al aumentar el tiempo de reacción, lo que podría deberse a su consumo por condensación hacia la formación de coque, dada su característica policíclica, (Corma et al., 1994). El coque tiene un comportamiento creciente. Appleby et al. (1962) midieron una producción de gases del 2 % con una abundancia del 65 % de H₂, por lo que no debe extrañar que se produzcan tolueno, bifenil y naftaleno, aunque en proporción reducida (Figura V.11A).

El catalizador equilibrado Ecat-DI al parecer sólo influye aumentando la formación de coque, debido a que la producción del isómero de fenantreno, tolueno, bifenil y naftaleno mantienen similitud con los valores producidos en la conversión térmica (Figura V.11B).

La producción de coque observada por Appleby et al. (1962) sobre sílice-alúmina a 500 °C es cercana al 11 %; por lo tanto, mucho más elevada que la observada sobre estos catalizadores comerciales (Figuras V.11A y V.11B).

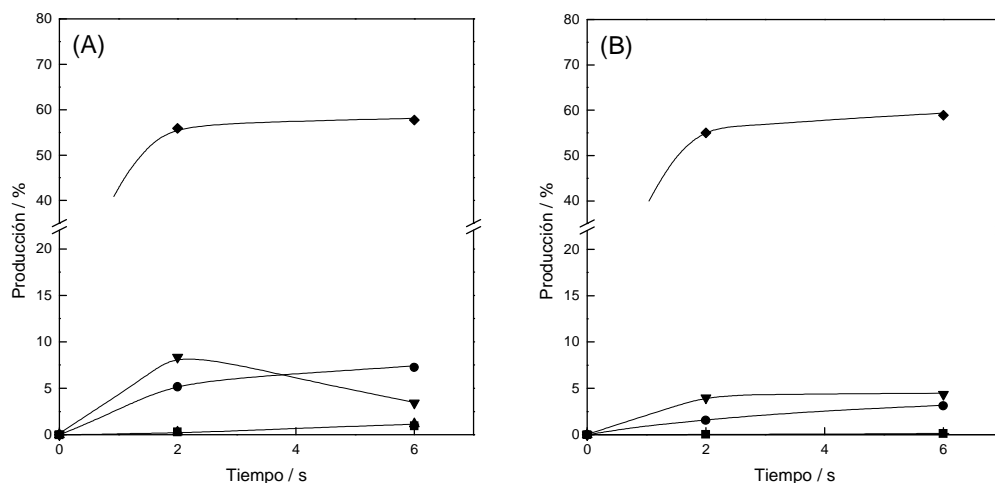


Figura V.11. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción de fluoreno sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. (A) CatDi-F y (B) Ecat-DI; Símbolos: (◆) Benceno, (▲) Tolueno, (■) Bifenil, (▼) Isómero fenantreno, (●) Coque.

V.iii.b. 9, 10 Dihidrofenantreno

El 9, 10 dihidrofenantreno (9,10 DHP) resulta de la reacción de reducción del fenantreno, siendo éste menos resistente que el naftaleno a esta reacción. La facilidad relativa con que se lleva a cabo esta reacción depende de la estructura molecular, donde la saturación de las posiciones 9 y 10 deja intactos los anillos bencénicos extremos (Morrison, 1985). El 9,10 DHP pertenece al grupo de los hidroaromáticos al igual que la tetralina. Por su estructura mixta nafténico-aromática, su disposición espacial (Figura V.12) revela una leve pérdida de la disposición planar, característica de un aromático. Se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del LCO, muy cercano a los 2C-bifenilos y metilfluorenos, después del fluoreno.

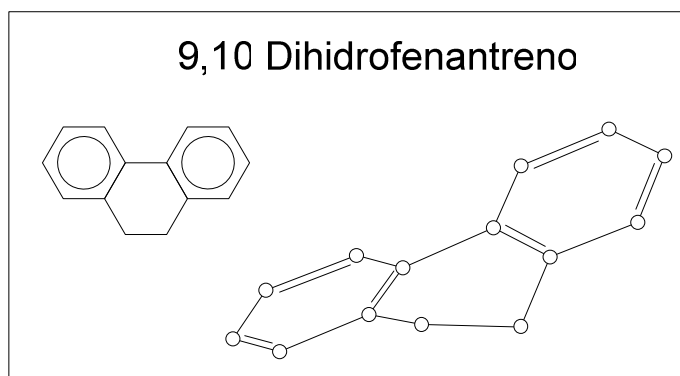


Figura V.12. Estructura y configuración espacial del 9,10 dihidrofenantreno.

La conversión térmica de este reactivo modelo, al igual que la del fluoreno, es elevada. Particularmente con una conversión del 86 %, sus productos de reacción corroboran el hecho de que la pirólisis de cicloalcanos se ve afectada por la estructura de la molécula original, tendiente a formar moléculas más estables (en este caso la existencia de los anillos aromáticos conduce a la formación de compuestos estables con mayor grado de insaturación, Moldoveanu, 2010). En efecto, el principal hidrocarburo es el fenantreno, cuya estructura se muestra en la siguiente sección, con una producción del 85 % (hidrocarburo también presente en el rango del LCO), cuya relación H/C 0,71 es inferior a la del 9,10 DHP $C_{14}H_{12}$ (H/C=0,86), lo que implica una mayor insaturación.

El perfil de conversión catalítica que se observa en la Figura V.13, muestra sobre ambos catalizadores una actividad similar. Comparada a la conversión térmica, la actividad de los catalizadores tan sólo aumenta 10 puntos la conversión.

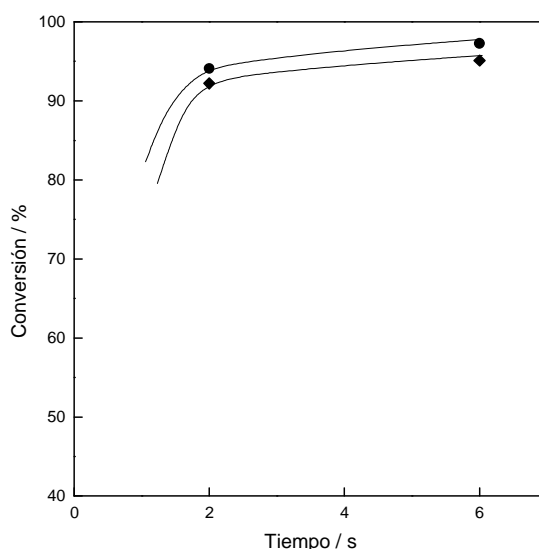


Figura V.13. Conversión de 9, 10 dihidrofenantreno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

También en este caso, al igual que lo observado en el fluoreno, el efecto catalítico en este tipo de productos tiene baja influencia. Sin embargo, los catalizadores presentan una influencia relativamente mayor en la conversión del 9,10 DHP.

En la Figura V.14 se observan los tres principales productos, cuya sumatoria de producciones ocupan más del 95 % de la producción. El catalizador fresco CatDi-F presenta la mayor influencia, disminuyendo en 15 puntos la producción de fenantreno respecto de su producción en el craqueo térmico, sin embargo este compuesto disminuye su producción al aumentar el tiempo de reacción, consumiéndose en la condensación hacia la formación de coque (Corma et al., 1994), como se observa en la Figura V.14A.

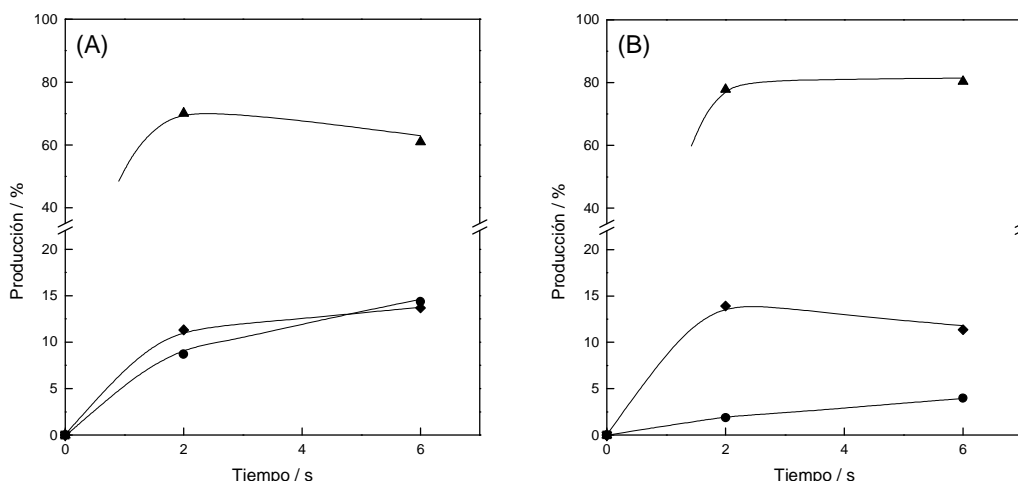


Figura V.14. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en la conversión de 9, 10 dihidrofenantreno sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. (A) CatDi-F y (B) Ecat-DI; Símbolos: (◆) Benceno, (▲) Fenantreno, (●) Coque.

La influencia del catalizador ácido se debería principalmente a la protonación que podría efectuar sobre la molécula del 9,10 DHP, similar al caso de la tetralina a favor del carbocatión bencílico, y de esta manera favorecer la apertura del anillo central como lo observaron Lemberon et al. (1984) al estudiar la hidroconversión de fenantreno sobre catalizadores bifuncionales, entre cuyos productos de reacción identificaron compuestos hidroaromáticos con diferentes grados de hidrogenación (di, tetra y octahidrofenantreno), los que luego presentaron apertura de anillo. Para el caso particular del 9,10 DHP sugieren que la apertura de su anillo central difícilmente puede seguir un mecanismo bifuncional, pero sí un mecanismo de craqueo ácido o incluso hidrogenólisis, dando como producto 2etil-bifenil.

En las condiciones de trabajo de esta Tesis no se identificó el 2etil-bifenil, pero si se han identificado aromáticos que, además de la apertura del anillo central, dependen de la ruptura del puente C-C (tipo bifenil), como lo es el benceno, cuya producción es cercana al 13 % sobre el catalizador fresco CatDi-F y se mantiene relativamente constante en el tiempo. También se identificaron alquil aromáticos de cadena corta como el tolueno, etilbenceno y bifenil lo que implica la producción de C₂. Además se observaron olefinas y parafinas de C₂ a C₅, lo que implicaría reacciones secundarias de oligomerización, alquilación y desproporción. Finalmente se observó naftaleno producto de procesos de transferencia de hidrógeno. Sin embargo la producción total de estos compuestos es inferior al 4 %, a los seis segundos de reacción sobre el catalizador CatDi-F.

La influencia ácida del catalizador equilibrado Ecat-DI es menor a la del catalizador fresco, sobre el cual la producción de fenantreno es del 80 % a los 6 segundos de

reacción, producción muy semejante a la obtenida en la conversión térmica (85 %), traducida en la baja producción de compuestos livianos provenientes de la apertura del anillo central y de la ruptura del puente C-C (tipo bifenil). La producción total de tales compuestos no supera el 0,7 %. La producción de benceno es similar a la obtenida con el catalizador fresco CatDi-F.

Estas observaciones podrían explicarse si se considera que sobre el catalizador fresco CatDi-F se favorecen principalmente las reacciones de craqueo, y sobre el catalizador equilibrado se favorecen otras reacciones como la transferencia de hidrógeno, como se observó en el estudio de la influencia del contenido de zeolita y TCU, sobre compuestos nafténico-aromáticos más livianos como la tetralina (Capítulo IV).

V.iv. Reactividad de aromáticos policíclicos

V.iv.a. Fenantreno

El fenantreno se clasifica como un compuesto aromático policíclico. La descripción de sus orbitales atómicos sigue el mismo esquema que para el naftaleno y conduce al mismo tipo de resultados: estructuras planas con nubes π que se solapan parcialmente por encima y por debajo del plano de la molécula (Morrison, 1985). Su estructura se muestra en la Figura V.15. El fenantreno se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del LCO, cerca del antraceno, después del 9,10 DHP.

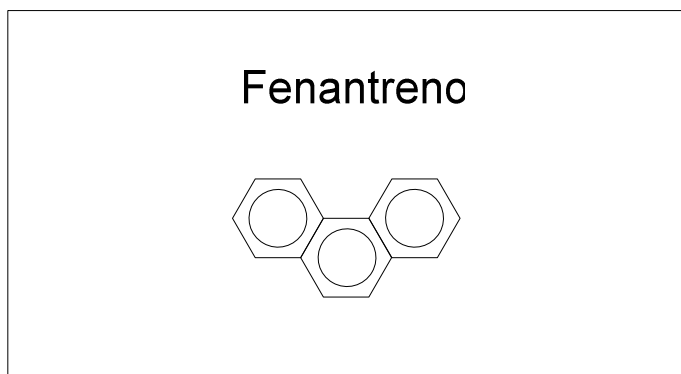


Figura V.15. Estructura del fenantreno.

Su conversión térmica a 450 °C no supera 5,20 %, pudiendo deberse a que muestra el mayor grado de insaturación posible ($H/C = 0,71$).

Sin embargo, como la pirólisis de hidrocarburos usualmente comprende una serie de reacciones reversibles de radicales libres (Savage, 2000), comúnmente la disociación homolítica de un enlace covalente C-C o C-H y la β -escisión (Poutsma, 2000), explicarían la posible fragmentación de la molécula de fenantreno, dando como producto principal

benceno con una producción de 3,16 %. Cypres y Bettens (1986) encontraron en la pirolisis del fenantreno que la ruptura del enlace C-H se da preferentemente en la posición C₉, además de la formación de aromáticos livianos por la apertura tanto del anillo central como de uno de los anillos extremos.

En la Figura V.16 se reportan los perfiles de conversión catalítica, observándose que la conversión sobre el catalizador fresco duplica la conversión sobre el catalizador equilibrado. Se aprecia que ambos perfiles se mantienen constantes en el tiempo. Los valores de conversión sobre el catalizador fresco CatDi-F (45 %) son elevados comparados a los obtenidos por Appleby et al. (1962), que al estudiar la formación de coque a partir de fenantreno sobre catalizador fresco de sílice-alúmina a 500 °C, observaron una conversión de tan sólo 16 %. Sobre el catalizador equilibrado Ecat-DI (20 %) la diferencia es mucho menor. Estas divergencias son de esperar, dado que los catalizadores empleados en esta Tesis poseen zeolita Y en cantidad importante.

Por otro lado, en los ensayos de Dupain et al. (2003), quienes simularon el craqueo de un gas oil aromático en condiciones relativamente reales de FCC en un reactor microriser (temperatura 575 °C y Cat/Oil 4,8), enriqueciendo un gas oil parafínico con naftaleno, antraceno y fenantreno, encontraron que los aromáticos modelo no se craquearon, sino que por el contrario aumentaron su concentración, particularmente el naftaleno, concluyendo que en alimentaciones aromáticas las reacciones de craqueo se limitan a la fracción parafínica o de alquilbencenos.

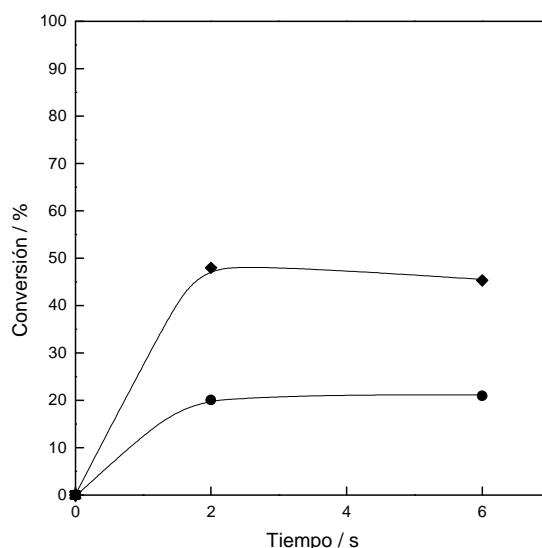


Figura V.16. Conversión de fenantreno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

Entre los productos se han identificado al benceno y al naftaleno como los más relevantes, además de la formación de coque. El benceno y el naftaleno podrían representar dos caminos de reacción distintos, el primero a través de la apertura del anillo central y la ruptura del enlace C-C (tipo bifenil), y el segundo a partir de la apertura de un anillo extremo. Dada la producción del benceno que se ve favorecida sobre ambos catalizadores (Figuras V.17A y V17B), la apertura del anillo central parecería ser proponderante.

Esta observación podría estar apoyada por los trabajos de Lemberon et al. (1984) y Korre y Klein (1995) quienes al estudiar la hidrogenación del fenantreno observaron que se favorecía la saturación del anillo central respecto de la saturación de un anillo extremo. Por otro lado, recordando lo propuesto para el naftaleno (Capítulo IV) y la formación del carbocatión bencílico en moléculas con anillos aromáticos fusionados, la acción del protón de la zeolita favorecería la estabilidad de los anillos extremos, y que por una posterior reacción de transferencia de hidrogeno se logre saturar el anillo central más que un anillo extremo.

El hidrógeno necesario para la reacción de transferencia de hidrógeno podría provenir de otra molécula de fenantreno presente en el medio o del H₂ que podría formarse por conversión térmica. En este sentido, puede considerarse que la reacción de fenantreno sobre catalizador fresco de silice-alúmina a 500 °C realizada por Appleby et al. (1962) muestra que de los gases producidos (1,2 %), el 76 % es H₂.

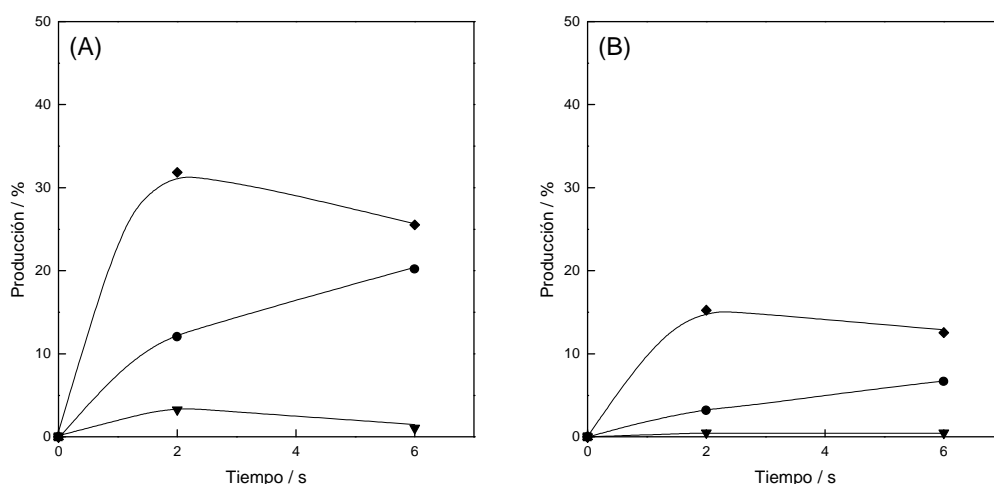


Figura V.17. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en la conversión de fenantreno sobre los catalizadores de origen industrial a 450 ° C.

(A) CatDi-F y (B) Ecat-DI; Símbolos: (◆) Benceno, (▼) Naftaleno, (●) Coque.

Por otro lado, también se observa que las producciones de benceno y naftaleno disminuyen en función del tiempo de reacción y que la producción de coque aumenta sobre los dos catalizadores (Figura V.17A y V17B), hechos que podrían complementarse mutuamente, ya que tanto el benceno como el naftaleno podrían consumirse en reacciones de condensación hacia la formación de coque (Appleby et al., 1962).

V.iv.b. Pireno

El pireno es un compuesto clasificado como aromático policíclico, que se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del HCO mucho después del antraceno. Su estructura presenta un anillo más que el fenantreno y por ello también se lo puede nombrar benzo(def)fenantreno. Así, presenta características de un aromático fusionado, como se observa en la Figura V.18..

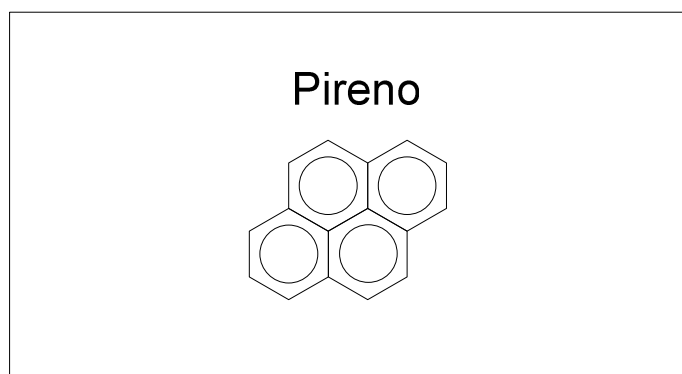


Figura V.18. Estructura del pireno.

Las reacciones de craqueo térmico del pireno muestran una reactividad menor que la del fenantreno, con una conversión del 2,12 %, que puede deberse a su condición de mayor grado de insaturación $H/C = 0,62$, aún menor que la del fenantreno ($H/C = 0,71$) (Moldeveanu, 2010). Por lo tanto y dada su estabilidad, es de esperar que sea poco reactivo.

Como productos de reacción en el craqueo térmico del pireno se identificaron benceno, tolueno, etil benceno, naftaleno, isómeros de fenantreno, fenilmetilnaftaleno, gases C_2 y olefinas $C_4=$, que podrían explicarse según el mecanismo de la pirólisis de hidrocarburos que comprende una serie de reacciones reversibles de radicales libres (Savage, 2000), como la disociación homolítica de un enlace covalente C-C o C-H y la β -escisión (Poutsma, 2000).

La Figura V.19 muestra que el pireno es más reactivo sobre el catalizador fresco CatDi-F, y que sobre ambos catalizadores la actividad disminuye en el transcurso del tiempo de reacción, lo que podría deberse a la disminución de actividad del catalizador,

probablemente como producto de la adsorción y condensación de las mismas moléculas de pireno sobre la zeolita presente en los catalizadores, actuando como inhibidor cual si fuera coque. En este sentido Moljord (1994) realizó ensayos de combustión de pireno como modelo para caracterizar el mecanismo de oxidación de coque sobre zeolita Y, reportando que la cantidad de pireno adsorbido correspondía aproximadamente a una molécula de pireno por supercage, con resultados de oxidación a temperatura programada (TPO) que mostraron que entre el 90 y el 95 % de pireno se recuperó como CO y CO₂, lo que demuestra que se mantuvo firmemente adsorbido en la zeolita.

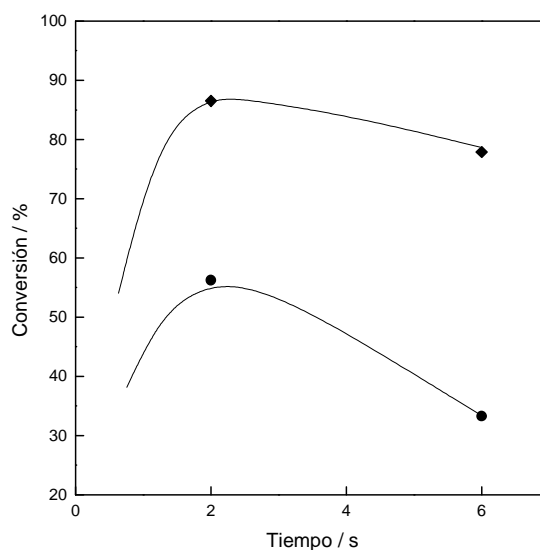


Figura V.19. Conversión de pireno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450°C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

Los valores de conversión de pireno sobre ambos catalizadores son altos comparados a los obtenidos por Appleby et al. (1962) quienes en el estudio de la formación de coque a partir de pireno sobre catalizador fresco de sílice-alúmina a 500 °C, observaron una conversión tan sólo de 15,8 %, similar a la del fenantreno (16 %).

En la Figura V.20 se puede observar que prácticamente sólo se forman benceno y coque como productos de reacción, cuya suma de producciones representa aproximadamente el 99 % de la conversión sobre ambos catalizadores. La formación de benceno podría presentar el mismo camino de formación que en el caso del fenantreno, con la diferencia de que ahora en el pireno existen dos anillos que pueden considerarse centrales para su apertura, seguida de la ruptura del enlace C-C (tipo bifenil). La producción de benceno, al igual que la conversión, disminuye sobre ambos catalizadores; por el contrario el perfil de la producción de coque es ascendente, lo que puede deberse al consumo del benceno en su formación (Figura V.20).

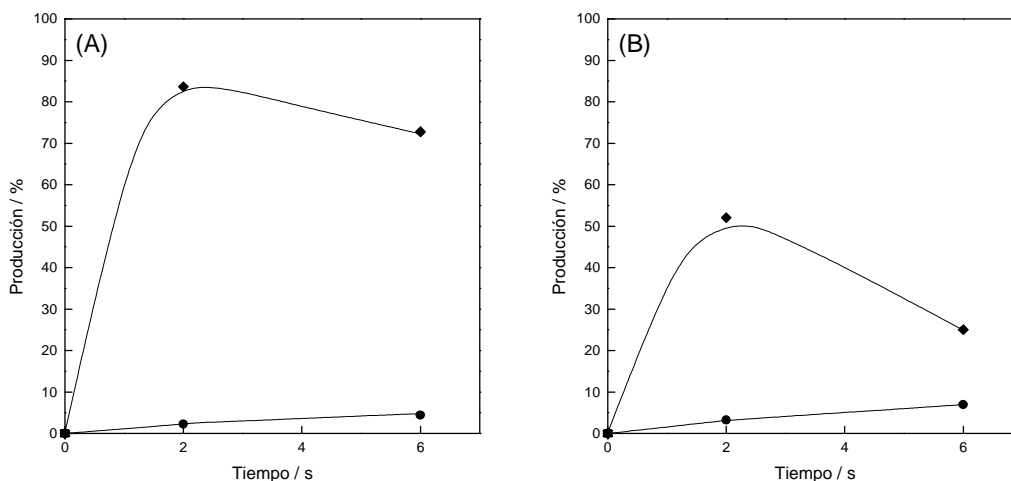


Figura V.20. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en la conversión de pireno sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C.

(A) CatDi-F y (B) Ecat-DI; Símbolos: (♦) benceno, (●) coque.

V.iv.c. Benzo(a)antraceno

El benzo(a)antraceno es otro compuesto aromático policíclico que presenta cuatro anillos de benceno al igual que el pireno, que también puede nombrarse como benzo(b)fenantreno, que se encuentra presente en el rango de puntos de ebullición del HCO, mucho después del pireno. Su estructura se puede observar en la Figura V.21.

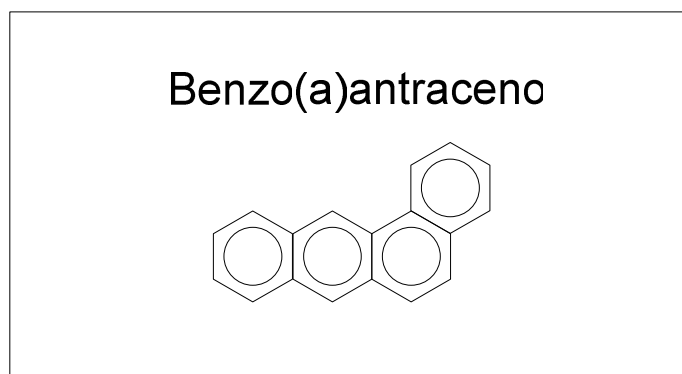


Figura V.21. Estructura del benzo(a)antraceno.

A diferencia del fenantreno y pireno, la conversión térmica de este reactivo se puede considerar prácticamente total, con una conversión del 99 % a pesar de que su relación H/C = 0,66 es menor a la del fenantreno, siendo el producto de mayor producción el benceno, con 96 %. Entonces se puede afirmar que la pirólisis de este hidrocarburo sigue un mecanismo de disociación homolítica de sus enlaces covalentes C-C, C-H y β -escisión (Poutsma, 2000), lo que explicaría la formación de benceno. Además se han

identificado, como en el caso de los anteriores hidrocarburos aromáticos policíclicos, la presencia de tolueno, dimetilbenceno, naftaleno, bifenil, pireno, gases como C_2 y olefinas $C_4=$, con producciones mínimas.

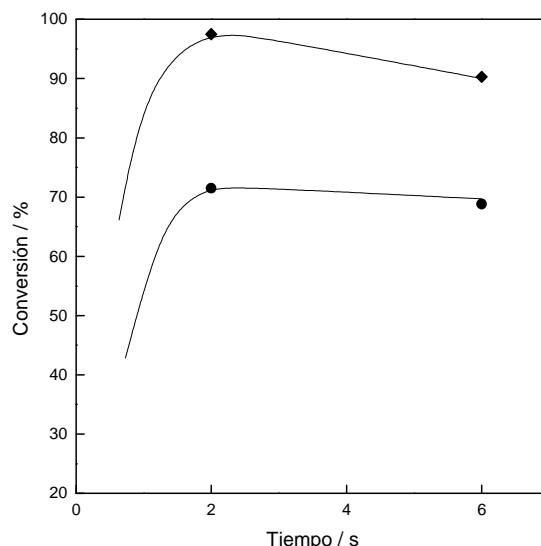


Figura V.22. Conversión de benzo(a)antraceno en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C. Símbolos: (♦) CatDi-F, (●) Ecat-DI.

La actividad de los catalizadores sobre este compuesto, a diferencia de las anteriores moléculas policíclicas estudiadas, influye disminuyendo su conversión comparada a la actividad térmica observada, tanto que sobre el catalizador equilibrado se observa una disminución de casi el 30% de la producción por craqueo térmico (Figura V.22). Los perfiles de conversión en función del tiempo de reacción tienden a disminuir, lo que es más visible sobre el catalizador fresco.

Aunque la conversión catalítica es menor que la térmica, resulta aún superior a la del fenantreno y que la del pireno. Este hecho podría explicarse por la disposición de los anillos aromáticos en cada una de estas moléculas, para lo que puede recurrirse a considerar las experiencias que llevaron a cabo Appleby et al. (1962), quienes obtuvieron mayor conversión del antraceno (28 %) que del fenantreno (16 %) y pireno (15,8 %). El antraceno presenta una estructura alargada, a diferencia del pireno, con una disposición aglomerada.

Los productos de reacción observados en la conversión térmica también son observados en la conversión catalítica, pero cabe destacar que la producción de pireno disminuye y que la producción de bifenil mantiene los valores reportados en la conversión térmica. Adicionalmente, como puede apreciarse en la Figura V.23, la producción tanto

de benceno como de bifenil disminuye en función del tiempo de reacción al igual que la conversión, lo que podría deberse a su consumo en la formación de coque.

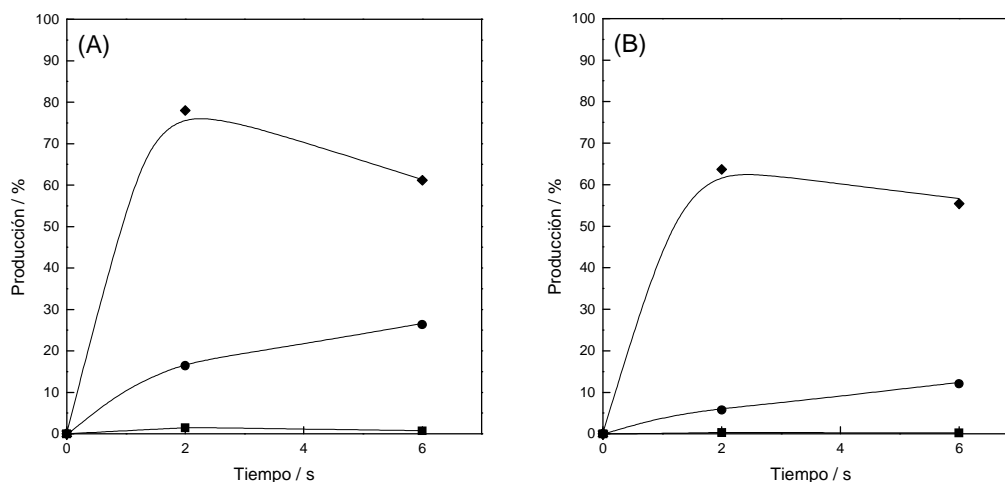


Figura V.23. Producción de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en la conversión de benzo(a)antraceno sobre los catalizadores de origen industrial a 450 °C.

(A) CatDi-F y (B) Ecat-DI; Símbolos: (◆) benceno, (■) bifenil, (●) coque.

La elevada producción de coque sobre el catalizador a partir de benzo(a)antraceno comparado a la producida por el fenantreno y el pireno, podría explicar en cierta medida la pérdida de actividad del catalizador, que se reflejaría en la disminución en la conversión del antraceno en presencia del catalizador. Por otro lado, no se puede descartar que el benzo(a)antraceno pueda presentar propiedades de adsorción que influyan sobre la actividad del catalizador; lamentablemente no se encontraron publicaciones que puedan aportar más detalles sobre este aspecto.

En base a los resultados de los experimentos de conversión térmica y catalítica se puede apreciar que cuando un compuesto aromático policíclico adquiere una disposición más alargada, como el benzo(a)antraceno, es más reactivo que cuando tiende a una disposición de mayor aglomeración, como en el caso del pireno.

CAPÍTULO VI

CONVERSIÓN DE

FRACCIONES DE RESIDUOS

Y DE UN COMPUESTO MODELO

PARA ASFALTENOS

En la primera parte de este capítulo se evalúa la conversión de un reactivo aromático policíclico con heteroátomos, propuesto como modelo de alimentaciones residuales del tipo de los asfaltenos, y en la segunda parte la conversión de las distintas fracciones de un residuo atmosférico (ATR) previamente extraídas por métodos estándares.

El propósito de estas experiencias es obtener información sobre la reactividad del compuesto modelo y estimar si alguna de las fracciones gobierna particularmente la distribución de productos en la conversión de residuos. En ambos casos se buscará dilucidar el aporte de los productos de reacción hacia el contenido de aromáticos en los combustibles de interés como gasolina y diesel, y si la composición de los catalizadores equilibrados de origen industrial, uno convencional (Ecat-D) y otro para tratamiento de residuos (Ecat-R) influye en tal distribución de productos.

Para un mejor manejo de las muestras, se prepararon soluciones en tolueno.

VI.i. Condiciones experimentales

Se utilizaron dos catalizadores comerciales y equilibrados de FCC suministrados por refinerías, uno de tipo convencional, denominado Ecat-D, y otro para tratamiento de cortes residuales denominado Ecat-R, cuyas principales propiedades se muestran en la Tabla VI.1.

Tabla VI.1. Propiedades de los catalizadores comerciales.

Catalizador	Zeolita		RE contenido %	Área superficial Total m ² g ⁻¹	AAI*
	TCU Å	contenido %			
ECat-R	24,27	14,8	2,94	125	8,3
ECat-D	24,23	16,9	1,26	139	5,5

*Índice Albetmarle de Accesibilidad.

Para las experiencias se disolvieron los reactivos en tolueno y se trabajó a una temperatura de reacción de 550 °C, con tiempos de reacción de 5, 10, 15 y 20 s, y relación Cat/Oil de 5,0 (una masa de catalizador de 0,8 g).

Usualmente las alimentaciones del FCC (VGO) son mezclas de hidrocarburos en un amplio rango de puntos de ebullición. Así, la conversión puede ser definida de forma arbitraria y particular. Se consideraron productos a aquellos compuestos con punto de ebullición inferior a los 344 °C, y se clasificaron en los siguientes cortes típicos de la

operación de FCC: gas seco (C₁-C₂), LPG (C₃-C₄), productos en el rango de la gasolina (C₅-216 °C), productos en el rango de destilados medios (LCO, 216-344 °C) y coque.

Con el fin de resolver los balances de masa, se supone que no existen interacciones entre las muestras y el solvente TOL, y que las diferencias reales en los rendimientos en los experimentos realizados con la solución o con el disolvente solo (por ejemplo, debido a pequeños cambios en la verdadera presión parcial del tolueno) son insignificantes. Además, la conversión de cada reactivo puede calcularse a partir de la producción de cada corte como se sugiere en la Ecuación II.23:

$$x(\%) = y_{C_1-C_2}(\%) + y_{C_3-C_4}(\%) + y_{C_5-216^\circ C}(\%) + y_{216-344^\circ C}(\%) + y_{coke}(\%)$$

VI.i.a. Reactividad del solvente (tolueno)

Las experiencias con tolueno puro (TOL) (Cicarelli, 99,5 % en peso), bajo las mismas condiciones operativas, contribuyeron con información respecto a las producciones a partir del solvente, para así poder discernir las contribuciones a cada producto a partir de los reactivos (modelo o fracciones) disueltos en la solución. Las experiencias fueron realizadas anteriormente en el grupo.

En la Tabla VI.2 se muestran a modo de ejemplo los productos de reacción del tolueno puro, a 5 s de reacción sobre el catalizador ECat-D. Se puede observar que los principales productos son el benceno y los xilenos, debidos a las reacciones de desproporción, y cantidades menores de hidrocarburos con seis o menos átomos de carbono por molécula, aromáticos C₉ y trazas de naftaleno y metilnaftaleno.

La producción de coque tiene un máximo de 1,79 % a 20 s de reacción. Por otro lado, los resultados de los ensayos de craqueo exclusivamente térmico de tolueno puro muestran que es despreciable.

Tabla VI.2. Conversión (%) y distribución de productos (%) de tolueno puro sobre el catalizador ECat-D a 550 °C y 5 s de reacción (de la Puente et al., 2007).

Conversión	9,50
C ₆	0,20
Benceno	3,00
Tolueno	90,50
C ₈ Aromáticos	4,60
C ₉ Aromáticos	0,30
Coque	1,30

Como se analizara en los capítulos anteriores, los resultados de las conversiones térmicas y catalíticas del solvente puro sugieren que habría mínima interferencia con los productos del tolueno. Para tener valores más certeros, se considerará la ecuación II.30 para el caso del coque y realizar el balance de masa en la conversión de los reactivos.

VI.ii. Conversión del compuesto modelo de asfaltenos

López-Linares et al. (2006) reportaron el uso de moléculas con estructuras conocidas, y que por sus características, como peso molecular, grado de aromaticidad, naftenicidad y contenido de heteroátomos (N, S, O), además de la naturaleza de los grupos funcionales presentes, resultaron útiles para generar información sobre el comportamiento de adsorción de diversas fracciones asfálticas sobre superficies de caolín. Una de esas moléculas es la Quinolina-65 (Q65), un derivado estructural del 2, 3, 7, 8-dibenzopireno que incluye átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura VI.1. Los autores concluyeron que la Q65, ligeramente soluble en n-heptano y soluble en compuestos aromáticos tales como tolueno, puede ser representativa de las fracciones tipo asfaltenos, al menos considerando cuestiones propias de los fenómenos de adsorción.

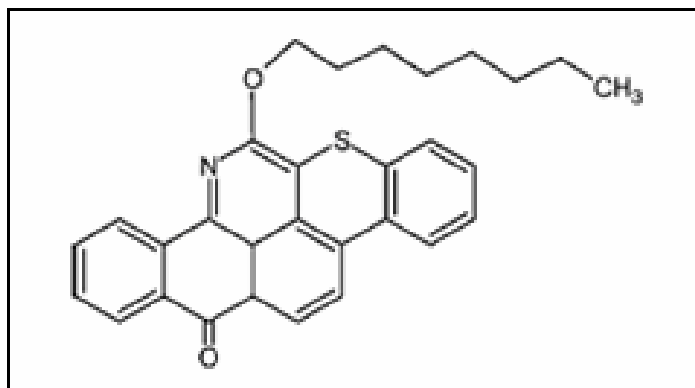


Figura VI.1. Representación esquemática de Q65

Por otro lado, la comparación entre las composiciones elementales típicas de fracciones tipo asfaltenos de un corte pesado (Tabla VI.3., Chen et al., 2010a y 2010b) y de la molécula Q65 puede ser útil para respaldar su uso como un compuesto modelo. Se puede observar que las diferencias más importantes se encuentran en el contenido de algunos de los heteroátomos.

Tabla VI.3. Composición elemental de Q65 y fracciones tipo asfaltenos.

	Q65	Asfalteno ^a	Asfalteno ^b
C	77,05	85,69	76,80
H	6,25	11,15	10,00
N	3,00	2,21	2,21
S	6,84	0,72	2,69
O	6,86	0,23	8,27

^a(Chen et al., 2010a)^b(Chen et al., 2010b)

A continuación se analiza el comportamiento reactivo de la Quinolina-65 (Q65, C₃₀H₂₉NO₂S, Sigma-Aldrich), con un peso molecular 467,62 g mol⁻¹. A temperatura ambiente el compuesto es sólido y su punto de fusión se ubica entre 178 y 193 °C. Para las experiencias se prepararon soluciones al 4,6 % en tolueno (solución TOL-Q65). Estas experiencias de conversión fueron en su mayoría realizadas anteriormente en este grupo de investigación (Devard, 2011).

VI.ii.a. Reactividad de Quinolina-65 (Q65)

En los experimentos con la solución TOL-Q65 no se observó la elución de compuestos con tiempos de retención superiores a los de n-C₂₀ (el punto de ebullición de n-C₂₀ es de 344 °C, que generalmente define el punto final del corte LCO en FCC). Así los hidrocarburos procedentes de la conversión de Q65 tienen puntos de ebullición inferiores a 344 °C, o forman parte de los depósitos de coque.

Las conversiones sobre los dos catalizadores son esencialmente constantes, con valores medios de 70,9 y 58,9 % para el catalizador ECat-D y el catalizador ECat-R, respectivamente, lo que confirma una mayor actividad para el catalizador ECat-D (Devard et al., 2009a y 2009b).

La masa total de los productos de Q65 en fase gaseosa, más el coque, es mayor que la masa correspondiente a la cadena lateral con ocho átomos de carbono (Figura VI.1), por lo que a partir de los cuidadosos balances de masa realizados se puede deducir que el núcleo aromático policíclico de la molécula de Q65 también reacciona, o forma parte de los depósitos de coque sobre el catalizador.

Esto también está apoyado por el hecho de que la masa de coque producido en la reacción de Q65 es menor que la masa correspondiente al núcleo aromático policíclico. Algunos ejemplos de los balances de masas se muestran en la Tabla VI.4.

Tabla VI.4. Balances de masas para las experiencias a 15 s de reacción. Masas en mg.

Catalizador	Ecat-D	Ecat-R
m_{Q65}	7,14	7,71
Núcleo	5,43	5,86
Cadena lateral	1,71	1,85
m_{C1-C2}	0,3	0,23
m_{C3-C4}	0,53	0,29
$m_{C5-216^{\circ}C}$	3,19	3,45
$m_{216-344^{\circ}C}$	0,15	0,15
m_{coque}	0,88	0,71
$m_{prod,Q65}$	5,04	4,83
X (%)	70,6	62,6

m_{Q65} : masa inicial de
 $m_{prod,Q65}$: masa de los productos de reacción

VI.ii.b. Distribución de productos

La producción de los grupos principales de hidrocarburos en función del tiempo de reacción en los experimentos con TOL-Q65 se muestra en la Figura VI.2, comparados con los experimentos con TOL puro.

Se puede observar que la producción de todos los grupos de hidrocarburos aumenta ligeramente cuando se utiliza TOL-Q65 en comparación con el caso de TOL puro, con la única excepción de los hidrocarburos en el intervalo de la gasolina, donde no se observan diferencias significativas en las producciones a partir de ambas alimentaciones (TOL-Q65 y TOL).

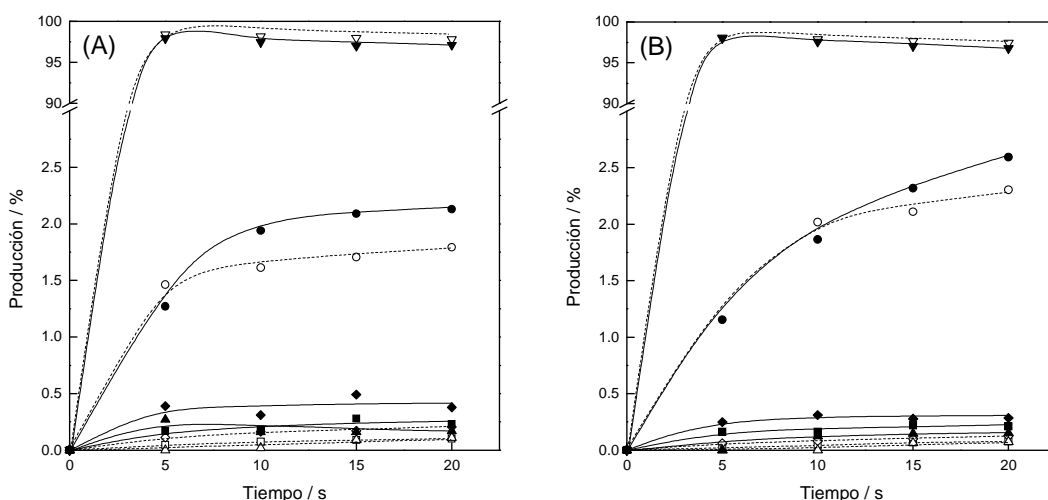


Figura VI.2. Producción de los principales grupos en la conversión de TOL-Q65 (símbolos llenos; línea continua) y TOL puro (símbolos vacíos; línea segmentada) a 550 °C. (A) Ecat-D; (B) Ecat-R; Símbolos: (■) C₁-C₂, (♦) C₃-C₄, (▼) C₅-216 °C, (▲) 216-344 °C, (●) coque.

En los capítulos IV y V se han discutido evidencias sobre la protonación de compuestos aromáticos, considerando que su principal acción se daría sobre la nube electrónica de un anillo aromático, con la formación de un carbocatión bencílico seguida de la ruptura de enlaces C-C principalmente en la posición β , como en el caso de la tetralina y 9,10 DHP. Por otro lado, en moléculas como fenantreno o pireno se favorecería la estabilidad de los anillos extremos y la apertura de sus anillos centrales, seguida de la ruptura de enlaces C-C (tipo bifenil). Todo lo anterior sugiere que se pueden formular algunas especulaciones sobre los posibles puntos en la molécula que podrían sufrir el ataque de parte de los sitios ácidos. Por ejemplo, a partir del análisis de la estructura molecular de Q65 (Figura VI.1.), los anillos extremos y particularmente aquellas posiciones donde se encuentran los heteroátomos (O ligado a la cadena lateral, S en el núcleo, O carbonílico y N) resultan serias candidatas, debido a la mayor densidad electrónica en esas áreas.

La Figura VI.3 muestra la producción de todos los grupos de hidrocarburos procedentes solamente de la conversión de Q65 en función del tiempo de reacción sobre ambos catalizadores.

De acuerdo a la mayor actividad del catalizador ECat-D, las producciones de todos los grupos sobre el mismo son ligeramente superiores a las observadas con el catalizador ECat-R.

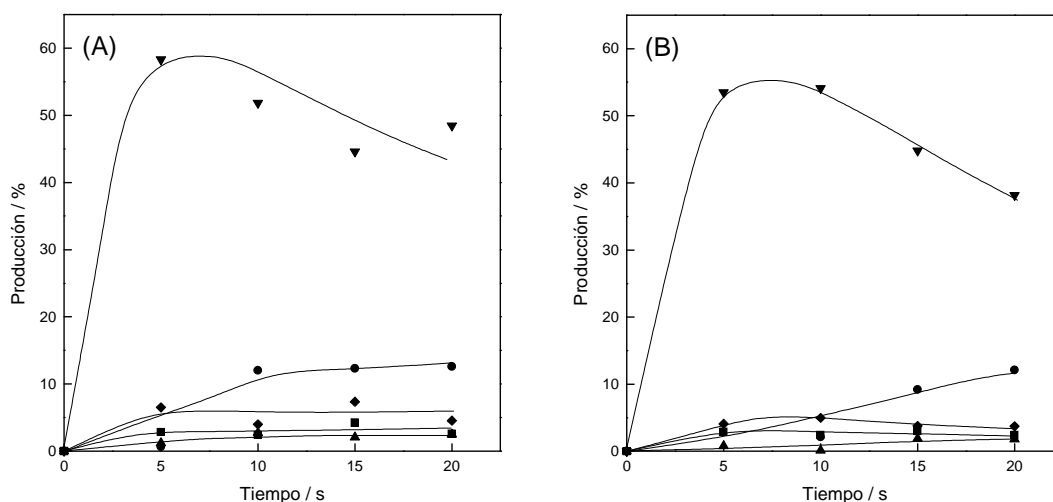


Figura VI.3. Producción de los principales grupos de hidrocarburos en la conversión de Q65 a 550° C. (A) ECat-D; (B) ECat-R.

Símbolos: (■) C₁-C₂, (◆) C₃-C₄, (▼) C₅-216 °C, (▲) 216-344 °C, (●) coque.

VI.ii.b.1. Producción de gases secos

La producción de los hidrocarburos C_1 - C_2 muestra un perfil ligeramente creciente y selectividades de 3,4 y 4,0 % en peso sobre los catalizadores Ecat-D y Ecat-R, respectivamente. Estos hidrocarburos se formarían principalmente por las reacciones de craqueo térmico (Moldoveanu, 2010), afectando particularmente la cadena lineal alifática de ocho átomos de carbono. Buchanan et al. (1996) al estudiar el craqueo de 1-octeno 500 °C sobre zeolita acida HZSM-5 encontraron principalmente productos de $C_3=$, $C_4=$ y $C_5=$, lo que sugiere una tendencia hacia fragmentos iguales o mayores a C_3 . De este modo podría aceptarse que algo similar podría suceder con el C_8 formado en la desalquilación de la Q65. Como mencionan Watson y Klein (1997), en el caso de 1-feniloctano, la cadena lateral podría sufrir reacciones secundarias de ruptura favoreciendo fracciones de C_3 , C_4 y C_5 .

En estudios de conversión de parafinas lineales C_8 sobre zeolita Y y zeolita USY a 500 °C, estos hidrocarburos también se observaron con baja selectividad (peso promedio de 5,6 %.) (Smirniotis y Ruckenstein, 1994).

VI.ii.b.2. Producción de LPG

La producción de hidrocarburos C_3 - C_4 muestra perfiles que son esencialmente estables en función del tiempo de contacto sobre ambos catalizadores y más altos que de los gases secos, favorecida por el craqueo de la cadena lineal alifática (Watson et al., 1997). Los productos principales del grupo son hidrocarburos de C_3 y butenos, mientras que el n-butano y el isobutano se producen en aproximadamente la misma magnitud, como puede verse en la Tabla VI.5 con los experimentos a 10 s como ejemplo. Si se compara con los productos en el mismo rango observados en la conversión de parafinas lineales C_8 (Smirniotis y Ruckenstein, 1994), esta distribución muestra una menor proporción de isobutano y una proporción mucho mayor de butenos.

Tabla VI.5. Selectividad de productos en el grupo de hidrocarburos C_3 - C_4 (%) en la conversión de Q65 a 550°C. Tiempo de reacción 10 s.

	ECat-D	ECat-R
C_3	43.27	43.84
Isobutane	16.70	11.63
n-Butane	14.83	9.36
Butenes	25.20	35.16
$C_4/C_4=$	1.25	0.60

VI.ii.b.3. Producción de gasolina (C₅-216 °C)

La mayor producción en la conversión de Q65 corresponde a los hidrocarburos en el intervalo de la gasolina, que muestra un máximo y luego disminuye en función del tiempo de reacción, lo que sugiere que los componentes del grupo podrían consumirse en la formación de coque o, en el caso de compuestos aromáticos, por alquilación generar compuestos que derivan en el rango de productos de LCO.

Dado que el TOL como solvente produce cantidades insignificantes de compuestos no aromáticos en el intervalo de la gasolina (de la Puente et al., 2007), la producción de estos hidrocarburos parafínicos y olefínicos en el grupo pueden ser considerados como sólo productos de la conversión de Q65.

En el rango C₅-C₉ se observan parafinas ramificadas (principalmente isopentano, 2 y 3 metilpentano) y en el rango C₅-C₁₂ parafinas lineales (principalmente n-pentano). Las olefinas ramificadas (principalmente 2 y 3-metil-1-buteno y 2-metil 2-buteno) y lineales (en su mayoría pentenos: 1-penteno, c-penteno, t-penteno, y 1 hexeno) se producen en menor cantidad. También se observan producciones menores de ciclopentano.

VI.ii.b.3.1. Producción de aromáticos en gasolina

Los compuestos aromáticos en el grupo, que controlan el perfil del rendimiento a gasolina, son mono-aromáticos y principalmente benceno, lo que resulta coincidente con lo observado en la conversión de aromáticos policíclicos (Capítulo V), donde también es el compuesto de mayor producción. Los aromáticos pueden ser producidos a partir de la cadena lateral alifática y/o directamente de la fragmentación del núcleo policíclico de la molécula de Q65.

Un resumen de la composición de estos grupos, que es muy similar para ambos catalizadores, se muestra en la Tabla VI.6. Además, mientras la proporción de aromáticos es estable en función del tiempo de reacción, la concentración de olefinas y parafinas mostró un perfil ligeramente decreciente.

Tabla VI.6. Composición del corte C₅-216 °C (%) en la conversión de Q65.

Tiempo de reacción 10 s. Temperatura 550 °C

	Ecat-D	Ecat-R
Aromáticos	83,5	83,7
Olefinas	2,4	3,1
Saturados	11,8	13,2

VI.ii.b.4. Producción de destilados medios (216-344 °C)

La producción de hidrocarburos en el intervalo del LCO es similar en ambos catalizadores, y los compuestos observados en el corte son casi completamente aromáticos. El más importante de ellos es el metil-naftaleno, aunque también se observan algunos otros di-aromáticos como los 3C-naftalenos, y el metil fluoreno.

Estos productos pueden ser originados a partir de la alquilación de los compuestos aromáticos en el intervalo de la gasolina por parte de las olefinas livianas, y ser una de las razones de la disminución en el rendimiento del corte C₅-216 °C, o también desde el núcleo poliaromático de las moléculas Q65.

VI.ii.b.5. Producción de coque

La estructura molecular de la Q65, por su carácter policíclico, sugiere que puede ser un fuerte promotor de la formación de coque (Corma et al., 1994). Este hecho se confirma por la alta producción de coque que se puede ver en la Figura VI.3. Los perfiles de combustión de coque en los estudios de TPO mostraron en todos los casos picos individuales, con los máximos situados luego de la temperatura más alta del programa de oxidación (700 °C), lo que sugiere una alta condensación. Además, el rendimiento a coque sobre el catalizador convencional ECat-D es mayor que el del catalizador para tratamiento de residuos ECat-R, en consistencia con sus respectivas formulaciones; el catalizador ECat-R también mostró una mejor selectividad hacia coque en la conversión de materias primas residuales (Devard et al, 2009a y 2009b).

Estos resultados son también consistentes con la mayor actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno, que daría lugar a rendimientos más altos de coque, exhibida por el catalizador ECat-D. Esta propiedad se refleja, por ejemplo, en la menor olefinicidad de los hidrocarburos de C₄, (Cheng et al., 1992) (Tabla VI.5).

VI.iii. Conversión de fracciones de residuos

Para estudiar la contribución a las distribuciones de productos ejercidas por las diversas fracciones en que puede separarse un residuo, y en especial su impacto sobre la presencia de compuestos aromáticos en gasolina y diesel, se utilizó un corte residual del proceso de destilación atmosférica del crudo, denominado ATR (atmospheric tower resid), y en este caso proveniente de un crudo nafténico. Sus principales propiedades se muestran en la Tabla VI.7.

Tabla VI.7. Propiedades del ATR

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad	g cm ⁻³	0,954
°API		16,2
Azufre	%	1,4
CCR	%	8,11
Nitrógeno total	ppm	1650
Hierro	ppm	28
Niquel	ppm	13
Vanadio	ppm	30
Destilación	°C	
	Inicial	294,8
	10%	411,7
	20%	448,8
	30%	473,1
	40%	500,2
	Final	513,9
Rendimiento	%	45,6

El método con mayor uso para la separación de fracciones en cortes pesados, es el método SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), el cual está basado en la solubilidad de cada grupo en distintos solventes (Nalwaya et al., 1999; Fan y Buckley, 2002; Kharrat et al., 2007). A partir de Jewel et al. (1972), otros estudios culminaron en el método ASTM D 2007-93, incluyendo adsorción por columna cromatográfica sobre arcilla y silicagel.

VI.iii.a. Separación de fracciones

El residuo ATR fue fraccionado mediante el método ASTM D 2007-93. Los asfaltenos se separan primero por precipitación con n-pentano y la mezcla remanente es fraccionada en una columna cromatográfica con solventes específicos. La columna contiene dos fases estacionarias: la superior con arcilla de attapulgita, que adsorbe la fase polar o resinas (fracción FR) y la fase inferior constituida por silica gel, que logra separar la fracción aromática (fracción FA) de la fracción saturada (fracción FS). En la Tabla VI.8 se presentan los rendimientos de las fracciones luego de la separación.

Tabla VI.8. Rendimiento (%p) de las fracciones en el ATR

Fracción	Rendimiento (%)
FS	43,8
FR	31,3
FA	16,6
Asfaltenos	8,3

La fracción saturada (FS) es la de mayor abundancia (lo cual es propio del crudo nafténico del que proviene); esta fracción está compuesta por compuestos no polares que incluyen parafinas lineales y ramificadas.

La fracción aromática (FA) es polar y está constituida por anillos aromáticos condensados o compuestos tipo bifenil y compuestos nafténico-aromáticos. El peso molecular de estos compuestos se encuentra en el rango de 300 a 2000, siendo los más livianos en la estructura de los asfaltos, con especial capacidad para actuar como disolventes de otras cadenas hidrocarbonadas de mayor peso molecular. Por lo general suelen constituir entre el 40 y 65 % del total en los asfaltos.

La fracción polar o resinas (FR) esta constituida por compuestos fuertemente polares sólidos o semisólidos, con peso molecular en el rango de 500 a 50000, y con una relación H/C cercana a 1,4. Esta fracción también está relacionada a la estabilidad de la fracción de asfaltenos, dado que sus moléculas pueden adsorberse sobre las partículas coloidales de los asfaltenos, logrando su estabilidad.

Finalmente los asfaltenos constituyen la fase más polar de los residuos, que pueden formarse por la condensación de compuestos poliaromáticos, incluyendo cadenas laterales cortas y heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno, azufre y algunos metales contaminantes (particularmente Ni y V).

En la segunda parte de este capítulo se estudia la reactividad de cada fracción y la distribución de sus productos, sobre catalizadores convencionales y de tratamiento de residuos de FCC, a fin de determinar su contribución a las distribuciones de productos, y en especial su impacto sobre la presencia de compuestos aromáticos en gasolina y diesel, para lo cual se disolvieron en tolueno y se trabajó con una concentración de 20 % (solución TOL-Fracción).

VI.iii.b.Reactividad de las fracciones

Se ha observado que la conversión de cada fracción sobre cada catalizador es significativamente constante. Por otro lado, en todos los casos la conversión de las fracciones sobre el catalizador ECat-D es mayor que sobre el catalizador ECat-R (Tabla

VI.9), lo que es consistente con la mayor actividad que muestra el catalizador Ecat-D, en la conversión de Q65 y de cortes residuales (Devard et al., 2009a y 2009b).

Tabla VI.9. Balance de masas de las experiencias a 10 s sobre los catalizadores comerciales a 550 °C. Masas en mg.

Catalizador	Ecat-D			Ecat-R		
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Saturados	Aromáticos	Resinas
$m_{inicial}$	29,73	28,57	31,72	33,95	28,30	33,95
m_{C1-C2}	0,97	0,69	0,84	1,01	0,96	0,80
m_{C3-C4}	8,06	5,50	3,05	5,95	4,37	2,52
$m_{C5-216^{\circ}C}$	17,44	18,00	23,72	24,00	18,72	25,93
$m_{216-344^{\circ}C}$	1,00	1,11	0,75	1,19	1,11	0,28
m_{coque}	2,26	3,02	3,30	0,58	1,44	2,43
$m_{productos}$	29,73	28,33	31,66	32,73	26,59	31,95
X (%)	100,00	99,20	99,80	96,40	93,90	94,10

Se puede observar que la fracción saturados (FS) es la que presenta conversión algo mayor que las fracciones FA y FR, lo que podría explicarse principalmente por la presencia de compuestos aromáticos condensados en las fracciones FA y FR.

Lo anterior también es consistente con la extrapolación de lo observado por Dupain et al. (2003), quienes simularon el craqueo de un gas oil aromático en condiciones relativamente reales de FCC en un reactor microriser (temperatura 575 °C y Cat/Oil 4,8), enriqueciendo un gas oil parafínico con naftaleno, antraceno y fenantreno, y encontrando que los aromáticos modelo y particularmente el naftaleno no se craquearon, sino que por el contrario aumentaron su concentración, concluyendo así que en alimentaciones aromáticas las reacciones de craqueo se limitan a la fracción parafínica o alquilbencenos.

VI.iii.c. Distribución de productos

La producción de los principales grupos de hidrocarburos observados en la conversión de las distintas fracciones se muestra en la Figura VI.4 para el caso del catalizador convencional Ecat-D y en la Figura VI.5 para el caso del catalizador para tratamiento de residuos Ecat-R.

En la comparación de las producciones de los principales grupos sobre los dos catalizadores se puede observar que la fracción saturada FS es la que tiene los mayores rendimientos a gas seco y LPG (Figuras VI.4A, VI.4C y VI.5A, VI.5C), mientras que la fracción de resinas FR muestra la mayor producción de gasolina (C₅-216 °C) y coque.

Conversión de fracciones de residuos y un compuesto modelo para asfaltenos

Respecto al corte 216-344 °C (LCO), la fracción de aromáticos FA y la de resinas FS muestran los rendimientos más altos, que son similares entre sí.

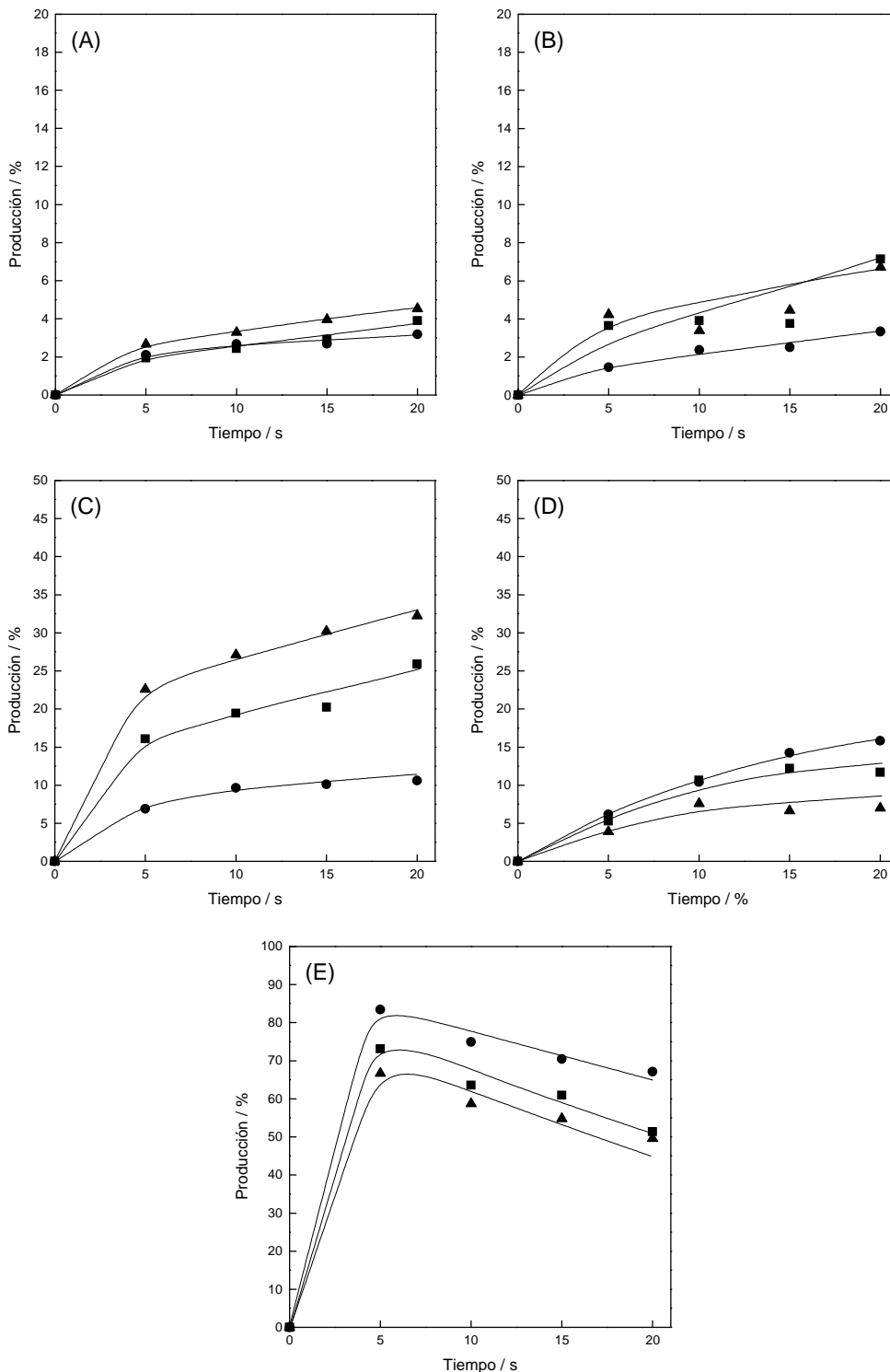


Figura VI.4. Producción de los principales grupos de hidrocarburos en la conversión de las fracciones de residuo ATR sobre el catalizador ECat-D a 550 °C.

(A) Gas seco, (B) 216-344 °C, (C) LPG, (D) Coque, (E) C₅-216 °C;

Símbolos: (▲) Fracción FS, (■) Fracción FA, (●) Fracción FR.

Conversión de fracciones de residuos y un compuesto modelo para asfaltenos

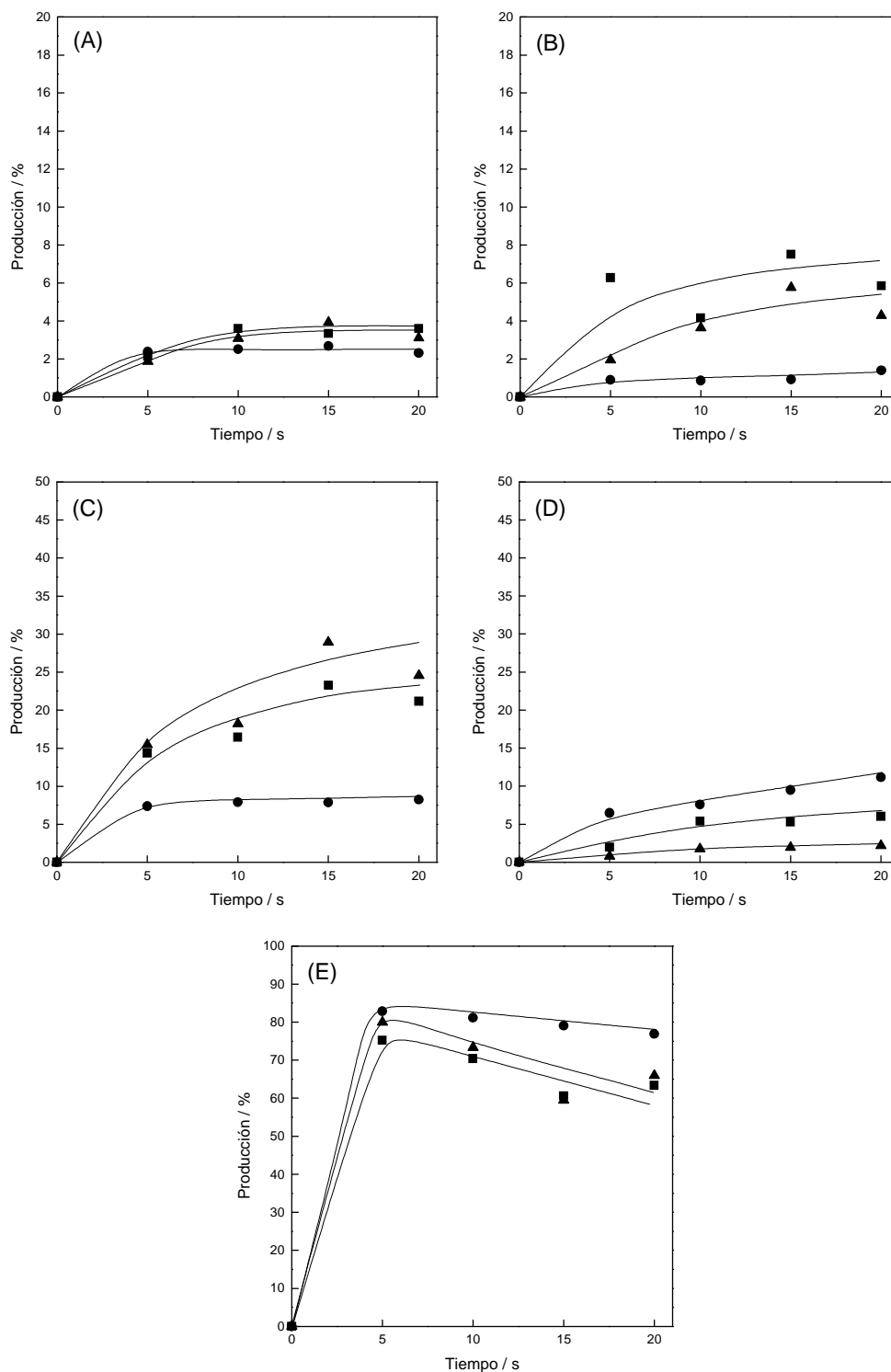


Figura VI.5. Producción de los principales grupos de hidrocarburos en la conversión de las fracciones de residuo ATR sobre el catalizador ECat-R a 550 °C.
 (A) Gas seco, (B) 216-344 °C, (C) LPG, (D) Coque, (E) C₅-216 °C;
 Símbolos: (▲) Fracción FS, (■) Fracción FA, (●) Fracción FR.

Estos resultados son consistentes con la composición de la fracción FS, que está compuesta por nafténicos y parafínicos. Según Xu et al. (2005), que utilizaron mezclas de

las fracciones FS, FA y FR en diferentes concentraciones, y basado en el mecanismo de carbocationes para las reacciones de FCC, los principales productos que se esperan en el craqueo de compuestos saturados son la gasolina, diesel y LPG, con baja producción de coque. Los resultados discutidos en esta Tesis son coincidentes con esos en cuanto a la baja producción de coque y altas producciones de LPG y LCO. Además, las altas producciones de gas seco observadas con la fracción FS es consistente con el hecho de que estos productos son la principal consecuencia de reacciones de craqueo térmico, esperando que el impacto más significativo sea sobre las cadenas de hidrocarburos lineales o laterales de grupos alquilo en las moléculas nafténicas, (Schipper et al., 1992).

Los anillos aromáticos en las moléculas que componen la fracción aromática FA no podrían abrirse fácilmente bajo estas condiciones de craqueo catalítico (Dupain et al., 2003), aunque algunos de los grupos sustituyentes adicionales podrían romperse y sufrir reacciones de craqueo de la misma manera que los compuestos saturados. En el caso de que intervengan compuestos aromáticos policíclicos de dos o tres anillos, los productos resultantes pertenecerían al rango de ebullición de la gasolina o LCO (Xu et al., 2005), sin embargo, los anillos aromáticos podrían tomar otras rutas de reacción, tales como la condensación en coque o alquilación con moléculas olefinicas y desalquilación por craqueo. Estos hechos podrían explicar las producciones intermedias de gas seco, LPG y gasolina observadas con esta fracción. Las observaciones de Xu et al. (2005) mostraron que cuanto mayor sea el contenido de compuestos aromáticos en una mezcla de fracciones, los cortes más favorecidos serían la gasolina y el LCO, en coincidencia con los resultados mostrados en este capítulo, en particular, sobre el catalizador Ecat-R (Figura VI.5B).

La fracción de resina FR incluye estructuras similares a las de la fracción de aromáticos FA, pero con mayor concentración de moléculas con un mayor número de anillos aromáticos por molécula (típicamente cuatro), que pueden fácilmente condensarse para producir coque (Xu et al., 2005), lo que justificaría la alta producción de coque observada con esta fracción y la fracción FA (Figura VI.4D). Además, las producciones significativas de gasolina que presenta la fracción FR se podrían justificar por reacciones de desalquilación de compuestos del grupo.

VI.iii.c.1. Producción de LPG

Es importante notar que las producciones de LPG son más importantes sobre el catalizador convencional Ecat-D que sobre el catalizador de residuos Ecat-R (Figuras VI.4C y VI.5C). Esto está en armonía con los resultados observados en la conversión del residuo ATR sobre los mismos catalizadores (Devard et al., 2009a y 2009b), donde la producción de LPG también fue superior sobre el catalizador E-Cat D. Por otra parte, la

producción de LPG a partir de la fracción FS es mayor que la obtenida con el ATR (Devard et al., 2009b), lo que sugiere que se producen interacciones entre los compuestos en cada fracción cuando están tomando parte del ATR, y en consecuencia, influyen en la producción. Esto también se refleja en la diferente producción de los componentes de la fracción C₄ cuando el ATR, en lugar de las fracciones, se hace reaccionar sobre ambos catalizadores (Tabla VI.10).

Tabla VI.10. Selectividad total y en LPG de isobutano y olefinicidad C₄ en la conversión de las fracciones de ATR. Tiempo de reacción 15 s. Temperatura 550 °C.

Catalizador	E-Cat D				E-Cat R			
	Alimentación	FS	FA	FR	ATR ^a	FS	FA	FR
iC ₄ selectividad (%)	10,48	6,83	3,01	7,60	8,90	7,11	1,71	6,20
iC ₄ selectividad (%)	11,19	7,78	3,46		9,08	7,51	1,89	
iC ₄ /GLP	0,35	0,34	0,29	0,28	0,31	0,31	0,22	0,24
C ₄ =/C ₄ total	0,25	0,29	0,29	0,42	0,35	0,37	0,44	0,47

a (de la Puente et al, 2007)

b (Devard et al., 2009a)

La selectividad observada hacia la producción de olefinas en el grupo C₄, en el craqueo de las diversas fracciones de residuo puede ser considerada como un índice de la intensidad de las reacciones de transferencia de hidrógeno, mostrando que se producen con mayor intensidad sobre el catalizador Ecat-D que sobre el catalizador Ecat-R, en consistencia con lo observado con la Q65 y ATR (Devard et al., 2009a y 2009b). En comparación con el ATR "puro", estos índices son significativamente más bajos, lo que sugiere una mayor sensibilidad a estas reacciones de parte de las fracciones.

VI.iii.c.2. Producción de gasolina (C₅-216 °C)

La producción del corte gasolina obtenida a partir de las diferentes fracciones son de 50 a 80 % en peso, por lo que resultan individualmente más altas que las producciones a partir del ATR (alrededor del 50 % en peso), como se puede observar en la Figura VI.6.

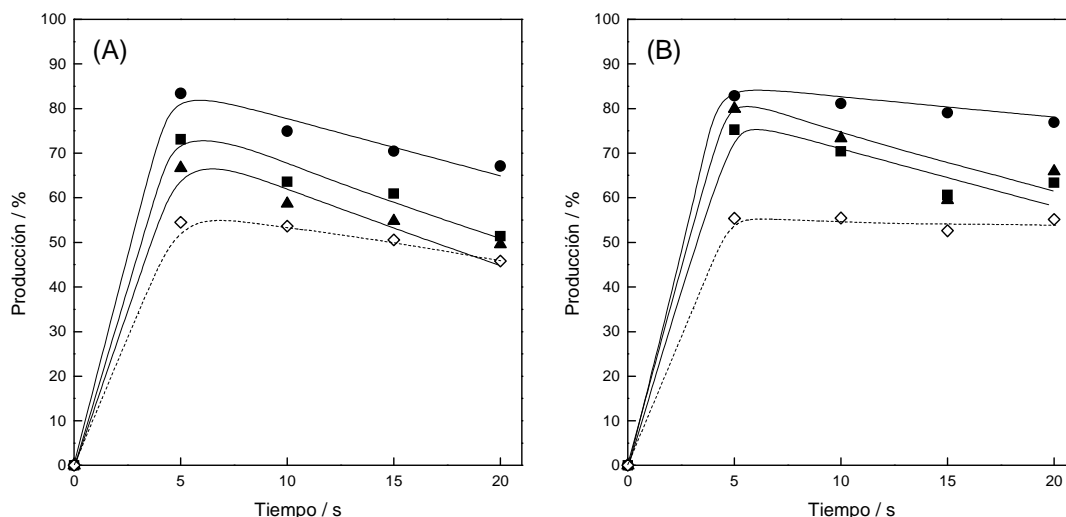


Figura VI.6. Producción del rango C₅-216 °C (%) en la conversión de las fracciones de residuo ATR a 550 °C. (A) ECat-D, (B) ECat-R. Símbolos: (▲) Fracción FS, (■) Fracción FA, (●) Fracción FR, (◇) ATR.

Si se considera que los productos procedentes de la conversión de tolueno, no aromáticos en el intervalo de ebullición de la gasolina, son insignificantes, aquellos hidrocarburos no aromáticos observados en la conversión de las mezclas TOL-fracciones pueden ser considerados como producido sólo por las fracciones. Todas las fracciones producen parafinas ramificadas en el rango C₅-C₉ (principalmente i-pentano y 2 y 3metil-pentano) y n-parafinas en el rango C₅-C₁₂ (principalmente n-pentano). Olefinas lineales (principalmente C₅ y C₆) y ramificadas (principalmente 2 y 3metil-1-buteno y 2metil-2-buteno), y nafténicos como el ciclopentano, se producen en menores cantidades en el intervalo. Sobre ambos catalizadores la fracción de saturados FS es la que tiene los mayores rendimientos de compuestos no aromáticos en la gasolina, como se puede observar en la Tabla VI.10. En comparación con el ATR "puro", la producción de estos compuestos es mayor cuando proceden de las fracciones individuales.

VI.iii.c.2.1. Producción de aromáticos en gasolina

En la Tabla VI.11 se puede observar que todas las fracciones producen un contenido alto de aromáticos en el corte de la gasolina. Es de esperar que a partir de la fracción de saturados FS la formación de estos compuestos sea principalmente a través de reacciones de transferencia de hidrógeno a partir de compuestos nafténicos, y de reacciones de ciclización seguidas de transferencia de hidrógeno a partir de parafinas lineales. En la fracción de aromáticos FA pueden provenir de reacciones de desalquilación de las cadenas laterales de compuestos alquilaromáticos, formando por un lado aromáticos desalquilados y por el otro olefinas o parafinas que luego seguirían el

mismo mecanismo que los compuestos de la fracción FS. Finalmente en la fracción de resinas FR la ruptura de compuestos aromáticos más complejos como poliaromáticos podría generar aromáticos en el corte gasolina. La abundancia de aromáticos en gasolina se correlaciona con el tipo de compuestos presentes en la alimentación, por lo que se observa una mayor formación de aromáticos a partir de la fracción FR. En todos los casos los mono-aromáticos son los principales productos, y los di-aromáticos como el naftaleno no superan el 10% del total de compuestos aromáticos en el corte.

Tabla VI.11. Composición del corte C₅-216°C (%) en la conversión de fracciones de ATR. Tiempo de reacción de 10 s. Temperatura 550 °C.

	Ecat-D			Ecat-R		
	FS	FA	FR	FS	FA	FR
Parafinas	29,45	20,27	6,36	20,76	16,74	5,88
Nafténicos	2,17	2,11	0,75	1,72	1,85	1,30
Olefinas	8,48	7,30	2,12	6,20	6,52	2,82
Aromáticos	59,65	69,71	90,05	69,12	74,32	89,54

Esta tabla podría ayudar a predecir la contribución de un dado residuo, si se conoce su composición según cortes.

VI.iii.c.3. Producción de destilados medios (216-344 °C)

El corte LCO a partir de la conversión de las tres fracciones (FS, FA y FR) está constituida en su totalidad por compuestos aromáticos, todos ellos di-aromáticos, del tipo metil-naftaleno, y en algunos casos dimetil naftaleno y 3C-naftaleno.

Estos productos pueden ser originados por mecanismos similares a los descritos en la formación de aromáticos en el corte de la gasolina, y también por la alquilación de dichos compuestos aromáticos en el intervalo de la gasolina por parte de las olefinas livianas.

VI.iii.c.4. Producción de coque

Respecto a la producción de coque obtenida en la conversión de las fracciones y en comparación con la obtenida a partir de ATR (Figura VI.7), se observa que sobre el catalizador Ecat-D, el ATR produce coque en cantidades superiores a la fracción FS, similares a los de la fracción FA e inferiores a la fracción FR, y sobre el catalizador Ecat-R, el ATR produce cantidades similares a la fracción FR y superiores a las fracciones FA y FS respectivamente. Estas evidencias podrían explicarse a partir de la presencia de

compuestos aromáticos en las fracciones FA y FR, los cuales después de sufrir ruptura de cadenas laterales podrían condensarse para formar coque con mayor facilidad, apoyados en el hecho de que la transferencia de hidrógeno es una reacción importante sobre los dos catalizadores.

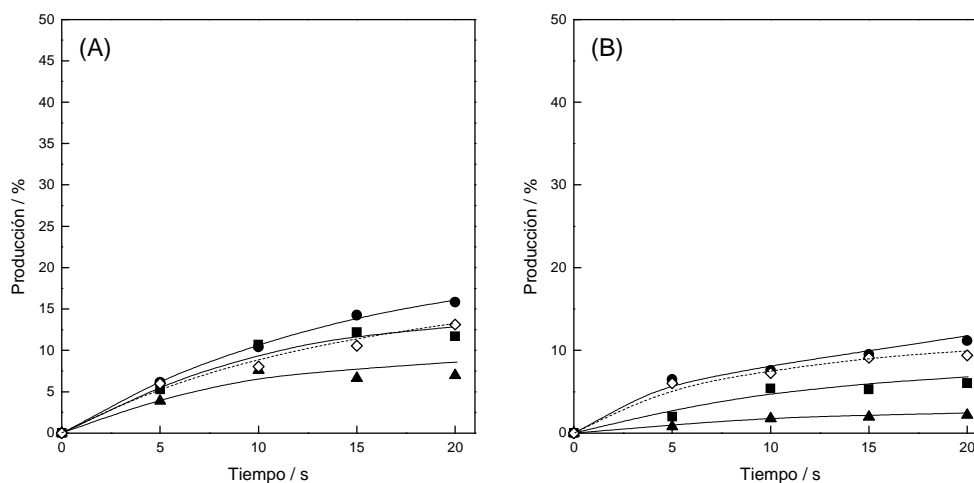


Figura VI.7. Producción de coque (%) en la conversión de las fracciones de residuo a 550 °C. (A) Ecat-D, (B) Ecat-R. Símbolos: (▲) Fracción FS, (■) Fracción FA, (●) Fracción FR, (◇) ATR.

Por otro lado el catalizador Ecat-R, específicamente diseñado para alimentaciones residuales, mostró en trabajos anteriores (de la Puente et al., 2007 y Devard et al., 2009a) una mejor selectividad a coque en la conversión del ATR y de mezclas de éste con otras alimentaciones usuales de FCC, comportamiento que también se mantiene en la conversión de estas fracciones, como se muestra en las Figuras VI.7A y VI.7B.

Estos resultados confirman la importancia de analizar conjuntamente a la triada catalizador-alimentación-condiciones operativas en este tipo de trabajos de predicción de performances.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VII.i. Conclusiones

Las evidencias experimentales obtenidas en el desarrollo de esta Tesis y las conclusiones a continuación resultan de interés y probable utilidad para la industria de refinación de petróleo, a la luz de la demanda creciente de producción y mejora de calidad en los combustibles diesel, como también de la necesidad de contar con herramientas y metodologías que permitan identificar alternativas para lograrlo. El contenido de aromáticos en el corte de destilados medios es el mayor condicionante de su calidad, por lo que resulta indispensable conocer los mecanismos de su formación para encarar opciones de optimización.

➤ Se comprobó que el reactor Simulador de Riser CREC es una herramienta de alta especificidad y utilidad, adecuada para la evaluación de catalizadores de FCC comerciales, equilibrados y modificados en laboratorio, como así también de variadas alimentaciones, incluyendo compuestos modelo y cargas comerciales. El reactor reproduce idealmente el proceso industrial a escala de laboratorio y permite aplicar una metodología para la evaluación en laboratorio de la performance de catalizadores de FCC que resulta de práctica, eficiente y económica realización. Los resultados son confiables, dado que se ha comprobado que reproducen la performance de los distintos tipos de catalizadores ensayados en esta Tesis y en trabajos anteriores.

➤ La conversión de decalina a temperaturas de 400 a 450 °C sobre catalizadores de FCC sintetizados en planta piloto, que sólo difieren en sus propiedades de accesibilidad, no presenta restricciones de difusión, con reacciones catalizadas principalmente sobre la zeolita. El craqueo térmico es despreciable y el rendimiento a coque es muy bajo en estas condiciones. La distribución de productos observada ha permitido formular un esquema de reacción que incluye principalmente las reacciones de isomerización, de apertura de anillo y de transferencia de hidrógeno, de modo inicial y simultáneo en la compleja red de reacciones. El aumento de la temperatura favorece las reacciones de craqueo selectivamente frente a las reacciones de isomerización y transferencia de hidrógeno.

➤ Las tres rutas iniciales en la conversión de decalina contribuyen a la formación de compuestos aromáticos, aunque la más directa sería la de transferencia de hidrógeno inicial de la decalina para formar naftaleno y tetralina, que puede ser sometida adicionalmente a contracción de anillo, apertura de anillo y reacciones de alquilación para producir diferentes tipos de compuestos aromáticos como el indano y aromáticos C₉. Los

aromáticos formados en la conversión de decalina prevalecientes tienen el mismo número de átomos de carbono que el reactivo nafténico. Las fuentes más importantes de compuestos mono-aromáticos son la apertura del anillo de compuestos de tipo indano o nafténico-aromáticos y la transferencia de hidrógeno a partir de compuestos nafténicos.

➤ La conversión de tetralina a 450 °C sobre catalizadores comerciales de FCC y modificados en laboratorio muestran diferente actividad y presentan reacciones catalizadas principalmente sobre la zeolita. El craqueo térmico no es despreciable, la formación de naftaleno es importante, y el rendimiento a coque significativo sólo sobre el catalizador fresco. La distribución de productos observada permitió la formulación de un esquema de reacción que incluye la transferencia de hidrógeno, la apertura de anillo y la contracción de anillo, de modo inicial y simultáneo en la compleja red de reacciones. Los productos de transferencia de hidrógeno pueden ser sometidos a apertura de anillo y craqueo, mientras que los productos de apertura de anillo pueden ser sometidos adicionalmente al craqueo y los productos de contracción de anillo podrían sufrir una reacción simultánea de apertura de anillo, alquilación o desproporción, seguida de craqueo. Las reacciones de alquilación y desproporción muestran un carácter secundario, pero pueden ser consideradas como iniciales cuando una molécula de tetralina actúa en este tipo de reacciones bi-moleculares.

➤ Todas las rutas de la conversión de tetralina contribuyen a aromáticos, particularmente por la presencia del anillo aromático en la estructura de la tetralina. Sin embargo, la transferencia de hidrógeno promovería la formación de aromáticos condensados como el naftaleno, mientras que la apertura de anillo seguida de craqueo produciría aromáticos livianos C₆-C₉ y la reacción de contracción de anillo favorecería la formación de aromáticos tipo indano. Los aromáticos prevalecientes tienen el mismo número de átomos de carbono que el reactivo nafténico-aromático.

➤ La conversión de naftaleno a 450 °C sobre catalizadores comerciales de FCC y modificados en laboratorio, presentan reacciones catalizadas principalmente sobre la zeolita. El craqueo térmico es algo menos intenso que el presentado por la tetralina, siendo el benceno el principal compuesto formado y el rendimiento a coque muy significativo (40 %). La distribución de productos observada permitió la formulación de un esquema de reacción que incluye la apertura de anillo y la transferencia de hidrógeno de modo inicial y simultáneo, en la red de reacciones. Los productos de apertura de anillo pueden ser sometidos adicionalmente al craqueo, mientras que los productos de transferencia de hidrógeno pueden ser sometidos a apertura de anillo, contracción de

anillo y alquilación o desproporción de manera simultánea, seguidas de craqueo. De modo similar a lo observado con la tetralina, en este caso las reacciones de alquilación pueden ser consideradas como iniciales cuando una molécula de naftaleno actúa en este tipo de reacciones bi-moleculares.

- Todas las rutas en la conversión de naftaleno contribuyen a aromáticos, por la esencia totalmente aromática del naftaleno. Sin embargo la apertura de anillo seguida de craqueo produciría aromáticos livianos C₆-C₉ principalmente benceno, la transferencia de hidrógeno promovería la formación de aromáticos tipo indano. Los aromáticos prevalecientes tienen el mismo número de átomos de carbono que el reactivo nafténico-aromático.
- Al utilizar compuestos modelo con diez átomos de carbono y diferente cantidad de anillos aromáticos en su estructura se observó la formación de compuestos aromáticos en todos los casos. Los catalizadores promueven una serie de reacciones que, dependiendo de la estructura del reactivo utilizado, puede favorecer la formación de aromáticos livianos o intermedios. Los aromáticos intermedios C₁₀ fueron los más importantes a partir de la decalina y tetralina, mientras los livianos C₆-C₉ lo fueron a partir del naftaleno. Por otro lado, se favoreció la formación de mono-aromáticos a partir de la decalina y naftaleno, mientras que la tetralina favoreció la formación de di-aromáticos.
- Los mecanismos propuestos para los compuestos modelo podrían contribuir a comprender parte de las rutas de formación de compuestos aromáticos en los extremos pesado de gasolina y liviano de los destilados medios.
- La conversión de compuestos aromáticos en el rango de LCO y HCO a 450 °C sobre catalizadores comerciales presenta reacciones catalizadas sobre la zeolita en el catalizador. Las conversiones de los aromáticos policíclicos presentan un perfil constante en el transcurso del tiempo de reacción. La distribución de productos observada sugiere que todos los reactivos sufren apertura de anillo y craqueo, favoreciendo la formación de benceno. La elevada producción de coque podría explicarse especialmente por reacciones de transferencia de hidrógeno en el caso de los aromáticos alquilados y de los nafténico-aromáticos, y por reacciones de condensación en el caso de los puramente aromáticos.
- La única conversión de craqueo térmico despreciable para estos compuestos aromáticos pesados es la presentada por el pireno, inferior al 3%, mientras en los otros

casos se supera el 5 %. En el caso de los compuestos nafténico-aromáticos el craqueo térmico es bastante influyente, debido a que la presencia del catalizador aumenta sólo 10 puntos la conversión. El caso más singular lo presentó el benzo(a)antraceno con una conversión térmica del 99 %, mientras que la presencia del catalizador disminuyó la conversión total, favoreciendo la formación de coque, lo que podría deberse a las características de adsorción propias del reactivo, lo que podría ser verificado en extensiones de esta Tesis.

➤ Los experimentos de conversión de Q65, como compuesto modelo de las estructuras tipo asfaltenos presentes en residuos o, al menos, de compuestos aromáticos policíclicos presentes en VGO, sobre catalizadores equilibrados, evidenciaron las características de los catalizadores, como actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno, de modo acorde con las formulaciones de los mismos.

➤ Se ha demostrado que además de la cadena alifática lateral de ocho carbonos, también el núcleo aromático policíclico de la molécula reacciona, lo que lleva a distribuciones de productos hidrocarbonados que cubren una amplia gama de compuestos de C₁ a C₂₀. Las distribuciones observadas mostraron algunas diferencias de acuerdo con la formulación de los catalizadores, pero, en general, prevalecieron las olefinas entre los gases y los aromáticos entre los líquidos. Los rendimientos de coque fueron superiores al 12 % en peso. La reacción sugiere una alta sensibilidad a algunas cuestiones clave en catalizadores para residuos de FCC, como por ejemplo la selectividad a coque.

➤ Es posible separar residuos en sus fracciones constitutivas principales (fracciones SARA: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Dichas fracciones, con excepción de los asfaltenos, fueron convertidas disueltas en tolueno, de modo de facilitar su procesamiento en laboratorio, confirmando las ventajas de esta metodología desarrollada en este grupo y aplicada también a otros casos.

➤ Las conversiones de las diferentes fracciones de residuos sobre los catalizadores ensayados muestran diferencias en las producciones de los grupos principales y evidencian la naturaleza de cada una de ellas. Así, la producción del corte LPG que se obtiene a partir de la fracción saturada es superior a las de la fracción aromática y de resinas respectivamente. Sin embargo en el corte C₅-216°C, la producción derivada de la fracción de resinas es superior a las de la aromática y de saturados. En todos los casos, la fracción de aromáticos muestra producciones intermedias a las de las otras fracciones.

Conclusiones y recomendaciones

- Se pudo observar que el comportamiento individual de las fracciones no es consistente con el de su conjunto (es decir, cuando están integradas en el residuo atmosférico). Ello sugiere que existe interacción entre las distintas fracciones cuando componen el residuo, y que el comportamiento global no podría predecirse totalmente de manera aditiva a partir del comportamiento de cada fracción.
- Como era de esperar, la fracción con mayor contenido de hidrocarburos complejos como la fracción de resinas, es la que produce mayor cantidad de coque, mientras la fracción de compuestos saturados genera la menor cantidad.

VII.ii. Recomendaciones

El análisis de los resultados experimentales obtenidos en el desarrollo de esta Tesis permitió obtener conclusiones sobre diversos aspectos relacionados a la conversión de compuestos modelo, específicamente sobre las reacciones que promueven los catalizadores en el proceso de FCC y sus consecuencias sobre la distribución de productos, particularmente los aromáticos en gasolina y destilados medios. No obstante, se abrieron incógnitas que podrían ser exploradas adecuadamente, de manera de aportar nuevos elementos cognitivos. En este sentido, pueden citarse:

- El estudio del efecto de la presencia simultánea de compuestos alifáticos y nafténico-aromáticos o aromáticos-policíclicos en elevada concentración, para analizar su aporte interactivo sobre la formación de compuestos aromáticos.
- Estudiar las propiedades adsorptivas de los compuestos modelo empleados en esta Tesis, de modo de contribuir a la comprensión de su impacto sobre el proceso catalítico.
- Desarrollar materiales catalíticos nuevos que maximicen la producción y la calidad de los destilados medios en craqueo catalítico de hidrocarburos FCC y contribuyan al control de la formación de aromáticos.
- Explotar nuevas formas de operación en unidades comerciales para controlar la selectividad del proceso, fácilmente reproducibles en laboratorio mediante la utilización del reactor Simulador de Riser.

REFERENCIAS

Referencias

- Al-Sabawi, M.; de Lasa, H. *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 626.
- Appleby, W. G.; Gibson, J. W.; Good G. M. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1 (1962) 102.
- Arandes, J.; Torre, I.; Azkoiti, M.; Ereña, J.; Bilbao, J. *Energy Fuels* 22 (2008) 2149.
- ASTM D 2007-93: "Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils by the Clay-Gel Adsorption Chromatographic Method," ASTM, (1993).
- Ávila, A. M.; Bidabehere, C. M.; Sedran, U. *Chem. Eng. J.* 132 (2007a) 67.
- Ávila, A. M.; Bidabehere, C. M.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007b) 7927.
- Baas, M. *Catalysts Courier* 51 (2003) C51-A3.
- Becker, L.; Förster, H. *Appl. Catal. A: Gral.* 153 (1997) 31.
- Behera, B.; Ray, S. S.; Singh, I. D. *Fuel* 87 (2008) 2322.
- Beyerlein, R.; Choi-Feng, C.; Hall, J.; Huggins, J.; Ray, G. *Fluid Catalytic Cracking III* (1994) cap 7.
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2048.
- Bidabehere, C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Biswas, J.; Maxwell, I. *Appl. Catal.* 63 (1990).
- Bonetto, L.; Corma, A.; Herrero, H. *9th International Zeolite Conference, (Montreal, Canada)*, 5 al 10 de julio de 1992.
- Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. J. Wiley and Sons (Eds.) New York* (1974).
- Buchanan, J. S.; Santiesteban, J. G.; Haag, W. O. *J. Catal.* 158 (1996) 279.
- Burklé-Vitzthum, V.; Michels, R.; Scacchi, G.; Marquaire, P.M.; Dessort, D.; Pradier, B.; Brevart, O. *Org. Geochem.* 35 (2004) 3.
- Chandra Mouli, K.; Sundaramurthy, V.; Dalai, A. K.; Ring, Z. *Appl. Catal. A: Gral.* 321 (2007) 17.
- Cheng, W. C.; Rajagopalan, K. *J. Catal.* 119 (1989) 354.
- Cheng, W.C.; Suarez, W.; Young, G.W. *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology, Aiche Symposium Series*, No. 291 (88) (1992) 38.
- Chen, Y.; Yang, Ch.; Wang, Y. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 89 (2010a) 159.
- Chen, Y.; He, J.; Wang, Y.; Li, P. *Energy* 35 (2010b) 3454.
- Corma, A.; Fornes, V.; Melo, F. V.; Herrero J. *Zeolites* 7 (1987) 559.
- Corma, A.; Faraldos, V.; Mifsud, A. *Appl. Catal.* 47 (1989) 125.
- Corma, A.; Gonzalez-Alfaro, V.; Orchilles, A. V. *J. Catal.* 200 (2001) 34.
- Corma, A.; Mocholi, F.; Orchilles, A. V.; Koermer, G. S.; Madon, R. J. *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, eds. Lovink H. J. y Pine L.A. (1989) 19.
- Corma, A.; Montón, J. B.; Orchillés, A. V. *J. Catal.* 23 (1991) 255.

Referencias

- Corma, A.; Miguel, P. J.; Orchillés, A. V.; Koermer, G. S. *J. Catal.* 135 (1992) 45.
- Corma, A., Miguel, P.; Orchillés, A. *J. Catal.* 145 (1994) 171.
- Corma, A.; Bermúdez, O.; Martínez, C.; Ortega, F. J. *Appl. Catal. A: Gral.* 230 (2002) 111.
- Corma, A.; Sauvanaud, L. *Stud. Surf. Catal. Sci.* 166 (2007) 41.
- Cranston, R. W.; Inkley, F. A. *Advances in Catalysis* 9 (17) (1957) 143.
- Cumming K. A.; Wojciechowski B. W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- Cypres, R.; Bettens, B. *Fuel* 65 (1986) 507.
- de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga Th. V. *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gral.* 144 (1996) 147.
- de la Puente, G.; Arandes, J.M.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4530.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Microporous Material* 12 (1997) 251.
- de la Puente, G.; Chiovetta, G.; Sedran, U. *III Enc. Sudam. de FCC*, Río de Janeiro, Brasil (1998) Anales 193.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Appl. Catal. B: Env.* 19 (1998a) 305.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *J. Catal.* 179 (1) (1998b) 36.
- de la Puente, G.; Chiovetta, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 368.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 759.
- de la Puente, G.; Falabella, E.; Zanin Zotin, F. M.; Doria Camorim, V. L.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gral.* 197 (1) (2000) 41.
- de la Puente, G.; Klocker, C.; Sedran, U. *Appl. Catal. B: Env.* 36 (2002) 279.
- de la Puente, G.; Falabella, E.; Figueiredo, A.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gral.* 242 (2003) 381.
- de la Puente, G.; Sedran, U. *Energy Fuels* 18 (2004) 460.
- de la Puente, G.; Chiovetta, G.; Ávila, A.; Cerqueira, H.; Martignoni, W.; Sedran U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3879.
- de la Puente, G.; Devard, A.; Sedran, U. *Energy Fuels* 21 (2007) 3090.
- de Lasa, H. I. *U.S. Pat.* 5.102.628 (1992).
- Degnan, T. F.; Chitnis, G. K.; Schipper, P. H. *Micropor. Mesoporous Mater.* 35 (2000) 245.
- Dean, C.; Aitani, A.; Saeed, M.; Siddiqui, M. *Petroleum Sci. and Tech.* 21 (7-8) (2003) 1265.
- Dean, J.; Dadyburjor, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 271.
- Devard, A.; de la Puente G.; Sedran U. *Fuel Proces. Tech.* 90 (2009a), 51.
- Devard, A.; de la Puente G.; Sedran U. *Appl. Catal. A: Gral.* 353 (2009b) 223.
- Devard, A. *Tesis doctoral, FIQ, UNL*, (2011).

Referencias

- Deward, M. J. S. *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, USA, (1969) cap. 8.
- Diesel Fuel. *Specifications and Demands for the 21st Century*, UOP LLC: Des Plaines, Illinois (1998).
- Dupain, X.; Gamas, E. D.; Madon, R.; Kelkar, C. P.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Fuel* 82 (2003) 1559.
- Dupain, X.; Krul, R. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. *Catal. Today* 106 (2005) 288.
- Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulot, H.; Bertoncini, F.; Vial, J.; Hennion M. C. *J. Chrom. A* 1216 (2009) 2905.
- Eberly, P.E.; Kimberlin, C. N. *Adv. Chem. Ser.* 102 (1971) 374.
- Falabella, E. *FCC en Revista* 2001 N° 26.
- Fernández, M.; de la Puente, G.; Lacalle, A.; Bilbao, J.; Sedran, U.; Arandes, J. *Energy Fuels* 16 (2002) 615.
- Forissier, M.; Bernard, J. R. *Paper 84d, AIChE Meeting*, Houston, April (1989).
- Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*, J Wiley (1979) cap 2.
- Fung, S. C.; Querini, C. A. *J. Catal.* 138 (1992) 240.
- Fusco, J. M.; Einsfeldt, M.; Medeiros, J.; Freire, P. S.; Patricio Jr. N.; Tan, M. H.; Ramos, J. G.; Torem, M. A. *IV Enc. Sudam. de Craqueo Catalítico*, Manaus, Brasil (2000) Anales 91.
- Galiano, M. C.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4207.
- Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit G. C. A. *Chemistry of catalytic processes*, McGraw-Hill: USA (1979).
- Gianetto, G.; Sansare, S.; Guisnet, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1302.
- Gilbert W. R.; Baptista C. A.; Pinho, A. R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 166 (2007) 31.
- Gregg S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, N. Y. (1982) cap II.
- Guerzoni, F. N.; Abbot, J. J. *J. Catal.* 139 (1993) 289.
- Guisnet, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 20 (1985) 283.
- Haag, W. O.; Dessau, R. M. *Proc. 8th. Int. Congr. Catal., Berlin, Verlag Chemie, Weinheim*, Vol 2 (1984) 305.
- Haag, W. O.; Dessau, R. M.; Lago R. M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60 (1990) 255.
- Habib, E. T. Jr. *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, eds. Lovink H. J. y Pine L.A. (1990).
- Hakuli, A.; Imhof, P.; Kuehler, C. *Akzo Nobel ECO-MAGIC Symposium* (2001) paper F4.
- Harding, R.; Peters, A.; Nee, J. *Appl. Catal. A: Gral.* 221 (2001) 389.
- Hayward, C. M. T.; Winkler, W. S. *Hydroc. Process.* Febrero (1990) 55.

Referencias

- He, M. H. *Catal. Today* 73 (2002) 49.
- Hoffman, H. L. *Hydroc. Process.* Febrero (1990) 53.
- Hong, Y.; Fripiat, J. *J. Micropor. Mater.* 4 (1995) 323.
- Horvath, G.; Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (6) (1983) 470.
- Humphries, A.; Harris, D.; O'Connor P.; Avidan, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- Humphries, A.; Yanik, S.; Gerritsen, L.; O'Connor, P.; Desai, P. *Hydroc. Process.* Abril (1991).
- http://www.repsol.com/pe_es/productos_y_servicios/productos/peasfaltos/fisicoquimica/composicion/.
- Jacquinet, E.; Mendez, A.; Raatz, F.; Marcilly, C.; Ribeiro, F.; Caeiro, G. J. *Appl. Catal.* 60 (1) (1990) 101.
- Jewel, D.; Weber, J.; Bunge, J.; Plancher, H.; Latham, D. *Anal. Chem.* 44 (1972) 1391.
- Johnson, M. F. L. *J. Catal.* 52 (1978) 425.
- Kharrat, A.; Zacharia, J.; Cherian, V.; Anyatonwu, A. *Energy Fuels* 21 (2007) 3618.
- King, D. *NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer*, The Netherlands (1992) 17.
- Korre, S. C.; Klein M. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 101.
- Kraemer, D.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (11) (1988) 2002.
- Kraemer, D.; Sedran, U.; de Lasa, H. *Chem. Eng. Sci.* 45 (8) (1990) 2447.
- Kubicka, D.; Kumar, N.; Maki-Arvela, P.; Tiitta, M.; Niemi, V.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *J. Catal.* 222 (2004) 65.
- Lai, W. C.; Song, C. *Catal. Today* 31 (1996) 171.
- Lappas, A. A.; Patiaka, D. T.; Dimitriadis, B. D.; Vasalos, I. A. *Appl. Catal. A: Gen.* 152 (1997) 7.
- Laredo, G. C.; Figueroa, Y.; Cano, J. L.; Mares, M. T.; Castillo, J. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 46 (2) (2002) 115.
- Larocca, M.; Farag, H.; Ng, S.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990a) 2181.
- Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990b) 171.
- Lemberton, J.L.; Guisnet, M. *Appl. Catal.* 13 (1984) 181.
- Lemos, F.; Ramoa Ribeiro, F.; Kern, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M. *Appl. Catal.* 177 (1988) 227.
- Letsch, W.; Ashton, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 441.
- Lipson, L.; Valeri, F.; *Reunión Anual Grupo Especializado Catálisis R. S. E. Co.*, Madrid, 87 (1987).
- Lomas, D. A.; Cabrera, C. A.; Cepla, D. M.; Hemler, C. L.; Upson L. L. *Controlled Catalytic Cracking*, UOP (1990).
- López-Linares, F.; Carbognani, L.; Gonzalez, M.; Sosa-Stull, C.; Figueras, M.; Pereira-Almao, P. *Energy Fuels* 20 (2006) 2748.

Referencias

- Magee, J. S.; Blazek J. J. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. A. Rabo (Ed.), (ACS Monograph 171), American Chemical Society, Washington, D. C., (1976) 615.
- Manton, M. R. S.; Davidtz, J. C. *J. Catal.* 60 (1979) 156.
- Marcilly, C. *Arab. J. Sci. Eng.* 21 (1996) 297.
- Marcilly, C. *J. Catal.* 216 (2003) 47.
- Martínez, A. P.; Romieu, I. *Introducción al monitoreo atmosférico*. Metepec: ECO (1997).
- Mauge, F.; Gallezot, P.; Courcelle, J. C.; Engelhard, P.; Grosmangin, J. *Zeolites* 6 (1986) 261.
- McMurry, J. *Química Orgánica, 7ma ed. Cengage Learning Editores S.A. de C.V.:* Mexico, (2008).
- Mitchell, B. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 209.
- Moldoveanu, S.C. *Elsevier, Amsterdam.*, (2010) cap 7.
- Moljord, K.; Magnoux, P.; Guisnet, M. *Catal. Letters* 28 (1994) 53.
- Moorehead, E.; Malean, J.; Cronkright, W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) cap 7.
- Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química Orgánica, 2da ed.;* Fondo Educativo Interamericano S. A. de C.V.: Mexico, (1985).
- Mostad, H. B.; Riis, T. U.; Ellestad, O. H. *Appl. Catal. A: Gral.* 58 (1990) 105.
- Mota, C. J. A.; Rawet, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4326.
- Narbeshuber, T.; Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J. *Appl. Catal. A: Gral.* 146 (1996) 119.
- Nalwaya, V.; Tangtayakom, V.; Piumsomboon, P.; Fogler, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 964.
- Nee, J.; Diddams, P.; Paloumbis, S. *PTQ* (Summer) (2001) 37.
- Ng, S.; Zhu, Y.; Humphries, A.; Nakajima, N.; Tsai, T.; Ding, F.; Ling, H.; Yui, S. *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 475.
- O'Connor, P.; Berends, E. M. *US Pat.* 6,930,067, (2005).
- O'Connor, P.; Yanik, S. J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100 (1996) 323.
- O'Connor, P.; Mayo, S. *Technologies opportunities for flean fuels, Akzo Nobel Eco Magic Symposium* (2001).
- O'Connor, P. en *Anales VI Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Gramado, RS, Brasil (2005) 250.
- O'Connor, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 166 (2007) 227.
- Oh, K.; Ring, T.; Deo, M. J. *Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 212.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J. *Superacids J. Wiley & Sons:* New York (1985).
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1405.
- Passamonti, F.; de la Puente G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 9269.
- Passamonti, F. *Tesis doctoral, FIQ, UNL*, (2008).
- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Energy Fuels* 23 (2009a) 1358.

Referencias

- Passamonti, F.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Energy Fuels* 23 (2009b) 3510.
- Pekediz, A.; Kraemer, D.; Chabot, J.; de Lasa, H. *NATO-ASI Ser. E: 225* (1992) 147.
- Perez, G.; Raimondo M. *Chemosphere* 32 (1996) 1301.
- Peters, A. W. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 183.
- Peters, A. W.; Cheng W. C.; Shatlock, M.; Wormsbecher, R. F.; Habib Jr. E. T. *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, D. Barthomeuf, E. G. Derouana y W. Holderich (Eds.), New York: Plenum Press (1990) 365.
- Peters, A. W.; Cheng W. C.; Roberie, T. G. *NATO-ASI Ser. E: Vol. 225*, Kluwer, The Netherlands (1992) 51.
- Phillips, G. *PTQ* (Spring) (2002) 93.
- Pine, L. A.; Maher, P. J.; Wachter, W. A. *J. Catal.* 85 (1984) 466.
- Poutsma, M. L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54 (2000) 5.
- Purnell, S. *PTQ* (Autumn) (2003) 73.
- Quintana-Solórzano, R.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B. *Appl. Catal. A: Gral.* 314 (2006) 184.
- Rainer, D. R.; Rautiainen, E.; Nelissen, B.; Imhof, P.; Vadovic, C. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 149 (2004) 165.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc. COPPE*, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Rawet, R.; Cerqueira H. S.; Pinto J. C. *Appl. Catal. A: Gral.* 207 (2001) 199.
- Remy, M. J.; Poncelet, G. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 470.
- Saito, A.; Foley, H. C. *AIChE J.* 37 (3) (1991) 429.
- Santikunaporn, M.; Herrera, J. E.; Jongpatiwut, S.; Resasco, D. E.; Alvarez, W. E. *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- Sapre, A.; Leib, T. M. *ACS Symp. Ser.* 452 (1991) cap 9.
- Satterfield, Ch. *Heterogeneous Catalysis in practice* Mc Graw-Hill, New York (1980) 357.
- Savage, P. E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54 (2000) 109.
- Scherzer, J.; Ritter, R. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 17 (3) (1978) 219.
- Scherzer, J. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 215.
- Scherzer, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 145.
- Schipper, P.; Sapre, A.; Le, Q. *NATO-ASI Ser. E: 225* (1992) 147.
- Schlosser, C.; Baptista, R.; Brazil, H.; Chamberlain, O.; Pinho A.; Sandes, E.; O'Connor, P.; Torem, M. *Akzo Nobel ECO-MAGIC Catalysts Symposium*, Noordwijk, The Netherlands. Paper F-8 (2001).
- Sedran, U. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (3) (1994) 405.
- Smirniotis, P. G.; Ruckenstein, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 800.
- Sousa-Aguiar, E. F.; Mota, C. J. A.; Murta Valle, M. L.; Pinhel da Silva, M.; Forte da Silva, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1996) 267.
- Speight, J. *PTQ* (Autumn) (2003) 103.

Referencias

- Spretz, R.; Sedran, U. *Appl. Catal. A: Gral.* 215 (2001) 199.
- Suarez, W.; Cheng, W. C.; Rajagopalan, K.; Peters, A. W. *Chem. Eng. Sci.* 45 (8) (1990) 2581.
- Tan, S.; Satbhai, P. *PTQ* (Spring) (2002) 93.
- Tiscornia, I.; de la Puente, G.; Sedran, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5976.
- Topsøe, N. Y.; Pedersen, K.; Derouane, E. G. *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- Torqui de Oliveira, R.; Van Keulen, B. *III Encuentro Sudamericano de FCC*, Río de Janeiro, Brasil (1998) Anales 17.
- Townsend, A. T.; Abbot, J. *Appl. Catal. A: Gral.* 90 (1992) 97.
- Verstraete, J.; Coupard, V.; Thomazeau, C.; Etienne, P. *Catal. Today* 106 (2005) 62.
- Vieira, R. C.; Pinto, J. C.; Biscaia, E. C. Jr.; Baptista, C. M. L. A.; Cerqueira, H. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.
- Wallenstein, D.; Roberie, T.; Bruhin, T. *Catal. Today* 127 (2007) 54.
- Watson, B. A.; Klein, M. T.; Harding, R. H. *Appl. Catal. A: Gral.* 160 (1997) 13.
- Wielers, A. F. H.; Vaarkamp, M.; Post, F. M. *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Wilson J. W. *Fluid catalytic cracking technology and operations*; PennWell Books: EE.UU. (1997).
- Wojciechowski, B.W.; Corma, A. *Chem. Ind. Ser.*, Vol. 25, M. Dekker Inc., New York, (1986).
- Woltermann, G. M.; Magee, J. S.; Griffith, S. D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 105.
- Xu, Ch.; Gao, J.; Zhao, S.; Lin, S. *Fuel* 84 (2005) 669.
- Young, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 257.
- Young, K.; Imhof, P.; Baas, M. *Petroleum Chemistry Division Preprints* 47 (2002) 281.
- Yung, K.; O'Connor, P.; Yanik, S.; Bruno, K. *Catal. Courier* 53 (2003) 2.