



Universidad Nacional del Litoral
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**NUEVA METODOLOGÍA PARA LA
EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE
CRAQUEO CATALÍTICO DE
HIDROCARBUROS**

Tesista: Ing. Qco. Francisco Javier Passamonti

Director: Dr. Ulises Sedran

Co-Directora: Dra. Gabriela de la Puente

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

Santa Fe, Febrero de 2008

Todo emprendimiento o desafío no puede ser llevado adelante en forma exitosa sin el aporte, ayuda y colaboración de personas que de una u otra manera así lo quieren. Este trabajo no ha sido la excepción.

A mi familia (Raúl, Marity y Pablo; Juan Carlos y Malena; María Eugenia, Marcelo, Rodrigo y Jimena), la cual me ha apoyado en cada momento de mi vida.

A la Facultad de Ingeniería Química, que además de brindarme los medios para obtener el título de Ingeniero Químico, me ha dado la oportunidad de realizar este trabajo doctoral para acceder al grado de Doctor en Ingeniería Química.

A Gabriela de la Puente y Ulises Sedran, por guiarme en este trabajo.

A mis amigos y compañeros de trabajo: Alejandra Devard, María Rosa Capeletti, Adolfo Ávila, Germán Chiovetta, Cholo Mazzaro, Vanina Mazzieri, Viviana Benitez, María Soledad Peresin, Sergio Canavese, Roxana Verdini, Mariem Boutzeloit, Rubén Spretz, Zunilda Finelli, Betty Pierini, Mabel Baez, Carlos Carrara, Abel Chialvo, José Luis Fernandez, Edgardo Benvenuto y Graciela Olivera, con los cuales he compartido gratos y agradables momentos en congresos, viajes, horas de trabajo, asados y festejos, sin olvidarme del aliento para seguir adelante en los momentos difíciles.

Al CONICET, por haberme brindado el aporte económico para llevar adelante este trabajo.

A todos ellos, muchas gracias.

ÍNDICE

	Página
Capítulo I – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
I.a. Introducción	I-1
I.a. El craqueo catalítico de hidrocarburos.....	I-1
I.a.1. Breve reseña histórica sobre el craqueo de hidrocarburos.....	I-1
I.a.2. El proceso FCC en la refinación del petróleo.....	I-3
I.a.3. Características del proceso FCC.....	I-6
I.a.4. El catalizador zeolítico	I-9
I.a.5. Caracterización de los catalizadores.....	I-13
I.a.5.1. Tamaño de celda unitaria	I-13
I.a.5.2. Propiedades físicas	I-14
I.a.5.2.i. Superficie específica.....	I-15
I.a.5.2.ii. Volumen de microporos	I-16
I.a.5.2.iii. Contenido de zeolita.....	I-18
I.a.5.2.iv. Distribución del tamaño de microporos.....	I-19
I.a.5.3. Acidez	I-21
I.a.6. Las reacciones químicas presentes en el proceso FCC.....	I-22
I.a.6.1. Craqueo	I-23
I.a.6.2. Isomerización	I-24
I.a.6.3. Transferencia de Hidrógeno	I-24
I.a.6.4. Ciclización	I-27
I.a.6.5. Alquilación.....	I-27
I.a.6.6. Oligomerización.....	I-28
I.a.7. Efecto de la presencia de tierras raras sobre el catalizador zeolítico.....	I-28
I.a.8. Reproducibilidad de las condiciones comerciales en laboratorio.....	I-31
I.b. Objetivos	I-45
I.c. Referencias bibliográficas del Capítulo I.....	I-46
 Capítulo II – EXPERIMENTAL	
II.a. Equipamiento de laboratorio.....	II-1
II.a.1. Esquema experimental.....	II-1
II.a.2. Reactor Simulador de Riser CREC	II-1
II.a.3. Reactor Test de Micro Actividad (MAT)	II-7
II.a.4. Equipamiento para la identificación de productos.....	II-10
II.b. Identificación de productos y balance de masas	II-13
II.b.1. Identificación y cuantificación de productos líquidos y gaseosos.....	II-13
II.b.2. Estimación del número de octanos a través del análisis cromatográfico	II-17
II.b.3. Cuantificación de coque	II-18
II.b.4. Conversión y balance de masas en el reactor Simulador de Riser	

CREC	II-20
II.b.4.i. Conversión	II-20
II.b.4.ii. Balances de masas	II-28
II.b.5. Conversión y balance de masas en el reactor MAT	II-32
II.b.5.i. Conversión	II-32
II.b.5.ii. Balances de masas	II-33
II.c. Caracterización de alimentaciones y catalizadores empleados	II-38
II.c.1. Alimentaciones empleadas	II-38
II.c.2. Catalizadores empleados	II-40
II.d. Nomenclatura.....	II-42
II.e. Referencias bibliográficas del Capítulo II.....	II-44

Capítulo III: RESULTADOS EXPERIMENTALES – REACTOR

SIMULADOR DE RISER CREC

III.a. Introducción	III-1
III.b. Actividad de los catalizadores. Análisis de la performance de conversión de las distintas alimentaciones	III-2
III.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos.....	III-6
III.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG.....	III-6
III.c.2. Gasolina.....	III-8
III.c.3. Coque.....	III-12
III.d. Composición de la gasolina. Incidencia de las propiedades del catalizador, características de la alimentación y condiciones de reacción	III-15
IV.d.1. Parafinas	III-15
IV.d.2. Olefinas	III-17
IV.d.3. Aromáticos	III-19
III.e. Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice la magnitud de la transferencia de hidrógeno	III-22
III.f. Isobutano	III-27
III.g. Performance del reactor Simulador de Riser CREC en relación a datos comerciales.....	III-28
III.h. Referencias bibliográficas del Capítulo III.....	III-29

Capítulo IV: ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS PARTICULAR: ISOBUTANO

IV.a. Introducción.....	IV-1
IV.b. Análisis del corte LPG en la conversión de VGO.....	IV-2
IV.c. Efecto de las propiedades de los catalizadores en la producción y selectividad a isobutano	IV-3
IV.d. Efecto de las propiedades de las alimentaciones en la producción y	

selectividad a isobutano	IV-8
IV.e. Referencias bibliográficas del Capítulo IV	IV-11
Capítulo V: RESULTADOS EXPERIMENTALES – REACTOR MAT	
V.a. Introducción.....	IV-1
V.b. Actividad de los catalizadores. Análisis de la performance en función de sus propiedades	IV-2
V.b.1. Análisis de la conversión instantánea en función del tiempo	IV-4
V.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos.....	IV-7
V.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG.....	IV-7
V.c.2. Gasolina.....	IV-10
V.c.3. Coque	IV-14
V.d. Composición de la gasolina: incidencia de las propiedades del catalizador, características de la alimentación y condiciones de reacción	IV-16
V.d.1. Parafinas.....	IV-16
V.d.2. Olefinas	IV-19
V.d.3. Aromáticos.....	IV-23
V.e. Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice de transferencia de hidrógeno.....	IV-26
V.f. Isobutano.....	IV-28
V.g. Referencias bibliográficas del Capítulo V.....	IV-33
Capítulo VI: COMPARACIÓN DE RESULTADOS: SIMULADOR DE RISER CREC – MAT – FFB – UNIDAD COMERCIAL	
VI.a. Introducción.....	VI-1
VI.b. Actividad de los catalizadores.....	VI-2
VI.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos	VI-6
VI.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG	VI-6
VI.c.2. Gasolina	VI-8
VI.c.3. Coque	VI-11
VI.d. Composición de la gasolina: incidencia de las propiedades del catalizador, características de la alimentación y condiciones de reacción	VI-13
VI.d.1. Parafinas	VI-13
VI.d.2. Olefinas.....	VI-14
VI.d.3. Aromáticos.....	VI-16
VI.e. Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice de transferencia de hidrógeno.....	VI-18
VI.f. Isobutano.....	VI-20
VI.g. Comparaciones con otro reactor de laboratorio. Datos de experiencias realizadas en reactor FFB (ACE)	VI-21
VI.g.1. Producción de LPG.....	VI-22

VI.g.2. Producción de Gasolina	VI-23
VI.g.3. Producción de LCO	VI-23
VI.g.4. Producción de coque	VI-24
VI.g.5. Análisis de las reacciones de transferencia de hidrógeno	VI-25
VI.g.6. Producción de isobutano	VI-26
VI.h. Comparación con datos de planta	VI-27
VI.i. Referencias bibliográficas del Capítulo VI	VI-30
Capítulo VII: CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE FCC	
VII.a. Introducción	VII-1
VII.b. Modelos cinéticos para el modelado de reacciones de FCC	VII-2
VII.b.1. Modelo cinético de 3 lumps	VII-2
VII.b.2. Modelo cinético de 4 lumps	VII-4
VII.b.3. Modelo cinético de 5 lumps	VII-5
VII.b.4. Modelo cinético de 6 lumps	VII-6
VII.b.5. Modelos cinéticos que contemplan la composición de la alimentación	VII-6
VII.b.5.i. Modelo cinético de 10-lumps	VII-6
VII.b.5.ii. Modelos cinéticos de 8-lumps	VII-8
VII.b.5.iii. Modelo cinético de 5-lumps	VII-9
VII.c. Funciones de desactivación catalítica por deposición de coque	VII-9
VII.d. Modelado cinético en el reactor Simulador de Riser CREC. Resultados	VII-12
VII.d.1. Modelo cinético de 3 lumps	VII-12
VII.d.2. Modelo cinético de 4 lumps	VII-20
VII.d.3. Modelo cinético de 5 lumps	VII-22
VII.d.4. Modelo cinético de 6 lumps	VII-26
VII.e. Representación gráfica del modelo cinético de 6-lumps	VII-30
VII.e.1. Alimentación VGO-B	VII-30
VII.e.2. Alimentación VGO-M	VII-31
VII.e.3. Alimentación VGO-P	VII-33
VII.f. Análisis global de resultados cinéticos en el Simulador de Riser CREC	VII-34
VII.g. Referencias bibliográficas del Capítulo VII	VII-35
Capítulo VIII: CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS	
VIII.a. Conclusiones	VIII-1
VIII.b. Acciones futuras	VIII-7
Anexo I: Datos experimentales – Reactor Simulador de Riser CREC	
Anexo II: Datos experimentales – Reactor MAT	
Anexo III: Cálculo del número de octanos (RON)	

RESUMEN

Se desarrolló una metodología de evaluación de la performance de catalizadores comerciales de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC) en laboratorio, basada en la utilización del reactor Simulador de Riser CREC como alternativa opuesta por concepto de diseño y operación a los reactores de lecho fijo para la técnica de Test de MicroActividad (MAT) o de lecho fijo fluidizado FFB.

El reactor Simulador de Riser CREC empleado en esta Tesis, discontinuo, de lecho fluidizado con recirculación interna, es una de las cuatro unidades académicas existentes en el mundo, y este grupo de investigación es el que la ha utilizado en mayor cantidad de aplicaciones y con mayor intensidad. El reactor fue específicamente diseñado para estudios relacionados al proceso FCC y reproduce en condiciones ideales el ambiente de reacciones de unidades comerciales. Las condiciones experimentales utilizadas fueron cercanas a las de proceso, con temperaturas de 500 y 550°C, relación catalizador/alimentación de $6,1 \text{ gr}_{\text{cat}} \text{ gr}_{\text{Alim}}^{-1}$ y tiempos de contacto entre 5 y 30 segundos.

Adicionalmente se cumplieron experiencias en un reactor MAT de lecho fijo, el cual está normalizado para la evaluación de catalizadores de FCC. Dicho reactor fue construido para esta Tesis y optimizado en cuanto a su diseño y operación. Se definieron las condiciones experimentales tales que permitieran la comparación de resultados con aquellos obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC, por lo que también se utilizaron dos temperaturas de reacción (500 y 550 °C), una masa de catalizador de 4 g y caudal de alimentación de $2,6 \text{ g min}^{-1}$; los tiempos de operación se variaron entre 15 y 40 segundos, con lo que se lograron relaciones catalizador/alimentación acumulativas entre 2,3 y $6,2 \text{ gr}_{\text{cat}} \text{ gr}_{\text{Alim}}^{-1}$. Sin embargo, dado su modo de operación, los resultados obtenidos son promediados en el tiempo.

Se utilizaron cinco catalizadores comerciales de FCC equilibrados provenientes de unidades en operación, de diferente tipo: convencionales, de octano y de residuos, con y sin tierras raras, provistos por empresas refinadoras y sintetizados por las principales productoras de catalizadores de FCC del mundo. Como alimentaciones se emplearon

tres gasoils de vacío (VGO) también utilizados en refinerías, con características diferenciadas, del tipo aromático y parafínico.

Los resultados obtenidos en ambos dispositivos fueron comparados en términos de actividad de los catalizadores y producción de grupos principales de hidrocarburos como gas licuado de petróleo (LPG), gasolina y coque. Adicionalmente se comparó la performance de los catalizadores en uno y otro reactor en relación a la calidad de los productos obtenidos. En el caso de la gasolina se determinó su calidad en términos de octanaje (RON) y composición. Se realizó además el análisis de un producto particular de interés en el FCC, en este caso isobutano, que puede ser extendido a cualquier otro producto que pueda ser correctamente identificado por cromatografía gaseosa.

Fue posible establecer netas diferencias en las producciones entre ambos reactores: el Simulador de Riser CREC presentó producciones de gasolina, LPG y coque cercanas a las de la operación industrial, mientras que las correspondientes al reactor MAT fueron algo menores para LPG y gasolina, y muy superiores para el coque. La evaluación de la magnitud de las reacciones de transferencia de hidrógeno según la relación iC_5/iC_5^- , mostró ser consistente con las propiedades de los catalizadores en resultados obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC, lo que no se evidenció en el reactor MAT.

Los resultados obtenidos para uno de los catalizadores y una alimentación fueron además confrontados con lo observado para el mismo par utilizando otro dispositivo de laboratorio para estudios de FCC, un reactor de lecho fijo fluidizado (FFB). Las experiencias en dicho reactor se realizaron en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

También para otro par catalizador-alimentación fue posible contar con datos comerciales que se compararon con resultados obtenidos en laboratorio en los reactores Simulador de Riser CREC y MAT.

El análisis de los resultados permitió analizar las ventajas y desventajas de cada reactor, el impacto de los valores de los parámetros operativos y la estimación de los rangos de validez y aplicabilidad práctica de cada sistema de reacción en el craqueo catalítico de hidrocarburos, y definir una metodología de evaluación de la performance de los catalizadores comerciales de FCC equilibrados en planta basada en el reactor Simulador de Riser CREC. Una de las conclusiones principales es que tal proceso debe

realizarse en forma global, es decir, incluyendo la alimentación a utilizar en la unidad comercial y las condiciones operativas particulares.

Capítulo I:

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I. INTRODUCCIÓN

I.a. El Craqueo Catalítico de Hidrocarburos (FCC)

I.a.1. Breve reseña histórica sobre el craqueo de hidrocarburos

El petróleo fue desde comienzos del siglo XX la fuente principal de energía empleada por el hombre para muchos procesos incluyendo, en gran medida, los medios de transporte, desde autos hasta aviones. Tal cual se lo extrae, el petróleo está conformado por una gran cantidad de compuestos, en su mayoría hidrocarburos, estando presente también moléculas con otros átomos (azufre, hierro, cobre, sodio, vanadio, níquel, entre otros), los cuales no son deseables para su procesamiento posterior.

Como fuente de energía, los hidrocarburos del petróleo se presentan con gran potencial, pero estos deben ser procesados para poder ser empleados en los distintos usos que el hombre les da. Existe una gran cantidad de compuestos dentro del petróleo, con una fracción importante de especies con elevado peso molecular que no resultan inmediatamente útiles.

Esto constituye la principal fuerza impulsora para procesos de refinación que, como el craqueo catalítico de hidrocarburos, están orientados a la reducción del tamaño molecular y a la obtención de productos de mucho mayor valor e interés.

El ***craqueo térmico*** es el proceso de craqueo de hidrocarburos más antiguo y simple (Avidan, 1993). Su objetivo es reducir el tamaño molecular de los reactivos por aplicación de calor, sin otros complementos externos como catalizador o incorporación de hidrógeno.

A temperaturas de 450 °C, los hidrocarburos de alto peso molecular comienzan a desestabilizarse y tienden a fraccionarse en moléculas más pequeñas. El grado de conversión de una alimentación particular puede controlarse con el tiempo que la misma permanece bajo las condiciones de craqueo, siendo este parámetro, junto con la temperatura, las variables fundamentales del proceso.

Al ser un proceso extremadamente complejo desde el punto de vista químico, con múltiples reacciones que ocurren en forma paralela y secuencial, no puede darse una

descripción completa y satisfactoria de la totalidad de las reacciones que tienen lugar, excepto para el caso de productos simples y bien definidos, como el caso de hidrocarburos parafínicos lineales de alto peso molecular que derivan en moléculas más pequeñas por la ruptura de enlaces C-C, aceptándose en ese caso el mecanismo de radicales libres. Al ocurrir este proceso, la cantidad de átomos de hidrógeno es insuficiente para mantener la saturación, originando moléculas de olefinas o compuestos insaturados.

El craqueo térmico tiene una selectividad alta a gases y cortes pesados (gas oil pesado, HGO), y menor para los cortes gasolina y de destilados medios (Schipper y col., 1992). Se favorecen reacciones de formación de hidrocarburos lineales en lugar de ramificados, principalmente olefinas con doble enlace terminal (de Lasa y Kraemer, 1992), lo cual aumenta la inestabilidad del corte gasolina.

La alimentación empleada comprende diferentes familias de hidrocarburos, siendo los principales componentes hidrocarburos aromáticos o nafténicos de alto peso molecular (mayor a 500 gr mol^{-1}). En ellos la ruptura que se lleva a cabo es principalmente en la cadena parafínica lateral y no en el anillo. Además, se producen otras reacciones, como por ejemplo condensación, polimerización y oligomerización que, en un grado avanzado, generan coque (producto no deseado). Por lo tanto, los productos obtenidos en el proceso de craqueo dependen, además del tiempo y la temperatura ya citados, del tipo de alimentación.

Cuando el craqueo térmico fue introducido en las refinerías en la década de 1920, el principal objetivo era la producción de gasolina. Las unidades eran relativamente pequeñas e ineficientes, requiriendo importantes cantidades de alimentación para tener una producción adecuada (Avidan, 1993). En la década siguiente, se incrementó en forma notable su utilización debido a la aparición de diferentes procesos innovativos para la época. A pesar de estos avances, el proceso se volvió obsoleto, ya que no se podía lograr una gasolina con buena calidad.

En la década de 1940, el craqueo térmico comenzó a perder protagonismo, ganado a su vez por el **craqueo catalítico**, el cual generaba gasolina en mayor proporción (selectividad) y de mejor calidad (octanaje). En la actualidad, el craqueo térmico se ha dejado de emplear para estos propósitos, empleándose en otros procesos, como craqueo

de residuos pesados y ceras, reducción de viscosidad (proceso visbreaking), conversión de ciertas alimentaciones a coque (coking), etc.

1.a.2. El proceso FCC en la refinación del petróleo

Actualmente, el proceso de *craqueo catalítico de hidrocarburos* en lecho fluidizado, conocido como **FCC** (fluid catalytic craking) (Scherzer, 1989), es considerado el más importante dentro de la refinería para convertir cortes pesados en otros livianos y valiosos. Este proceso fue desarrollado e industrializado en la década de 1940 y ha sufrido, a lo largo del tiempo, diferentes modificaciones y mejoras en cuanto a su tecnología y al catalizador empleado, incrementando su eficiencia, los beneficios económicos del proceso y atendiendo las demandas específicas de cada refinería (Sedran 1994). Con las características mencionadas, la alimentación empleada en refinерías es usualmente gas oil de vacío (VGO). Se caracteriza por tener puntos de ebullición promedio del orden de 450 °C, en correspondencia con componentes de elevado peso molecular (en el rango C₂₀ – C₅₀). En la Figura I.1 se muestra la posición del proceso FCC en una refinería comercial de proporciones considerables.

El proceso FCC genera a partir del craqueo de la alimentación una gran cantidad de productos con una distribución de pesos moleculares amplia: se obtienen gases secos (C₁ - C₂); gas licuado de petróleo, LPG (C₃ - C₄); gasolina (C₅ - 216 °C); aceite liviano de ciclo (LCO) (216 °C - 344 °C) y la fracción +344 °C que se considera aceite pesado de ciclo (HCO). Estos cortes tienen diferentes características e importancia industrial; a modo de ejemplo, dentro del corte LPG, el isobutileno es empleado principalmente en la industria petroquímica como materia prima para el proceso de síntesis de metil t-butil éter, MTBE (de Jong, 1996) o, al igual que el isobutano, para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Las olefinas livianas generadas en este proceso (etileno y propileno) son empleadas para la industria de los plásticos para la generación de polímeros de gran uso en la actualidad. A modo de ejemplo, el propileno presentará una mayor demanda previsible en el futuro inmediato en función de su utilización como materia prima petroquímica, para lo que el FCC presenta una posición consolidada como proveedor (O'Connor y col., 2002). Es probable que tal necesidad sea cubierta mediante la

incorporación de aditivos para maximización de olefinas, basados en ZSM-5 (Buchanan y Adewuyi, 1996).

A pesar de que estos usos descriptos son importantes industrialmente, el objetivo principal del proceso de FCC es la generación de combustibles líquidos (gasolina, querosenes y diesel). En este sentido este proceso es central dentro de la refinería, ya que su aporte al total de gasolina producida en la misma es del orden del 40 %, contribuyendo directamente a través de la nafta de FCC e, indirectamente, mediante el aporte de materias primas a los procesos de isomerización, alquilación y producción de compuestos oxigenados (Biswas y Maxwell, 1990) que también contribuyen al pool de gasolina (Marcilly, 1996).

La tecnología del proceso FCC se considera establecida (King, 1992; Avidan, 1993) y definida en cuanto a su diseño básico. A pesar de esto, permanentemente evoluciona, tanto en las condiciones de proceso como en los catalizadores empleados o en las configuraciones nuevas (Schipper y col., 1992) debido a diferentes causas:

- ✓ *Legislación acerca de la composición y calidad de los combustibles*, la cual está vinculada a la fuerte demanda social a favor de disminuir el gran 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 menor concentración de aromáticos y de olefinas, menor presión de vapor y agregados de compuestos oxigenados. En este sentido, el control de la selectividad del proceso constituye la mayor problemática presente del FCC.
- ✓ *Necesidad de procesar alimentaciones con diferentes características*, principalmente debida al empleo de cortes más pesados, como consecuencia de la escasez creciente de petróleos livianos. También se presenta la necesidad de convertir cortes de bajo valor presentes en la refinería, tal como naftas de visbreaking (Tiscornia y col., 2002) o cortes con alta concentración de olefinas (Passamonti y col., 2004).
- ✓ *Nuevas demandas tecnológicas para mejora de la selectividad del proceso* (Marcilly, 2003), tales como reducción de tiempos de contacto para evitar el sobre craqueo y aumentar la selectividad a gasolina, eliminación del exceso de

calor generado en la regeneración del catalizador al procesar por ejemplo alimentaciones con mayor tendencia a la formación de coque, reciclaje de catalizador desactivado, o división de la alimentación en fracciones de igual o distinta composición.

Sin perder de vista la incertidumbre presente en las predicciones sobre la disponibilidad futura del petróleo, se incorporarán nuevas tendencias en la operación en refinerías actuales (O'Connor y col., 2002, 2005), tales como la reducción del contenido de azufre en los combustibles y el aumento irreversible del consumo de hidrógeno, entre otros aspectos.

Es claro que debido al conjunto de observaciones planteadas, el proceso de evaluación y selección de catalizadores comerciales de FCC debe considerar, necesariamente, en cada caso particular las condiciones de operación y las características de la alimentación y el catalizador empleado, que tendrán fuerte impacto sobre los productos que se generan en la refinería. 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.

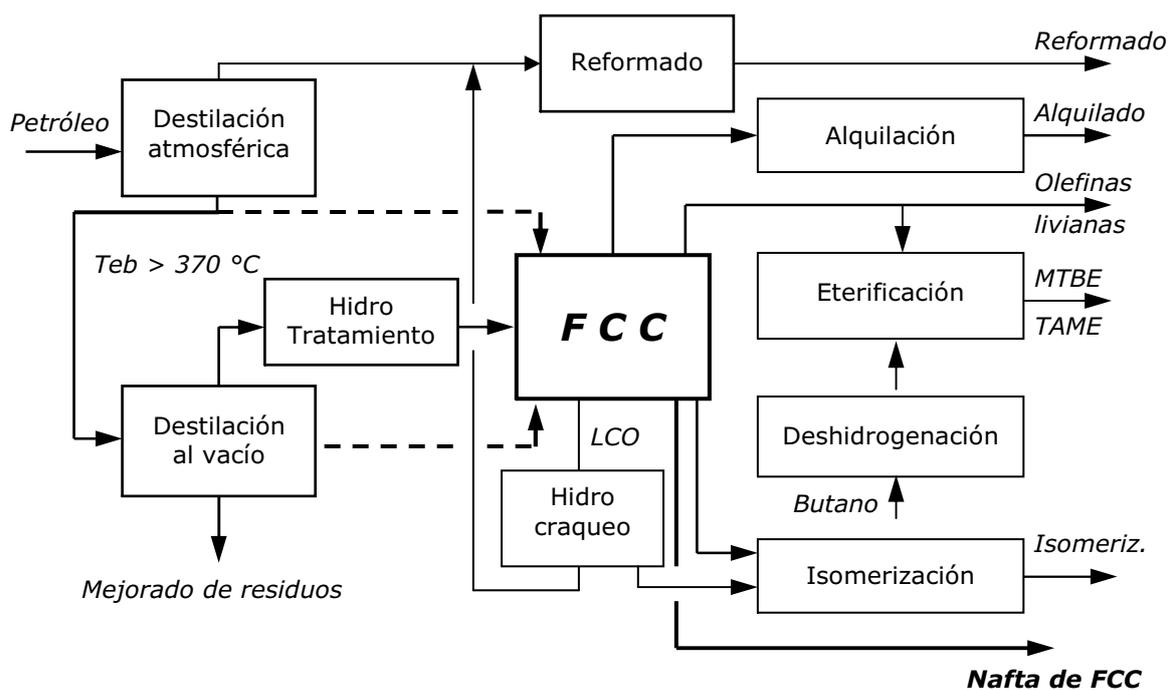


Figura I.1: El proceso de FCC dentro de la refinería (King , 1992)

I.a.3. Características del proceso FCC

El FCC, como se mencionara anteriormente, es un proceso muy versátil y las unidades comerciales pueden ser operadas en diferentes modos, en función de las necesidades de la planta y las demandas actuales del mercado. Se puede operar el sistema de tres modos principales: para maximizar la producción de gasolina, la generación de olefinas livianas, o la producción de destilados medios (King, 1992; O'Connor y Yanik, 1996). Actualmente es notorio el incremento del procesamiento de residuos agregados a las alimentaciones convencionales o incluso puros (Fusco y col., 2000). En función de estos modos, los parámetros operativos propios de cada unidad tienen características bien definidas. El catalizador empleado es, sin dudas, uno de los puntos más importantes en la generación optimizada de productos, por lo cual debe ser diseñado específicamente en función del proceso y los objetivos particulares de la refinería. En la actualidad, los catalizadores empleados son “*a medida*”, y cualquier modificación que genere una pequeña mejora en la producción puede lograr grandes beneficios económicos debido a la magnitud de los volúmenes procesados.

Como se mencionara, en general el corte a craquear en el proceso FCC es gas oil de vacío, VGO. Pero la creciente necesidad de procesar crudos más pesados, con pesos moleculares mayores y propiedades fluidodinámicas menos adecuadas, generan en los distintos elementos que componen el proceso (hardware, catalizador, operación, etc.) la necesidad de adaptarse a estos cambios o requerir nuevas tecnologías y/o recursos (Biswas y Maxwell, 1990). De hecho, existen tecnologías desarrolladas exclusivamente para procesar residuos (Fusco y col. 2000; Schlosser y col., 2001; Phillips, 2002), aunque se menciona incluso que podría llegar a ser necesaria una reconfiguración general en las refinerías.

El proceso se caracteriza por ser continuo, donde el catalizador se pone en contacto con la alimentación en la base del reactor riser. El catalizador, cuyas partículas tienen un tamaño promedio de 70 μm , circula entre el reactor riser y un regenerador. El proceso, que se esquematiza en la Figura I.2, podría resumirse en las siguientes etapas:

- El catalizador regenerado a alta temperatura (aproximadamente 700 °C) ingresa por la parte inferior del **reactor riser** (lecho fluidizado de transporte, diluído),

junto con la alimentación precalentada (aproximadamente 250°C) (van der Werf, 1999).

- Debido al contacto con el catalizador caliente, se produce la vaporización, craqueo inicial de la alimentación y fuerte aumento en el caudal volumétrico, con el consiguiente arrastre ascendente del catalizador a lo largo del reactor, cuya temperatura varía entre aproximadamente 500 y 550 °C.
- Durante dicho ascenso continúan las reacciones de craqueo, generándose múltiples productos, incluso coque que se deposita sobre los sitios del catalizador desactivándolo. El tiempo de reacción es en general menor a 10 s.
- En la parte superior del reactor, el catalizador es separado del reactivo y los productos formados por medio de una batería de *ciclones*.
- Para recuperar la mayor cantidad de productos posibles, se produce una desorción de los hidrocarburos adsorbidos en el catalizador (*stripping*) de modo de evitar su posterior quemado en el regenerador. Se inyecta vapor en contracorriente en un dispositivo (*stripper*, lecho fluidizado de fase densa) que asegura un cierto tiempo de residencia (generalmente entre uno y dos minutos) favoreciendo el arrastre de los hidrocarburos. Este es un proceso de transferencia de masa, aunque pueden darse reacciones de craqueo, desalquilación y condensación (Magnoux y col., 2002).
- El catalizador desactivado ingresa al *regenerador*, un lecho fluidizado denso, con tiempos de residencia del orden de 5 a 10 minutos y condiciones severas para el catalizador: temperaturas superiores a 700 °C y presencia de vapor de agua. En estas condiciones, el coque depositado sobre el catalizador es quemado, quedando el catalizador en condiciones de ser usado nuevamente en el reactor riser y reanudar la operación cíclica (Marcilly, 1996).

La cantidad de catalizador empleado en unidades comerciales de FCC depende de la capacidad de las mismas, pero son comunes inventarios de aproximadamente 250 toneladas. Dada las condiciones severas a la cual el catalizador está permanentemente expuesto (ambiente reductor en el reactor riser y oxidantes con vapor de agua en el regenerador), la zeolita presente en el catalizador que ingresa *fresco* en la reposición se

desaluminiza, modifica sus propiedades alcanzando lo que se denomina estado de *equilibrio*.

Debido a que las reacciones de craqueo son fuertemente endotérmicas, la energía necesaria para que el reactor logre mantener su temperatura es aportada por la reacción de combustión del coque formado sobre el catalizador en el regenerador y transportada por las mismas partículas en circulación.

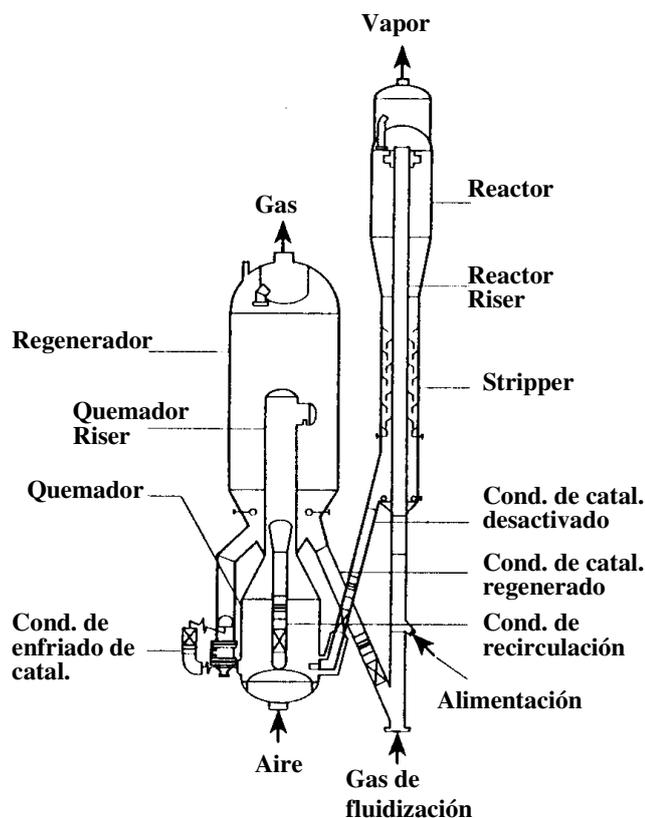


Figura I.2. Unidad típica de FCC

Las unidades de FCC presentan diferentes esquemas dependiendo del proveedor de tecnologías. Como se mencionara, en función de la temperatura, el tiempo de residencia y el catalizador utilizado, pueden definirse tres maneras típicas de operación de las unidades, las cuales son: modo olefinas, modo gasolina y modo destilados medios. Cada uno de estos modos genera distribuciones de productos netamente diferenciadas, como se puede apreciar en la Tabla I.1.

Tabla I.1. Distribuciones de productos del FCC según el modo de operación (King, 1992)

Parámetro	Modo de operación		
	Destil. medios	Gasolina	Olefinas
Temperatura (°C)	450-510	525-540	540-560
Tiempo residencia	< base	base	> base
Relación cat/reactivo	< base	base	> base
Catalizador ^(a)	REY	REY	USY
Contenido zeolita (%)	15	30	40
Tierras raras (%)	1-2	0,5-1,5	0
Gas licuado de petróleo LPG (%v)	16,7	26,1	36,6
C4 Olef/Sat	1,6	1,8	2,1
Nafta C ₅ ⁺ (%v)	43,0	60,0	55,0
RON	90,5	93,2	94,8
LCO (%v)	37,5	13,9	10,1
Índice cetanos	34,3	24,3	20,6

^(a) REY: zeolita Y con tierras raras; USY: zeolita Y ultra estabilizada

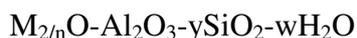
I.a.4. El catalizador zeolítico.

En la década de 1960, los catalizadores introducidos comercialmente para reemplazar a los empleados en el craqueo catalítico hasta el momento (catalizadores amorfos) contenían zeolitas X o Y soportadas sobre matrices de diversas composiciones, las cuales moderaban la elevada actividad de la zeolita para disminuir su rápida desactivación por la formación de coque y la generación de productos excesivamente livianos. Luego, los catalizadores fueron modificándose para lograr incrementar la conversión y producción de combustibles líquidos reduciendo el coque, al tiempo de aumentar la tolerancia a los metales contaminantes presentes en las alimentaciones, para lo que se agregan trampas para níquel y vanadio.

Desde ese momento, el catalizador que se emplea en unidades de FCC es compuesto, siendo la **zeolita Y** (Figura I.3) su principal componente, estando soportada sobre una **matriz** de diferentes características, activa o inactivas y un ligante. Esta zeolita puede modificarse de diversas maneras de acuerdo a la orientación del catalizador, y pueden estar presentes diferentes aditivos para generar funciones

específicas o potenciar algunas ya existentes (Scherzer, 1989). Como se mencionó anteriormente, las refinerías actuales tienen la posibilidad de encargarse al fabricante un catalizador “*a medida*” dependiendo de los requisitos que deban cumplimentar, en función de la alimentación empleada, la tecnología disponible y el producto buscado (Hoffman, 1990). El resultado de la conjunción de todos estos factores es que la oferta comercial de catalizadores es muy amplia.

Las zeolitas son estructuras cristalinas formadas por tetraedros de silicio (SiO_4) y aluminio (AlO_4) conformando silicoaluminatos, y unidos entre sí mediante los átomos de oxígeno de cada tetraedro (I.Z.A., 2007), que son compartidos. Su fórmula general puede ser escrita de la siguiente forma:



siendo n la carga del catión M que acompaña la estructura.

El número y la disposición de estos tetraedros en la unidad estructural básica, y la relación Si/Al, definen el tipo de zeolita. Para el caso particular de la zeolita Y, la cantidad de tetraedros que conforman la unidad básica es 24, de tal manera que forman un cubo-octaedro truncado, el cual se denomina *unidad de sodalita o unidad β* (representada en la estructura faujasítica de la Figura I.3 donde cada vértice representa un átomo de Al o Si y cada raya a un átomo de O). Estos cubo-octaedros están unidos por prismas hexagonales, logrando conformar cavidades de gran tamaño, llamadas *supercages o unidades α* , cuyo diámetro aproximado es de 13 Å. Estas cavidades están conectadas entre sí a través de canales formados por anillos de 12 miembros (átomos de silicio o aluminio) de 7,4 Å de diámetro, conformando el sistema tridimensional poroso de la zeolita. La mínima expresión para constituir y definir a una zeolita se denomina *celda unitaria*, conformada por 192 tetraedros de SiO_2 y AlO_2 en el caso de la zeolita Y, cuya contraparte natural, la faujasita, tiene una celda unitaria definida por la siguiente composición: $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$ (Breck, 1974). Del balance de cargas, resulta que cada átomo de aluminio coordinado tetraédricamente en la estructura junto con los átomos de oxígeno que lo rodean da como resultado una carga negativa, que debe ser compensada con la presencia de cationes ubicados en forma cercana en la

estructura. En la síntesis de la zeolita estos cationes suelen ser iones sodio, los que para generar sitios activos para las reacciones de craqueo, de carácter ácido, son intercambiados por protones.

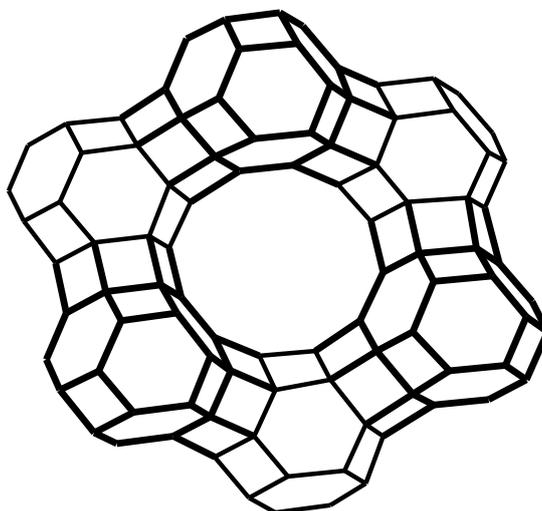


Figura I.3: Representación esquemática de la estructura de la zeolita Y.

La zeolita se sintetiza a partir de un gel obtenido por el mezclado de una fuente de sílice y una de alúmina en agua, más agregados de otros componentes (cationes alcalinos o alcalino-térreos incorporados bajo diferentes formas, 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 el catalizador comercial la zeolita está incorporada sobre una matriz que puede tener diferentes funciones: otorgar resistencia mecánica, actuar de soporte y ligante, presentar el medio por el cual la alimentación a convertir y los productos generados deben difundir, 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). Estas matrices pueden ser inactivas si están conformadas por sílice, o activas formadas por alúmina o sílice-alúmina, siendo su procedencia natural o sintética. Estas últimas son las 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 de las mismas y la distribución de tamaño de poros (Manton y Davidtz, 1979).

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). Como se mencionó anteriormente, los cortes más pesados contienen moléculas más voluminosas, que tienen problemas para difundir a través de los canales de la zeolita, y solamente se producirían las reacciones químicas de craqueo en la superficie externa de la zeolita. Así, se generaría una actividad catalítica muy baja, considerando que dicha superficie externa es despreciable frente a la superficie total del catalizador en 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, el catalizador empleado puede ser considerado bifuncional, y como tal debe encontrarse un equilibrio entre ambas funciones (pre-craqueo en la matriz, craqueo sobre la zeolita) para lograr un óptimo rendimiento catalítico (Scherzer, 1989).

Además de este importante efecto, las matrices de sílice-alúmina aumentan la estabilidad hidrotérmica y estructural de la zeolita Y, por lo tanto la resistencia a las condiciones adversas en el regenerador aumentan considerablemente. Esto es debido a que en el proceso de desaluminización por tratamiento hidrotérmico, el silicio de la matriz migra a la red zeolítica y ocupa los lugares vacantes generados por la pérdida de aluminio (Gélin y Des Courières, 1991). De esta manera se evita el colapso de la estructura zeolítica. Otra importante función de las matrices es moderar la alta actividad de las zeolitas, actuando como diluyente para evitar el sobre craqueo.

El catalizador empleado en refinería sufre desde el momento de cumplir su primer ciclo en la unidad, 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 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 de *equilibrio*. En este proceso de desaluminización, 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. El aluminio extraído de la red genera especies extra-red, en las que el aluminio puede presentar diferentes estados de coordinación: octaédrico, pentacoordinado o tetraédrico (Peters y col., 1992). Estas especies podrían tener efectos potencialmente diferentes sobre la actividad y selectividad catalítica (Narbeshuber y col., 1996).

I.a.5. Caracterización de los catalizadores

Algunos ejemplos de uso de técnicas presentados en esta sección corresponden a catalizadores utilizados en la Tesis, que se describen adecuadamente en el Capítulo II, sección II.c.2 “*Catalizadores empleados*”.

I.a.5.1. Tamaño de celda unitaria

Como se mencionara anteriormente, la celda unitaria es la mínima expresión para definir una zeolita. Su tamaño (TCU) está relacionado directamente con el contenido de aluminio de la zeolita, ya que la longitud del enlace aluminio-oxígeno es ligeramente mayor que la del enlace silicio-oxígeno. Por esta razón, a medida que la zeolita sufre un proceso de desaluminización, su tamaño de celda unitaria disminuye. Este parámetro característico es determinado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) de acuerdo a la norma ASTM D-3942/85.

A continuación se presentan como ejemplo los análisis de DRX de dos catalizadores comerciales equilibrados de FCC, E-Cat R y E-Cat O, empleados en la presente Tesis, realizados en el CENACA (FIQ-UNL), junto con el difractograma de DRX característico de una zeolita Y. En la Figura I.4a se indica el pico característico del

silicio, utilizado como estándar, y algunos importantes de la zeolita Y, a partir de los cuales y siguiendo la Norma ASTM D-3942/85 se calcula el TCU de la zeolita.

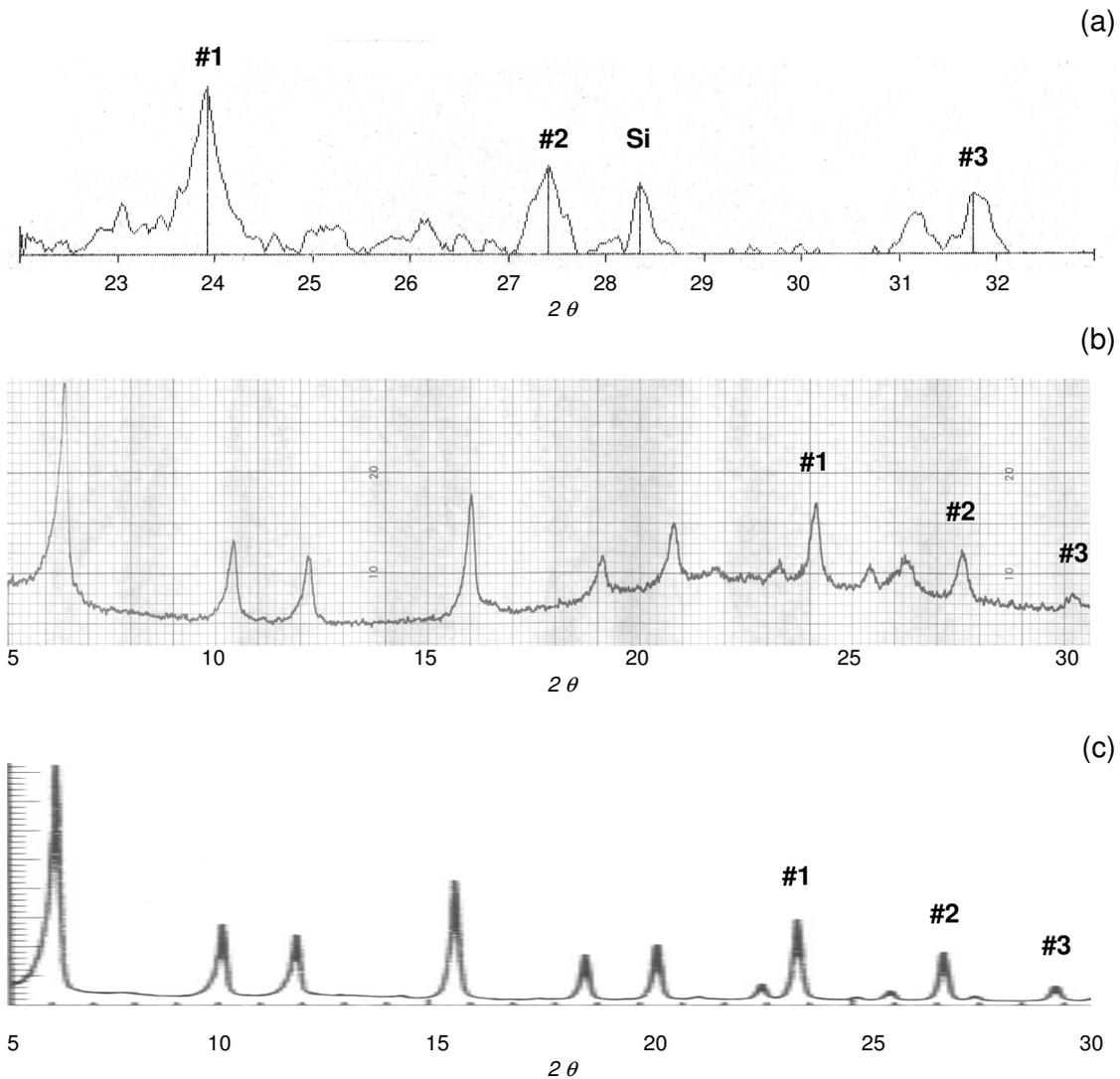


Figura I.4. Espectro DRX: (a) catalizador E-Cat R; (b) catalizador E-Cat O; (c) zeolita Y (Magee and Mitchell, 1993).

I.a.5.2. Propiedades físicas

La adsorción de gases inertes sobre la superficie de un sólido poroso permite determinar las siguientes propiedades físicas:

- Superficie específica: siguiendo la técnica BET (Gregg y Sing, 1982).
- Volumen de microporos: por medio de los métodos t (Gregg y Sing, 1982), Dubbinin-Radushkevich (Gregg y Sing, 1982) o por medio del método Remy-

Poncelet (1995).

- Contenido de zeolita: según el método de Johnson (1978).
- Distribución de tamaños de microporos (con diámetros menores a 2 nm), empleando el modelo de poros cilíndricos desarrollado por Saito y Foley (1991).
- Distribución de tamaños de mesoporos (con diámetros mayores a 2 nm), a través del método de Cranston-Inkley (1957).

I.a.5.2.i. Superficie específica

La técnica empleada para calcular la superficie específica del catalizador es la desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller, el método BET (Gregg y Sing, 1982), el cual modela la adsorción a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} P/P_0 \quad (\text{I-1})$$

siendo P la presión medida, P_0 la presión de saturación del gas empleado y c un parámetro que contempla el calor de adsorción.

Graficando $\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)}$ vs P/P_0 se pueden calcular n_m y c .

n son los moles (o volumen) adsorbidos, n_m o V_m son los moles o el volumen de la monocapa, siendo esta última la variable necesaria para calcular la superficie específica. El modelo supone que hay fisisorción en forma de múltiples capas adsorbidas sobre la superficie del catalizador. En algunos casos, es posible suponer adsorción tipo monocapa o Langmuir, en la cual el calor de adsorción se supone independiente del cubrimiento. Para este supuesto, la ecuación a emplear es la siguiente:

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{B n_m} + \frac{P}{n_m} \quad (\text{I-2})$$

siendo P , n y n_m , los mismos parámetros que en la ecuación de BET, y B una constante empírica.

El uso de esta ecuación no es aconsejable para la medición de superficies de microporos ya que conduce al cálculo de áreas específicas muy altas; como el adsorbato

se adsorbe sobre toda la superficie -microporos, mesoporos y superficie externa- el resultado termina siendo un área mayor.

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

En la Figura I.5 se muestra a modo de ejemplo una isoterma de adsorción de nitrógeno típica (volumen adsorbido en función de la presión relativa, catalizador E-Cat D), realizada en la Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Bilbao, España utilizando un sortómetro automático ASAP 2000.

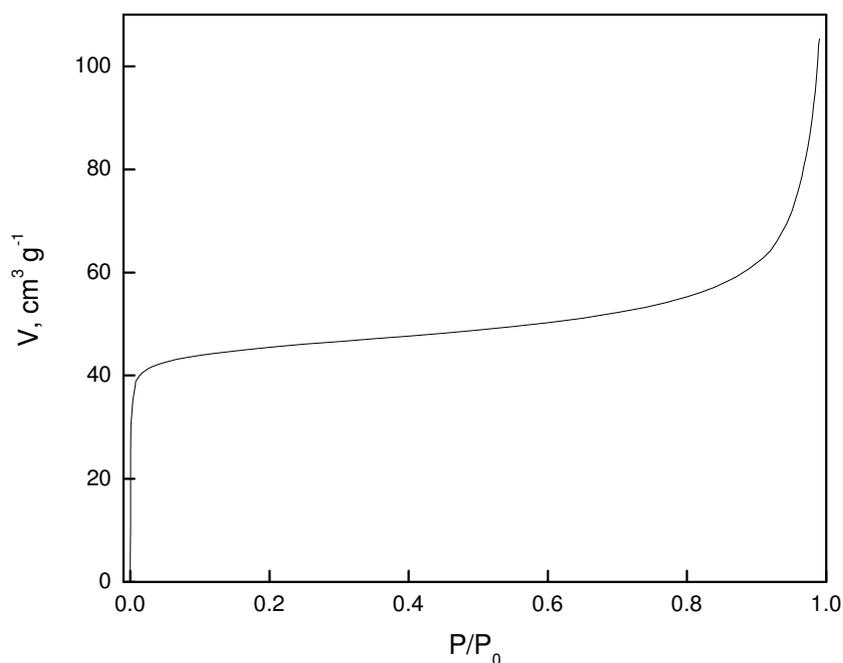


Figura I.5. Isotherma de adsorción de nitrógeno. Catalizador E-Cat D.

I.a.5.2.ii. Volumen de microporos

Diferentes métodos han sido desarrollados para determinar el volumen de microporos en zeolitas. Ellos son:

- *Método de la curva t* (Gregg y Sing, 1982): en este método, *t* es el espesor estadístico de la capa de gas adsorbido. En la representación del volumen

adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å, ver Figura I.6) la extrapolación de la región lineal para $t = 0$ es proporcional al volumen de microporos del catalizador. La elección de la correlación empleada para transformar los datos de presión relativa en valores de t (por ejemplo de Boer y col., 1966) puede influenciar de manera importante el resultado final del volumen de microporos estimado.

- *Método de Dubbinin-Radushkevich* (Gregg y Sing, 1982): este método 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. Debido a que los catalizadores de FCC presentan una matriz no zeolítica, esta sobreestimación es importante.
- *Método de Remy-Poncelet* (1995): este trabajo presenta un desarrollo combinado donde se asume que la adsorción puede ser dividida entre la que existe en los microporos (modelada por la ecuación de Dubbinin-Radushkevich) y en la superficie externa (descrita por la ecuación BET), siendo independientes entre sí. De esta manera, la isoterma se corrige por la adsorción dentro de los microporos optimizando los valores del coeficiente de correlación de la curva BET, del volumen de microporos y de la energía de adsorción.

Los catalizadores empleados en esta Tesis provienen de plantas en funcionamiento, y se cuenta con alguna información de caracterización. En dichas plantas, el método que se emplea para determinar el volumen de microporos es el de la curva t . Si bien es un método confiable, no es el más indicado para este tipo de catalizadores. Se demostró que el método de Remy-Poncelet es el modelo más realista, ya que contempla tanto los microporos como la superficie externa en forma independiente (de la Puente y Sedran, 1997), pudiendo existir diferencias de hasta 12% respecto del cálculo realizado a partir del método de la curva t .

A continuación, se presenta a modo de ejemplo la curva t construida con los datos de la isoterma de adsorción del catalizador E-Cat D (Figura I.6). Para el cálculo del parámetro t se utiliza la correlación de de Boer y col. (1966):

$$t(\text{Å}) = \sqrt{\frac{13.99}{\log(P_0/P) + 0.034}} \quad (\text{I-3})$$

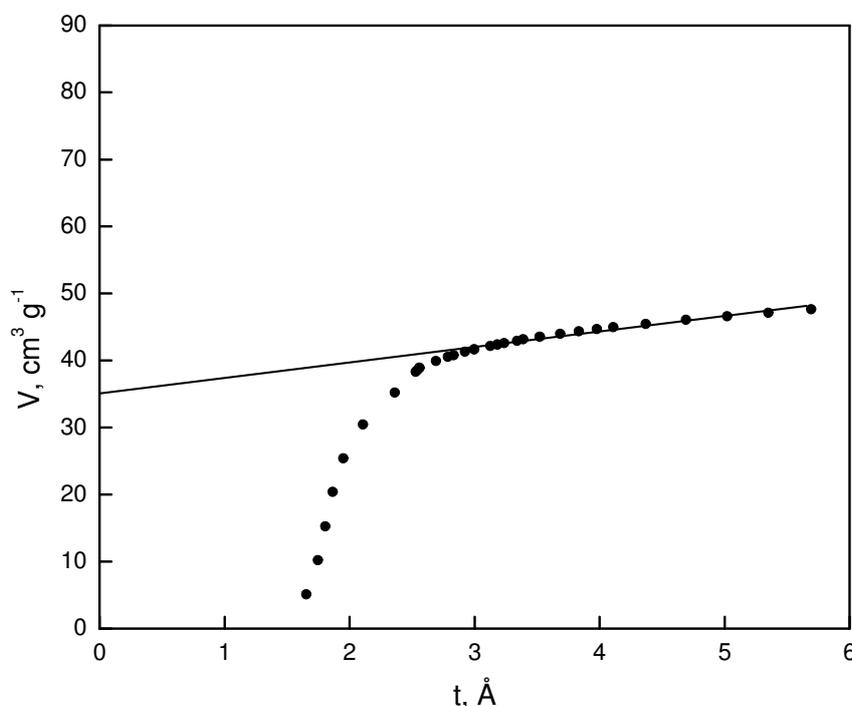


Figura I.6. Curva t correspondiente al catalizador E-Cat D.

I.a.5.2.iii. Contenido de zeolita

Se determina a través del método de Johnson (1978) y requiere la construcción de la curva t . La pendiente de la región lineal en la representación del volumen adsorbido en función de t (entre aproximadamente 3 y 7 Å) es proporcional al área de la matriz. A partir de esta área y del área total BET, se calcula por diferencia el área correspondiente a la zeolita la cual permite, a partir una correlación (ecuación I-4), estimar el porcentaje de zeolita presente en el catalizador:

$$\%_{zeolita} = \frac{-5.52271 + \sqrt{5.52271^2 + 4 \cdot 0.06073 A_{zeol}}}{2 \cdot 0.06073} \quad (\text{I-4})$$

I.a.5.2.iv. Distribución del tamaño de microporos

La distribución del tamaño de microporos puede tener influencia en las propiedades difusivas del catalizador, principalmente porque en el proceso de FCC se craquean moléculas de gran tamaño. A medida que se incrementa la desaluminización de la zeolita, producto de las condiciones operativas, aparecen sistemas porosos secundarios (Peters y col., 1992; Hong y Fripiat, 1995). Hasta 1983, era imposible determinar la distribución para sólidos con poros menores a 2 nm, debido a que los modelos existentes empleaban la ecuación de Kelvin (Gregg y Sing, 1982) para sus predicciones, que no es válida para tamaños menores. 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. Para el caso de poros cilíndricos, Saito y Foley (1991) derivaron un modelo análogo, pero utilizando argón como adsorbato. Para las zeolitas, la suposición de que los poros son cilindros infinitos de radio constante es aceptable, y se asume que la pared está formada por una única capa de átomos en la cual los iones óxido son los sitios de adsorción. En esta Tesis se utilizó el modelo de Saito y Foley, con ciertas modificaciones derivadas del hecho de utilizar N₂ como adsorbato (de la Puente y Sedran (1997)) para vincular el radio de los poros con las presiones relativas:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{5}{2} \frac{\pi N_{AV}}{RT} E \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{k+1} \left(1 - \frac{d_0}{r_p} \right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{d_0}{r_p} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{d_0}{r_p} \right)^4 \right] \right\} \quad (I-5)$$

donde:

- P : presión del sistema de un gas adsorbato,
- P_0 : presión de saturación del gas adsorbato,
- N_{AV} : número de Avogadro,
- E : energía potencial de interacción,
- d_0 : media aritmética del diámetro del átomo o ion del adsorbato y adsorbente,
- r_p : radio del poro cilíndrico, y
- α_k y β_k : coeficientes de expansión.

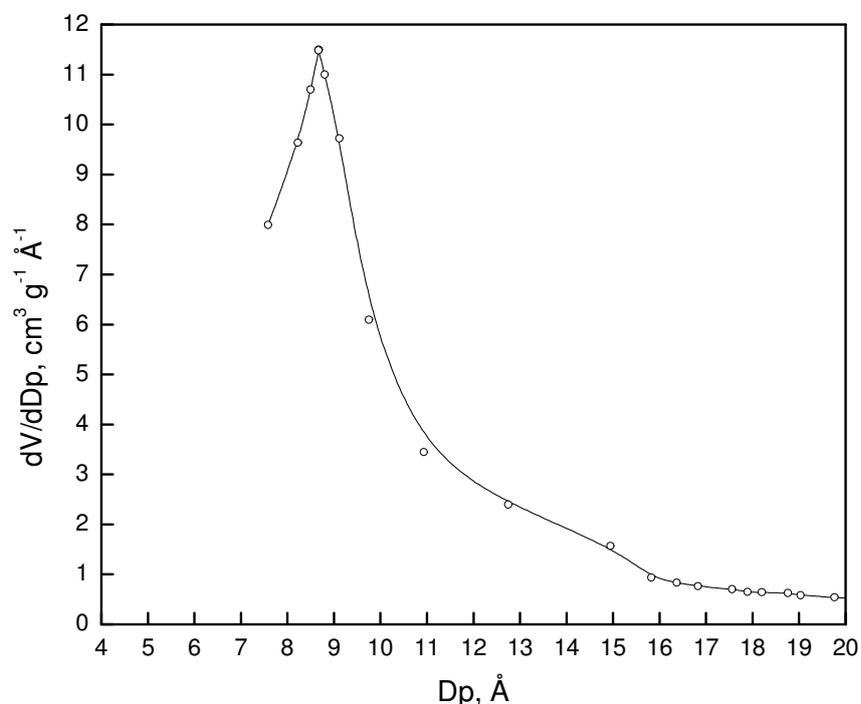


Figura I.7. Distribución de tamaño de poros. Catalizador E-Cat D.

En el análisis realizado sobre el ejemplo del catalizador E-Cat D mostrado en la Figura I.7, se observa que el máximo de la curva no se sitúa en 7,4 Å, como era de esperar para una faujasita, sino en un valor de aproximadamente 8,8 Å. Como fuera reportado previamente (de la Puente y Sedran, 1997), esta diferencia se justifica debido a que el modelo contempla sólo fuerzas de atracción – repulsión entre el adsorbato y el adsorbente, pero no tiene en cuenta otras energías, como por ejemplo las interacciones electrostáticas. En el caso de utilizar nitrógeno, pueden existir importantes interacciones cuadrupolares con los gradientes de campo eléctrico en los cristales zeolíticos. Dichas interacciones están sujetas a las variaciones de los perfiles de concentración de aluminio debido a la desaluminización durante el proceso de equilibrado del catalizador.

I.a.5.3. Acidez

La acidez no es un parámetro de incidencia crítico a nivel comercial en los catalizadores de FCC, por lo tanto aquí solo se la menciona a título informativo.

La adsorción/desorción de moléculas básicas ha sido ampliamente usada para realizar estudios de acidez sobre sólidos (Topsøe y col., 1981; Humphries y col., 1993; Peters, 1993). Las dos bases más comúnmente utilizadas son amoníaco y piridina. El amoníaco se quimisorbe reversiblemente a temperaturas superiores a 150°C, lo que lo hace ideal para estudios de desorción a temperatura programada (TPD), otorgando un índice de la fuerza ácida así como también de la acidez total. El amoníaco tiene un tamaño molecular pequeño, lo cual permite acceder a todos los sitios en la zeolita y es estable a alta temperatura, pero por ser una base fuerte puede ser poco específico y adsorberse sobre sitios no ácidos.

La piridina, por otro lado, es una base menos fuerte y por lo tanto puede ser más específica. Una comparación entre resultados de la adsorción de ambas bases sobre zeolitas Y desaluminizadas (Corma y col., 1987) indica que los obtenidos con piridina se correlacionan mejor con la cantidad de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) predichos teóricamente. Estudios más recientes (Loyola Camorín y Moure, 1997) han empleado 2,6-dimetilpiridina (lutidina) como molécula básica, la cual posibilita cuantificar los sitios con acidez de Brönsted, pudiéndose calcular la acidez de Lewis por diferencia entre la acidez total (medida por medio de piridina) y la acidez obtenida mediante lutidina.

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

I.a.6. Las reacciones químicas presentes en el proceso FCC

De acuerdo a las condiciones operativas de elevada temperatura y el catalizador empleado (zeolita Y con sitios ácidos fuertes), en el proceso FCC se da un conjunto muy complejo de reacciones químicas, las cuales han sido y son continuamente estudiadas. Las reacciones más importantes que pueden llevarse a cabo en el sistema se enumeran a continuación:

- ✓ Craqueo
- ✓ Isomerización
- ✓ Transferencia de Hidrógeno
- ✓ Ciclización
- ✓ Transalquilación
- ✓ Oligomerización

Estas reacciones se llevan a cabo en forma paralela y consecutiva; por tanto, productos primarios formados inicialmente sufren posteriormente reacciones secundarias.

Si bien es cierto que el sistema es muy complejo, en general se está de acuerdo en que el mecanismo de reacción que existe en las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos involucra especies con cargas positivas formadas sobre la superficie del catalizador, llamadas *carbocationes* (Scherzer, 1989), los cuales pueden ser iones carbonios (pentacoordinados) o carbenios (tricoordinados). Ya que la estabilidad es proporcional a la cantidad de átomos de carbono vecinos al átomo cargado positivamente, los carbocationes terciarios son más estables que los secundarios, y estos a su vez más que los primarios. Por esta razón es que para adoptar una forma más estable los carbocationes primarios modifican su estructura para pasar a ser secundarios o terciarios, desorbiendo luego este tipo de 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 otros 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 proceso comerciales emplean modelos empíricos para poder describir estos fenómenos (Torqui y Van Keulen, 1998).

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

1.a.6.1. Craqueo

Las reacciones de craqueo son las más importantes al disminuir el peso molecular de los reactivos y generar una distribución de productos con un peso molecular adecuado al fin buscado. Estas reacciones se llevan a cabo sobre los sitios ácidos Brönsted o Lewis de la zeolita, mediante dos vías posibles: el craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado y el craqueo β clásico vía ion carbenio tricoordinado:

- ✓ *Craqueo protolítico vía ion carbonio pentacoordinado:* (Haag y Dessau, 1984) se propone una vía de reacción monomolecular propia de temperaturas elevadas, superiores a 500 °C. Sobre un sitio Brönsted, una parafina adsorbida se protonaría para dar un ion carbonio intermediario que luego sufre craqueo para dar un ion carbenio más una parafina de menor peso molecular, estableciendo la etapa de *iniciación*.
- ✓ *Craqueo β clásico vía ion carbenio tricoordinado:* un ion carbenio (que puede darse como producto de la protonación de trazas de olefinas sobre un sitio Brönsted, de la abstracción de un ion hidruro de una parafina en un sitio Lewis o del craqueo protolítico de un ion carbonio), podría craquear en la posición β respecto de la localización de la carga positiva del ion, para dar como resultado una olefina y otro ion carbenio, ambos de menor peso molecular. Otra alternativa posible es que el ion carbenio reaccione con una parafina de la alimentación vía transferencia de hidrógeno para generar una parafina y un nuevo ion carbenio. Esta etapa podría considerarse principalmente como de propagación.

Estas dos vías para el craqueo se consideraron, hasta no hace mucho, independientes (Haag y Dessau, 1984; Gianetto y col., 1986; Haag y col., 1990; Wielers y col., 1991), aunque estudios más recientes (Corma y col., 1994; Cumming y Wojciechowski, 1996) indicarían que ambas reacciones conforman un único mecanismo. Este modelo enuncia que las reacciones se llevarían a cabo en cadena, por medio de reacciones de iniciación, propagación y terminación. El proceso contemplaría *reacciones unimoleculares* (craqueo de un ion carbonio formado por protonación de una molécula de la alimentación para producir una molécula de parafina y un ion carbenio) y *reacciones bimoleculares* (interacción entre un ion carbenio que acepta un ion hidruro de una molécula de la alimentación para desorber como parafina y posterior craqueo en posición β del nuevo ion carbenio formado en su reemplazo). En función de qué proceso prevalece frente al otro, las selectividades de los productos se verán afectadas. Han sido evaluados varios índices a partir de los productos de reacción para medir la incidencia de cada proceso (Mirodatos y Barthomeuf, 1985; Corma y col., 1994).

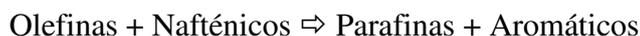
1.a.6.2. Isomerización

La reactividad de las moléculas a isomerizarse es proporcional al peso molecular de las mismas. El mecanismo propuesto para este tipo de reacciones es mediante una reacción monomolecular donde una molécula lineal adsorbida, por medio de un carbono secundario, se reacomoda internamente (isomerización esquelética, mediante la formación de anillos de tres carbonos) para generar carbonos terciarios, más estables, que luego desorben como isómero.

1.a.6.3. Transferencia de hidrógeno

Dentro de las reacciones posibles en el proceso, 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

generales consumen olefinas y nafténicos para producir parafinas y aromáticos (Sedran, 1994), de acuerdo a la siguiente ecuación:



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, dado que si esta reacción se repite continuamente se llegaría a la formación de coque. Las reacciones de transferencia de hidrógeno, además de causar pérdida en calidad de gasolina, generan un efecto negativo sobre el catalizador: 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 pueden derivarse a otros procesos dentro de la refinería.

En la década de 1960, cuando se comenzaron a emplear las zeolitas en lugar de los catalizadores amorfos en el proceso FCC, se observó un aumento de parafinas y aromáticos a costa de la disminución de las olefinas y nafténicos. Esto es debido a que como la zeolita tiene mayor concentración de sitios activos, se favorecían las reacciones bimoleculares como las de transferencia de hidrógeno, lo cual implica además un aumento de selectividad hacia el corte gasolina.

Dos hipótesis han sido planteadas para explicar la influencia negativa de la desaluminización de la zeolita sobre las reacciones de transferencia de hidrógeno:

- ✓ Cambio en la selectividad de adsorción de las olefinas (Corma y col., 1989): la desaluminización genera una disminución en la densidad de sitios activos y ésto afecta negativamente la selectividad de adsorción de las olefinas frente a las parafinas. Por consiguiente, las reacciones de transferencia de hidrógeno

(bimoleculares, que involucran necesariamente olefinas) se ven desfavorecidas frente a las monomoleculares, como las de craqueo.

- ✓ Necesidad de contar con dos sitios activos cercanos para que la reacción ocurra (Jacquinot y col., 1990), según se indica en la Figura I.8.

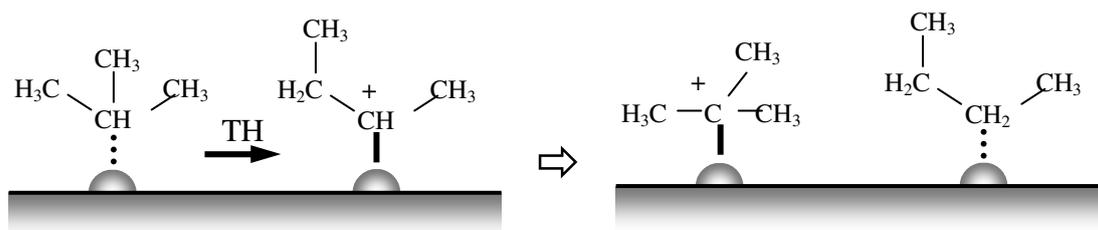


Figura I.8. Esquema de transferencia de hidrógeno. Ejemplo: isobutano hacia un ion secbutilo: formación del catión carbenio terciario.

Aunque no hay una única opinión sobre el mecanismo actuante en este tipo de reacciones, se cree que un ion carbenio acepta un ion hidruro transferido de 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 pueda llevarse a cabo, se necesitan dos sitios activos próximos (hipótesis de Jaquinot y col.) siendo directamente dependiente de la densidad de sitios activos apareados del catalizador. 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).

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 y col., 1992).
- ✓ Relación de butenos a butanos (Hayward y Winkler, 1990).
- ✓ Relación de isopentano a isopenteno (Cheng y col., 1992)
- ✓ Producciones de olefinas en un rango de pesos moleculares (Habib, 1990; Guerzoni y Abbot, 1993).
- ✓ Producción de isobutano (Gates y col., 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).

El tamaño de celda unitaria es uno de los parámetros importantes que controla la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Varios autores (Pine y col., 1984; Peters y col., 1990) establecen diferentes modelos para determinar la distribución de átomos de aluminio en función del tamaño de celda unitaria. Estudios por resonancia magnética nuclear permiten establecer el tipo de aluminios en función de los átomos que tiene presentes en la segunda esfera de coordinación, con la 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 relaciones entre la magnitud de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria. Diferentes modelos propuestos (Peters y col., 1990) coinciden con datos experimentales (de la Puente y Sedran, 2000), confirmando la relación existente entre la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno y el número de sitios apareados en función del tamaño de celda unitaria.

I.a.6.4. Ciclización

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

I.a.6.5. Alquilación

El proceso que ocurre por reacción entre una isoparafina y una olefina, consta de las etapas que se describen a continuación (Biswas y Maxwell, 1990):

- ✓ *Protonación de la olefina*: se adsorbe una olefina sobre un sitio ácido formando un ion carbenio.
- ✓ *Transferencia de un ion hidruro desde una iso-parafina hacia el carbocatión previamente formado*: se forma un nuevo ion carbenio terciario desorbiéndose la parafina correspondiente.
- ✓ *Alquilación*: el ion carbenio terciario reacciona con una nueva molécula de olefina.
- ✓ *Isomerización rápida*: antes de producirse la desorción, pueden ocurrir cambios en la molécula para adoptar una forma más estable.
- ✓ *Desorción con transferencia de hidruro, mecanismo en cadena*: una molécula de iso-parafina cede un hidruro, desorbe la molécula formada anteriormente (alquilada), quedando adsorbido un ion carbenio terciario.

I.a.6.6. Oligomerización

Si bien estas reacciones no han sido estudiadas con profundidad sobre catalizadores de FCC (Scherzer, 1989), se sabe que dependen de la densidad de sitios ácidos sobre la superficie catalítica en mayor medida que las reacciones de transferencia de hidrógeno (Olah y col., 1985). Es por esto que este tipo de reacciones está fuertemente influenciado por el grado de desaluminización de la zeolita (de la Puente y col., 1997).

I.a.7. Efecto de la presencia de tierras raras sobre el catalizador zeolítico

Las tierras raras son elementos lantánidos, con lantano y cerio en mayor proporción natural que se emplean en catalizadores comerciales de FCC (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 Brönsted son más fuertes respecto de los de la zeolita sin intercambio, y la relación entre sitios Brönsted y sitios Lewis aumenta (Lemos 1987), 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.

Si bien la evidencia experimental indica que el agregado de tierras raras sobre el catalizador genera un efecto positivo desde el punto de vista catalítico, un exceso de estos compuestos generaría un efecto negativo (Lemos, 1988). Esto se ha podido verificar en esta Tesis utilizando catalizadores que poseen diferentes cargas de tierras raras. Se han observado netas diferencias en la selectividad de productos en función de la cantidad de tierras raras presente en cada catalizador estudiado, como se demuestra en los capítulos de discusión de resultados.

Es necesario establecer una discusión de la información reportada por diferentes autores sobre los resultados obtenidos en cuanto al agregado de tierras raras en catalizadores zeolíticos. Sin embargo, lo publicado genera interrogantes sobre las conclusiones.

Diferentes autores han estudiado y evaluado la dependencia de las propiedades catalíticas de las tierras raras presente en el catalizador. 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 y col., 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, 1993). El lantano o cerio son las más empleadas y estudiadas; 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). Trabajos publicados anteriormente (Lemos y col., 1988) evaluaron el comportamiento de zeolitas HY y lo compararon con las que fueron intercambiadas con lantano (LaHY) y cerio (CeHY) en laboratorio, encontrando en todos los casos que la actividad de LaHY es la más elevada, producto de que los sitios ácidos Brønsted son más fuertes que los de CeHY y principalmente que los HY. Como contrapartida, la producción de coque en LaHY fue menor que en CeHY, confirmándose que el agregado de lantano genera los mejores resultados catalíticos. Sin embargo, el crecimiento de la actividad no es constante. En efecto, estos autores afirman que la máxima actividad se presenta para 41 % de los cationes intercambiados, lo que equivale a 2,3 % de tales óxidos referido a la masa total del catalizador con 30 % de zeolita.

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 col., 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 oligomerización a coque o sobrecraqueo a LPG y gases

secos, a pesar de que la calidad del combustible (expresada a través de los índices Research Octane Number, RON, o Motor Octane Number, MON) se pueda ver afectada. En este sentido, no existe una única opinión acerca del efecto. Algunos autores encontraron experimentalmente que los valores de RON disminuyen conforme la carga de tierras raras en el catalizador aumenta, mientras que el MON se ve muy poco afectado (O'Connor y Mayo, 2001). Sin embargo, Falabella (2001) encontró que el MON aumenta levemente mientras que el RON se mantiene constante. Las diferencias en estos dos comportamientos antagónicos pueden atribuirse a la forma de preparación de los catalizadores.

Para altas concentraciones de tierras raras un factor que podría incidir es la posible formación de puentes hidroxilos entre dos cationes La^{3+} (Mauge y col., 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+} accesibles.

1.a.8. Reproducibilidad de las condiciones comerciales en laboratorio

Como se comentara anteriormente, 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 al inventario hasta alcanzar lo que comúnmente se denomina estado de “equilibrio”. Debe tenerse presente que a la hora de seleccionar un catalizador seguramente se cuenta con una variedad de catalizadores “frescos”, cuya performance diferirá notablemente de la de los catalizadores en 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”.

Existen diferentes métodos de laboratorio para equilibrar los catalizadores frescos. Dichas técnicas pueden resumirse en: tratamiento hidrotérmico “steaming”, tratamiento químico (desaluminización con o sin inserción de silicio) o la combinación de ambos. Incluso aunque se emplee la misma técnica de desaluminización, por ejemplo,

hidrotérmica, distintos factores operativos (temperatura, tiempo de contacto, porcentaje de vapor, etc.) afectan el resultado final del procedimiento, aunque a primera vista las propiedades de los mismos sean similares. Por otro lado, se ha comprobado que la desaluminización por diferentes técnicas, 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 y col. 1991; Beyerlein y col., 1994; de la Puente y Sedran, 1998; de la Puente y col., 2003).

También se han desarrollado técnicas que tratan de simular la desactivación y el envenenamiento que producen los metales presentes en la alimentación, como níquel y vanadio (Mitchell, 1980). Un procedimiento más complejo denominado CPS fue desarrollado por Grace & Co., donde la desactivación por metales (realizada por impregnación incipiente) se combina con ciclos de oxidación-reducción. Una extensa revisión en relación a los métodos de desactivación desarrollados para catalizadores de FCC es presentada por Wallenstein y col. (2007). Sin embargo, las técnicas desarrolladas evidencian serios problemas al comparar el catalizador obtenido con aquel equilibrado en planta (Young, 1993; Rawet y col., 2001; Corma y col., 2002; Dean y col., 2003), llegándose a admitir que la probabilidad de obtener mediante técnicas de laboratorio un catalizador con las mismas propiedades y performance catalítica de aquel equilibrado en planta es virtualmente nula.

En este trabajo se han empleado catalizadores equilibrados provenientes de plantas en funcionamiento, ya que el objetivo del mismo es analizar diferentes metodologías para evaluar catalizadores en condiciones industriales, por lo que resulta imprescindible que los catalizadores estén en condiciones de equilibrio para no agregar factores adicionales de incertidumbre, como los que podrían producirse en la equilibración en laboratorio de catalizadores frescos.

Las experiencias realizadas en esta Tesis con catalizadores equilibrados cuyas propiedades son netamente diferentes, evidenciaron resultados que se encuentran en un estrecho rango de valores en lo que respecta a actividades. Es de esperar que si los catalizadores presentan propiedades similares, también las selectividades a diferentes productos se encuentren en un estrecho rango. Los procesos de selección de

catalizadores comerciales suelen realizarse en base a muestras de los mismos frescos desactivados en laboratorio, pero considerando los argumentos anteriores podría emplearse otro equilibrado en planta, cuyas propiedades en estado fresco sean similares a las del que se desea evaluar.

Las variables a tener en cuenta a la hora de 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. Los costos, tiempos e implementación son adecuados para empresas del sector refinador o de desarrollo de catalizadores, que son las demandantes de este tipo de evaluaciones. Existen para este propósito diferentes metodologías desarrolladas, las cuales incluyen variadas configuraciones de reactores y condiciones de operación. Es en relación a esta problemática que se pueden enumerar las siguientes alternativas para evaluar catalizadores de FCC en laboratorio. En todos los casos se mencionan los valores de parámetros operativos más usuales, pero es común que cada laboratorio adopte los que considera más útiles o representativos.

- ***Test de Micro Actividad (MicroActivity Test, MAT)***: definida por la norma ASTM D-3907/03, esta técnica de laboratorio pretende aproximarse al reactor de lecho fluidizado continuo riser a través de un reactor de lecho fijo, continuo (Figura I.9a). Sus ventajas son su simpleza y bajo costo de fabricación y operación, al igual que la posibilidad de automatización. Es, por mucho, el reactor que más se emplea para caracterizar la performance de catalizadores de FCC, a tal punto que 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 no es acorde al proceso industrial, los datos de conversión y algunos de selectividad son similares a los datos de planta. Pese a esto, las desventajas que origina su diseño no son pocas y tienen gran importancia: se generan perfiles de temperatura, conversión y actividad debido a la deposición heterogénea de coque sobre el catalizador, siendo ésta 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). Dicho reactor es descrito con detalle en el Capítulo II.

- **Reactor Short Contact Time Resid Test, SCT-RT:** de desarrollo reciente (Baas, 2003) por Akzo Nobel Catalysts (hoy en día Albemarle Catalysts), esta técnica pone énfasis en que el tiempo de contacto entre el reactivo y el catalizador en las unidades industriales es muy reducido. Es un reactor de lecho fluidizado de bajo tiempo de contacto (Figura I.9b), en el que se cumplen todas las fases de operación de una unidad de FCC comercial, aunque en forma adiabática. Se diferencia del reactor MAT y de otros reactores de lecho fluidizado en el hecho de que la alimentación (precalentada a 80 °C) es puesta en contacto con el catalizador a 700 °C, con lo cual se mejora 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. En este reactor se han estudiado efectos de la presión sobre la distribución de los productos para diferentes relaciones catalizador/alimentación (C/O), como así también la selectividad a coque en función de la relación zeolita/matriz del catalizador usado, dado que existe una mayor sensibilidad respecto de datos obtenidos en unidades comerciales, para bajas relaciones zeolita/matriz. En operaciones comerciales se observa una muy pequeña diferencia en el coque depositado entre catalizadores de alta y baja relación zeolita/matriz (del orden de 0,3 %), mientras que en este reactor, la sensibilidad a la selectividad del coque es mayor (1,6 %) que en experiencias comerciales. No obstante, las producciones de coque son muy similares a las obtenidas comercialmente.
- **Reactor microriser** (Dupain y col., 2005): este reactor opera isotérmicamente y con circulación en flujo pistón (Figura I.9c). La alimentación ingresa por un conducto (de diámetro interno 4,55 mm) y viaja a través de éste con una longitud variable (de 0,2 a 33,2 m), lo que 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. Dichas fases líquidas, junto con la gaseosa no condensable, son analizadas por cromatografía gaseosa.

- **Reactor de lecho fijo fluidizado FFB (Fixed Fluid Bed)** (Biswas y Maxwell, 1990). En este reactor 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.9d). La masa de catalizador es de hasta 10 g. La temperatura de ingreso de la alimentación es de 65 °C, mientras que la de regeneración del catalizador es 700 °C. La fluidización del lecho se logra mediante una corriente de nitrógeno de $750 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La gran ventaja que presenta 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 (a modo de ejemplo, la conversión para un catalizador USY -zeolita Y ultra estabilizada- 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 Lieb, 1991).
- **Reactor Simulador de Riser CREC** (de Lasa, 1992): este reactor, de lecho fluidizado discontinuo (Figura I.9e), pretende representar idealmente al reactor riser industrial. El catalizador, confinado entre dos placas porosas, es fluidizado por medio de una turbina que hace recircular la alimentación junto con los productos de reacción generando condiciones homogéneas de temperatura y concentraciones. Al ser un reactor discontinuo, la evolución del tiempo de contacto en el mismo representa el traslado de catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser. La desventaja frente a los otros reactores de laboratorio es su

complejo sistema de hermeticidad en el eje de la turbina la cual, dado que gira a una velocidad de aproximadamente 7500 rpm, debe tener una perfecta alineación para evitar pérdidas en el reactor. Otra desventaja es que 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 es poco conocido y no está estandarizado por norma. A pesar de ello, 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 contacto en el riser industrial. Este reactor se describe con más detalle en el Capítulo II.

El Simulador de Riser CREC ha sido ampliamente utilizado por investigadores de INCAPE en diversos temas dentro de la problemática del FCC, pudiendo citarse entre otros tópicos:

- ✓ Evaluación de catalizadores y alimentaciones comerciales de FCC (Sedran, 1994; de la Puente y col., 1998). La evaluación de catalizadores comerciales de características diferenciadas, con alimentaciones comerciales y en condiciones cercanas a las de proceso, permitió definir su performance y confirmar sus propiedades derivadas de cada formulación particular, al tiempo de generar demandas académicas que se intentan resolver en esta Tesis.
- ✓ Estudios particulares sobre reacciones de transferencia de hidrógeno:
 - Desarrollo de reacciones test (de la Puente y Sedran, 2000). Se propuso la reacción de conversión de ciclohexeno como test para evaluar la capacidad de transferencia de hidrógeno de un dado catalizador, se establecen sus condiciones óptimas y a partir de las constantes cinéticas de un modelo cinético simple se define un índice que representa la importancia relativa de

las reacciones de transferencia de hidrógeno en relación a las de transferencia protónica hacia la superficie catalítica y craqueo. Se confirmó que la densidad de sitios apareados controla las reacciones de transferencia de hidrógeno dado que la evolución del índice y de la densidad de sitios con el tamaño de celda unitaria de la zeolita es la misma.

- Impacto de las tierras raras (de la Puente y col., 2000): Se evaluaron zeolitas Y intercambiadas con distintos elementos de tierras raras (La, Nd, Sm, Gd y Dy) en relación a sus propiedades de transferencia de hidrógeno con la reacción de conversión de ciclohexeno y se concluyó que la importancia relativa de dichas reacciones aumenta, aunque de manera moderada, linealmente con la acidez Brönsted del catalizador y el radio iónico del elemento de tierra rara considerado, lo que permitiría ejercer cierto grado de control catalítico.
- Influencia del tipo de matriz (de la Puente y col., 2003): Se evaluaron catalizadores preparados en laboratorio con distinto tipo de matriz (alta y baja alúmina) y sometidos a diferentes tratamientos de desaluminización (hidrotérmico y extracción ácida) con la reacción de conversión de ciclohexeno. Se confirmó que la transferencia de hidrógeno no depende del tipo de coordinación del átomo de aluminio sino de la densidad de sitios apareados en la zeolita.
- ✓ Incidencia de la desaluminización sobre los mecanismos de craqueo: El análisis de la distribución de productos en la conversión de n-hexadecano sobre catalizadores comerciales desaluminizados en laboratorio y equilibrados permitió evaluar, siguiendo el enfoque de Selectividad de Gradiente Energético, la relación entre los mecanismos de craqueo más importantes (protolítico (monomolecular) y craqueo β , que incluye una etapa de transferencia de hidrógeno (bimolecular)) a través del cociente C_2/C_4 . Se concluyó que la relación entre ambos mecanismos es fuertemente dependiente de la densidad de cargas (grado de desaluminización) y del procedimiento de desaluminización que genera diferentes grados de heterogeneidad en las distribuciones (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 y col., 1997; de la Puente y Sedran, 1998b) y polietileno (de la Puente y col., 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. Los resultados indican que esta opción de reciclaje es altamente prometedora, dado que no se requieren tecnologías nuevas para su implementación y no afecta de manera significativa los productos del FCC.
- ✓ Análisis de opciones alternativas de operación de unidades de FCC:
 - Inyecciones múltiples a diferentes alturas del riser (de la Puente y col. 1999): dado el diseño del Simulador de Riser CREC, es posible representar la altura del riser industrial con el tiempo evolucionado en el reactor de laboratorio. Se utilizaron catalizadores comerciales y reactivos test y se concluyó que mediante este modo de operación es posible controlar en alguna medida la extensión de las reacciones de transferencia de hidrógeno, dado que los cambios en las selectividades observados respecto de la operación con una única inyección son consecuencia de la desactivación parcial inicial del catalizador que afecta selectivamente las mismas.
 - Reciclaje de catalizador desactivado (Spretz y Sedran, 2001): este modo de operación plantea incorporar al catalizador regenerado parte del catalizador coqueado, para controlar su actividad y selectividad a reacciones particulares. Se utilizaron alimentaciones y catalizadores comerciales (regenerado, coqueado y mezclas), se analizó la factibilidad e implicancias de este modo de operación, y se concluyó que afecta positivamente la selectividad global del proceso y permite aumentar la circulación del catalizador de manera independiente del balance de energía, aunque los resultados son fuertemente dependientes de las propiedades del catalizador.
- ✓ Reconversión de cortes de bajo valor: este enfoque plantea la utilización de cortes de bajo valor en refinería, como ser naftas de visbreaker (Tiscornia y col.,

2002) o cortes altamente olefínicos (Passamonti y col., 2004), como parte de la alimentación del FCC. En el primero de los casos se propone el enfoque de inyecciones múltiples, inyectando la nafta (menos reactiva) como primera corriente al riser en un régimen de alta severidad. Se concluye que este régimen genera cambios importantes en la composición de la gasolina y mejora las propiedades del corte visbreaker, y fundamentalmente que esta primera inyección no interferiría con la operación estándar dado que no afecta la performance global del catalizador. La opción de reconversión de cortes altamente olefínicos se estudió con un corte (60 - 110 °C) obtenido de fondos de columna depentanizadora y catalizadores comerciales y el análisis involucró la conversión del corte, de un VGO de referencia y de la mezcla de ambos en condiciones propias del FCC. La conversión de la mezcla mostró un aumento en la producción de gasolina, mayor a la esperada de la conversión de las alimentaciones individuales, un aumento en la producción de LPG y una mejora en el balance octano-barril de la gasolina, lo que presenta a esta opción de reciclaje como muy interesante para mejorar la economía de la refinería.

- ✓ Análisis de la estabilidad química de los productos del FCC: se utilizaron catalizadores y alimentaciones comerciales, con los que se desarrolló una metodología analítica que permite predecir la estabilidad química de las gasolinas de FCC a partir del análisis particular de las olefinas en el grupo C₅ (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, 2006): se propuso un modelo heterogéneo que describe los procesos simultáneos de difusión, adsorción y reacción dentro del componente zeolítico de un catalizador de FCC. Los datos se obtuvieron utilizando n-hexadecano como reactivo test, catalizadores comerciales, temperaturas elevadas (440 - 550 °C), y tiempos de contacto reducidos. El método propuesto permitió obtener los parámetros del modelo y mostró ser

sensible en la cuantificación de los mismos, lo cual es sumamente importante en el diseño y simulación de reactores y en la evaluación de catalizadores de FCC.

- ✓ Modelado de la adsorción en FCC (de la Puente y col., 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 reacción. El reactor Simulador de Riser CREC se modificó de modo de obtener dos muestras de los hidrocarburos reaccionantes, una un instante antes de finalizar la reacción que incluye los hidrocarburos en la fase gas en equilibrio con el catalizador y la otra que incluye solamente los hidrocarburos (incluso parte de los adsorbidos). Los resultados sugieren que los procesos de transporte difusivo en las partículas del catalizador juegan un rol determinante en la determinación de constantes de adsorción y no deben ser ignorados.
- ✓ Análisis de las propiedades de transporte de hidrocarburos en mezclas multicomponentes: se estudió el transporte de hidrocarburos puros hexano, decano y tolueno (Avila y col., 2007a) y de su mezcla (Avila y col., 2007b) en el componente zeolítico de los catalizadores de FCC. Se utilizaron tiempos de contacto propios de la operación a 250 °C. Se determinaron los parámetros de adsorción individuales y se determinó y modeló el transporte de la mezcla con base en la formulación de Maxwell-Stefan combinada con la isoterma de adsorción derivada de la teoría de solución adsorbida ideal. Los cambios en selectividad de flujo global observados en la mezcla fueron notables y favorecieron a los compuestos de mayor adsorción, dados los distintos efectos de interacción adsorbato – adsorbato.

Otro recurso importante para reproducir el comportamiento de unidades comerciales en menor escala es el de las plantas 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.9f) 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; carga de catalizador de 3000 g y 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.

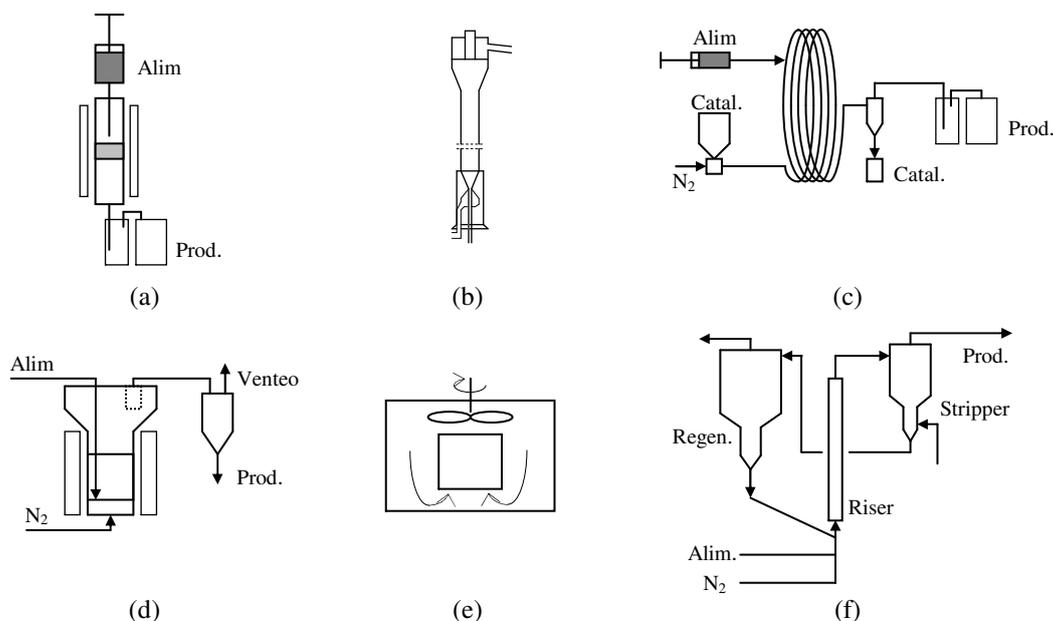


Figura I.9: Diagramas de reactores de laboratorio y planta piloto: (a) MAT; (b) SCT-RC; (c) MicroRiser; (d) FFB; (e) Simulador de Riser CREC; (f) Planta piloto Grace DCR

Para una mejor comprensión, en la tabla siguiente se presentan las ventajas y desventajas de cada uno de los reactores mencionados.

Tabla I.2. Comparación entre diferentes reactores de laboratorio y planta piloto.

Reactor	Ventajas	Desventajas
Test de Micro Actividad	<p>Simple y económico.</p> <p>Estandarizado por norma ASTM.</p> <p>Conversiones y algunas selectividades similares a datos de planta.</p>	<p>Fluidodinámica (lecho fijo) diferente a la de planta (lecho fluidizado).</p> <p>Perfiles axiales y en función del tiempo de temperatura, conversión y actividad.</p> <p>Grandes problemas en el balance de masa y energía.</p> <p>Tiempos de contacto alimentación – catalizador elevados.</p>

		Producciones de coque altas.
Short Contact Time Resid Test	<p>Reducido tiempo de contacto alimentación – catalizador.</p> <p>Fluidodinámica cercanas a la industrial.</p> <p>Producciones de coque muy similares a las industriales.</p>	El proceso se lleva a cabo en forma adiabática.
Micro riser	<p>Operación isotérmica.</p> <p>Flujo pistón (modela idealmente el riser comercial).</p>	Sistema de laboratorio complejo y costoso.
Rector de lecho fijo fluidizado (FFB)	<p>Empleo de pequeñas cantidades de catalizador y alimentación.</p> <p>Excelente control de temperatura (operación isotérmica).</p>	<p>Flujo con dispersiones axiales.</p> <p>Conversiones no correlacionadas con otros reactores.</p>
Simulador de Riser CREC	<p>Fluidodinámica ideal del proceso industrial.</p> <p>Empleo de pequeñas cantidades de catalizador y alimentación.</p> <p>Selectividades comparables con datos de planta.</p>	<p>Sistema de hermeticidad complejo.</p> <p>Aumento de la presión con el tiempo de reacción.</p>
Planta Piloto	Diferentes condiciones de operación (isotérmica, adiabática o balanceadas térmicamente).	<p>Grandes cantidades de alimentación y catalizador.</p> <p>Funcionamiento complejo y costoso.</p> <p>Elevada inversión en equipo.</p>

El proceso industrial de FCC es extremadamente complejo, dada la conjunción de los siguientes factores:

- ✓ *Grandes volúmenes de alimentaciones y catalizador.*
- ✓ *Composición de las alimentaciones empleadas:* gran cantidad de compuestos, de naturaleza química diferente y no conocida completamente, y propiedades que varían en función de la procedencia del crudo del cual son derivadas.
- ✓ *Fuerte incidencia de los parámetros operativos en la distribución de productos.*

- ✓ *Interacción entre las propiedades del catalizador y la composición de la alimentación:* la respuesta de un catalizador no es directamente extrapolable a alimentaciones de diferentes características.

Es por esto que de querer evaluar un catalizador nuevo o realizar tests de cambios en los parámetros del proceso, incluyendo el propio catalizador, resulta inviable realizarlos en la industria. De hacerse, implicaría mucho tiempo de pruebas y grandes pérdidas de productividad hasta encontrar el catalizador óptimo y ajustar los parámetros operativos.

Uno de los aspectos que debe considerarse es que el recambio total de inventario de catalizador en una unidad de FCC no puede cumplirse rápidamente, dada la forma de operación de las mismas. En efecto, es práctica común que a diario se reponga aproximadamente un 1 % del total del inventario para compensar pérdidas y evitar el envejecimiento del catalizador, lo que para unidades que en promedio tienen inventarios de 200 toneladas representa aproximadamente 2 toneladas por día. De este modo se asegura la operación estable de la unidad. Conservar tal esquema operativo durante el cambio de catalizador requiere en la práctica de períodos de tiempo muy prolongados.

Es ampliamente aceptado que las unidades riser de planta piloto con recirculación proveen la mejor simulación de las operaciones comerciales. Sin embargo, estas unidades requieren altas inversiones y sus costos de operación son elevados. En función de esta realidad, los reactores de laboratorio a micro escala aparecen como una alternativa viable para realizar estos test o evaluaciones del proceso.

El mayor problema que debe enfrentar cualquier reactor de laboratorio es, sin dudas, reproducir fielmente las condiciones industriales. En este sentido muchos reactores de laboratorio diseñados y empleados extensamente tienen serias dificultades para cumplir con este requisito.

A pesar de que existen normas que definen las condiciones operativas de ciertos reactores de laboratorio de lecho fijo (reactor MAT Norma ASTM D 3907/03 - Moorehead y col, 1993-, por ejemplo), los usuarios son quienes terminan definiendo los parámetros operativos o la forma de empleo modificando, por ejemplo, la geometría del lecho, la relación catalizador/alimentación (C/O) o el tiempo de contacto u operación,

pudiendo introducirse modificaciones al equipo empleado (O'Connor y Hartkamp, 1989; Rawet y col., 2001; Wallenstein y col., 2002).

Es sabido que la técnica MAT ha sido tomada como una herramienta estándar para la selección de catalizadores y el análisis de las selectividades de productos (McElhiney, 1988; Moorehead y McLean, 1993), siendo ampliamente empleada en empresas del sector refinador y por productores de catalizadores. Sin embargo, se han encontrado numerosos problemas para que su aproximación al proceso comercial sea completamente adecuada, lo que a menudo resulta en evaluaciones incorrectas (Corma y col., 1994). Por lo tanto, los esfuerzos para mejorar los resultados de la evaluación con la técnica MAT han sido centralizados en dos estrategias básicas.

La primera ha sido modificar y mejorar el método definido por la norma ASTM con respecto a la geometría del lecho catalítico, el precalentamiento de la alimentación, la temperatura de reacción y la relación catalizador/alimentación. La segunda estrategia, la cual constituye un cambio más sustancial en la metodología, ha sido convertir el reactor MAT desde un lecho fijo a un diseño de reactor de lecho fijo fluidizado (FFB). El empleo de reactores fluidizados ha ido incrementándose en el tiempo para mejorar la simulación de unidades comerciales, pero se presentaron inconvenientes como el efecto del retromezclado y largos tiempos para lograr la fluidización, lo que generó resultados que no fueron superiores a los de reactores de flujo pistón sobre lecho fijo. En este sentido, la técnica de *Test de Microactividad Short Contact Time* (Wallenstein y col., 1998a y 1998b) se presenta como una mejora sustancial frente al reactor de lecho fijo clásico estandarizado. Este reactor, que presenta un lecho fijo con geometría anular, tiene concordancias con datos de planta piloto para diferentes catalizadores comerciales (Wallenstein y col., 2000), obteniéndose resultados más cercanos a los de planta que los obtenidos con reactores fluidizados (FFB).

I.b. Objetivos

La presente Tesis doctoral pretende aportar conocimientos originales en el campo general de la catálisis heterogénea, y del craqueo catalítico de hidrocarburos en particular, en estrecha relación a las aplicaciones comerciales, que pueden resumirse en los siguientes ítems:

- ✓ Desarrollar una *metodología novedosa de evaluación de la performance catalítica de catalizadores comerciales de FCC en laboratorio*, utilizando el reactor discontinuo de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC, en base a la comparación de resultados obtenidos sobre este dispositivo con los de técnicas convencionales, como la técnica MAT con un reactor de lecho fijo.
- ✓ Generar relaciones entre los resultados obtenidos en dos reactores de diseños y operación sustancialmente opuestos, mediante la conversión de alimentaciones comerciales, gas oil de vacío, VGO, de características diferentes, en condiciones cercanas a las de la operación comercial, sobre catalizadores comerciales de características diferenciadas.
- ✓ Analizar las ventajas y desventajas de cada reactor, los parámetros operativos y la estimación de los rangos de validez y aplicabilidad práctica de cada sistema de reacción, en el craqueo catalítico de hidrocarburos.
- ✓ Extender el análisis a la información comercial generada en laboratorios de refinerías y en plantas donde se utilicen el mismo catalizador y alimentación del proceso.

I.c. Referencias bibliográficas del Capítulo I

- Avidan, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 76 (1993) Cap 1.
- Ávila, A. M., Bidabehere, C. M. y Sedran, U.; *Chem. Eng. J.* 132 (2007a) 67.
- Ávila, A. M., Bidabehere, C. M., Sedran, U., "Assessment and modelling of adsorption selectivities in the transport of mixtures of Hydrocarbons in FCC Catalysts". Paper enviado a *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2007b).
- Baas, M.; *Catalysts Courier*, 51 (2003) C51-A3.
- Beyerlein, R., Choi-Feng, C., Hall, J., Huggins, J. y Ray, G.; *Fluid Catalytic Cracking III*, cap. 7 (1994).
- Bidabehere, C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Bidabehere, C. y Sedran, U.; *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2048.
- Biswas, J.; Maxwell, I.; *Appl. Catal.* 63 (1990).
- Bonetto, L., Corma, A. y Herrero, H. Trabajo presentado en la 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. y Adewuyi, Y.G.; *Appl. Catal. A: General*, 134(2) (1996) 247.
- Cheng, W.C. y Rajagopalan, K.; *J. Catal.*, 119 (1989) 354.
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; en *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series, No. 291, V. 88, 1992, pp 38.
- Corma, A., Fornes, V., Melo, F. V. y Herrero J.; *Zeolites* 7, (1987) 559.
- Corma, A.; Faraldos, V. y Mifsud, A.; *Appl. Catal.* 47, 125 (1989)
- Corma, A., Miguel, P. y Orchillés, A.; *J. Catal.* 145 (1994) 171.
- Corma, A., Bermúdez, O., Martínez, C. y Ortega, F.J.; *Appl. Catal. A: General* 230 (2002) 111.
- Cranston, R. W. e Inkley, F. A.; *Advances in Catalysis* 9 (17) (1957) 143.
- Cumming, K. A. y Wojciechowski, B. W.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38 (1) (1996) 101.
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A. y Osinga Th. V. J. *Colloid Interface Sci.* 21, (1966) 405.
- de Jong, K.P.; *Catal. Today* 29 (1996) 171.
- de la Puente, G., Arandes, J.M. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4530.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Microporous Material* 12 (1997) 251.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *J. Catal.* 179(1) (1998a) 36.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Appl. Catal. B: Env.* 19 (1998b) 305
- de la Puente, G., Chiovetta, G. y Sedran, U.; *III Enc. Sudam. de FCC, Río de Janeiro, Brasil* (1998) Anales p. 193.
- de la Puente, G., Chiovetta, G. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 368.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 759.

- de la Puente, G., Falabella, E., Zanin Zotin, F.M., Doria Camorim, V.L. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 197 (1) (2000) 41.
- de la Puente, G., Klocker, C. y Sedran, U.; *Appl. Catal. B: Environmental* 36 (2002) 279.
- de la Puente, G., Falabella, E., Figueiredo, A. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 242 (2003) 381.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Energy & Fuels* 18 (2004) 460.
- de la Puente, G., Chiovetta, G., Ávila, A., Cerqueira, H., Martignoni, W. y Sedran U. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3879.
- de Lasa, H.I.; *U.S. Pat.* 5,102,628 (1992).
- de Lasa, H y Kraemer, D; en: de Lasa, H.I. y col. (Eds.), NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands, (1992) 71.
- Dean, C.; Aitani, A., Saeed, M. y Siddiqui, M.; *Petroleum Science and Technology* 21(7-8) (2003) 1265.
- Dupain, X., Krul, R. A., Makkee, M. y Moulijn, J. A.; *Catal. Today* 106 (2005) 288.
- Eberly, P.E. y Kimberlin, C.N.; *Adv. Chem. Ser.* 102 (1971) 374.
- Falabella, E.; *FCC en Revista* 2001 Nro 26.
- Fusco, J.M., Einsfeldt, M., Medeiros, J., Freire, P.S., Patricio Jr., N., Tan, M.H., Ramos, J.G. y Torem, M.A.; *IV Enc. Sudam. de Craqueo Catalítico*, Manaus, Brasil (2000) Anales p. 91.
- Galiano, M.C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4207.
- Gates, B.C., Katzer J.R. y Schuit, G.C.A., “*Chemistry of Catalytic Processes, Mc.Graw-Hill*”, New York (1979) Cap I.
- Gélin, P. y Des Courières T.; *Appl. Catal.* 72 (1991) 179.
- Gianetto, G., Sansare, S. y Guisnet M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1302.
- Guerzoni, F. N. y Abbot, J.; *J. Catal.* 139 (1993) 289.
- Gregg S. J. y Sing, K. S. W.; “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Cap II, Academic Press, N. Y. (1982).
- Haag, W.O. y Dessau, R.M.; “*Proc. 8th. Int. Congr. Catal.*”, Berlin, Verlag Chemie, Weinheim, Vol 2 (1984) 305.
- Haag, W.O., Dessau, R.M. y Lago R. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60 (1990) 255.
- Habib, E.T. Jr.; en *The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*, Lovink, H. J. and Pine, L. A. (Eds.), Proc. Symp. Div. Petroleum Chem., p.1, ACS, Miami, FL, September 10-15, 1989, Technip, Paris (1990).
- Hayward, C. M. T. y Winkler, W. S., *Hydroc. Process.* Febrero (1990) 55
- Hoffman, H.L.; *Hydroc. Process.* Febrero (1990) 53.
- Hong, Y. y Fripiat, J.J.; *Micropor. Mater.* 4 (1995) 323.
- Horvath, G. y Kawazoe, K.; *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 (6) (1983) 470.
- Humphries, A., Yanik, S., Gerritsen, L., O'Connor, P y Desai, P.; *Hydroc. Process.* Abril de 1991.
- Humphries, A., Harris, D.H., O'Connor P. y Avidan, A.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- I.Z.A, International Zeolite Association, sitio Internet: <http://www.iza-online.org/>.

- Jacquinot, E., Mendez, A., Raatz, F., Marcilly, C., Ribeiro, F. y Caeiro, G.; *J. Appl. Catal.* 60 (1) (1990) 101.
- Johnson, M.F.L.; *J. Catal.* 52 (1978) 425.
- King, D.; en: de Lasa, H.I. y col. (Eds.) NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands (1992) 17.
- Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F., Kern, M., Giannetto, G. y Guisnet, M.; *Appl. Catal.* 29 (1987) 43.
- Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F., Kern, M., Giannetto, G. y Guisnet, M.; *Appl. Catal.* 177 (1988) 227.
- Lipson, L. y Valeri, F.; Reunión Anual Grupo Especializado Catálisis R.S.E.Co., Madrid, (set. 1987) 87.
- Loyola Camorín, V.L.D. y Moure, G.T.; 9º Congreso Brasileiro de Catalise, Aguas de Lindoia, S.P., Brasil, Vol I (1997) 397.
- Magee, J. S. y Mitchell, M. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 187.
- Magnoux, P., Cerqueira, H.S. y Guisnet, M. ; *Appl. Catal. A: General* 235 (2002) 93.
- Manton, M.R.S. y Davidtz, J.C.; *J. Catal.* 60 (1979) 156.
- Marcilly, C.; *Arab. J. Sci. Eng.* 21(2) (1996) 297.
- Marcilly, C.; *J. Catal.* 216 (2003) 47.
- Mauge, F., Gallezot, P., Courcelle, J.C., Engelhard, P. y Grosmangin, J.; *Zeolites* 6 (1986) 261.
- McElhiney, G.; *Oil & Gas Journal*, 35–38, 8 February 1988.
- Mirodatos, C. y Barthomeuf, D.; *J. Catal.* 93 (1985) 246.
- Mitchell, B; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19 (1980) 209
- Moorehead, E.L., McLean, J.B. y Cronkright, W.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) Cap. 7.
- Narbeshuber, T., Brait, A., Seshan, K. y Lercher, J. *Appl. Catal. A: Gral.* 146 (1996) 119.
- O'Connor, P. y Hartkamp, M.B.; *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 33(4) (1989) 656.
- O'Connor, P. y Yanik, S.J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 100 (1996) 323.
- O'Connor, C.T., Van Oteen, E. y Dry, M.E.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 102 (1996) 323.
- O'Connor, P. y Mayo, S.; “Technologies opportunities for flean fuels” Akzo Nobel Eco Magic Symposium (2001).
- O'Connor, P., Hakuli-Pieterse, A., Humphries, A. y Francis, J. *V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Maceio, Brasil (2002) Anales p. 25.
- O'Connor, P.; *VI Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Gramado, RS, Brasil (2005) Anales p. 250.
- Olah, G.A., Prakash, G.K.S. y Sommer, J. *Superacids* J. Wiley & Sons: New York (1985).
- Passamonti F.J., de la Puente, G. y Sedran, U.A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1405.
- Peters, A. W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 183.
- Peters, A. W., Cheng, W. C., Shatlock, M., Wormsbecher, R. F. y Habib Jr., E. T.; en D. Barthomeuf, E. G. Derouane, y W. Holderich (Eds), *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves* (1990) pág. 365. New York: Plenum Press.

- Peters, A.W., Cheng W.C. y Roberie, T.G. en H.I. de Lasa, G. Dogu y A. Ravella (Eds.), NATO-ASI Ser. E: Vol. 225, Kluwer, The Netherlands (1992) 51.
- Phillips, G. "Advances in residue upgrading technology" *PTQ Spring* (2002) 93.
- Pine, L.A., Maher, P.J. y Wachter, W.A.; *J. Catal.* 85 (1984) 466.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc. COPPE*, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Rawet, R., Cerqueira, H.S. y Pinto, J.C., *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 199.
- Remy, M.J. y Poncelet, G.; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 470.
- Saito, A. y Foley, H. C.; *AIChE J.* 37 (3) (1991) 429.
- Sapre, A. y Leib, T.M.; *ACS Symp. Ser.* 452 (1991) Cap. 9.
- Scherzer, J. y Ritter, R.E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 17(3) (1978) 219.
- Scherzer, J.; *Cat. Rev. Sci. Eng.* 31 (3) (1989) 215.
- Scherzer, J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 145.
- Schipper, P.H., Sapre, A.V. y Le Q.N.; en H.I. de Lasa, G. Dogu, A. Ravella (Eds.) NATO-ASI Ser. E: Vol. 225, Kluwer, The Netherlands (1992) 147.
- Schlosser, C.R., Baptista, R.D., Chamberlain, O., Pinho, A., Sandes, E.F., O'Connor, P. y Torem, M.A.; Akzo Nobel Catalysts Symposium, 10 al 13 de junio (2001).
- Sedran, U.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (3) (1994) 405.
- Spretz, R. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 215 (2001) 199.
- Tiscornia, I., de la Puente, G. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5976.
- Topsøe, N.Y., Pedersen, K. y Derouane, E.G.; *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- Torqui de Oliveira, R. y Van Keulen, B.; *III Encuentro Sudamericano de FCC*, Río de Janeiro, Brasil (1998) Anales 17.
- van der Werf, R.P.; 39° International Petroleum Conference. Bratislava, 20 a 23 de Setiembre de 1999.
- Wallenstein, D., Harding, R.H., Witzler, J. y Zhao, X.; *Appl. Catal.* 167 (1998a) 141.
- Wallenstein, D., Witzler, J., Harding, R.H., Zhao, X.; *International Conference on Refinery Processes*, AIChE, New Orleans, 9–11 March (1998b) 269.
- Wallenstein, D., Haas, A. y Harding, R.H.; *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 23.
- Wallenstein, D., Seese, M., Zhao, X.; *Appl. Catal. A: General* 231 (2002) 227.
- Wallenstein, D., Roberie, T. y Bruhin, T., *Catalysis Today* 127 (2007) 54.
- Wielers, A.F.H., Vaarkamp, M. y Post, F.M.; *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Woltermann, G.M., Magee, J.S. y Griffith, S.D.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 105.
- Young, G.W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 257.

Capítulo II:

EXPERIMENTAL

II.a. EQUIPAMIENTO DE LABORATORIO

II.a.1. Esquema experimental

En función de los objetivos planteados en el presente trabajo doctoral, la evaluación de catalizadores en reactores de laboratorio de características netamente diferenciadas en cuanto a su fluidodinámica y su comparación con datos industriales, se definió con el siguiente esquema experimental:

- ✓ *Experiencias en reactor Simulador de Riser CREC*, desarrolladas en el INCAPE (FIQ, UNL). Las mismas se realizaron sobre cinco catalizadores comerciales equilibrados, con tres alimentaciones comerciales y a dos temperaturas de reacción, completándose un total de 165 experiencias.
- ✓ *Experiencias en reactor MAT*, desarrolladas en el INCAPE (FIQ, UNL) con los mismos catalizadores, alimentaciones y temperaturas que para las experiencias de conversión en el *Simulador de Riser CREC*. El reactor MAT fue especialmente construido y puesto a punto para esta Tesis, realizándose 120 experiencias en el mismo.
- ✓ *Experiencias en reactor FFB*, desarrolladas en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), en el marco de un convenio de cooperación con el Dr. Francisco Hernández. Se utilizó uno de los catalizadores comerciales equilibrados y una de las alimentaciones empleadas en los reactores citados previamente, realizándose 4 experiencias.

A continuación, se describen detalladamente cada uno de los dos reactores empleados en el INCAPE en este trabajo de Tesis, como así también las técnicas utilizadas en el análisis de los productos de reacción.

II.a.2. 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. La unidad empleada en esta Tesis fue construída con permiso de los propietarios de la patente en el marco de un convenio de cooperación académica entre la Facultad de Ingeniería Química (UNL) y la Faculty of Engineering Science, de la University of Western Ontario UWO, London, Ontario, Canadá.

Su diseño se basa en que el comportamiento de un elemento del riser ideal (Figura II.1), en el que catalizador y reactivos viajan juntos desde que se ponen en contacto en la parte inferior del riser, puede considerarse dentro de un reactor discontinuo en el que se conservan las mismas condiciones. Así, el desplazamiento y contacto del catalizador e hidrocarburos a lo largo del riser comercial es representado por la evolución del tiempo de contacto en el Simulador de Riser CREC (Figura II.1).

El reactor posee una turbina sobre la cámara que contiene el catalizador entre dos placas porosas. La misma gira a muy alta velocidad (7500 rpm), produciendo una succión en la zona central superior, lo que genera una recirculación de los gases: ascendente en el centro, a través de la cámara fluidizando el lecho catalítico, y descendente por el ánulo exterior (ver Figuras II.1 y II.2). La temperatura deseada en el reactor es lograda 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 accesorios se presenta en la Figura II.3.

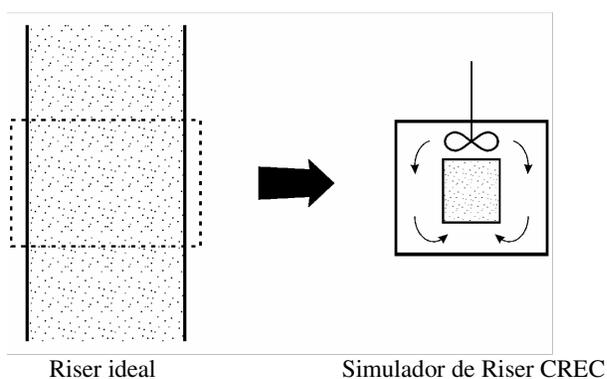


Figura II.1: Reactor riser ideal y Simulador de Riser CREC

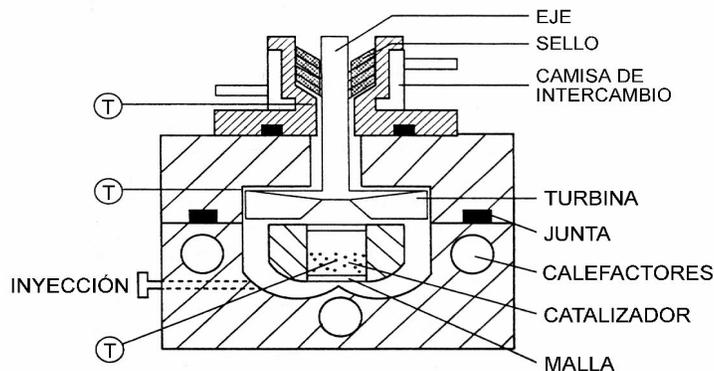


Figura II.2. Reactor Simulador de Riser CREC.

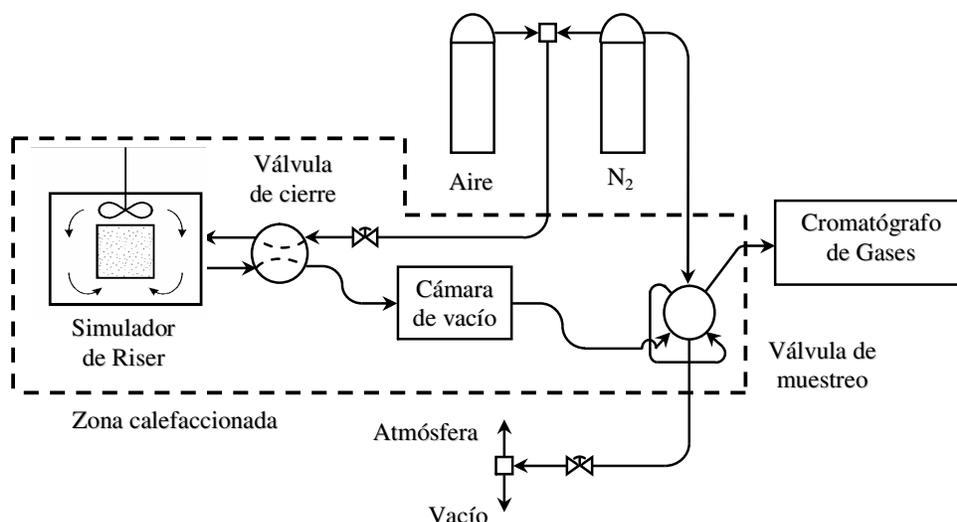


Figura II.3: Esquema de la unidad de laboratorio Simulador de Riser CREC y sus accesorios

La operación del reactor incluye los siguientes pasos:

- ✓ Carga del catalizador en el reactor y posterior cierre de la canasta.
- ✓ Acondicionamiento del catalizador para su utilización en reacciones de craqueo: regeneración si hiciese falta, a alta temperatura (570 °C) con pasaje de aire durante 35 minutos, o calentamiento en corriente de inerte (nitrógeno) hasta alcanzar la temperatura de reacción.
- ✓ Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de reacción prefijada se genera en el reactor una atmósfera inerte mediante vacíos sucesivos intercalados con ingreso de nitrógeno para barrido del sistema. Una vez logrado ésto, se deja el reactor a presión atmosférica y se cierra la válvula de

cierre de modo de aislarlo. Luego se realiza vacío en el resto del sistema para una vez finalizada la experiencia lograr la evacuación de la mayor parte de los productos del reactor.

- ✓ Se pone en marcha la turbina a una velocidad de 7500 rpm logrando la fluidización del lecho catalítico. En estas condiciones, se inyecta la alimentación por medio de una jeringa. Al vaciarse la jeringa, el émbolo acciona un interruptor que activa el control del tiempo de reacción.
- ✓ En las condiciones de reacción (temperatura y turbulencia), la muestra líquida inyectada es vaporizada en un tiempo menor a un segundo. Una vez cumplido el tiempo de reacción prefijado, el timer activado previamente abre la válvula de cierre, dando por concluida la experiencia y evacuando en forma casi instantánea (en el orden de 0,8 segundos) aproximadamente el 95 % de la alimentación sin reaccionar y los productos formados. En el reactor queda el catalizador desactivado por la deposición de coque sobre su superficie, el cual es cuantificado según la técnica descrita en el punto II.b.3. “*Cuantificación por coque*”. Concluida la evacuación, se activa nuevamente la válvula de cierre aislando el reactor.
- ✓ Los productos y la alimentación sin convertir se almacenan en estado gaseoso en la cámara de vacío, calefaccionada a aproximadamente 350°C. Por medio de una válvula de muestreo, luego se toma una muestra de dicha cámara para ser analizada por cromatografía gaseosa.

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. El reactor Simulador de Riser CREC presenta excelentes performances y balances de masas a bajos tiempos de operación. Cabe aclarar que la operación con tiempos de contacto muy reducidos es válida solo para reactivos test, los cuales tienen un tiempo de vaporización casi instantáneo.

Dado que las reacciones de craqueo son considerablemente endotérmicas y que las experiencias deben llevarse 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 operarlo en condiciones isotérmicas.

Los valores de temperatura y presión, tanto en el reactor como en la cámara de vacío, son registrados por medio de sensores digitales de precisión. Los datos de presión son 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. Los sensores digitales de presión son marca INVENSYS (Honeywell), empleándose para el reactor el modelo ASDX100 de rango 0 a 100 psi con sensibilidad de 0,040 V psi⁻¹, y para la cámara de vacío el modelo ASDX030 de rango 0 a 30 psi con sensibilidad 0,133 V psi⁻¹. La exactitud de los sensores fue verificada mediante una columna de mercurio para el sensor del reactor y con un vacuómetro test para el de la cámara de vacío, lográndose en ambos casos una exactitud de 0,1 psi.

El comportamiento fluidodinámico del lecho fluidizado del reactor Simulador de Riser CREC fue estudiado empleando un anemómetro y con técnica de fibras ópticas y láser (Pekediz y col., 1992). Para medir el grado de mezclado, se empleó un anemómetro (un filamento caliente, tipo detector TCD) que además de medir la velocidad de la corriente gaseosa permitió evaluar con muy bajo tiempo de respuesta la concentración de hidrógeno de dicha corriente gaseosa. Se inyectaron trazas de este gas en una atmósfera de argón permitiendo evaluar la concentración del mismo. Se concluyó que para tener un tiempo de mezclado de 20 ms la turbina debía estar girando a 7350 rpm.

Realizando experiencias en atmósfera de nitrógeno, se ha podido 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.

Por otra parte, la técnica de fibra óptica fue desarrollada para medir parámetros hidrodinámicos de un lecho sólido que se fluidiza mediante el pasaje de un gas. En ambiente de nitrógeno (a 1 atm y 25 °C) Pedekiz y col. concluyó que para lograr una correcta fluidización del lecho la turbina debía girar a no menos de 6000 rpm. Empleando alimentaciones con mayor densidad que el nitrógeno y una agitación de 7500 rpm se logra la correcta fluidización.

Se estima que es necesario poder relacionar el tiempo de contacto efectivo entre catalizador y reactivos con el tiempo de residencia (medido). Ello es un punto crítico,

porque permitiría explicar diferencias observadas en la conversión y distribución de productos entre los resultados obtenidos con el Simulador de Riser CREC y los informados comercialmente, para un mismo catalizador y alimentación, y condiciones experimentales similares. Por ejemplo, se apreciará en el Capítulo III que los valores de conversión observados en refinerías resultan algo superiores. En este sentido, una de las propuestas para continuar con la línea de investigación a futuro es elaborar un modelo, teniendo en cuenta la geometría del reactor y la fluidodinámica en las condiciones de reacción, para establecer la relación del tiempo de contacto efectivo con el tiempo de residencia.

Los perfiles de presión instantánea obtenidos durante las experiencias en el Simulador de Riser CREC cargan una muy rica información, dado que podrían utilizarse en estudios cinéticos y de modelado. Los mismos son de especial interés para la simulación y diseño de unidades industriales (Bidabehere y Sedran, 2001; Ávila y col., 2007). A modo de ejemplo, se ilustra en la Figura II.4 el perfil de presión para una experiencia con inyección de VGO a 550 °C, 30 s, tanto en el reactor Simulador de Riser CREC como en la cámara de vacío, en función del tiempo. A tiempo cero se produce la inyección de la muestra (punto **a**) en fase líquida, la cual se vaporiza por las condiciones de reacción (etapa **b**). Luego, la alimentación se convierte aumentando la presión progresivamente (etapa **c**) para, a tiempo final, producirse la apertura de la válvula de cierre (punto **d**), llegando a establecerse el equilibrio de las presiones entre el reactor y la cámara de vacío (punto **e**).

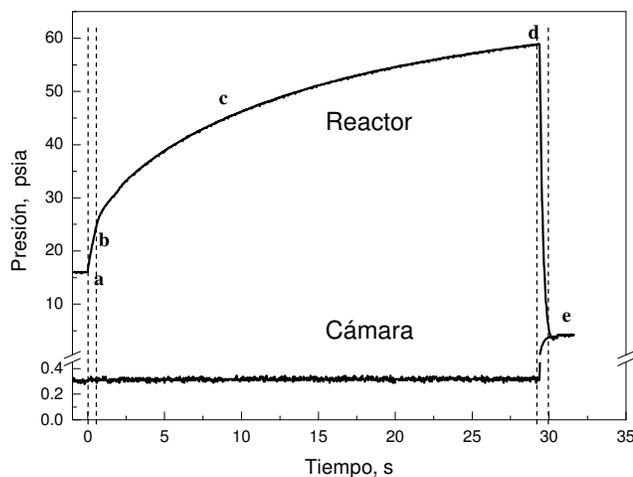


Figura II.4. Perfil de presión en el reactor Simulador de Riser CREC

Mediante el empleo de los datos de estas curvas de presión, es posible realizar el balance de masa en cada experiencia llevada a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC. El procedimiento se describe en detalle en el punto “II.b.4.ii. Balance de masa en el Reactor Simulador de Riser CREC”.

II.a.3. Reactor de Test de Micro Actividad (MAT)

La técnica MAT está definida actualmente por la norma ASTM D-3907/03 (Moorehead y McLean, 1993), la cual resulta de actualizaciones de normas anteriores (ASTM D-3907/92). 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 vidrio en su punto medio soporta la carga del catalizador, establecida en 4 g. Dicho reactor se ubica dentro de un horno eléctrico que permite lograr la temperatura deseada, tanto en las experiencias de craqueo como en la regeneración del catalizador. 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 $1,33 \pm 0,03 \text{ g VGO}$ 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 C/O acumulativo de 3. 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 (Yung y col., 2002). En esta Tesis se tomó como variable de operación el tiempo de contacto, manteniendo constante el caudal de alimentación y la masa de catalizador, de modo de variar la relación C/O. Pueden citarse otras alternativas para variar la relación C/O: mantener el caudal de alimentación y tiempo de operación variando la cantidad de catalizador empleado (Mota y Rawet, 1995) o mantener el tiempo de operación y cantidad de catalizador variando el caudal de alimentación (Ng y col., 2006).

Siguiendo la Norma ASTM D-3907/03 se construyó un reactor tubular en acero inoxidable de 15,6 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. En todas las experiencias la carga de catalizador fue de 4 g. A dicho esquema se incorporó, a la salida del reactor y previo al colector de líquidos, un condensador de acero inoxidable. El recipiente colector de líquidos se comunica a través de un conducto con el colector de gases. El esquema del equipo construido para este trabajo es el mostrado en la Figura II.5.

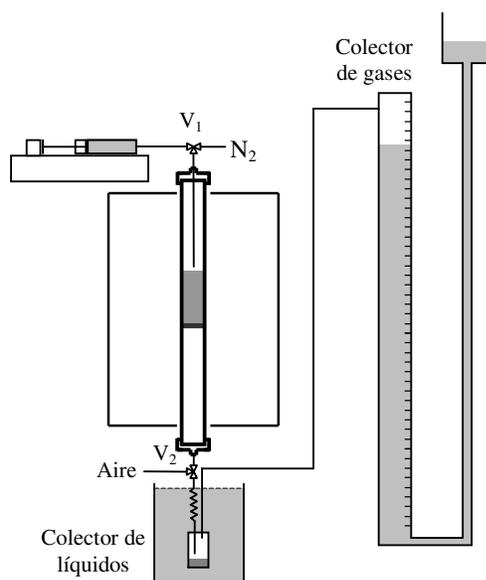


Figura II.5. Esquema del reactor MAT empleado en este trabajo.

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

- ✓ Carga de 4 g de catalizador equilibrado y regeneración in situ si hiciese falta, con pasaje de aire con un caudal de $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en sentido ascendente durante 45 min a $570 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ✓ Inyección de la alimentación VGO con caudal constante de $2,6 \text{ g min}^{-1}$, mediante una bomba jeringa durante el tiempo de operación prefijado. Se utilizó una bomba SAGE Instruments que permite regular el caudal inyectado desde $0,2$ a $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Cabe aclarar que la técnica ASTM establece un caudal de alimentación de 1 g min^{-1} ; para tal caudal, experiencias previas en dicho reactor no mostraron cambios notables en el nivel de conversión en función del tiempo, por lo que se optó por aumentar dicho caudal al valor de $2,6 \text{ g min}^{-1}$.

- ✓ Finalizado el tiempo de operación se detiene el pasaje de alimentación girando la válvula de tres vías V_1 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 $35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durante 6 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 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ para favorecer la condensación de los productos cuya temperatura de saturación sea mayor a la temperatura ambiente.
 - *Colector de gases*: vinculado por medio de un conducto de 1/8” al recipiente líquido. 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, se homogeneiza 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 exactitud la masa de nitrógeno alimentada durante el stripping. Este recurso experimental ha dado muy buenos resultados: los balances de masa en casi todos los casos han sido superiores al 90 %, incluso para bajos tiempos de contacto, contrastándose con datos reportados en bibliografía (Rawet, 1998), donde se indicaban y remarcaban los grandes problemas que posee este reactor en cuanto a balances de masa a tiempos de contacto reducidos. A esto se lo

considera fundamental, ya que es la base para confirmar que los resultados de las experiencias son confiables.

- ✓ Terminado el segundo stripping, se procede a retirar el recipiente de líquidos para análisis cromatográfico de su contenido. Para la cuantificación se utiliza como estándar interno nC_{12} . La masa total de líquidos es cuantificada por pesada de precisión.
- ✓ En el reactor queda solamente el catalizador desactivado por la deposición de coque sobre su superficie el cual es retirado para su análisis por oxidación a temperatura programada.

El objetivo central del presente trabajo, que es el desarrollo de una metodología alternativa de evaluación de catalizadores de craqueo, necesariamente debe contrastar la performance del reactor Simulador de Riser CREC con las de otros dispositivos de laboratorio, usados para el mismo fin, como el reactor MAT, bajo condiciones comparativas. En tal sentido, aunque con fuertes limitaciones, sólo pueden mencionarse algunos trabajos (Sapre y Leib, 1991; Corma y col., 1994, 2002; Wallenstein y col., 2000), donde se comparan reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado confinado, concluyéndose que los datos no pueden extrapolarse a unidades comerciales. En otras publicaciones (Ng. y col., 2001) se compara un reactor MAT con uno de planta piloto y se destacan algunas coincidencias en selectividades y discrepancias en producciones que se atribuyen a la formación de coque.

II.a.4. Equipamiento para la identificación de productos

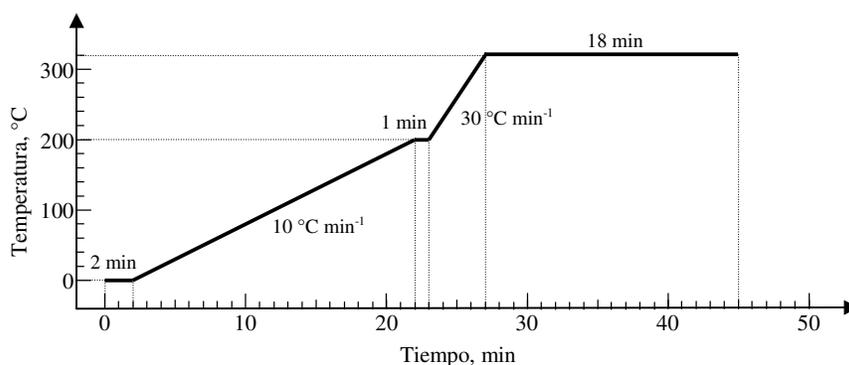
La identificación de los productos formados en las reacciones de craqueo catalítico se realizó como se mencionara previamente mediante análisis por cromatografía gaseosa (GC), utilizándose un cromatógrafo HP 6890 Plus, con puerto de inyección split, columna capilar, detector de ionización de llama (FID) y gas criogénico (CO_2) para lograr temperaturas iniciales por debajo de la ambiente. El mismo 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 son 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 (N_2): Caudal, 0,5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, constante.
- ✓ Inyector:
 - Temperatura: 300 $^\circ\text{C}$
 - Relación split: 50:1

- ✓ Horno:
 - Programa de temperatura:



- ✓ Detector:
 - Temperatura: 330 $^\circ\text{C}$
 - Caudal aire: 350 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
 - Caudal hidrógeno: 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
 - Make up (N_2): 29,5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

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

- para compuestos de 1, 2 y 3 átomos de carbono: separación al menos por número de átomos de carbono,
- para compuestos de 4, 5 y 6 átomos de carbono: separación por número de átomos de carbono y por tipo de compuesto: olefinas, parafinas, naftenos, aromáticos,
- para compuestos en el rango de la gasolina (C_5 – nC_{12}): identificación de todos los compuestos particulares indicados en el método de Anderson (ver punto II.b.2. “*Estimación del número de octanos a través del análisis cromatográfico*”) que permitan su aplicación, y
- para compuestos con punto de ebullición > 216 °C (nC_{12}): elución completa de la mezcla en tiempo razonable.

II.b. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS Y BALANCE DE MASAS

II.b.1. Identificación y cuantificación de productos líquidos y gaseosos

La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación de los tiempos de retención de los compuestos con referencias existentes en el grupo de investigación para las mismas condiciones de análisis. La identificación realizada previamente involucró la utilización de patrones y análisis de muestras por GC-masas y posterior comparación. Además, en los casos en que no se dispone de patrones, y teniendo en cuenta que se utiliza una columna completamente no-polar, es posible relacionar puntos de ebullición de compuestos y tiempos de retención. Con toda la información previa, se cuenta con un cromatograma “base” donde los compuestos más importantes están identificados por su tiempo de retención.

A modo de ejemplo se muestra a continuación uno de los cromatogramas obtenidos en la conversión de VGO (ver Figura II.6). En las figuras siguientes (Figuras II.7 a II.9) se indican además los diferentes cortes, mostrando para mayor claridad sólo los principales productos de reacción.

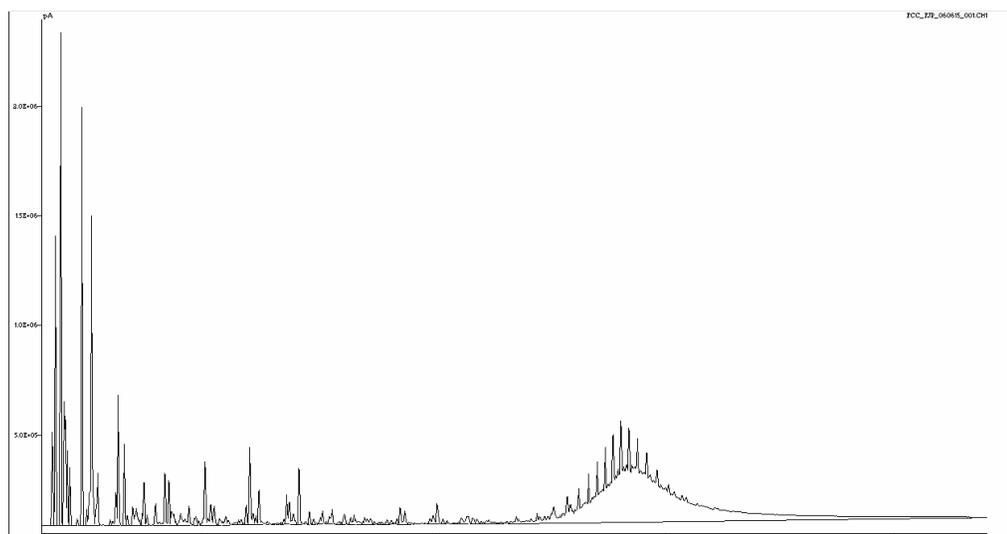


Figura II.6. Cromatograma típico de productos de reacción

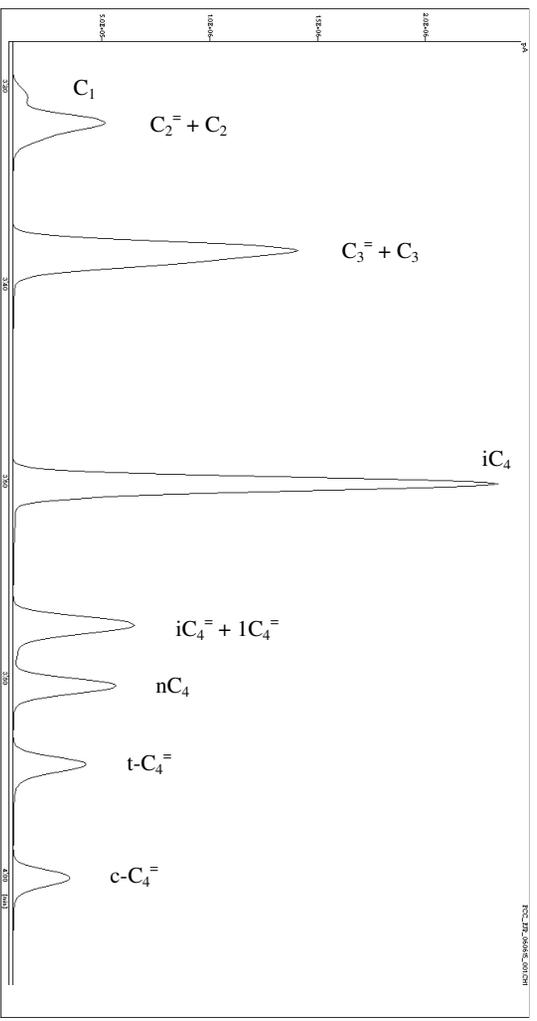


Figura II.7. Cromatograma de Figura II.6. Cortes Gases (C₁ – C₂) y LPG (C₃ – C₄)

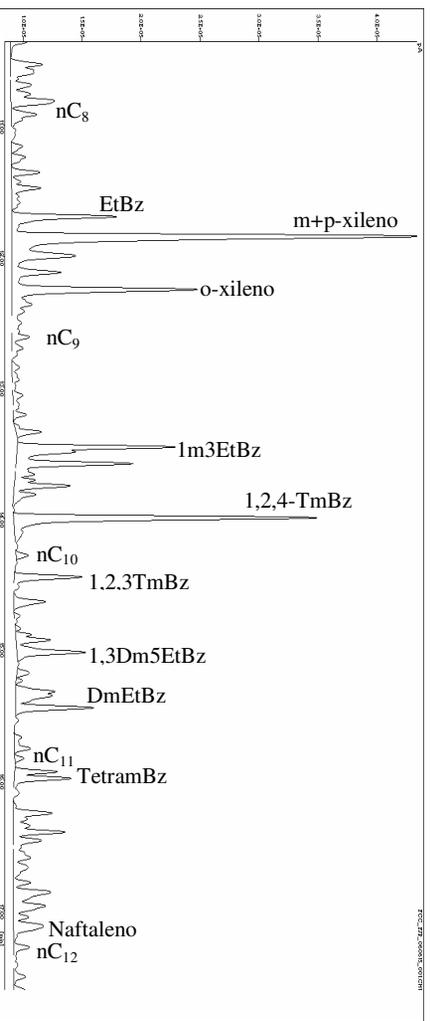
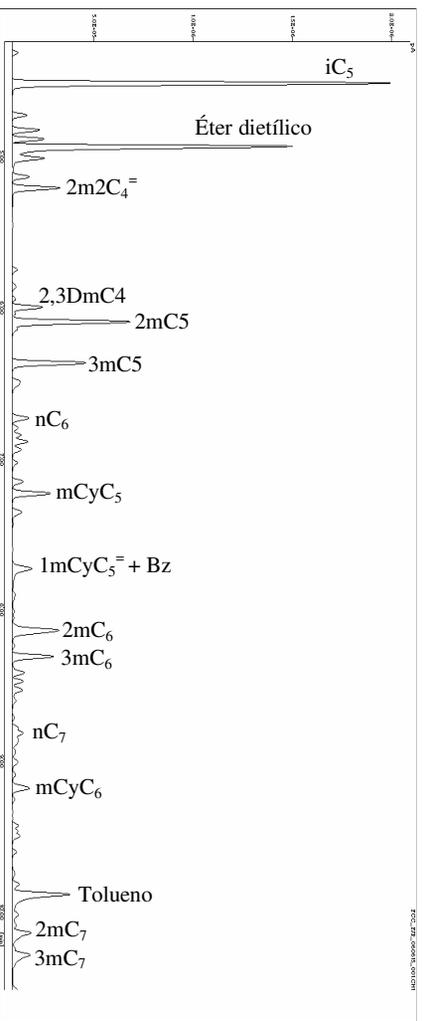


Figura II.8. Cromatograma de Figura II.6. Corte Gasolina (C₅ – C₁₂)

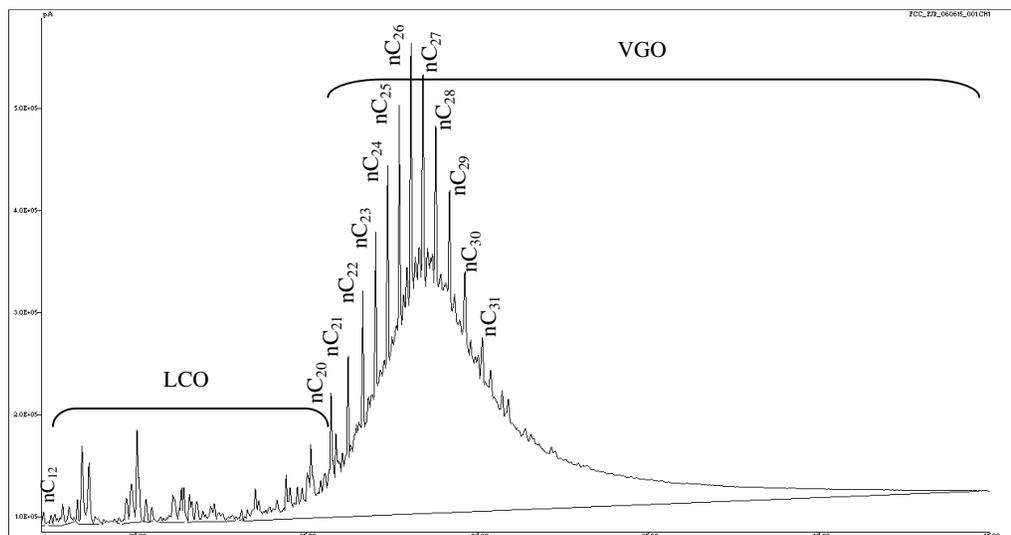


Figura II.9. Cromatograma de Figura II.6. Cortes LCO ($C_{12}^+ - C_{20}$) y VGO.

En la Tabla II.1, se presenta una lista de compuestos identificados cromatográficamente, remarcándose aquellos indicados en las Figuras II.7 a II.9.

Tabla II.1. Lista de compuestos productos de reacciones de FCC identificados cromatográficamente.

#	t_r (min)	Compuesto	#	t_r (min)	Compuesto	#	t_r (min)	Compuesto
1	3,199	C_1	51	8,018	Olef	101	12,124	$3mC_8$
2	3,228	$C_2^=$	52	8,064	$4m1C_6^=$	102	12,253	o-xileno
3		C_2	53	8,148	$2mC_6$	103	12,371	$1C_9^=$
4	3,354	$C_3^=$	54	8,249	$2,3DmC_5$	104	12,615	nC_9
5		C_3	55	8,321	$3mC_6$	105	12,421	$C_9^=$
6	3,592	iC_4	56	8,429	$c-1,3DmCyC_5$	106	12,507	$C_9^=$
7	3,735	$iC_4^+ + 1C_4^=$	57	8,486	$t-1,3DmCyC_5$	107	12,535	$C_9^=$
8	3,767	1,3 butadieno	58	8,543	$t-1,2DmCyC_5$	108	12,845	$iPrBz$
9	3,797	nC_4	59	8,609	$1C_7^=$	109	13,062	$ButCyC_5$
10	3,876	$t-C_4^=$	60	8,724	$3C_7^=$	100	13,212	$3mC_9$
11	3,992	$c-C_4^=$	61	8,828	nC_7	111	13,337	$nPrBz$
12	4,313	$3m1-C_4^=$	62	8,873	$mC_6^=$	112	13,457	$1m3EtBz$
13	4,516	iC_5	63	8,941	$t-2C_7^=$	113	13,491	$1m4EtBz$
14	4,726	$1C_5^=$	64	9,020	$mC_6^=$	114	13,586	$1,3,5TmBz$
15	4,825	$2m1C_4^=$	65	9,101	$c-2C_7^=$	115	13,668	$C_{10}^=$
16	4,886	nC_5	66	9,194	$mCyC_6$	116	13,712	DmC_8
17	4,913	$2m1,3$ butadieno	67	9,269	$DmCyC_5$	117	13,753	$1m2EtBz$
18	5,014	$tC_5^=$	68	9,442	$EtCyC_5$	118	13,822	$C_{10}^=$

19	5,100	Di olef C ₅		69	9,479	DmC ₆		119	13,999	1,2,4TmBz
20	5,135	c-C ₅ ⁼		70	9,512	1,2,4TmCyC ₅		120	14,100	1C ₁₀ ⁼
21	5,209	2m2C₄ ⁼		71	9,617	DmC ₆		121	14,146	Arom C ₉
22	5,270	Di olef C ₅		72	9,829	TmCyC ₅ + TmC ₅		122	14,283	nC₁₀
23	5,414	Di olef C ₅		73	9,894	Tolueno		123	14,448	1,2,3TmBz
24	5,466	2,2DmC ₄		74	10,033	DmC ₆		124	14,527	1m4iPrBz
25	5,754	CyC ₅ ⁼		75	10,104	Naft C ₈		125	14,636	Indeno
26	5,866	3m+4m1-C ₅ ⁼		76	10,120	1mCyC ₆ ⁼		126	14,885	1,3DEtBz
27	5,949	CyC ₅		77	10,152	2mC₇		127	14,926	1m3nPrBz
28	6,003	2,3DmC₄		78	10,182	4mC ₇		128	15,012	1,4DEtBz + C ₁₁ ⁼
29	6,045	3m1C ₅ ⁼		79	10,263	DmC ₆		129	15,025	1,3Dm5EtBz
30	6,101	2mC₅		80	10,297	3mC₇		130	15,071	DEtBz
31	6,148	DmC ₄ ⁼		81	10,537	mEtCyC ₅		131	15,174	1m2nPrBz
32	6,292	2m1C ₅ ⁼		82	10,596	mEtCyC ₅		132	15,324	DmEtBz
33	6,373	3mC₅		83	10,645	1C ₈ ⁼		133	15,352	DmEtBz
34	6,494	1C ₆ ⁼		84	10,696	Naft C ₈		134	15,447	DmEtBz
35	6,680	Di olef C ₆		85	10,757	TmCyC ₅ ⁼ + DmCyC ₆		135	15,546	DmEtBz
36	6,737	nC₆		86	10,805	4C ₈ ⁼		136	15,672	m-iBuBz + C ₁₁ ⁼
37	6,800	3C ₆ ⁼		87	10,919	nC₈		137	15,758	DmEtBz
38	6,847	t-2-C ₆ ⁼		88	11,036	C ₈ ⁼		138	15,831	nC₁₁
39	6,893	2m2C ₅ ⁼		89	11,070	C ₈ ⁼		139	15,938	TetramBz
40	6,946	3m2C ₅ ⁼		90	11,160	Naft C ₈		140	15,989	TetramBz
41	7,033	c-2C ₆ ⁼		91	11,244	DmC ₇		141	16,249	Aromático C11
42	7,080	Di olef C ₆		92	11,275	DmC ₇		142	16,841	Naftaleno
43	7,157	3m2C ₅ ⁼		93	11,308	PrCyC ₅ + iC ₉		143	17,118	nC₁₂
44	7,239	mCyC₅		94	11,361	EtCyC ₆		144		LCO
45	7,364	2,4DmC ₅		95	11,481	TmCyC ₆		145		VGO
46	7,431	Nafteno		96	11,590	DmC ₇ ⁼				
47	7,733	1mCyC₅ ⁼		97	11,694	EtBz				
48		Bz		98	11,772	2,3DmC ₇				
49	7,844	3,3DmC ₅		99	11,848	m + p-xil				
50	7,912	CyC ₆		100	11,999	2+4mC ₈				

m: metil; **Dm:** dimetil; **Tm:** trimetil; **Tetram:** tetrametil; **Et:** etil; **Pr:** propil; **But:** butil; **Cy:** ciclo; **c-:** cis; **t-:** trans; **Bz:** benceno; **Naft:** nafteno; ⁼: olefina.

Los productos que figuran en la tabla con el mismo tiempo de retención cromatográfico (C₂⁼ - C₂, C₃⁼ - C₃ y 1mCyC₅⁼ - Bz) no tienen una separación cromatográfica completa en las condiciones empleadas. Los mismos son cuantificados manualmente mediante la relación de alturas de los “hombros” observados, con una precisión mayor al 95 %.

Los cortes LCO y VGO fueron cuantificados en forma global, sin identificación particular de los productos que los integran.

II.b.2. Estimación del número de octanos a través del análisis cromatográfico

Por definición, el número de octanos de una mezcla de normal heptano e iso octano viene dada por la relación:

$$RON = x_{nC_7} RON_{nC_7} + x_{iC_8} RON_{iC_8} \quad (II-1)$$

siendo x_{nC_7} y x_{iC_8} las fracciones volumétricas de n-heptano e i-octano, respectivamente, mientras que los coeficientes RON_{nC_7} y RON_{iC_8} son los valores de octanaje de cada uno de ellos, definidos como 0 y 100, respectivamente. Dicha ecuación proporciona un punto de partida para cualquier intento de predecir el número de octanos de una mezcla de hidrocarburos a partir de su composición.

Una forma generalizada de dicha ecuación para una mezcla de n componentes puede ser escrita como:

$$RON = \sum_{i=1}^n x_i RON_i \quad (II-2)$$

siendo x_i las fracciones volumétricas del compuesto i y RON_i el número de octanos efectivo de dicho compuesto, y ha sido adoptada por Anderson y col. (1972) en su método con n igual a 31 (ver ecuación II-3). El método de Anderson y col. (1972) consiste en dividir el corte gasolina en 31 grupos de compuestos y asignar a cada uno un valor de RON de mezcla. Los grupos se eligen de manera tal que cada uno cubra un pequeño rango de puntos de ebullición y contenga compuestos químicamente similares. De hecho, algunos de estos grupos se integran con un solo componente. Luego, de acuerdo al porcentaje másico reportado para cada grupo, se estima el RON mediante una suma ponderada:

$$RON = \sum_{i=1}^{31} w_i \cdot RON_i \quad (II-3)$$

siendo:

w_i : fracción másica del grupo i obtenida del análisis cromatográfico, en el corte gasolina ($C_5-220^\circ\text{C}$), y

RON_i : RON de mezcla del grupo i , definido en el método para cada grupo.

De esta manera, la industria petrolera tiene una herramienta analítica para calcular el número de octanos en línea con la producción del combustible, un método cromatográfico simple que le otorga además flexibilidad a su determinación.

II.b.3. Cuantificación de coque

Además de los productos comprendidos en los cortes Gases, LPG, Gasolina y LCO, el coque es otro producto que se genera en las reacciones de FCC, siendo el principal causante de la desactivación de los catalizadores. Como se comentó anteriormente, tiene un rol importante en la refinería ya que su combustión genera la energía que luego es transportada y entregada en el reactor riser para mantener la temperatura a pesar de las reacciones endotérmicas presentes.

La determinación del coque sobre el catalizador se llevó a cabo mediante la técnica desarrollada por Fung y Querini (1992), la cual está basada en la oxidación progresiva del coque mediante una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno (en relación 1:100), con un programa de temperatura (TPO). Los productos obtenidos de esta combustión son CO y CO₂ los cuales 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 es esquematizado en la Figura II.10.

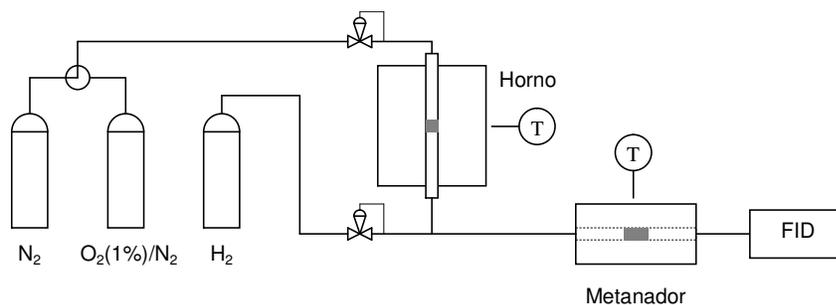
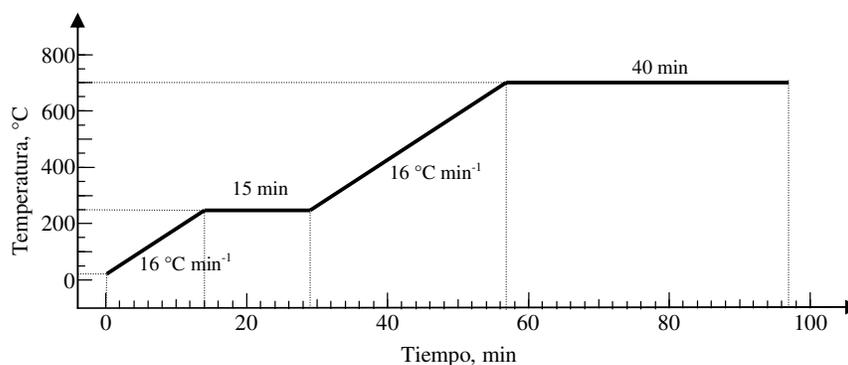


Figura II.10. Esquema del equipo empleado para la determinación de coque.

La operación del equipo incluye los siguientes pasos:

- ✓ Se pesa una masa de catalizador coqueado de aproximadamente 10 mg y se coloca entre lechos de lana de cuarzo en un reactor de acero inoxidable de diámetro interno 3/16 ". Este reactor se dispone en un horno que permite lograr el programa de temperatura deseado.
- ✓ Se hace circular una corriente de nitrógeno por el reactor, con un caudal de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y con una rampa de calentamiento de $16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta que la temperatura del mismo sea de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Estabilizada esta temperatura durante 8 minutos, se cambia la corriente por otra de oxígeno diluida en nitrógeno al 1 %, manteniendo la temperatura constante durante 7 minutos.
- ✓ Se aumenta la temperatura del horno a $16 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura final de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, permaneciendo en este valor durante 40 minutos. El programa de temperatura es el que a continuación se muestra:



- ✓ Los efluentes del reactor, que contienen productos de la reacción CO y CO₂, se unen con una corriente de hidrógeno de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para ser convertidos en metano al pasar por el metanador.

- ✓ El metanador contiene 0,5 g de un catalizador a base de níquel (Engelhard) con granulometría 45-80 mesh, y se encuentra a 400 °C.
- ✓ El metano es luego cuantificado mediante un detector de ionización de llama (FID) en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A. Una calibración previa realizada con pulsos de metano de masa conocida permite transformar la señal obtenida en una cantidad equivalente a la masa de coque depositada sobre el catalizador.

En la Figura II.11 se muestra a modo de ejemplo un perfil típico de una experiencia de determinación de coque de uno de los catalizadores empleado en este estudio.

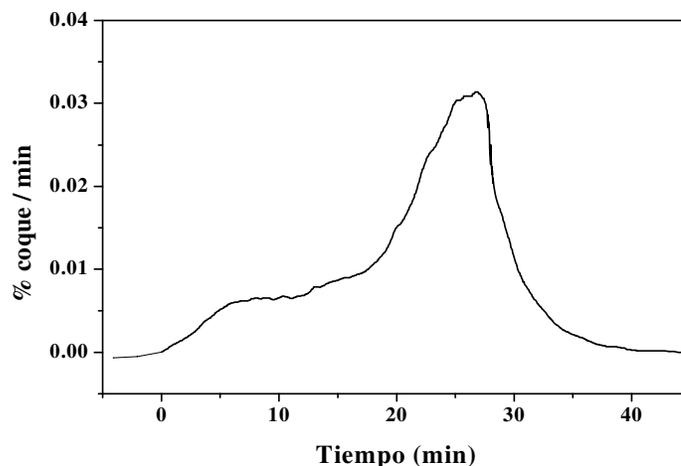


Figura II.11. Perfil típico de quemado de coque.

II.b.4. Conversión y balance de masas en el reactor Simulador de Riser CREC

II.b.4.i. Conversión

La conversión de reactivos se define usualmente como:

$$x = \frac{m_{\text{Alim}}^0 - m_{\text{Alim}}^f}{m_{\text{Alim}}^0} \quad (\text{II-4})$$

donde:

m_{Alim}^0 : masa de alimentación inyectada, calculada en base al volumen inyectado y la densidad de la alimentación, y

m_{Alim}^f : masa de alimentación al finalizar la reacción.

En el caso particular del FCC, las alimentaciones son mezclas muy complejas de hidrocarburos con un amplio rango de puntos de ebullición. En general, ciertos productos, por ejemplo algunos de aquellos pertenecientes al rango del LCO (220 – 344 °C) coinciden con compuestos inicialmente presentes en la alimentación, por lo que definir en particular qué compuesto y en qué proporción son reactivos y cuáles 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 nC₁₂, (Rawet y col., 2001; Vieira y col., 2004); mientras que otros definen como productos a todos los compuestos con punto de ebullición menor a 344 °C, correspondiente a nC₂₀ (Dupain y col., 2005). También es común encontrar quienes definen la conversión en función de las producciones de compuestos particulares (Verstraete y col., 2005).

En esta Tesis se consideraron “reactivos” o alimentación a todos aquellos hidrocarburos con punto de ebullición mayor a 344 °C, y como productos a todos aquellos con punto de ebullición menor a 344 °C más coque. Por lo tanto, la conversión puede expresarse en forma equivalente a la ecuación (II-4) en términos de la suma de las producciones de dichos productos: gases (C₁ - C₄), gasolina (C₅ – 216 °C), LCO (216 – 344 °C), y coque:

$$x = Y_{Gases} + Y_{Gasolina} + Y_{LCO} + Y_{Coque} \quad (II-5)$$

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

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{Alim}^0} \quad (II-6)$$

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, por lo que:

$$Y_i = \frac{A_i}{A_T} (1 - Y_{\text{coque}}) \quad (\text{II-7})$$

donde

A_i : área cromatográfica del compuesto o grupo de compuestos i , y

A_T : área cromatográfica total de la muestra analizada.

La producción de coque Y_{coque} se calcula según la ecuación (II-6) previa determinación de la masa de coque depositada sobre el catalizador (ver punto II.b.3 “Cuantificación de coque”). Dicho análisis brinda el porcentaje de coque depositado sobre el catalizador, C :

$$C = \frac{m_{\text{coque}}}{m_{\text{coque}} + m_{\text{cataliz}}} \cdot 100 \quad (\text{II-8})$$

y la masa de coque formada durante la experiencia puede calcularse como:

$$m_{\text{coque}} = \frac{C \cdot m_{\text{cataliz}}}{100 - C} \quad (\text{II-9})$$

Debido a que en algunos casos los compuestos pesados de más de aproximadamente 30-34 átomos de carbono constituyentes de las alimentaciones empleadas no tienen la misma respuesta cromatográfica que los hidrocarburos más livianos, las producciones no pueden cuantificarse directamente por cromatografía gaseosa basándose solamente en los porcentajes de áreas (ecuación II-7). Este inconveniente puede resolverse agregando un estándar interno a la muestra para cuantificar la masa de todos los productos generados en la conversión de la alimentación y, de esta manera, calcular las producciones como el cociente entre dicha masa y la masa conocida de reactivo (ecuación II-6). Respecto de la incorporación del estándar, una alternativa sería agregarlo a la alimentación antes de su inyección al reactor, para lo cual debería ser totalmente inerte en las condiciones de reacción y además cumplir ciertos requisitos en cuanto a su identificación por cromatografía gaseosa. Dado que es prácticamente imposible contar con algún compuesto de estas características, se estudió otra alternativa para la incorporación del estándar al sistema, luego de la reacción. En consecuencia, teniendo como viable esta última alternativa, la

selección del estándar debía tener en cuenta que el mismo cumpla con las siguientes características:

- ✓ Ser estable a la temperatura del sistema (350 °C).
- ✓ No reaccionar con los productos de la reacción.
- ✓ Ser detectado por cromatografía gaseosa, con un detector de ionización de llama (FID).
- ✓ Eluir de la columna cromatográfica sin superposición con ninguno de los productos analizados, de modo de ser fácilmente identificable en el cromatograma.
- ✓ Ser gaseoso a 350 °C para facilitar su correcto mezclado con los productos de reacción en la cámara de vacío, pero líquido a temperatura ambiente para facilitar su ingreso al sistema.

Dentro de las alternativas disponibles a nivel laboratorio, el éter dietílico se presenta como el más conveniente debido a que, si bien coeluye con la diolefina 2m-1,3-C₄⁼⁼, la respuesta del detector FID a este compuesto es muy buena y su posición en el cromatograma es acorde a los requisitos buscados. En la Figura II.12 se presenta parte de un cromatograma típico y se indica la posición del éter dietílico en el mismo. Además, la diolefina mencionada se encuentra en proporción sumamente reducida entre los productos.

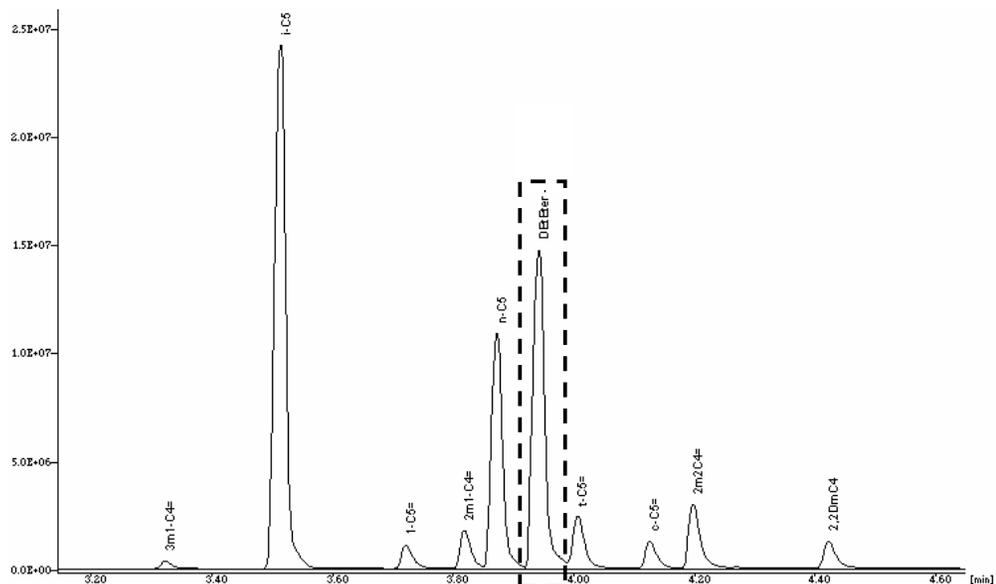


Figura II.12. Cromatograma de una muestra de gasolina comercial con 5 % de éter dietílico

Se aprecia la buena resolución cromatográfica del estándar interno con una buena separación respecto de los picos adyacentes.

Para ello se agregó al sistema un dispositivo experimental conformado por un puerto de inyección con septum y un conducto que lo une con la cámara de vacío a través del cual se puede inyectar un volumen conocido del estándar mediante una jeringa cromatográfica clásica.

La metodología de cálculo de las masas de productos a partir del estándar interno se describe a continuación.

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:

$$n_{riser}^f = \frac{P_{riser}^f V_{riser}}{R T_{riser}} \quad (II-10)$$

$$n_{cámara}^f = \frac{P_{cámara}^f V_{cámara}}{R T_{cámara}} \quad (II-11)$$

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,

R : constante de los gases ideales, $0,082 \text{ atm lt K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

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

T_{riser} : temperatura del reactor,

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

V_{riser} : volumen del reactor.

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

$$\frac{n_{riser}^f R T_{riser}}{V_{riser}} = \frac{n_{cámara}^f R T_{cámara}}{V_{cámara}} \quad (\text{II-12})$$

$$r = \frac{n_{riser}^f}{n_{cámara}^f} = \frac{T_{cámara}}{T_{riser}} \frac{V_{riser}}{V_{cámara}} \quad (\text{II-13})$$

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

$$r = \frac{m_{i,riser}^f}{m_{i,cámara}^f} = \frac{n_{HC,riser}^f}{n_{HC,cámara}^f} = \frac{T_{cámara}}{T_{riser}} \frac{V_{riser}}{V_{cámara}} \quad (\text{II-14})$$

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 :

$$m_{prod} = m_{prod,riser}^f + m_{prod,cámara}^f = r m_{prod,cámara}^f + m_{prod,cámara}^f = (r+1) m_{prod,cámara}^f \quad (\text{II-15})$$

$$m_i = (r + 1)m_{i,cámara}^f \quad (II-16)$$

La masa de productos, $m_{prod,cámara}^f$, o de cualquier producto particular, $m_{i,cámara}^f$, en la cámara de vacío, se calcula a partir de la masa de estándar agregado:

$$m_{prod,cámara}^f = \frac{f_{prod} A_{prod}}{f_{std} A_{std}} m_{std} \quad (II-17)$$

$$m_{i,cámara}^f = \frac{f_{prod} A_i}{f_{std} A_{std}} m_{std} \quad (II-18)$$

siendo:

f_{prod} : factor de respuesta cromatográfico del detector FID para todos los hidrocarburos con punto de ebullición menor a 344 °C, que se asume igual a 1,00,

A_{prod} : área cromatográfica de la totalidad de productos, compuestos con punto de ebullición < 344 °C,

f_{std} : factor de respuesta cromatográfico del detector FID para el estándar interno (éter dietílico igual a 1,72),

A_{std} : área cromatográfica del estándar interno, y

m_{std} : masa de estandar incorporada a la cámara de vacío.

Finalmente, con las masas calculadas es posible calcular las producciones individuales o de grupos de productos según la ecuación (II-6):

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{Alim}^0}$$

y la conversión con el empleo de la ecuación (II-5):

$$x = Y_{Gases} + Y_{Gasolina} + Y_{LCO} + Y_{Coque}$$

La masa de éter dietílico a inyectar en el equipo se determinó de modo de lograr una concentración másica final del orden del 5 % en la cámara de vacío. Considerando que una conversión del 70 % implica una masa de productos en la cámara de aproximadamente 0,1 gr, la masa a inyectar sería aproximadamente 0,005 g, equivalente a un volumen de 7 µl. Se realizaron pruebas de verificación de este esquema de cálculo

con experiencias de inyección de mezclas de benceno-VGO a diferentes concentraciones (Figura II.13), dando resultados muy satisfactorios. La ecuación obtenida al vincular la fracción de VGO calculada y la real fue:

$$w_{VGO,calc} = 0,9986 \cdot w_{VGO,real} \quad (II-18)$$

siendo su correlación:

$$r^2 = 0,9742 \quad (II-19)$$

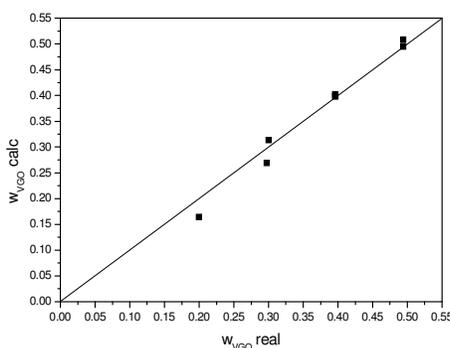


Figura II.13. Curva de calibrado mezcla VGO-Bz determinada mediante inyección de estándar éter dietílico.

Así, por medio de esta implementación sencilla es posible determinar la masa de los productos sin modificar el método cromatográfico. Por consiguiente, es posible evaluar la conversión por dos maneras diferentes en función de la respuesta cromatográfica de la alimentación:

- ✓ ***Incorporando un estándar interno, por análisis de áreas cromatográficas de los hidrocarburos menores a nC₂₀:*** para muestras donde la respuesta cromatográfica de todos los componentes de la alimentación no es la misma. Se utiliza la ecuación (II-6) para el cálculo de las producciones, y el estándar interno para el cálculo de las masas de productos (ecuaciones II-14 a II-18).
- ✓ ***Sin estándar interno, por análisis de áreas cromatográficas de la totalidad de la muestra:*** para muestras donde la respuesta cromatográfica de todos los componentes de la alimentación es la misma, por lo que la relación de sus masas es la misma que la de sus áreas cromatográficas. Se utiliza la ecuación (II-7) para el cálculo de las producciones.

En todas las experiencias se incorporó el estándar interno. Esto permitió evaluar la conversión de ambas formas. En los casos con alimentaciones relativamente livianas, cuyos componentes tienen una respuesta similar, se observó una muy buena concordancia entre ambas formas de cálculo, lo que le asignó a la metodología de cálculo por estándar interno una mayor confiabilidad. Ambos valores de conversión se presentan en la planilla con información experimental que acompaña a cada experiencia como se aprecia más adelante en la Figura II.14.

II.b.4.ii. Balance de masas

Realizar un balance de masas implica comparar la masa conocida de alimentación inyectada en el reactor con la masa de hidrocarburos de productos y reactivos sin reaccionar remanentes en el sistema (reactor y cámara de vacío) al momento de finalizar la evacuación, es decir:

$$\% \text{Rec} = \frac{m_{\text{prod}} + m_{\text{coque}} + m_{\text{Alim}}^f}{m_{\text{Alim}}^0} \cdot 100 \quad (\text{II-20})$$

siendo:

$\% \text{Rec}$: porcentaje de masa recuperada,

m_{prod} : masa de productos de reacción (punto ebullición < 344 °C),

m_{coque} : masa de coque depositada en el catalizador, y

m_{Alim}^f : masa de alimentación al finalizar la evacuación (sin reaccionar).

La masa de coque se determina, como se indicó previamente, por oxidación a temperatura programada (ver ecuaciones II-8 y II-9).

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

$$m_{\text{HC}} = m_{\text{prod}} + m_{\text{Alim}}^f = m_{\text{HC}, \text{riser}}^f + m_{\text{HC}, \text{cámara}}^f \quad (\text{II-21})$$

donde:

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

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

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

$$n_{HC,cámara}^f = y_{HC} \frac{(P_{cámara}^f - P_{cámara}^0) V_{cámara}}{RT_{cámara}} \quad (II-22)$$

$$n_{HC,riser}^f = y_{HC} \frac{P_{riser}^f V_{riser}}{RT_{riser}} \quad (II-23)$$

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, y

$P_{cámara}^0$: presión en la cámara de vacío antes de la evacuación.

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

$$y_{HC} = \frac{(P_{riser}^R - P_{riser}^0)}{P_{riser}^R} \quad (II-24)$$

donde

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:

$$m_{HC} = \overline{PM} (n_{HC,riser}^f + n_{HC,cámara}^f) \quad (II-25)$$

El peso molecular promedio de la fase gaseosa, \overline{PM} , que incluye reactivo sin convertir y productos gaseosos, se calcula a partir del análisis cromatográfico con la siguiente expresión:

$$\overline{PM} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{PM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{A_i}{A_T} \frac{1}{PM_i}} \quad (\text{II-26})$$

siendo:

w_i : fracción másica del compuesto o grupo de compuestos i , y

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

Como se comentara en el punto “II.b.4.i. Conversión en el Reactor Simulador de Riser CREC”, en algunas ocasiones la alimentación no tiene la misma respuesta cromatográfica para todos sus componentes, lo que impide calcular el peso molecular promedio, que incluye al reactivo, a partir de las áreas correspondientes (ecuación II-24, donde no se puede conocer el valor de la fracción másica de cada compuesto) y consecuentemente realizar un correcto balance de masas. Para esas alimentaciones, el agregado del estándar interno permite calcular la conversión, aunque no el balance de masas. El empleo del estándar permite cuantificar la masa de productos pero no del reactivo sin convertir individualmente. Calcular dicha masa a partir del estándar implica suponer que el balance de masas es del 100 %, es decir que

$$m_{\text{Alim}}^f = m_{\text{Alim}}^0 - (m_{\text{prod}} + m_{\text{coque}}).$$

Cuando es posible calcular el balance de masas de la experiencia se presenta en la planilla con la información que acompaña a cada experiencia, como se aprecia en la Figura II.14. Dicha figura es una muestra de una planilla de cálculo empleada en el procesamiento de datos en experiencias realizadas en el reactor Simulador de Riser CREC. En dicha planilla se pueden observar los datos relevantes de la experiencia (tipo y cantidad de alimentación y catalizador empleado, tiempo y temperatura de reacción, presiones en reactor y cámara de vacío) como así también una completa descripción de los productos: por corte de hidrocarburos y por tipo de compuestos. También se incluye el cálculo de la conversión obtenida cuantificada por medio del estándar y cromatográficamente.

GRUPO FCC / INCAPE - FIQ (UNL)

DATOS GENERALES	Catalizador:	E-Cat M
	Alimentación:	VGO-M
	W jeringa i (mgr):	131.000
	W jeringa f (mgr):	0.000
	W alimentación (mgr)	131
	CatOil	6.11
	Tiempo (s):	10.45
	Conversión medida con:	VGO
	Presión inicial cámara (psi):	0.376
	Presión final equilibrio (psi):	3.204

PLANILLA EXPERIENCIAS SIM-RIS

Volumen Reactor (lt)	0.0469
Volumen Cámara (lt)	0.5
Temperatura Cámara (°C)	345
Volumen eter (ul)	7
Densidad eter	0.7
factor GC eter	1.7214
Archivo:	060329_2
Temperatura reacción (°C)	550
W cat (gr)	0.8
Coque s/ cat (%)	0.950

	% w	
Por grupo	Gases (C1-C2)	3.38
	LPG (C3-C4)	16.58
	Gasolina (C5-C12)	32.07
	C13-C15	7.48
	VGO	34.68
	Coque	5.80
	C1 - iC5-	20.07
C1 - iC4-	16.63	
Aromáticos	Bz	0.294
	Tol	2.112
	AromC8	3.884
	AromC9	3.318
	AromC10-11	2.646
	BTX	6.290
Aromáticos totales	12.255	
Parafinas	Nafténicos totales	1.924
	C2	1.130
	C3	2.645
	C4	1.520
	C5	0.542
	C6	0.331
	C7	0.295
	C8	0.094
	C9	0.058
	C10	0.038
	C11-12	0.244
	n-Parafinas totales	6.897
	iC4	4.974
	iC5	4.795
	iC6s	2.993
	iC7s	1.348
	iC8s	0.677
	iC9s	0.361
	iC10s	0.060
	i-Parafinas totales	15.209
Parafinas totales	24.029	
Selectividad	C2=/C2tot	0.568
	C3=/C3tot	0.581
	C4=/C4tot	0.367
	C5=/C5tot	0.312
	C6=/C6tot	0.306
	(C3+=C4=)/(C3+C4)tot	0.449
	iC4/C4tot	0.485
	iC5/C5tot	0.605
	nC5/C5tot	0.068
	C2/C4	0.255

	% w	
Totales por átomo de C	C1	0.765
	C2s	2.616
	C3s	6.320
	C4s	10.264
	C5s	7.924
	C6s	6.074
	C7s	5.078
	C8s	5.565
	C9s	3.997
	C10s	2.245
Olefinas	iC4=	1.958
	iC5=s	1.288
	iC6=s	0.816
	nC4=s	3.770
	nC5=s	1.085
	nC6=s	0.751
	CyC6=s	0.097
	C2=	1.486
	C3=	3.674
	C4=	3.770
C5=	2.469	
C6=	1.860	
C7=	0.676	
C8=	0.362	
C9=	0.193	
C10=	0.123	
Olefinas Totales	14.614	
Diolef	DiOlefC4	0.000
	DiOlefC5	0.052
	DiOlefC6	0.000
Diolefinas Totales	0.052	
u.k.	0.319	

Patrón	rw (wris/wcam)	0.0704
	W eter (mgr):	4.970
	Wprod cam (mgr):	70.739
	W prod (mgr)	75.721
	W coque (mgr)	7.6

CONVERSIÓN por ETER:	63.6%
CONVERSIÓN por VGO:	65.3%
BALANCE DE MASA:	98.3%

Figura II.14. Planilla de procesamiento de datos. Reactor Simulador de Riser CREC.

II.b.5. Conversión y balance de masas en el reactor MAT

II.b.5.i. Conversión

La evaluación de la conversión con la técnica MAT involucra dos análisis cromatográficos por cada experiencia: uno de la fase gaseosa y uno de la fase líquida, además de la cuantificación del coque depositado sobre el catalizador. Posteriormente a la identificación de los productos en ambas fases, los datos de cada cromatograma se introducen en una planilla de cálculo para componer el análisis completo de la fase gaseosa y la líquida, y calcular la conversión como:

$$x = \frac{m_{prod}^{gas} + m_{prod}^{liq} + m_{coque}}{m_{Alim}} \quad (\text{II-27})$$

siendo,

m_{prod}^{gas} : masa de productos en la fase gas calculada a partir de la ecuación (II-31),

m_{prod}^{liq} : masa de productos en la fase líquida,

m_{coque} : masa de coque determinada por oxidación a temperatura programada (ver ecuaciones II-8 y II-9),

m_{Alim} : masa alimentada al reactor durante toda la experiencia, $m_{Alim} = Q_{BJ} t$,

Q_{BJ} : caudal de la bomba jeringa, y

t : tiempo de la experiencia.

Como se mencionara en el caso del reactor Simulador de Riser CREC, en algunas oportunidades los compuestos de la alimentación no tienen la misma respuesta cromatográfica. Para estos casos, también se empleó un estándar interno en la fase líquida para poder cuantificar correctamente los productos de reacción, pero no se pudo utilizar éter dietílico porque presenta una alta presión de vapor y por consiguiente una alta volatilidad. El resultado es que se generan errores en la cuantificación al momento de determinar gravimétricamente la masa agregada a la muestra líquida. En este caso se empleó normal decano (nC_{10}) como estándar interno, ya que se observó que el mismo se encuentra en muy bajo porcentaje ($< 0,2 \%$) en los productos de reacción y no interfiere

significativamente. La producción de nC₁₀ en la reacción se calcula como el promedio de las producciones de normal nonano (nC₉) y de normal undecano (nC₁₁).

La masa de productos líquidos, m_{prod}^{liq} , se calcula según:

$$m_{prod}^{liq} = \frac{A_{prod}^{liq}}{A_{std}} m_{std} \quad (\text{II-28})$$

siendo:

A_{prod}^{liq} : área cromatográfica de los productos (compuestos con punto de ebullición < 344 °C) en la muestra líquida,

A_{std} : área cromatográfica del estándar interno (nC₁₀), y

m_{std} : masa de estándar incorporada a la fase líquida.

II.b.5.ii. Balance de masas

En este caso se compara la masa inyectada en forma continua mediante la bomba jeringa durante toda la experiencia con la masa colectada a la salida del reactor (incluye productos gaseosos, líquidos y sólidos, y la alimentación sin reaccionar):

$$\% \text{ Rec} = \frac{m_{prod}^{gas} + m_{prod}^{liq} + m_{coque}}{m_{Alim}} \cdot 100 \quad (\text{II-29})$$

donde:

% Rec : porcentaje de masa recuperada, y

m_{prod}^{liq} : masa de productos de reacción y alimentación sin reaccionar en fase líquida,

En la muestra gaseosa se encuentran productos de reacción y nitrógeno del stripping. Las moles de productos de reacción en dicha fase se calcula por diferencia entre las moles totales acumuladas en el colector de gases luego del primer stripping, y las moles de nitrógeno alimentadas durante el segundo stripping, debido a que las condiciones en las cuales se llevan a cabo los dos strippings son iguales.

Suponiendo que dicha fase se comporta como ideal:

$$n_{prod}^{gas} = n_T^{gas} - n_{N_2} = \frac{P_{colec} S_{colec}}{RT_{colec}} (L_T - L_{N_2}) \quad (II-30)$$

donde:

n_{prod}^{gas} : moles de productos de reacción en fase gas,

n_T^{gas} : moles totales en el recipiente de gases,

n_{N_2} : moles de nitrógeno de stripping,

P_{colec} : presión del colector de gases, 1 atm,

S_{colec} : sección del colector de gases, 6,16 cm²,

T_{colec} : temperatura del recipiente de gases (temperatura ambiente),

L_T : longitud del colector de gases ocupada por la fase gas luego del stripping (productos de reacción más nitrógeno de stripping), y

L_{N_2} : longitud del colector de gases ocupada por el nitrógeno (segundo pasaje), posterior al stripping.

A partir del análisis cromatográfico de la fase gas, se calcula su peso molecular promedio, \overline{PM}^{gas} :

$$\overline{PM}^{gas} = \frac{1}{\sum \frac{w_i^{gas}}{PM_i}} = \frac{1}{\sum \frac{A_i}{A_T} \frac{1}{PM_i}} \quad (II-31)$$

La masa total de productos de reacción en fase gas estará dada por la ecuación:

$$m_{prod}^{gas} = n_{prod}^{gas} \overline{PM}^{gas} \quad (II-32)$$

Por otro lado, la masa de productos y alimentación sin reaccionar acumulados en el recipiente líquido se determina en forma gravimétrica:

$$m^{liq} = m_{colec}^f - m_{colec}^0 \quad (II-33)$$

donde:

m_{colec}^f : masa del colector de líquidos al final de la experiencia, y

m_{colec}^0 : masa del colector de líquidos vacío, antes de la experiencia.

En la Figura II.15 se presentan los cromatogramas correspondientes a una experiencia en el reactor MAT, donde se observa una buena separación de los cortes: productos gaseosos (Gases, LPG y compuestos livianos de la gasolina) en fase gas y el resto de los productos más pesados y la alimentación en fase líquida.

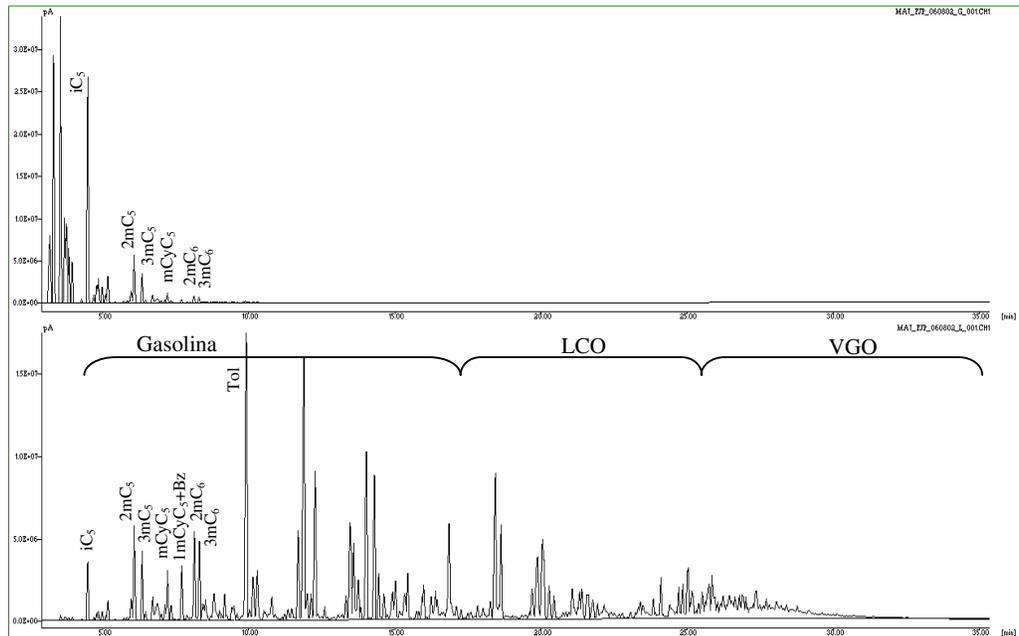


Figura II.15. Cromatograma de productos reacción en reactor MAT: (a) Fase gas; (b) Fase líquida

Dado que existen dos muestras que contienen productos de reacción, la cantidad total de cada compuesto estará dada por la suma de sus masas en cada fase. La producción de cada compuesto o grupo de compuestos puede calcularse como:

$$Y_i = \frac{w_i^{gas} m_{prod}^{gas} + w_i^{liq} m^{liq}}{m_{Alim}} \quad (II-34)$$

Siendo:

w_i : fracción másica del compuesto i en la fase gas o líquida, determinada por cromatografía gaseosa, utilizando estandar interno para la fase líquida.

Como se comentó anteriormente, los balances de masa reportados en la bibliografía relacionada no son siempre confiables. La causa de ello es que sobre todo a bajos tiempos de reacción, debido a que la cantidad de alimentación inyectada es muy

reducida, una proporción importante de la misma queda adsorbida sobre el catalizador o adherida a las paredes del reactor. En experiencias exploratorias en este trabajo doctoral, con una configuración idéntica a la estipulada en la norma ASTM, se observó que los balances de masa no superaban el 85 %. De lo observado experimentalmente, se dedujo que la principal causa de pérdida de masa es que durante la etapa de stripping no se alcanzan a evacuar completamente los productos y alimentación del reactor. Además, se observó que una significativa cantidad de hidrocarburos condensables no lo hacían en el colector de líquidos y sí lo hacían en el colector de gases: al momento de tomar la muestra de la fase gaseosa estos productos condensados no eran tenidos en cuenta. Por estas razones se implementaron las siguientes modificaciones propias al esquema establecido en la norma ASTM:

- ✓ *Introducción de un condensador entre la salida del reactor y el colector de líquidos*: se mejoró notablemente la separación de los productos gaseosos y líquidos. Esto se apreció tanto en los análisis cromatográficos (ver cromatogramas de Figura II.15) como en el colector de gases, donde no se observó condensación de productos. El condensador, al igual que el colector de líquidos, se encuentra sumergido en un baño de hielo-agua (ver Figura II.5).
- ✓ *Barrido posterior al stripping*: permite determinar con mayor precisión la masa de nitrógeno empleada durante el stripping. Además ayuda en gran medida a arrastrar los productos y alimentación que hayan quedado dentro del reactor, tanto en las paredes del mismo como en la superficie del catalizador.

Ambas modificaciones han otorgado al equipo mayor confiabilidad y una muy buena respuesta desde el punto de vista del balance de masas, siendo en casi todos los casos superiores al 90 %, contrastando con los publicados en literatura (por ejemplo Rawet, 1998).

En la planilla de la Figura II.16 se pueden observar los datos relevantes de la experiencia (tipo y cantidad de alimentación y catalizador empleado, tiempo y temperatura de reacción) como así también una completa descripción de los productos: por corte de hidrocarburos y por tipo de compuestos. También se incluye el cálculo del balance de masas y la conversión obtenida cuantificada por medio del estándar y cromatográficamente.

GRUPO FCC / INCAPE - FIQ (UNL)

PLANILLA EXPERIENCIAS REACTOR MAT

Balance de masa:		Condiciones de reacción:			
Masa alimentación:	1.29 g	Temperatura:	550 °C	Relación C/O acum:	3.10
Masa fase gaseosa:	0.3277 g	Masa catalizador:	4 g	Experiencia:	060919-3
Masa fase líquida:	0.811 g	Masa alimentación:	1.29 g	Catalizador:	E-Cat D
Masa fase sólida:	0.1020 g	Caudal alimentación:	2.58 g/min	Alimentación:	VGO-M
BALANCE DE MASA:	96.18 %	Tiempo experiencia:	30 seg	RON	96.31

Detalle por grupo de compuestos y Selectividades:

		% w			% w			% w
Por grupo	Gases (C ₁ -C ₂)	2.79	Aromáticos	Bz	0.21	Olefinas	i-C ₄ ⁼	1.99
	LPG (C ₃ -C ₄)	15.76		Tol	2.36		i-C ₅ ⁼ s	1.19
	Gasolina (C ₅ -C ₁₂)	31.57		Arom-C ₈	4.37		i-C ₆ ⁼ s	0.63
	C ₁₃ -C ₁₅	9.88		Arom-C ₉	3.62		n-C ₄ ⁼ s	3.91
	VGO	31.77		Arom-C ₁₀₋₁₁	3.51		n-C ₅ ⁼ s	0.77
	Coque	8.22		BTX	6.94		n-C ₆ ⁼ s	0.43
	C ₁ - iC ₅ ⁻	18.64		Aromáticos totales	14.06		CyC ₅ ⁼	0.05
C ₁ - iC ₄ ⁻	8.96	Nafténicos totales	1.84	CyC ₆ ⁼ s	0.21			
Totales por átomo de C	C ₁	0.95	Parafinas	C ₂	0.78	Diolef	C ₂ ⁼	1.06
	C ₂ S	1.84		C ₃	2.12		C ₃ ⁼	4.05
	C ₃ S	6.17		C ₄	1.19		C ₄ ⁼	4.28
	C ₄ S	9.59		C ₅	0.42		C ₅ ⁼	2.01
	C ₅ S	6.27		C ₆	0.23		C ₆ ⁼	1.27
	C ₆ S	4.29		C ₇	0.27		C ₇ ⁼	0.54
	C ₇ S	5.09		C ₈	0.20		C ₈ ⁼	0.29
	C ₈ S	6.36		C ₉	0.07		C ₉ ⁼	0.24
	C ₉ S	4.64		C ₁₀	0.10		C ₁₀ ⁼	0.25
	C ₁₀ S	3.12		C ₁₁₋₁₂	0.22		Olefinas Totales	13.98
Selectividad	C ₂ ⁼ /C ₂ tot	0.58	n-Parafinas totales	5.60	Diolef	DiOlef-C ₄	0.00	
	C ₃ ⁼ /C ₃ tot	0.66	i-C ₄	4.49		DiOlef-C ₅	0.02	
	C ₄ ⁼ /C ₄ tot	0.41	i-C ₅	3.79		DiOlef-C ₆	0.00	
	C ₅ ⁼ /C ₅ tot	0.32	i-C ₆ S	2.12		Diolefinas Totales	0.02	
	C ₆ ⁼ /C ₆ tot	0.30	i-C ₇ S	1.28		Comp. Desconocidos	0.73	
	(C ₅ ⁼ +C ₄ ⁼)/(C ₃ +C ₄)tot	0.51	i-C ₈ S	0.99				
	i-C ₄ /C ₄ tot	0.46	i-C ₉ S	0.54		Conversión con nC10:	Sin nC10	
	i-C ₅ /C ₅ tot	0.60	i-C ₁₀ S	0.11		Conversión con VGO:	68.2%	
	n-C ₅ /C ₅ tot	0.07	i-Parafinas totales	13.32				
	C ₂ /C ₄	0.19	Parafinas totales	20.76				

Figura II.16. Planilla de procesamiento de datos. Reactor MAT.

II.c. CARACTERIZACIÓN DE ALIMENTACIONES Y CATALIZADORES EMPLEADOS

II.c.1. Alimentaciones empleadas

Se utilizaron tres alimentaciones con diferentes procedencias, de refinерías de Brasil, México y España. Sus características principales son descriptas en la Tabla II.2 y han sido suministradas por las refinерías que proporcionaron las alimentaciones:

Tabla II.2. Propiedades de las alimentaciones empleadas.

	Unidad	VGO-M	VGO-P	VGO-B
Procedencia		Pemex (México)	Petronor (España)	Petrobras (Brasil)
Densidad 20/4 °C	gr cm ⁻³	0,9162	0,9207	0,9240
°API		22,3	21,6	21,0
Viscosidad a 50°C	cSt	n.d.	35,5	133,0
Destilación⁽¹⁾				
Inicio	°C	226	298	277
5 % vol	°C	322	370	380
10 % vol	°C	361	389	399
30 % vol	°C	408	425	441
50 % vol	°C	432	449	470
70 % vol	°C	456	470	498
90 % vol	°C	494	510	544
95 % vol	°C	513	531	548
Final	°C	539	539	550
Carbón Conradson	%p	0,11	0,16	0,55
Punto de Anilina	°C	80,1	80,5	96,4
Índice de refracción, 0/20		1,5131	1,4922	n.d.
Hierro	ppm	2,36	n.d.	n.d.
Cobre	ppm	<0,02	n.d.	n.d.
Sodio	ppm	0,38	n.d.	n.d.
Vanadio	ppm	0,73	0,19	<0,1
Níquel,	ppm	0,1	0,05	0,41
Azufre	%p	2,03	1,57	0,57
Nitrógeno Básico	ppm	400	n.d.	1460
Nitrógeno Total,	ppm	1441	1450	2800
Características		Parafínicas	Parafínicas	Aromáticas

⁽¹⁾ Según norma ASTM D-1160

Una de las propiedades que define las características de la alimentación es la relación entre la viscosidad y la temperatura. Aquellas alimentaciones que presenten una variación importante en la viscosidad con el cambio de temperatura tendrán en su mayoría componentes aromáticos en su composición.

Para confirmar el carácter parafínico o aromático de las alimentaciones empleadas en esta Tesis, se evaluó la viscosidad de las mismas en función de la temperatura. El análisis se realizó mediante un viscosímetro Brookfield llevado a cabo en el Laboratorio de Análisis Químicos de INCAPE. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II.17.

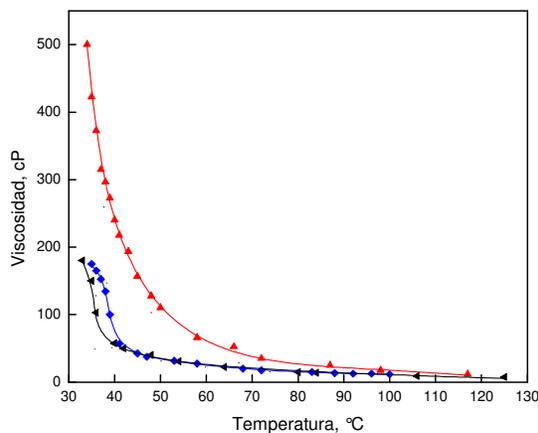


Figura II.17. Viscosidad en función de la temperatura. Alimentaciones: VGO-B (▲), VGO-M (◆) y VGO-P (◄).

Claramente se observa en la Figura II.17 que las alimentaciones VGO-M y VGO-P presentan características muy similares entre sí, a diferencia de la que presenta la alimentación VGO-B. A partir de resultados publicados (Lappas y col., 1999; Vieira y col., 2004) se puede afirmar que la alimentación VGO-B presenta características aromáticas (ya que su viscosidad aumenta en gran medida con la disminución de la temperatura), mientras que las otras dos alimentaciones presentan características parafínicas.

II.c.2. Catalizadores empleados

Se utilizaron cinco catalizadores equilibrados en planta provenientes de diversas empresas refinadoras del sector. Sus principales características se resumen en la Tabla II.3, las cuales fueron proporcionadas por las refinerías que proveyeron los catalizadores:

Tabla II.3. Descripción de los catalizadores empleados.

Catalizador	E-CAT D	E-CAT M	E-CAT O	E-CAT P	E-CAT R
Fabricante	FCC SA	Pemex	Akzo Nobel	Grace Davison	FCC SA
Procedencia	Petrobras (Brasil)	Pemex (México)	YPF (Argentina)	Petronor (España)	Petrobras (Brasil)
TCU (Å) ⁽¹⁾	24,23	24,26	24,24	24,29	24,27
REO (%)	1,26	1,19	0,00	3,06	2,94
Zeolita (%) ⁽²⁾	18,1	18,0	15,9	14,0	14,8
Sg (m ² g ⁻¹) ⁽³⁾	139,4	158,0	151,0	137,0	125,0
Vol. Microporos (cm ³ g ⁻¹) ⁽⁴⁾	0,051	0,046	n.d.	n.d.	0,043
Actividad MAT ⁽⁵⁾	66	n.d.	n.d.	68	63
Fe (% p)	n.d.	0,35	n.d.	0,40	0,42
Ni (% p)	0,40	0,06	n.d.	0,06	0,51
V (% p)	0,27	n.d.	n.d.	0,15	0,58
Aplicaciones	Octano/barril	Octano/barril	Octanos	Gasolina	Residuos

⁽¹⁾ Norma ASTM D-3942/85.

⁽²⁾ Método de Johnson (Johnson, 1978) con adsorción de N₂.

⁽³⁾ Método BET con adsorción de N₂.

⁽⁴⁾ Método *t* plot.

⁽⁵⁾ Suministrada por los proveedores

De la tabla anterior, se puede observar que el catalizador específicamente formulado para procesar residuos presenta un grado de contaminación de metales mayor que los otros catalizadores debido al mayor contenido de metales en el residuo que procesa. Además y como era de esperar, el catalizador empleado para maximizar el octanaje de la gasolina presenta el menor valor de contenido de tierras raras (en este

caso no posee). Respecto de este aditivo, se puede observar una proporcionalidad, aunque no directa, entre el contenido de tierras raras con el tamaño de celda unitaria.

Para todas las experiencias realizadas, el catalizador fue previamente regenerado en las condiciones establecidas en los puntos II.a.2. “*Reactor Simulador de Riser CREC*” y II.a.3. “*Reactor de Test de Micro Actividad (MAT)*”.

II.d. Nomenclatura

A : área cromatográfica

C : porcentaje de coque sobre el catalizador

f : factor de respuesta cromatográfico del detector FID

L : longitud del colector ocupada por la fase gas.

m : masa

n : número de moles

P : presión

PM : peso molecular.

\overline{PM} : peso molecular promedio

Q : caudal

R : constante de los gases.

r : relación molar o másica para compuestos en el reactor y la cámara de vacío, luego de equilibrarse las presiones.

Rec: masa recuperada

S : sección

T : temperatura

t : tiempo de la experiencia

V : volumen

w : fracción másica

x : conversión.

Y : producción

y : fracción molar

Supraíndices

0 : inicial, antes de la reacción, a tiempo 0.

f : final, al finalizar la reacción y luego de la evacuación

R : al finalizar la reacción, antes de la evacuación

gas : fase gas

liq : fase líquida

Subíndices

$Alim$: alimentación

BJ : bomba jeringa

cámara: en la cámara de vacío, de la cámara de vacío

cataliz:catalizador

colec: colector de gas o líquido

coque :coque

gases :compuestos con 4 o menos número de átomos de carbono ($C_1 - C_4$)

gasolina: compuestos con punto de ebullición entre nC_5 y $216\text{ }^\circ\text{C}$

HC : hidrocarburos en fase gas, excluido el coque

i : compuesto, grupo de compuestos *i*

LCO: compuestos con punto de ebullición entre 216 y $344\text{ }^\circ\text{C}$

N_2 : nitrógeno del stripping

prod: productos de reacción, compuestos con punto de ebullición $< 344\text{ }^\circ\text{C}$

riser: en el reactor, del reactor Simulador de Riser CREC

std : estándar interno (éter dietílico, nC_{10} , según corresponda)

T : total

VGO,calc: VGO, calculado cromatográficamente

VGO,real: VGO, preparado por pesada

II.e. Referencias bibliográficas del Capítulo II

- Anderson, P.C., Sharkey, J.M. y Walsh, R.P.; *Journal of the Institute of Petroleum*, 58(560) (1972) 83.
- API Research Project 45; *ASTM* (1958).
- Ávila, A. M., Bidabehere, C. M. y Sedran, U.; *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 67.
- Bidabehere, C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 530.
- Corma, A., Martínez, A. y Martínez-Triguero, L.J.; *Limitations of the Microactivity Test for Comparing New Potential Cracking Catalysts with Actual Ultrastable-Y-Based Samples*, ACS 118–126 (1994).
- Corma, A., Martínez, C., Melo, F.V., Sauvanaud, L. y Carriat, J.Y.; *Appl. Catal. A: General* 232 (2002) 247.
- de Lasa, H.I.; *U.S. Pat.* 5.102.628 (1992).
- Dupain, X, Makkes, M. y Moulijn, J.; *Appl. Catal. A: General* 297 (2005) 198.
- Fung, S.C. y Querini, C.A.; *J.Catal.* 138 (1992) 240.
- Johnson, M.F.L.; *J. Catal.* 52 (1978) 425.
- Lappas, A.A., Iatridis, D.K. y Vasalos, I.A.; *Catal. Today* 50 (1999) 73.
- Moorehead, E.L., McLean, J.B. y Cronkright, W.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) Cap. 7.
- Mota, C.J.A. y Rawet, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4326.
- Ng, S., Yang, H., Wang, J., Zhu, Y., Fairbridge, C. y Yui, S.; *Energy & Fuels* 15 (2001) 783.
- Ng, S.H., Zhu, Y., Humphries, A., Nakajima, N., Tsai, T.Y.R., Ding, F., Ling, H. y Yui, S.; *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 475.
- Pekediz, A., Kraemer, D.W., Chabot, J. y de Lasa, H.; NATO-ASI Ser. E: 225 (1992) 133.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc. COPPE*, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Rawet, R., Cerqueira H. S. y Pinto J. C.; *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 199.
- Sapre, A. y Leib, T.M.; *ACS Symp. Ser.* 452 (1991) Cap. 9.
- Verstraete, J., Coupard, V., Thomazeau, C. y Etienne, P.; *Catal. Today* 106 (2005) 62.
- Vieira, R. C., Pinto, J. C., Biscaia, E. C., Jr., Baptista, C. M. L. A. y Cerqueira, H. S; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.
- Wallenstein, D., Haas, A. y Harding, R.H.; *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 23.
- Yung, K.Y., Imhof, P. y Baas, M.; *Petroleum Chemistry Division Preprints* 47(3) (2002) 281.

Capítulo III:

RESULTADOS EXPERIMENTALES REACTOR SIMULADOR DE RISER CREC

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

REACTOR SIMULADOR DE RISER CREC

III.a. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en el reactor de laboratorio de lecho fluidizado discontinuo Simulador de Riser CREC. Las definiciones de conversión, producción y límites de cada corte se presentaron en el Capítulo II, punto II.b.4 “*Conversión y balance de masas en el reactor Simulador de Riser CREC*”.

Se presentan tablas y gráficas de conversión, producción y selectividad a diferentes cortes o grupos de hidrocarburos y producciones individuales de compuestos de interés. Los resultados detallados de cada experiencia se presentan como tablas en el Anexo I “*Datos experimentales en reactor Simulador de Riser CREC*”.

Las experiencias de conversión se realizaron con tres alimentaciones comerciales (VGO-B, VGO-M y VGO-P) sobre cinco catalizadores (E-Cat D, E-Cat M, E-Cat O, E-Cat P y E-Cat R) a dos temperaturas de reacción propias de la operación industrial (500 y 550 °C), y con tiempos de contacto que variaron entre 5 y 30 segundos. Las propiedades de las alimentaciones y catalizadores utilizados se describen en el Capítulo II, punto II.c. “*Caracterización de alimentaciones y catalizadores empleados*”. En todos los casos se utilizó una masa de catalizador de 0,8 g alimentándose 0,13 g de VGO, lo que permite lograr una relación catalizador a reactivo (C/O) de 6,1, propia de la operación industrial.

III.b. Actividad de los catalizadores. Análisis de la performance de conversión de las distintas alimentaciones

En la Figura III.1 se presenta la conversión de las distintas alimentaciones sobre los catalizadores en función del tiempo de reacción a las dos temperaturas utilizadas, 500 y 550 °C. Como es de esperar en el caso del reactor Simulador de Riser CREC por ser un sistema cerrado, la conversión aumenta en forma sostenida con el tiempo de contacto. De igual manera, la conversión a 550 °C es mayor que a 500 °C. Ésto también se ve reflejado en las constantes cinéticas k_0 estimadas luego en el Capítulo VII “*Cinética de reacciones de FCC*”, que aumentan en función de la temperatura. Se observa que los catalizadores presentan en general actividades similares, observándose sólo diferencias apreciables en el caso de la alimentación VGO-B a 500 °C. Esta característica es más pronunciada en el caso de una alimentación parafínica (VGO-M, ver Figuras III.1c y III.1d). Sin embargo, esta cercanía en las actividades de los diferentes catalizadores no es extraña, dado que todos los catalizadores son comerciales equilibrados, es decir, utilizados en unidades de conversión en refinerías y sus actividades habrán de ubicarse dentro de un rango de interés comercial, con leves diferencias que pueden atribuirse a las distintas formulaciones y al grado de contaminación por vanadio. No obstante, el E-Cat M y el E-Cat D son los catalizadores que presentan en general mayor actividad. Es interesante observar que aunque el tamaño de celda unitaria del componente zeolítico, que usualmente está relacionado con la actividad catalítica, no es el más alto para los catalizadores mencionados, la mayor carga de zeolita y el contenido de tierras raras moderado justifican sus mayores actividades.

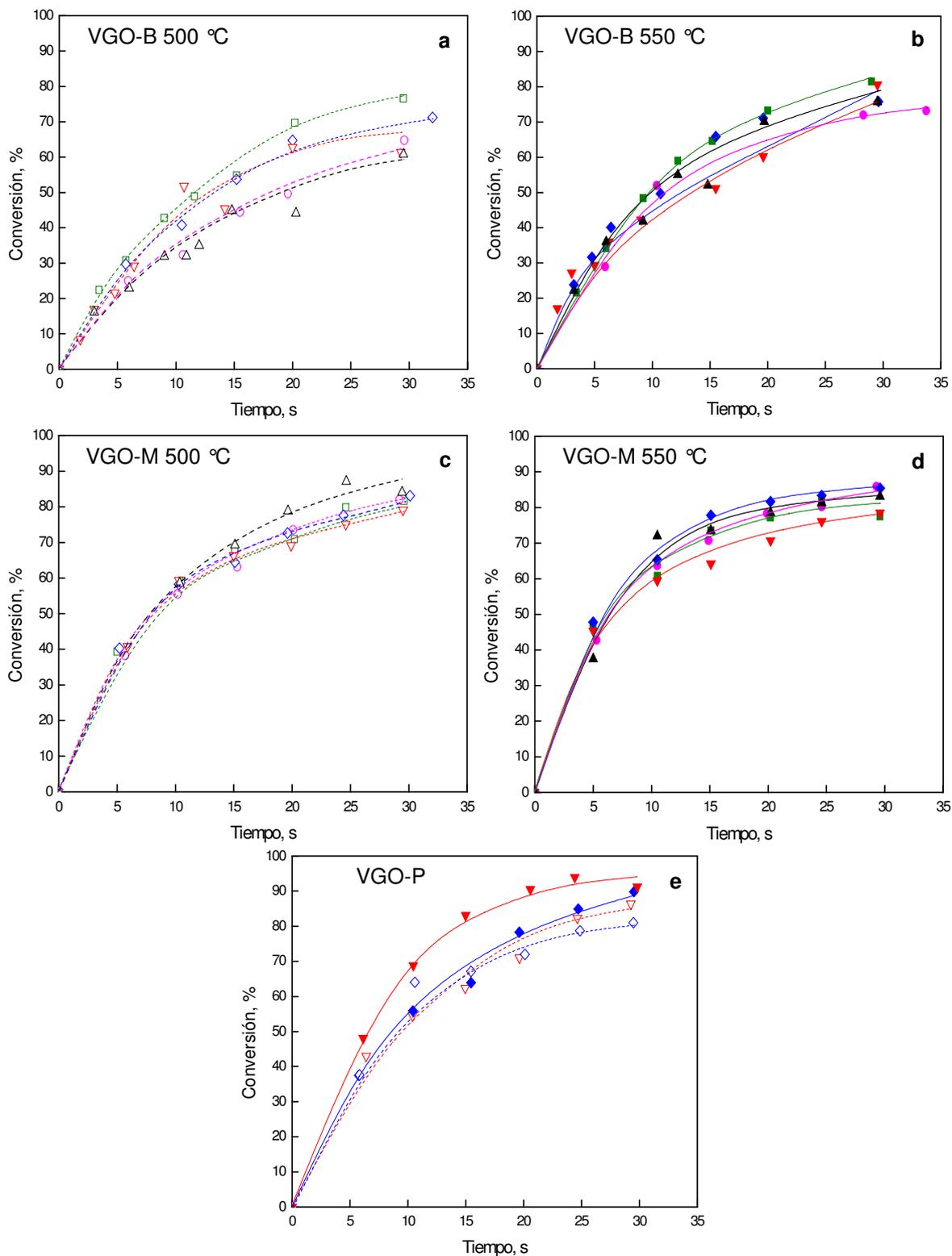


Figura III.1. Conversión en función del tiempo de reacción. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 550 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

Por otro lado, se destaca que en la alimentación aromática VGO-B la diferencia en conversión para los catalizadores utilizados es notable a 500 °C. A igual tiempo de reacción y temperatura se observa una diferencia de hasta 15 puntos porcentuales en la conversión frente a los 10 observados para el VGO-M. Un comportamiento similar aunque menos evidente se observa a 550 °C, con diferencias de 11 y 7 puntos, respectivamente. Esta tendencia se confirma con el empleo del VGO-P, de características similares al VGO-M, con diferencias muy parecidas para iguales temperaturas y tiempos de contacto.

Estos resultados son consistentes con las características propias de cada alimentación (ver Capítulo II Tabla II.2 “*Propiedades de las alimentaciones empleadas*”). El carácter más refractario de la alimentación aromática (VGO-B) se refleja claramente en valores de conversión más reducidos para todo el conjunto de catalizadores que los que se observan sobre las alimentaciones parafínicas VGO-M y VGO-P. En otros términos, la mayor craqueabilidad de las alimentaciones parafínicas se aprecia en que todos los catalizadores empleados poseen actividad suficiente para lograr conversiones similares.

Es notable también el diferente efecto que tiene la temperatura sobre la conversión en uno y otro tipo de alimentación para un mismo catalizador y tiempo de reacción. A modo de ejemplo para los catalizadores E-Cat O y E-Cat P se observan importantes diferencias en la conversión del VGO-B de características aromáticas entre las dos temperaturas utilizadas, frente a las observadas para el VGO-M de características parafínicas. Esto indicaría que se necesita un mayor nivel térmico para convertir alimentaciones con moléculas aromáticas. Esto es coincidente con los valores de energía de activación calculados (ver Tabla III.2).

En la comparación de reactividad con moléculas parafínicas deben tenerse en cuenta dos factores además de la menor reactividad intrínseca de las moléculas aromáticas (Ávila y col, 2007), como las propiedades difusivas y adsorptivas en la zeolita Y. En general, las moléculas parafínicas presentan menores restricciones estéricas y pueden difundir más fácilmente en los canales zeolíticos de 7,4 Å, como se refleja en los correspondientes valores de los parámetros difusivos, ejemplificados en la Tabla III.1. Por el contrario, la adsorción de moléculas aromáticas es mayor, como se muestra en la

misma tabla. El resultado del balance de todos estos factores se refleja en las muy complejas mezclas que constituyen estas alimentaciones comerciales, para las que sólo puede definirse su carácter general (aromáticas, parafínicas, nafténicas o mixtas), y que en los casos evaluados en esta Tesis, indica claramente la mayor reactividad de aquellas que pueden designarse como parafínicas (VGO-M y VGO-P).

Esta afirmación puede confirmarse con los valores de energías de activación global del craqueo de la alimentación, que son obtenidos en el estudio cinético realizado en el Capítulo VII “*Cinética de las reacciones de FCC*”. En la Tabla III.2 se informan los valores de las energías de activación para las alimentaciones VGO-B y VGO-M y su cociente, que a excepción del E-Cat D, es siempre mayor a uno. Cabe aclarar que, si bien el cálculo de estas energías de activación se realizó solamente con datos de experiencia a dos temperaturas, las magnitudes de dichas energías están dentro de los valores informados en bibliografía (de Lasa y Kraemer, 1992) y la relación entre alimentaciones es consistente con lo aquí discutido.

Tabla III.1. Parámetros de adsorción y difusividad en condiciones diluidas para n-hexano y tolueno a 250 °C sobre zeolita Y (Ávila y col., 2007).

	$q_{i,s}$ (mol/ Kg)	b_i (1 / psi)	D_i 10^{11} (cm ² /s)
n-Hexano	1,30	0,11	1,70
Tolueno	1,61	0,31	0,79

Tabla III.2. Energías de activación de craqueo de alimentaciones (cal mol⁻¹) para los diferentes catalizadores empleados.

	E-Cat D	E-Cat M	E-Cat O	E-Cat P	E-Cat R
VGO-B	4549	8579	14988	7424	8854
VGO-M	5215	7991	4136	3432	8240
E_{aVGO-B} / E_{aVGO-M}	0,87	1,07	3,62	2,16	1,07

Si se analiza la performance de los catalizadores con cada alimentación se puede arribar a una clara conclusión: para una dada alimentación la conversión más alta se obtiene con el catalizador provisto por la misma refinería que la usa, confirmando que los catalizadores comerciales poseen formulaciones específicamente adecuadas a cada alimentación, en función de las características propias del VGO empleado. En efecto, se

puede observar que para la alimentación VGO-B el catalizador que presenta mayor conversión es el E-Cat D, utilizado en la misma refinería en la cual se utiliza el VGO-B como alimentación. Lo mismo es aplicable para el VGO-P utilizado en refinería con el E-Cat P y para el VGO-M, utilizado a nivel comercial con el E-Cat M. Estas evidencias confirman el hecho de que los catalizadores son diseñados a medida para cada refinería y alimentación, y reafirman la potencialidad del reactor Simulador de Riser CREC como herramienta para evaluar catalizadores y alimentaciones en laboratorio.

III.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos

III.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG

El corte LPG incluye compuestos de sumo interés como materia prima petroquímica: el propileno, de muy alta y creciente demanda como materia prima para polipropileno (O'Connor, 2005); el isobutileno, materia prima para la síntesis de MTBE (de Jong, 1996) y alquilación; o el isobutano, materia prima para alquilación (Biswas y Maxwell, 1990). Además, en algunos países con escasa o nula producción de gas natural, el LPG constituye un combustible importante (Ferreira y col., 2002).

Como se observa en la Figura III.2 el LPG es un producto netamente primario en la conversión del VGO. Su producción aumenta con la temperatura, lo que se observa claramente en la selectividad hacia el corte presentada en la Tabla III.3: las selectividades, definidas como el cociente entre la producción de LPG y la conversión, aumentan entre el 15 y el 30 % cuando la temperatura se eleva de 500 a 550 °C, destacándose el catalizador E-Cat P como el más sensible al aumento de temperatura (30 % más), y el E-Cat M y E-Cat O con menor tasa de crecimiento (14 a 17 %). Comportamientos análogos se observan para su producción, dado su carácter primario. Si se pretende seleccionar un catalizador con el propósito específico de maximizar la producción de LPG en el FCC, estas diferencias de performance del catalizador con la temperatura son significativas.

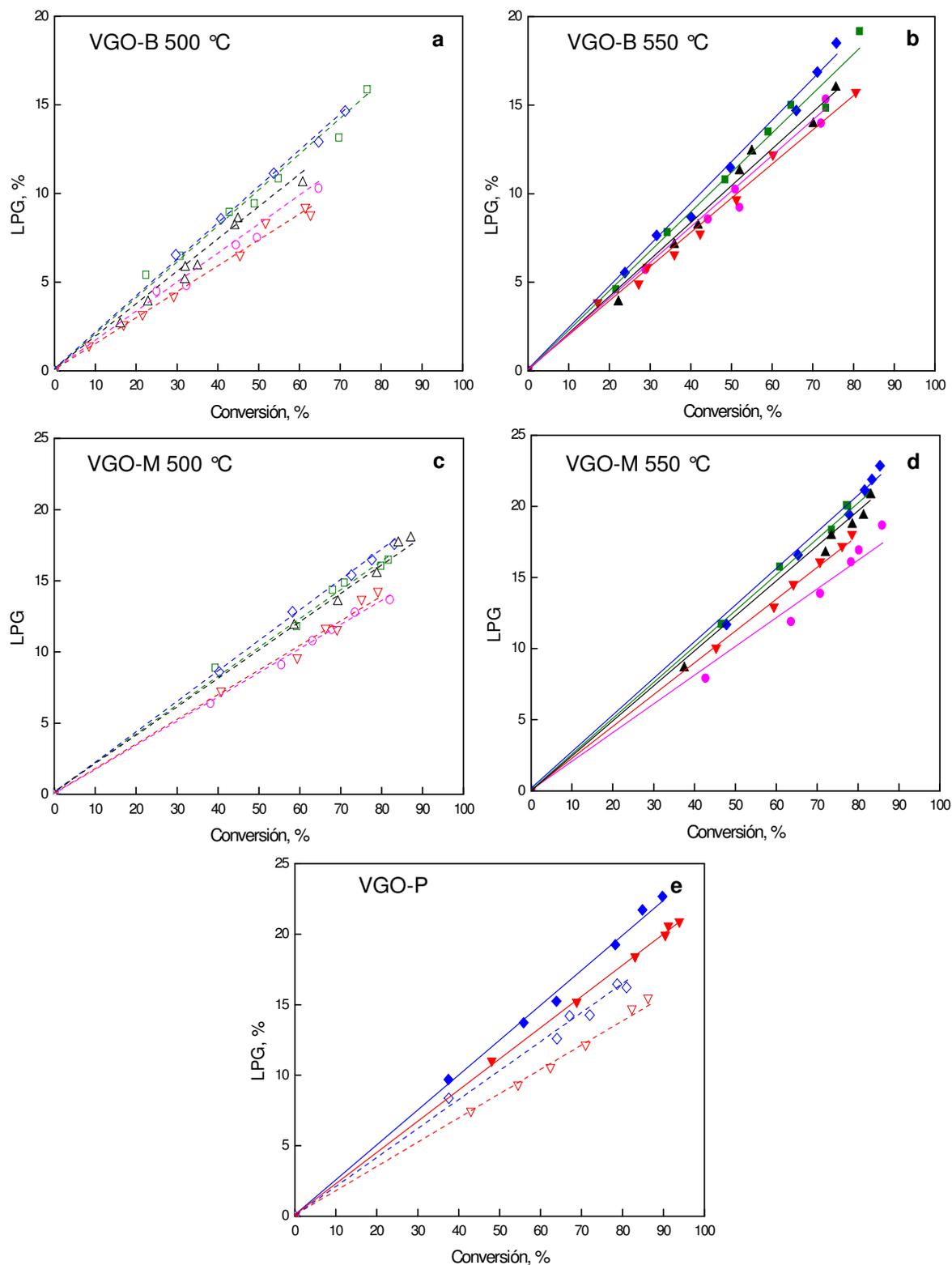


Figura III.2. Producción de LPG en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 °C y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

El orden de producción de LPG entre los catalizadores sigue la tendencia de la actividad catalítica de los mismos: E-Cat M y E-Cat D, los más activos, presentan mayores valores de producción que a los catalizadores E-Cat P y E-Cat R. Además, en general, las alimentaciones parafínicas presentan mayor selectividad a este corte.

Tabla III.3. Selectividades al corte LPG

Temp.	VGO-B			VGO-M			VGO-P		
	500	550	s_{550} / s_{500}	500	550	s_{550} / s_{500}	500	550	s_{550} / s_{500}
E Cat D	20,1	22,5	1,12	20,6	25,6	1,24	--	--	--
E-Cat M	20,6	23,4	1,14	22,0	25,8	1,17	20,4	25,0	1,22
E Cat O	17,8	20,8	1,17	20,3	24,5	1,19	--	--	--
E-Cat P	14,8	19,4	1,31	17,5	22,6	1,29	17,5	22,3	1,27
E-Cat R	15,8	19,7	1,25	17,0	20,4	1,21	--	--	--

III.c.2. Gasolina

Como se discutió en el Capítulo I “Introducción”, el FCC es el principal productor de gasolina en refinerías, y dados los grandes volúmenes que se procesan en las mismas, aún pequeñas variaciones en su producción o calidad pueden representar grandes beneficios económicos.

Se observa claramente en la Figura III.3 que el corte gasolina es un producto netamente primario, cualquiera sea el nivel térmico empleado y para todas las alimentaciones y catalizadores utilizados. La clara relación lineal que existe entre la producción de gasolina y la conversión, incluso a altos valores de conversión, evidencia que la gasolina no se sobrecraquea para dar compuestos más livianos como gas seco o LPG, o coque. Este comportamiento se ha confirmado en el estudio cinético descrito con detalle en el Capítulo VII “Cinética de reacciones de FCC”.

La producción de gasolina presenta claras diferencias en función del catalizador evaluado, pero corresponde en todos los casos a valores usuales en las refinerías, que son del orden de 45 % a 55 %, dependiendo del nivel de conversión (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994), lo que implica una selectividad a dicho corte de 50 a 60

%. Respecto de la temperatura, se observa un efecto negativo sobre la producción de gasolina, dado que aumenta la tendencia a la formación de compuestos más livianos.

Se observó un comportamiento global distinto para los catalizadores según el tipo de alimentación. En el VGO-B, de carácter aromático, la producción para todos los catalizadores es prácticamente igual a 500°C, mientras que a mayor nivel térmico (550 °C) se observan pequeñas diferencias; por ejemplo 3 puntos porcentuales en la producción para una conversión del 80 %. Una disparidad algo más marcada entre los catalizadores se observó para las alimentaciones parafínicas: en el caso del VGO-M, fue de 4 y 6 puntos porcentuales a 500 y 550 °C, respectivamente, mientras que para el VGO-P de 3 y 6 puntos porcentuales en los mismos casos, al mismo nivel de conversión de 80 %. Se confirma que estas dos últimas alimentaciones son de características muy similares. En todos los casos el catalizador E-Cat P es el que presenta mayores producciones de gasolina, por lo que puede asignársele características de catalizador convencional, destinado a maximizar la producción de gasolina.

En la Tabla III.4 se presentan los valores de selectividades a gasolina obtenidos para todos los catalizadores y alimentaciones utilizados, calculados como el cociente entre producción de gasolina y conversión. Obviamente, dado que como se mencionó la gasolina es un producto netamente primario, la selectividad informada corresponde a la pendiente de las curvas de producción antes analizadas. Como se indicara, se observa claramente que el catalizador E-Cat P es el que presenta en todos los casos la máxima selectividad a gasolina. El otro catalizador con alta selectividad a este corte es el E-Cat R, lo que confirma que también resulta apropiado para ser empleado en refinerías orientadas a maximizar la producción de gasolina. Los restantes catalizadores presentan selectividades muy similares entre sí, excepto el E-Cat D, que a 550 °C tiene una selectividad marcadamente menor.

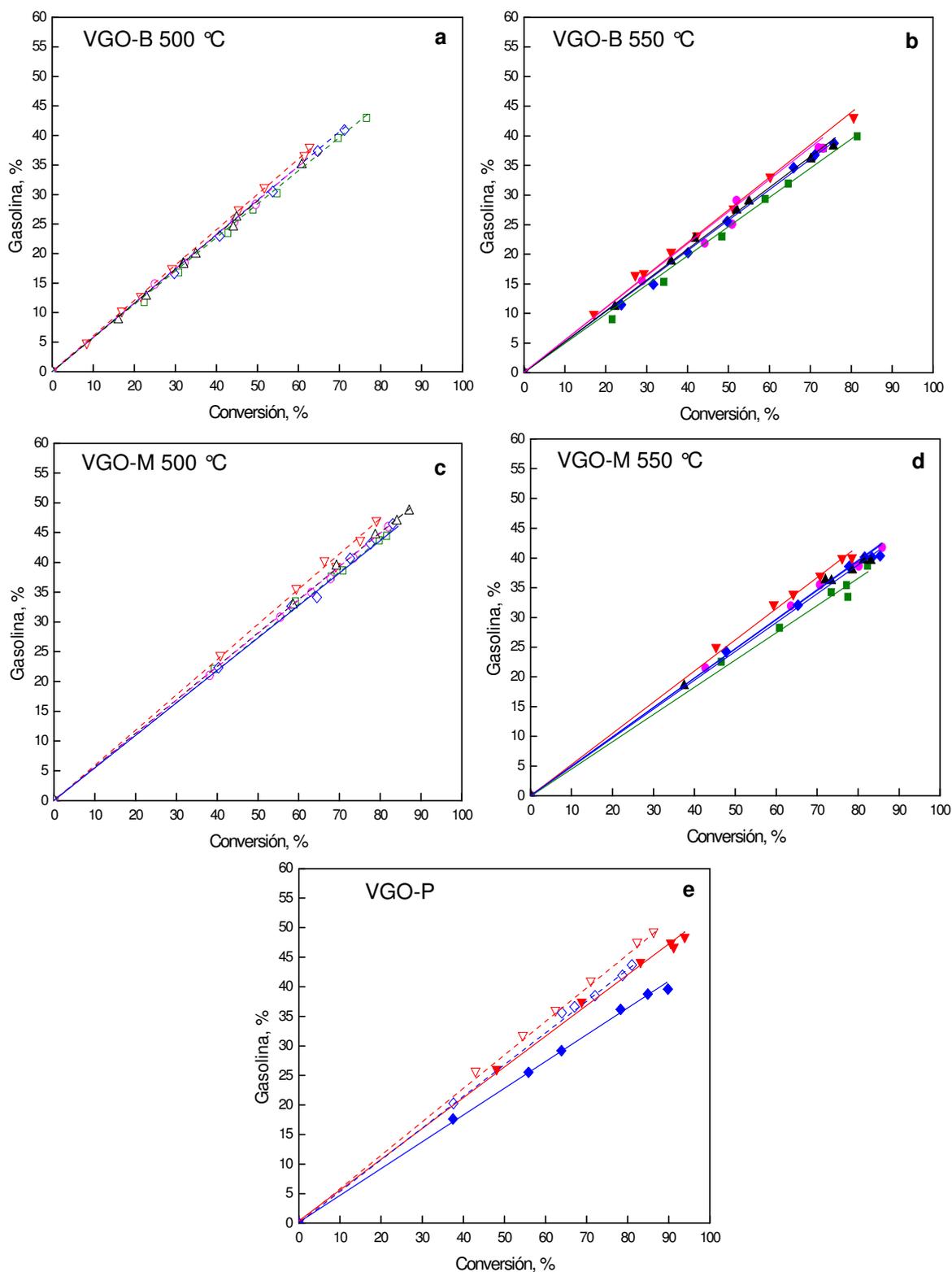


Figura III.3. Producción de gasolina en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

Tabla III.4. Selectividades a gasolina (%).

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	55,2	47,7	55,3	46,2	--	--
E-Cat M	56,9	50,4	55,3	49,0	54,1	45,7
E-Cat O	56,5	52,0	56,2	48,9	--	--
E-Cat P	59,8	56,2	59,2	53,0	58,1	52,8
E-Cat R	57,6	52,1	55,4	49,5	--	--

Uno de los parámetros más importantes e inmediato para indicar la calidad como combustible de una gasolina es el octanaje de la misma, expresado como RON (Research Octane Number). Dicha propiedad fue descrita en el Capítulo II, punto II.b.2. “*Estimación del número de octanos a través del análisis cromatográfico*”, y calculada cromatográficamente por el método de Anderson (1972), como se indicara también en dicho capítulo.

Como se observa en la Tabla III.5, la temperatura de reacción es un parámetro controlante de la calidad de la gasolina, según lo indican los valores de RON. En estos términos, la calidad del combustible obtenido a 500 °C es menor que la obtenida a 550 °C, ya que la temperatura tiene mayor impacto sobre las reacciones de craqueo que sobre las de transferencia de hidrógeno, dada su mayor energía de activación. Así, a temperaturas más elevadas las olefinas se generan más y se preservan, y siguiendo un balance global de la composición del corte aumentan los valores de RON. En general, a ambas temperaturas se mantiene el mismo ordenamiento de los catalizadores según el RON de la gasolina que producen. Puede observarse en la Tabla III.5 que el catalizador específicamente formulado para producir gasolina con alto octanaje (E-Cat O) genera dicho corte con la más alta calidad, respecto de los demás catalizadores evaluados, otorgándole validez y confianza a la metodología propuesta.

Tabla III.5. Valores de índice de octanos (RON) promedio.

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	94,5	97,5	93,9	97,0	--	--
E-Cat M	94,7	97,1	93,3	96,3	94,0	97,1
E-Cat O	95,0	97,5	94,7	97,5	--	--
E-Cat P	94,0	96,5	93,3	95,9	93,8	96,1
E-Cat R	95,0	97,1	93,8	96,2	--	--

III.c.3. Coque

La producción de coque en el FCC es fundamental para la refinería, ya que su quemado en el regenerador es la fuente de calor que sustenta las reacciones de craqueo en el reactor riser, de características fuertemente endotérmicas. Una producción excesiva generaría, además de la disminución en la selectividad a cortes y/o productos de interés, la necesidad de eliminar un exceso de calor en el sistema que de no emplearse en otro proceso en la refinería, se perdería. La tecnología aplicada en unidades de FCC donde la producción de coque es elevada posee características diferentes a la “convencional”. Estas diferencias son propias del procesamiento de cargas residuales puras o agregadas a las alimentaciones convencionales, para lo que se han desarrollado los procesos de “Resid FCC” (Mitchell y col., 1993; Fusco y col., 2000). Estos procesos demandan tecnologías nuevas o modificaciones a las tradicionales, como por ejemplo el agregado de enfriadores del catalizador.

Las producciones, tal como se observa en la Figura III.4, muestran un comportamiento creciente con la conversión.

Las tendencias observadas son similares a las reportadas por Young y col. (2002) sobre catalizadores con matrices activas en un reactor Short Contact Time Resid Test. En la Tabla III.6 se indican las producciones de coque obtenidas a 80 % de conversión sobre los catalizadores en las condiciones experimentales utilizadas. En todos los casos los valores tienen orden de magnitud similar al observado en refinerías, dado que las producciones en planta suelen ser de 4 a 8 % (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994; ver Tabla III.7 en punto III.g. “*Performance del reactor Simulador de Riser CREC en relación a datos comerciales*”).

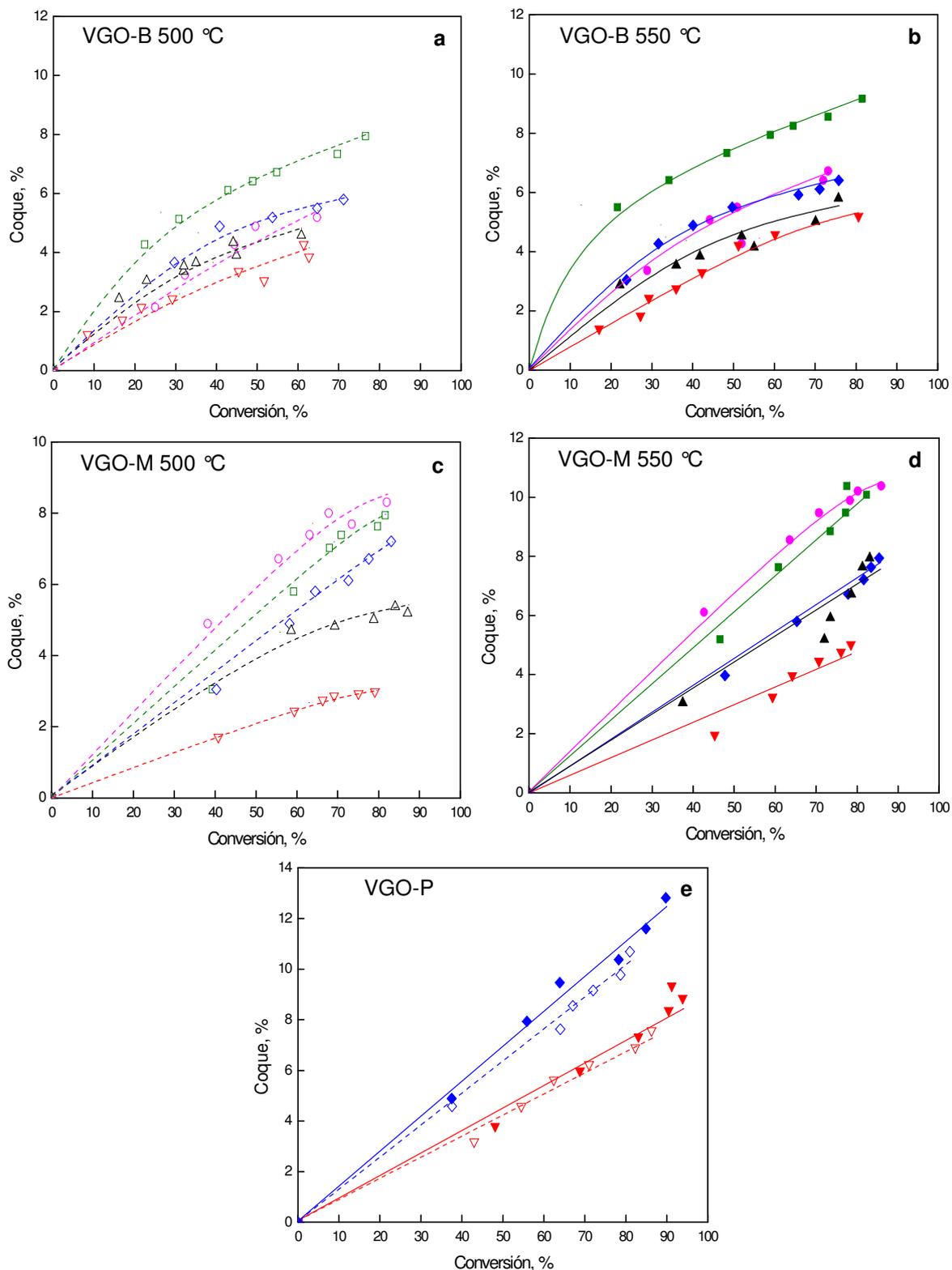


Figura III.4. Producción de coque en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

Para el VGO-B, el catalizador de mayor producción de coque es el E-Cat D, que es uno de los más activos; para el VGO-M, este catalizador presenta también los valores más altos de coque. En todos los casos, el catalizador que muestra menos producción de coque es el E-Cat P. Sin embargo, la producción de coque no es proporcional a la actividad del catalizador. Como se discutió en el punto III.b. “*Actividad de los catalizadores. Análisis de la performance de conversión de las distintas alimentaciones*”, el orden de actividad de los catalizadores empleados es en general, para ambos niveles térmicos y todas las alimentaciones utilizadas, E-Cat M \approx E-Cat D > E-Cat O > E-Cat R > E-Cat P. Haciendo el ordenamiento para las producciones de coque, como se ve en la Tabla III.6 donde se muestran las producciones de coque para una conversión del 80 %, se aprecia claramente que es E-Cat D > E-Cat R > E-Cat M > E-Cat O > E-Cat P, por lo que no necesariamente un catalizador más activo genera más coque.

Los resultados obtenidos en este reactor confirman que es crucial el análisis del conjunto catalizador-alimentación-condiciones operativas, debido a que las producciones de coque varían significativamente. Por ejemplo, a 550 °C para el E-Cat M desde 6,8 a 11,2 % o para el E-Cat P desde 4,9 a 7,4 %. Lo mismo ocurre si se analiza una alimentación en función de los diferentes catalizadores; en este caso pueden citarse como ejemplo valores de producción para el VGO-M que varían desde 4,9 hasta 10,25 %, para 550 °C (ver Tabla III.6).

Tabla III.6: Producción (%) de coque a 80 % de conversión.

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P		
	Temp. (°C)	500	550	500	550	500	550
E-Cat D		8,25	9,10	7,90	10,00	--	--
E-Cat M		6,00	6,80	6,80	7,20	10,10	11,20
E-Cat O		5,70	6,15	5,10	7,25	--	--
E-Cat P		5,10	5,75	3,20	4,90	6,80	7,40
E-Cat R		7,00	7,50	8,80	10,25	--	--

III.d. Composición de la gasolina. Incidencia de las propiedades del catalizador, características de la alimentación y condiciones de reacción

En función de la legislación vigente y del cuidado medioambiental, la gasolina debe contener cada vez menos compuestos aromáticos y en particular benceno, a pesar de la alta contribución de estos hidrocarburos al octanaje. Por otro lado es deseable un bajo contenido de olefinas, que inciden en la formación del smog fotoquímico. De este modo, el análisis de la composición de la gasolina es muy importante en todo proceso de evaluación de catalizadores de FCC.

III.d.1. Parafinas

En la Figura III.5 se presenta el porcentaje de parafinas en la gasolina para todos los catalizadores y condiciones empleadas, y puede apreciarse claramente que su producción está fuertemente influenciada por los tres parámetros en estudio: temperatura, formulación del catalizador y naturaleza de la alimentación.

En todos los casos, la proporción de parafinas en la gasolina disminuye con la temperatura debido a la mayor incidencia de las reacciones de craqueo, que las convierten, frente a otras reacciones como las de transferencia de hidrógeno, que las producen.

En cuanto al catalizador empleado, se observa en las figuras que el ordenamiento según la producción de parafinas no es siempre el mismo. A baja temperatura, los catalizadores que presentan mayores selectividades a parafinas son el E-Cat M y E-Cat D (principalmente para la alimentación VGO-B), estando los otros catalizadores empleados en un rango de selectividades similares, a excepción del E-Cat O en particular para la alimentación VGO-M, que presenta una selectividad menor. Las diferencias entre los catalizadores son menos notables a alta temperatura. Estas observaciones se confirman con la alimentación VGO-P.

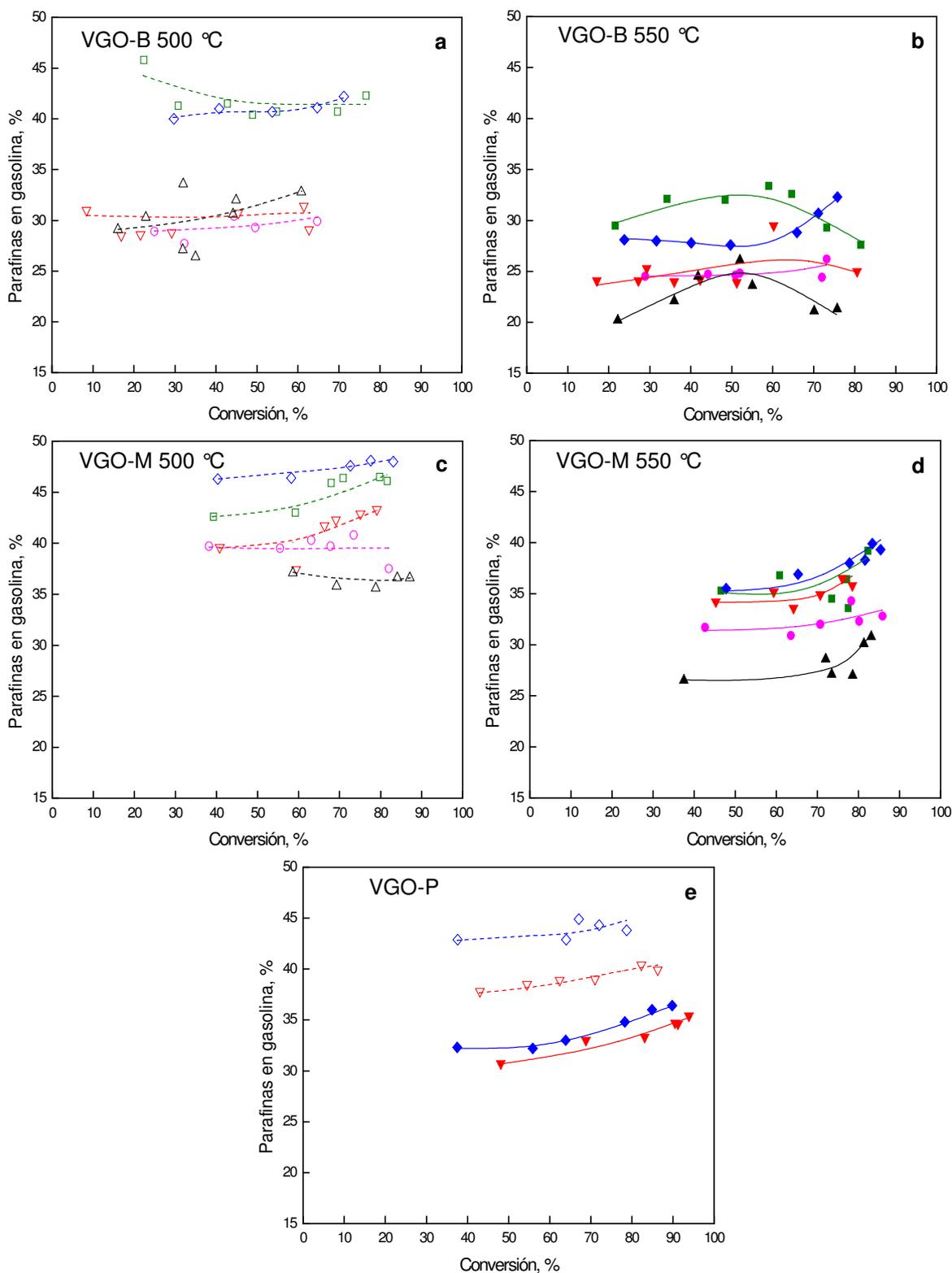


Figura III.5. Composición de la gasolina. Parafinas en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

III.d.2. Olefinas

Como se mencionara, el contenido de olefinas en la gasolina es en buena medida responsable de la formación de smog fotoquímico a nivel terrestre, aunque contribuye positivamente al octanaje. Además, es indicativo de la tendencia a la formación de gomas que dificultan el almacenamiento prolongado del combustible (de la Puente y Sedran, 2004). En la Figura III.6 se presenta la composición de la gasolina en términos del contenido de olefinas obtenida sobre todos los catalizadores y condiciones utilizadas. La proporción de olefinas en gasolina muestra para todos los casos pendientes negativas en función de la conversión. Esto se debe principalmente a que dichos compuestos se forman en gran medida al comienzo de la reacción y, si bien se siguen formando con el transcurso del tiempo, luego su proporción disminuye como consecuencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que son secundarias (Mota y Rawet, 1995): al tener alta reactividad y ser buenasceptoras de hidruros estando adsorbidas sobre los sitios catalíticos, las olefinas se consumen como reactivos intermediarios junto con los naftenos, para generar parafinas y aromáticos mediante estas reacciones.

Además de incidir en la composición de la gasolina, las reacciones de transferencia de hidrógeno juegan un rol significativo en cuanto a la calidad de dicho corte medido en términos de RON, ya que las olefinas, en particular las ramificadas, presentan altos valores de octanaje.

Para las tres alimentaciones empleadas, el ordenamiento de los catalizadores según la proporción de olefinas en la gasolina es similar: los catalizadores E-Cat O, E-Cat R y E-Cat P, en ese orden, presentan una gasolina más olefínica, en contraste con los catalizadores E-Cat D y E-Cat M, con menores valores de olefinicidad y muy similares en todos los casos. Esta observación puede asociarse a las propiedades de transferencia de hidrógeno de los catalizadores según se verá más adelante en el punto III.e “Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno”.

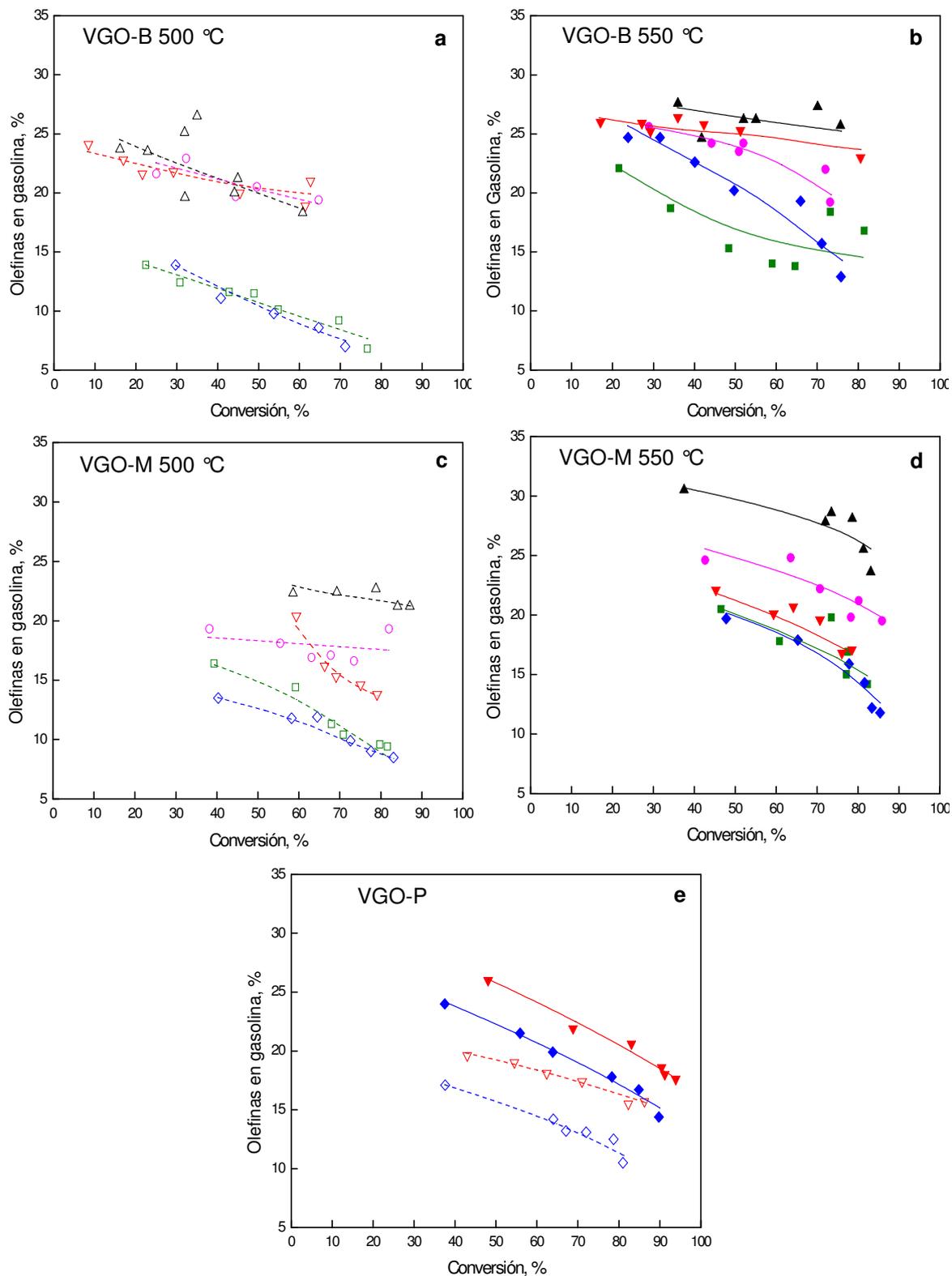


Figura III.6. Composición de la gasolina. Olefinas en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

Las proporciones de olefinas son significativamente más importantes a mayor temperatura. Esto se debe a que la energía de activación de las reacciones de transferencia de hidrógeno es menor que la de craqueo (Habib, 1989; Scherzer, 1989; de la Puente y Sedran, 1996); en las experiencias de conversión a mayor temperatura, estas últimas reacciones se ven consecuentemente favorecidas, por lo que el consumo de olefinas por transferencia de hidrógeno se ve desfavorecido frente a su producción por craqueo. Por lo tanto, las olefinas se conservan en mayor medida dentro de los productos de reacción.

Como se mencionara, las olefinas presentan valores de octanaje altos frente a otras familias de compuestos. En la Tabla III.5 se puede corroborar que para una dada alimentación y temperatura, el catalizador E-Cat O presenta los más altos valores de RON, en comparación con el resto de los catalizadores evaluados, debido a su menor capacidad de transferencia de hidrógeno, lo que se discutirá en el punto III.e “*Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno*”. Cabe recordar que las reacciones de transferencia de hidrógeno consumen olefinas y nafténicos para generar parafinas y aromáticos. Si bien los aromáticos presentan también valores de RON altos, y por consiguiente sería de esperar que las reacciones de transferencia de hidrógeno promuevan el aumento del RON de la gasolina, las olefinas, en particular las ramificadas, presentan en general valores mayores. En resumen, el balance que resulta de una mayor actividad de transferencia de hidrógeno es negativo en términos de RON.

III.d.3. Aromáticos

Desde el punto de vista de su contribución al octanaje de la gasolina, los aromáticos también son importantes. No obstante, debido a su impacto sobre el medioambiente y la salud, el contenido máximo en la gasolina está actualmente regulado de acuerdo a legislaciones vigentes y en nuestro país no debe ser superior al 40 %v (Resolución 1283/06 de la Secretaría de Energía). La tendencia mundial es disminuir paulatinamente aún más este valor. En los países centrales se tiende a niveles

de aromáticos inferiores al 30 %v, con valores máximos de benceno del 1 %v. En nuestro país el límite actual para el benceno es de 1,5 %v y se fijará en 1 %v a partir de junio de 2008.

Como se discutirá a continuación, los resultados obtenidos indican que la proporción de aromáticos en gasolina está fuertemente influenciada por las características de la alimentación. Al igual que lo observado para las parafinas y olefinas, las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción son también parámetros importantes. En la Figura III.7 se presenta el porcentaje de aromáticos en la gasolina en función de la conversión obtenido en las experiencias realizadas. Se observa en general un carácter de producto primario estable para bajos valores de conversión y secundario para altas conversiones. A bajas conversiones, la fuente principal de aromáticos en gasolina es la desalquilación de moléculas aromáticas presentes en la alimentación, las cuales al craquearse forman compuestos con peso molecular en el rango de la gasolina (Mota y Rawet, 1995). A medida que progresa la reacción, la proporción de aromáticos en gasolina aumenta en mayor medida dado que se suma la contribución de las reacciones de transferencia de hidrógeno. Los porcentajes de aromáticos en gasolina obtenidos pueden considerarse típicos (Lappas y col., 1999).

Respecto de la incidencia de la alimentación se observan diferencias de 3 a 4 puntos porcentuales de proporción de aromáticos en la gasolina para una alimentación aromática, VGO-B, frente a una parafínica, VGO-M, para un mismo catalizador, temperatura y conversión. Esta evidencia experimental es coincidente con lo informado por otros autores (Stokes y col., 1990; Yepsen y Witoshkin, 1991).

Además la producción de aromáticos aumenta con la temperatura, como producto del mayor impacto de las reacciones de craqueo sobre las cadenas laterales y, dada la simultánea disminución de las parafinas por su consumo por craqueo, la proporción de aromáticos en la gasolina aumenta notablemente.

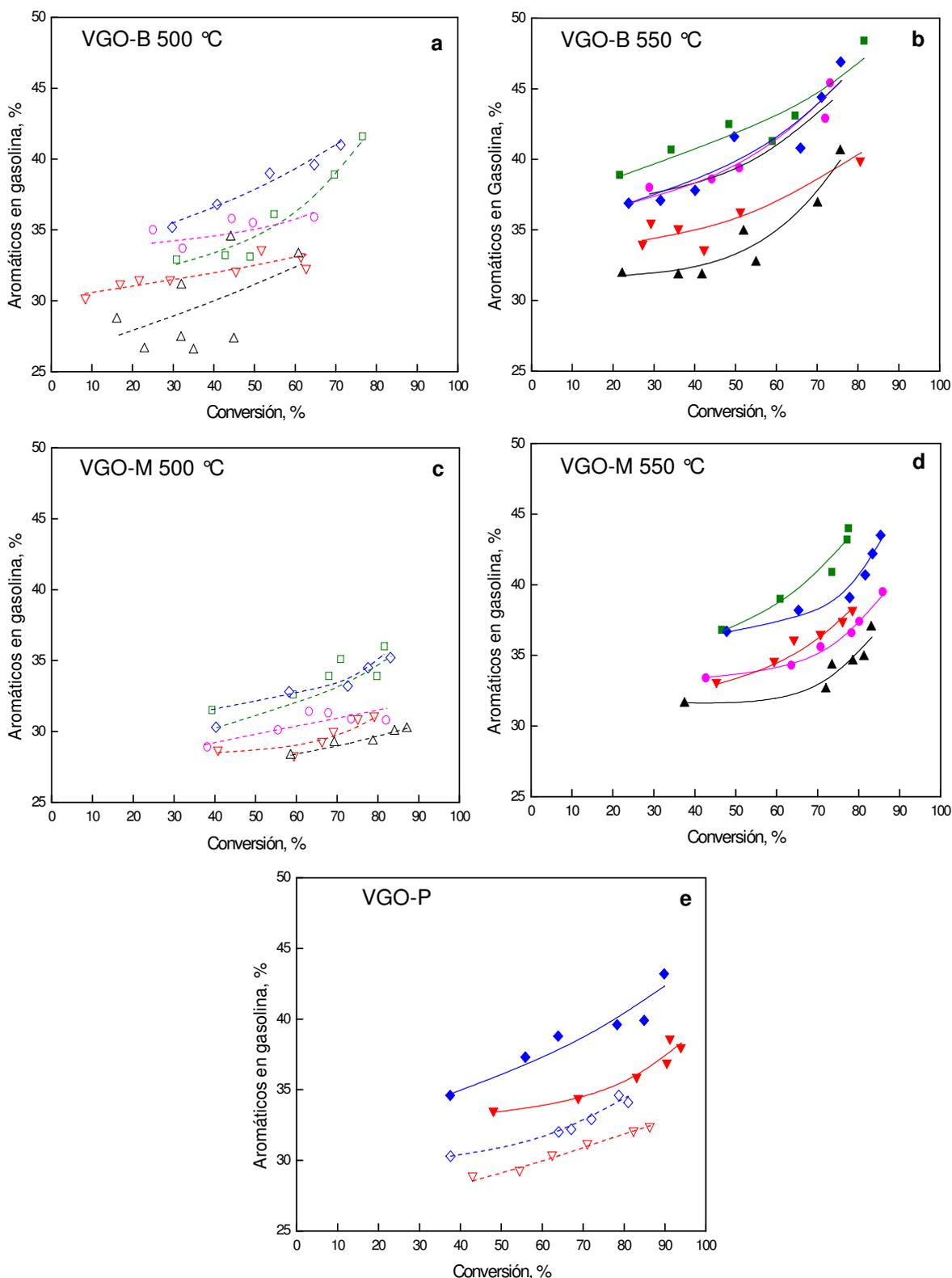


Figura III.7. Composición de la gasolina. Aromáticos en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 550 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

El catalizador E-Cat O es el que en todos los casos genera menor cantidad de aromáticos en el corte gasolina, dada su baja capacidad de transferencia de hidrógeno (ver punto III.e “Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno”). Ésto se vio reflejado también en la proporción de parafinas, que es reducida, y de olefinas, que es elevada. El catalizador E-Cat P, en el caso de la alimentación VGO-B, presenta porcentajes de aromáticos algo menores que los restantes catalizadores empleados, los cuales tienen comportamientos muy similares, tanto a 500 como a 550 °C. Para la alimentación VGO-M, los catalizadores E-Cat M y E-Cat D presentan producciones de aromáticos marcadamente mayores a las de los demás, estando los catalizadores E-Cat P y E-Cat R con producciones intermedias.

III.e. Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno

Si se considera que las reacciones de transferencia de hidrógeno consumen olefinas para dar parafinas, la magnitud de las mismas puede ser evaluada en función de la relación de iso-alcanos a iso-alquenos, ya que se ha demostrado que tales parafinas se obtienen principalmente de las olefinas análogas (Bonetto y col, 1992; Mavrovouniotis y col., 1994). Cheng y col. (1992) demostraron también que tanto el cociente de isobutano a isobutileno, como el cociente de isopentano a isoamilenos pueden tomarse como índices de transferencia de hidrógeno, ya que sus mecanismos de reacción son análogos. Similares resultados se obtuvieron craqueando normal hexadecano en un reactor de pulsos (Galiano y Sedran, 1997).

En función de analizar la capacidad de transferencia de hidrógeno de los catalizadores empleados y su incidencia en la performance de los mismos, se utilizó la relación $iC_5/iC_5^=$, que resulta fácilmente evaluable en los productos de reacción. Dicha relación se muestra en la Figura III.8 para todos los catalizadores y condiciones utilizadas.

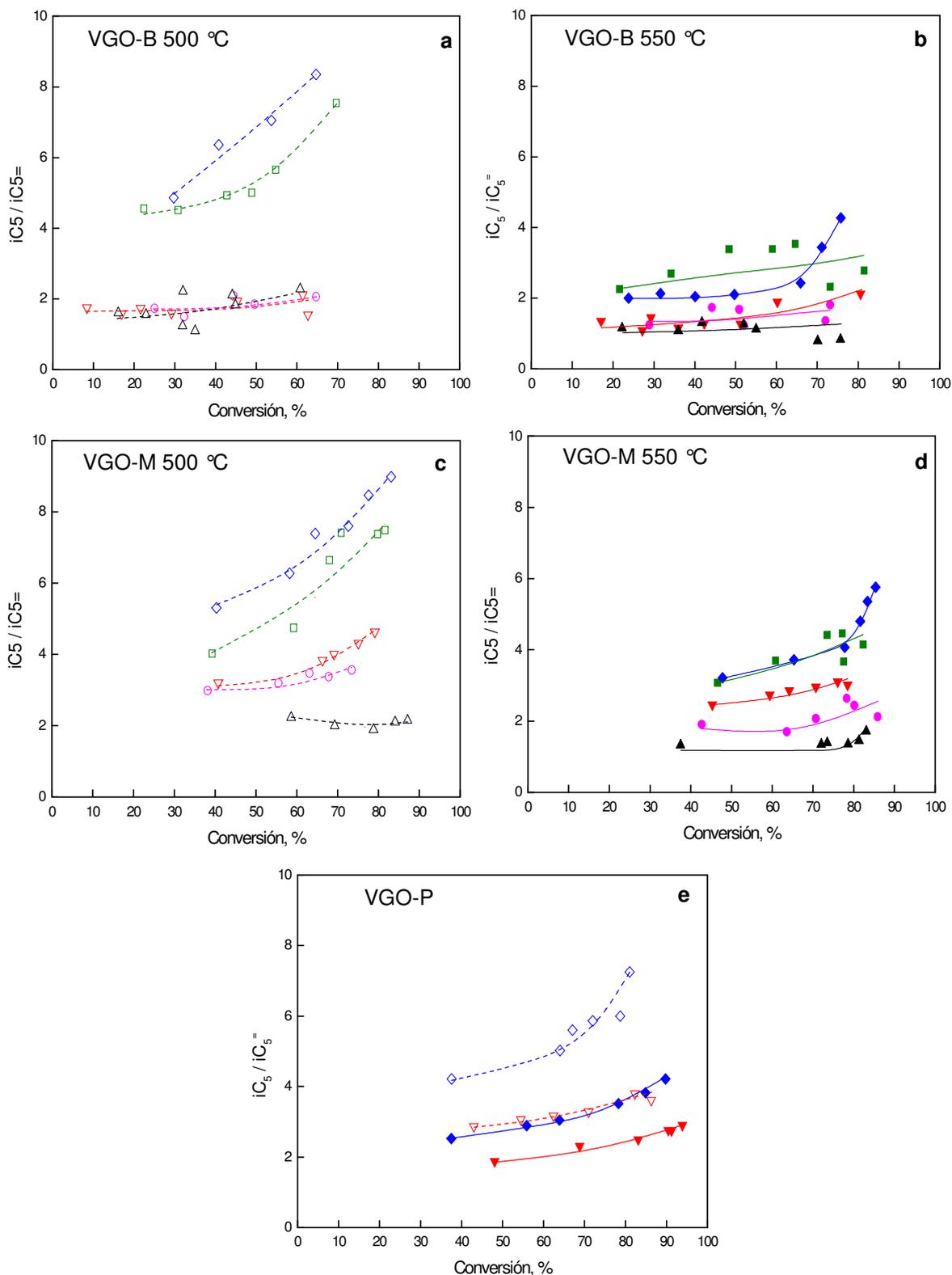


Figura III.8. Relación isopentano a isoamilenos en función de la conversión. (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C, (d) VGO-M, 500 °C y (e) VGO-P, 500 y 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●); 500 °C (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos llenos).

Se observa que como era de esperar esta relación disminuye con la temperatura; a mayor temperatura aumentan las olefinas livianas generadas por craqueo y se desfavorece además su transformación a parafinas por transferencia de hidrógeno dada la diferencia de energías de activación entre ambas reacciones (de la Puente y Sedran, 1996).

Para todos los casos y en particular a 550 °C, los catalizadores E-Cat D y E-Cat M presentan comportamientos similares y valores de relaciones $iC_5/iC_5^=$ más altos que los otros catalizadores. Por el contrario, el E-Cat O es el que, en todos los casos, presenta menores valores para esta relación. Los catalizadores E-Cat P y E-Cat R presentan comportamientos muy similares, con relaciones de valores intermedios.

En general, las relaciones son crecientes con el tiempo de reacción o la conversión. Como se discutió precedentemente, las olefinas se forman por craqueo (reacciones primarias) para luego consumirse, entre otros mecanismos, por reacciones de transferencia de hidrógeno (reacciones secundarias) generando la parafina correspondiente. El catalizador E-Cat M a 550°C, para las tres alimentaciones empleadas, tiene un comportamiento particular para altas conversiones. El consumo de olefinas por transferencia de hidrógeno se hace más importante a altas conversiones, por lo que la relación isopentano a isopenteno aumenta abruptamente en función de la conversión. Este comportamiento se evidencia, también para el E-Cat D a 500 °C, diferenciándose de los restantes catalizadores empleados.

Estos resultados confirman la importancia que tienen las reacciones de transferencia de hidrógeno en el control de la selectividad a productos.

En función de la relación $iC_5/iC_5^=$ adoptada para la evaluación de los catalizadores, se puede concluir que los catalizadores E-Cat D y E-Cat M presentan las más altas capacidades de transferencia de hidrógeno, siguiéndolos el E-Cat P y E-Cat R para terminar el orden con el E-Cat O con la más baja capacidad. Este último catalizador presenta pendientes nulas o negativas para esta relación en función de la conversión a 500°C y con el VGO-M.

La hipótesis de Cheng y col. (1992) de que los mecanismos de transferencia de hidrógeno son similares para el caso de isobutano e isopentano puede confirmarse, a modo de ejemplo, mediante la comparación de las Figuras III.8c y III.9, con información

de la alimentación VGO-M a 500 °C. Los perfiles obtenidos para la relación isobutano a butenos en función de la conversión, para las dos temperaturas, tres alimentaciones y todos los catalizadores empleados fueron muy similares a los obtenidos para la relación $iC_5/iC_5^=$, manteniéndose el ordenamiento entre los mismos.

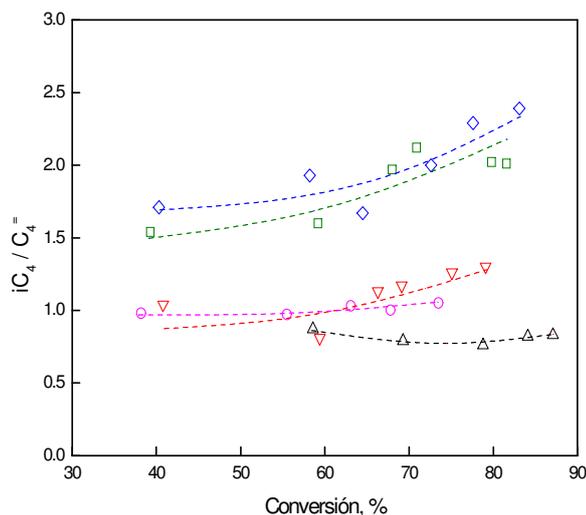


Figura III.9. Relación isobutano a olefinas C₄ en función de la conversión. Alimentación: VGO-M. Temperatura: 500 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

de la Puente y Sedran (2000), establecieron una relación lineal entre la transferencia de hidrógeno y el tamaño de celda unitaria en el rango de valores entre 24,2 y 24,3 Å. En dicho trabajo la transferencia de hidrógeno fue evaluada mediante la relación de la constante cinética de transferencia de hidrógeno respecto de la suma de las constantes de todas las reacciones presentes. Haciendo un análisis similar, se observó la relación $iC_5/iC_5^=$ en función del tamaño de celda unitaria de los catalizadores evaluados. Para la alimentación VGO-M a 500 y 550 °C se puede apreciar en la Figura III.10 la misma tendencia pero con dos grupos bien definidos: los catalizadores E-Cat D y E-Cat M presentan relaciones $iC_5/iC_5^=$ considerablemente mayores a los restantes catalizadores. La diferencia de los catalizadores E-Cat D y E-Cat M puede deberse a la cantidad de tierras raras presente en los mismos, si bien la transferencia de hidrógeno es dependiente también de otras propiedades del catalizador (Bonetto y col. 1992). En efecto, a partir de los datos informados en el Capítulo II, Tabla II.3 “*Descripción de los catalizadores empleados en laboratorio*”, los dos catalizadores con mayores relaciones

iC_5/iC_5^- , E-Cat D y E-Cat M, presentan porcentajes moderados de óxidos de tierras raras (REO) de 1,26 y 1,19 %, respectivamente, mientras que los catalizadores E-Cat O, E-Cat P y E-Cat R presentan 0, 3,06 y 2,94 %, respectivamente. De acuerdo con lo estudiado por Lemos y col (1988), el contenido de tierras raras generaría un efecto positivo en la actividad catalítica y en la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador, como puede apreciarse en los catalizadores E-Cat D y E-Cat M, con contenidos moderados y usuales en catalizadores comerciales de este aditivo, en contraste con el catalizador E-Cat O, que no tiene tierras raras. Sin embargo, estos autores sugieren que si la carga de estos aditivos es demasiado alta, por encima de 2,3 % como óxidos, su efecto es negativo. En cantidades superiores al 2,3 % los cationes lantánidos interaccionarían entre sí formando puentes hidroxilos entre ellos (Mauge y col., 1986), disminuyendo la actividad ya que se produce una disminución en la densidad de sitios ácidos que desfavorece la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Este efecto se puede apreciar en los casos de los catalizadores E-Cat P y E-Cat R.

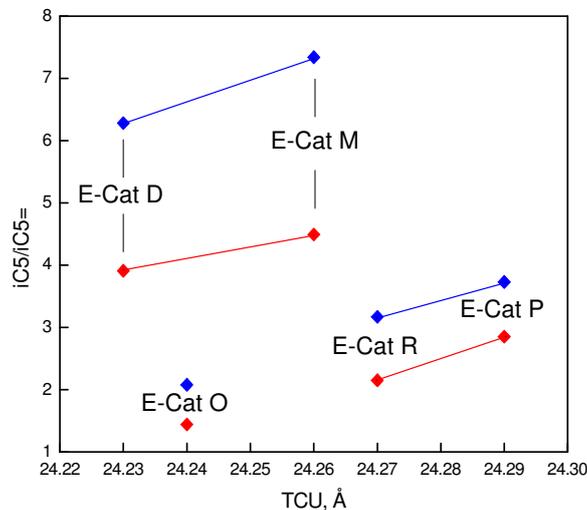


Figura III.10. Relación isopentano a isoamilenos en función del TCU. Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 °C (◆) y 550 °C (◆).

Como se discutiera en el Capítulo I, punto I.a.8. “Efecto de la presencia de tierras raras sobre el catalizador zeolítico”, no existen en la bibliografía evidencias claras y concisas sobre los efectos reales que produce el agregado de tierras raras en las

propiedades del catalizador, en particular cuando se trata de catalizadores comerciales equilibrados en planta.

A partir de los datos mostrados en la Figura III.10 podría afirmarse que el agregado moderado de tierras raras en el catalizador genera un efecto positivo sobre su actividad para las reacciones de transferencia de hidrógeno. Este efecto posiblemente sea como consecuencia de estabilizar el TCU a valores más altos, evitando una mayor desaluminización. Para concentraciones elevadas, el efecto es menor al esperado.

Una mención especial merecen los resultados obtenidos para el catalizador E-Cat D. Dicho catalizador presenta una carga de óxidos de tierras raras de 1,26 %, mientras que el tamaño de celda unitaria reportado por la refinadora que lo emplea es de 24,23 Å. Este dato es llamativo, ya que los catalizadores zeolíticos con tierras raras estabilizan su estructura a valores mayores de TCU (ver Capítulo I punto I.a.8. “*Efecto de la presencia de tierras raras sobre el catalizador zeolítico*”). Esto haría presumir que su TCU real sería algo mayor, pudiendo estar en 24,25 Å, de acuerdo a la Figura III.10, si fuese válida una tendencia lineal entre los catalizadores E-Cat O, sin tierras raras, y E-Cat M de TCU 24,26 Å con concentración moderada de este aditivo. Debido a estas diferencias, se realizaron estudios de DRX para estimar el TCU de dicho catalizador, pero los resultados obtenidos no fueron lo suficientemente definidos para establecer de manera certera dicho parámetro. Cabe aclarar que los datos de caracterización de los catalizadores fueron aportados por cada refinería que proveyó el catalizador, por lo que pueden existir diferencias en cuanto a la determinación de cada parámetro. Sería conveniente realizar las determinaciones de todos los catalizadores bajo un mismo método y en el mismo laboratorio.

III.f. Isobutano

Un análisis pormenorizado de la producción y selectividad de este importante compuesto del craqueo catalítico es discutido con detalle en el Capítulo IV “*Análisis de la producción de compuestos de interés particular: Isobutano*”, como ejemplo del

potencial de evaluación de catalizadores comerciales del reactor Simulador de Riser CREC.

III.g. Performance del reactor Simulador de Riser CREC en relación a datos comerciales

La Tabla III.7 compara datos de una refinería de Petronor (España) en funcionamiento empleando la alimentación VGO-P sobre el catalizador E-Cat P. Se puede ver claramente que las producciones de los diferentes cortes de hidrocarburos obtenidos en el reactor de laboratorio son notablemente cercanas a las industriales. La diferencia de temperatura entre ambos reactores, que es levemente mayor en el reactor de laboratorio, se corresponde con las pequeñas diferencias observadas en conversión y producciones. Si bien es cierto que sólo se dispone de un único estado operativo de la unidad industrial, esta evidencia refuerza el empleo del reactor Simulador de Riser CREC como herramienta de laboratorio para la evaluación de catalizadores comerciales y eventualmente para la simulación y modelado del proceso industrial.

La discusión de estos resultados junto a los obtenidos en el reactor MAT se analiza con profundidad en el Capítulo VI.

Tabla III.7: Resultados de laboratorio y datos de refinería. Catalizador: E-Cat P, Alimentación: VGO-P.

	Refinería	Laboratorio
Temperatura (°C)	535	550
Relación C/O	6,15	6,11
Conversión (%) ^a	69,3	70,1
Gases secos (%)	4,0	4,0
LPG (%)	16,6	17,3
Gasolina (%)	43,5	41,9
Coque (%)	5,2	6,9

^a Conversión definida como (100 – VGO – LCO)

III.h. Referencias bibliográficas del Capítulo III

- Anderson, P.C., Sharkey, J.M. y Walsh, R.P.; *Journal of the Institute of Petroleum*, 58(560) (1972) 83.
- Ávila, A.M., Bidabehere, C.M. y Sedran, U.; *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 67.
- Biswas, J. y Maxwell, I.; *Appl. Catal.* 63 (1990).
- Bonetto, L., Corma, A. y Herrero, H.; 9th International Zeolite Conference, (Montreal, Canada), 5 al 10 de julio de 1992.
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; en *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series, No. 291, V. 88, 1992, pp 38.
- de Jong, K.P.; *Catal. Today* 29 (1996) 171.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 144 (1-2) (1996) 147.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Energy and Fuels*, 18 (2004) 460.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Chemical Engineering Science* 55 (4) (2000) 759.
- de Lasa, H y Kraemer, D; NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands, (1992) 71.
- Ferreira, J.M., Silva, J., Lau, L.Y., Figueiredo, A., de Almeida, M.B.B., Pimenta, R., Chamberlain, O.; *V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Maceio, Brasil (2002) Anales página 129.
- Fusco, J.M., Einsfeldt, M.J., Freire, P.S., Patricio Jr., N., Tan, M.H., Ramos, J.g. y Torem, J.g.; *IV Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Manaus, Brasil (2000) Anales página 91.
- Galiano, M.C. y Sedran, U.A.; *Ind. and Eng. Chem. Res.* 36 (10) (1997) 4207.
- Habib, E.T. Jr.; en Lovink, H. J. and Pine, L. A. (Eds.) “*The Hydrocarbon Chemistry of FCC Naphtha Formation*” Proc. Symp. Div. Petroleum Chem, ACS, Miami, FL, September 10-15 (1989) Technip, Paris., p.1
- Lappas, A.A., Iatridis, D.K. y Vasalos, I.A.; *Catal. Today* 50 (1999) 73.
- Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F., Kern, M., Giannetto, G. y Guisnet, M.; *Appl. Catal.*, 177 (1988) 227.
- Mandal, S., Bhattacharyya, D., Shende, V.B., Das, A.K. y Ghosh, S.; en M.L. Occelli (Ed.), *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 335.
- Mauge, F., Gallezot, P., Courcelle, J.C., Engelhard, P. y Grosmangin, J.; *Zeolites* 6 (1986) 261.
- Mavrovouniotis, G.M., Cheng, W. y Peters, A.W.; en M.L. Occelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. Vol 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 17.
- Mitchell, M.M., Hoffman, J.F. y Moore, H.F.; *Stud. Surf. Sci. Catal* 76 (1993) 293.
- Mota, C.J.A. y Rawet, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 4326.
- Nalbandian, L., Vasalos, I.A., Dimaratos, I. y Vassilakis, K.; en M.L. Occelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 43.
- O’Connor, P.; *VI Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Gramado, Brasil (2005), Anales p. 250.
- Scherzer, J.; *Cat. Rev. Sci. Eng.* 31 (3) (1989) 215.

- Scherzer, J.; *Stud. Surf. Sci. Catal* 76 (1993) 145.
- Stokes, G.M., Wear, C.C., Suarez, W. y Woung, G.W.; *Oil & Gas J.* July 2 (1990) 58.
- Yepsen, G. y Witoshkin, T.; *Oil and Gas J.*, 8 de abril (1991) 68.
- Young, K.Y., Imhof, P. y Baas, M.; *Petroleum Chemistry Division Preprints*, 47(3) (2002) 288.

Capítulo IV:

ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS PARTICULAR: ISOBUTANO

IV. ANÁLISIS DE LA PRODUCCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS PARTICULAR: ISOBUTANO

IV.a. Introducción

Una de las características de la utilización del reactor Simulador de Riser CREC en el proceso de evaluación de catalizadores comerciales de FCC es que de acuerdo a lo que se postula en esta Tesis, brinda mayor flexibilidad y confiabilidad que otras técnicas y reactores de laboratorio empleados con el mismo fin. En general no es común basar los procesos de selección de catalizadores comerciales en la producción de un único compuesto, sino que se realiza una evaluación global, contemplando diversos aspectos de la performance catalítica. Sin embargo, en algunos casos la demanda sobre algún producto en particular con destino como producto final o como materia prima para otros procesos puede incidir significativamente en la selección.

Un ejemplo en tal sentido puede ser el propileno, con mayor demanda previsible en el futuro inmediato en función de su utilización como materia prima petroquímica, para lo que el FCC presenta una posición consolidada como proveedor (O Connor, 2002). Sin embargo, es probable que tal necesidad sea cubierta mediante la incorporación de aditivos tipo ZSM-5 para maximización de olefinas (Buchanan y Adewuyi, 1996).

Otro ejemplo a considerar puede ser el del isobutano, cuya opción de maximización debería ser cubierta por el propio catalizador a emplear en la unidad de FCC, sin agregado de aditivos específicos. De hecho, no se conocen aditivos específicos catalíticos destinados a la maximización de la producción de tal compuesto. El isobutano es una de las materias primas importantes derivadas del FCC, ya que es empleado en el proceso de alquilación. En el mismo, mediante su reacción con olefinas $C_3 - C_4$, que también pueden ser provistas por el FCC, se genera una mezcla de isoparafinas $C_7 - C_8$. En la actualidad, el isobutano también ha adquirido gran importancia como sustituto de los gases clorofluorcarbonados e hidroclofluorcarbonados (Canada Wordmark, 2007) en refrigeración, y en la

producción de poliestireno expandido y espumas de poliolefinas (Canada Wordmark, 2007). También es importante su empleo como propelente en aerosoles.

El isobutano ha sido considerado por algunos autores como un producto propio de las reacciones de craqueo catalítico (Wielers y col, 1991), teniendo significado mecanístico relevante (Humphries y col, 1993, Williams y col, 1999). Es sabido que tanto las reacciones convencionales de craqueo de iones carbenio en la posición β , como las reacciones de transferencia de hidrógeno, tienen un importante rol en el control de las cantidades relativas de isobutano y olefinas livianas ($C_3 - C_4$) (Cumming y Wojciechowski, 1996); por lo tanto, algunas propiedades de los catalizadores como el tamaño de celda unitaria, el contenido de tierras raras y la carga de zeolita, además de las condiciones de reacción, pueden tener una influencia significativa. En este sentido, la incidencia de los parámetros operativos o del tipo de catalizador empleado puede resultar decisiva en la selección de catalizadores cuando se desea incrementar la producción de isobutano.

En este capítulo se presenta un análisis que pretende contribuir al esclarecimiento de la incidencia de los parámetros de reacción más importantes, como así también de las propiedades de los catalizadores de FCC, sobre la producción y selectividad hacia isobutano en la conversión de alimentaciones comerciales. Este estudio se basa en los resultados obtenidos utilizando el reactor de lecho fluidizado Simulador de Riser CREC y alimentaciones comerciales VGO, a diferencia de la práctica usual que emplea reactivos test y reactores estándar de lecho fijo (Corma, 1989; Cheng y col, 1992; Mavrovouniotis y col, 1994).

El análisis pormenorizado de los resultados obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC en cuanto a actividad y producciones de los cortes de hidrocarburos más importantes, como gasolina, LPG, coque, etc., se realizó en el Capítulo III “*Resultados Experimentales Simulador de Riser CREC*”.

IV.b. Análisis del corte LPG en la conversión de VGO

Como se discutiera en los Capítulos I “*Introducción*” y III “*Resultados Experimentales – Simulador de Riser CREC*”) el corte gas licuado de petróleo LPG, que

es la fracción C₃-C₄, es uno de los más importantes en FCC, ya que incluye hidrocarburos que son materias primas importantes de la industria petroquímica, como el propileno, el isobutileno y el isobutano. Puede verse en la Tabla IV.1 que de acuerdo al catalizador empleado existen diferencias significativas en las producciones de dicho corte, con hasta un 40 % de variación para la misma alimentación. En particular, los catalizadores E-Cat P y E-Cat R son los que muestran en todos los casos las producciones más bajas, mientras que los catalizadores el E-Cat D y E-Cat M son los que muestran las producciones más altas. Los valores de producciones informados en la Tabla IV.1 son considerados típicos (Ng y col, 2001). Por otra parte, se observó que para un catalizador dado las producciones de LPG, en general, son menores para la alimentación aromática (VGO-B) que para las alimentaciones parafínicas VGO-M o VGO-P.

Tabla IV.1: Producción de LPG (%) en la conversión de VGO a 50 % de conversión.

Alimentación	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	10,0	11,5	10,3	12,9	--	--
E-Cat M	10,3	11,7	10,7	12,9	10,2	12,5
E-Cat O	8,8	10,4	10,1	12,0	--	--
E-Cat P	7,3	9,6	8,7	11,3	8,7	11,1
E-Cat R	7,9	9,9	8,5	10,2	--	--

IV.c. Efecto de las propiedades de los catalizadores en la producción y selectividad a isobutano

Las curvas de producción de isobutano en la conversión de las alimentaciones VGO-B o VGO-M sobre todos los catalizadores se muestran en la Figura IV.1. Puede verse que el isobutano es esencialmente un producto primario, presentando para los dos catalizadores más activos, E-Cat M y E-Cat D, cierto carácter secundario cuando las conversiones son superiores al 70 %.

Puede observarse en general para ambas alimentaciones que la producción de isobutano es mayor a 500 °C, y que este efecto es particularmente más importante en el caso del VGO-B (ver Figuras IV.1a y IV.1b). Este comportamiento sugiere que las reacciones de craqueo no son las únicas responsables de la producción de isobutano, ya que en ese caso se esperarían mayores producciones a mayor temperatura.

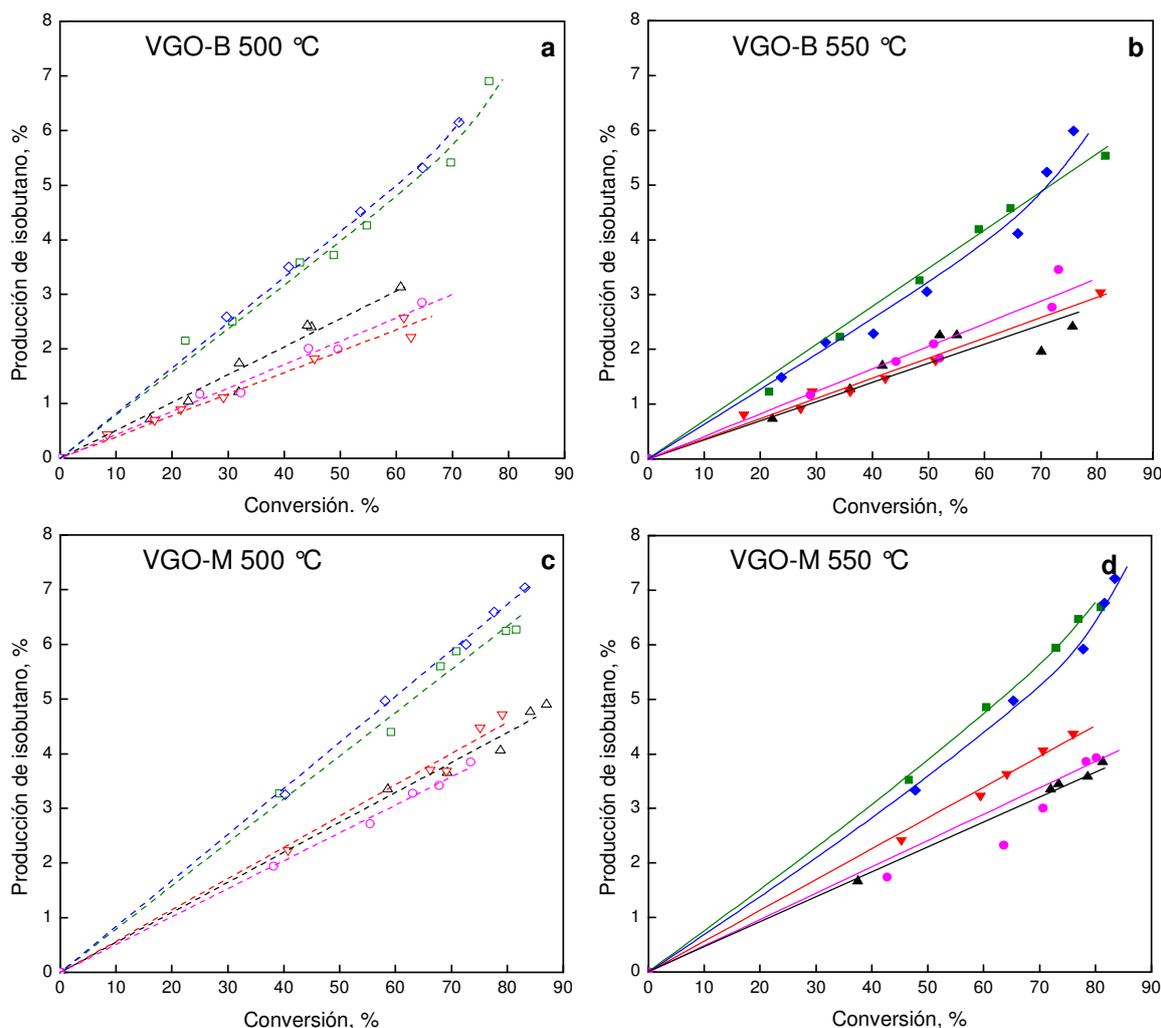


Figura IV.1. Producción de isobutano en función de la conversión. (a) VGO-M 500 °C, (b) VGO-M 550 °C, (c) VGO-B 500 °C y (d) VGO-B 550 °C. Catalizadores: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Como se mencionó, el isobutano ha sido considerado como un índice de la extensión de las reacciones de craqueo catalítico de diferentes hidrocarburos sobre sitios ácidos (Wielers y col, 1991). En particular, esta aproximación puede ser aplicada al mecanismo convencional de craqueo β (Wojciechowski y Corma, 1986), que conduce a carbocationes terciarios más estables sobre la superficie catalítica, que desorben luego

como productos ramificados. Los resultados aquí mostrados no evidencian dichas afirmaciones.

Sin embargo, la relación entre la producción de isobutano y la actividad catalítica no es directa. Se puede observar en la Figura IV.1d (VGO-M, 550°C) que para una dada temperatura y conversión el orden de la producción de isobutano en los catalizadores empleados es E-Cat M \approx E-Cat D > E-Cat P > E-Cat O \approx E-Cat R, con netas diferencias, mientras que el orden de actividades para las mismas alimentaciones y temperaturas (ver Figura IV.2) es E-Cat M > E-Cat D \approx E-Cat O > E-Cat R > E-Cat P. A menor temperatura se observó para el conjunto de catalizadores el mismo orden de producción de isobutano (ver Figura IV.1c). Empleando la alimentación VGO-M la máxima producción de isobutano, aproximadamente 5,9 % para una conversión típica del 70 %, se obtuvo con los catalizadores E-Cat D y E-Cat M a 500 °C.

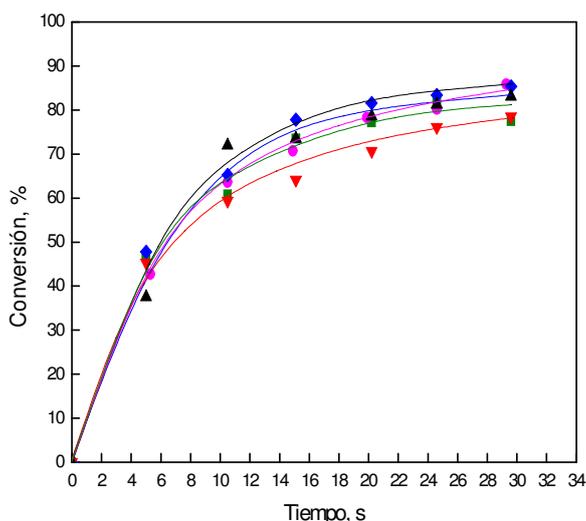


Figura IV.2. Conversión de VGO-M en función del tiempo de reacción. Temperatura: 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Para la otra alimentación utilizada, VGO-B, el orden de producción cambia levemente, en particular para los catalizadores E-Cat P y E-Cat R, como se muestra en la Figura IV.1. Para esta alimentación la producción de isobutano del catalizador E-Cat O disminuye significativamente a 500 °C. Estas observaciones también se reflejan en las

proporciones de isobutano en LPG para ambas temperaturas de reacción, tal como se muestra en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Proporción de isobutano (%) en el corte LPG. Valores promedios.

Alimentación	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	41,0	29,0	38,0	31,0	--	--
E-Cat M	41,0	28,0	39,0	31,0	38,5	29,0
E-Cat O	25,0	18,0	27,0	20,0	--	--
E-Cat P	26,0	20,0	31,0	25,0	31,5	25,0
E-Cat R	26,0	20,0	30,0	23,0	--	--

De acuerdo al análisis de datos realizado previamente, para cada alimentación la producción de isobutano es dependiente de las propiedades del catalizador, la temperatura de reacción y el nivel de conversión. Sin embargo, puede ser de interés en alguna refinería aumentar o favorecer la selectividad de este compuesto frente a la de otros productos de interés.

Diferentes factores tienen que ser analizados en relación a las observaciones acerca de la producción de isobutano y su selectividad en el corte LPG, en particular considerando que la principal fuente de isobutano son las reacciones de transferencia de hidrógeno al isobutileno (Mavrovouniotis y col, 1994) o a un catión isobutilo adsorbido. En este sentido, el ordenamiento de los diversos catalizadores en cuanto a producción y selectividad de isobutano observado podría relacionarse con la capacidad de transferencia de hidrógeno de los mismos. Sin embargo, es evidente que la capacidad de transferencia del hidrógeno de un dado catalizador no es el único parámetro que controla la selectividad a isobutano. En la Figura IV.3 se presenta nuevamente para una mejor comparación las relaciones entre isopentano e isoamilenos obtenidas en la conversión de la alimentación VGO-M. Como se discutiera ampliamente en el Capítulo III, punto III.e. “Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno”, la cantidad de isopentano aumenta en relación a la de isoamilenos en función de la conversión, un hecho que puede atribuirse a la incidencia creciente de las reacciones de transferencia de hidrógeno, que son secundarias y consumen olefinas. Por otra parte, para todos los catalizadores a menor temperatura se

obtienen mayores proporciones de isopentano, en concordancia con el menor impacto de la temperatura sobre la energía de activación de las reacciones de transferencia de hidrógeno comparadas con las del craqueo catalítico (de la Puente y Sedran, 1996). Ambas observaciones confirman el importante rol de estas reacciones en el control de la relación de hidrocarburos livianos saturados a insaturados. Se puede deducir que para un dado catalizador, el isobutano será favorecido frente al isobutileno a altas conversiones y bajas temperaturas.

Claramente se observa en la Figura IV.3 que el orden para estas relaciones, equivalentes a la capacidad de transferencia de hidrógeno, de los catalizadores estudiados a 550 °C es E-Cat M \approx E-Cat D > E-Cat P > E-Cat R > E-Cat O. Este ordenamiento no es exactamente el mismo que el observado para la selectividad a isobutano el cual es, como se indicó previamente (ver Figura IV.1), E-Cat M \approx E-Cat D > E-Cat P > E-Cat O \approx E-Cat R, por lo que es obvio que la capacidad de transferencia del hidrógeno de un dado catalizador no es el único parámetro que controla su selectividad a isobutano. Los mismos resultados se obtuvieron al emplear la alimentación VGO-B.

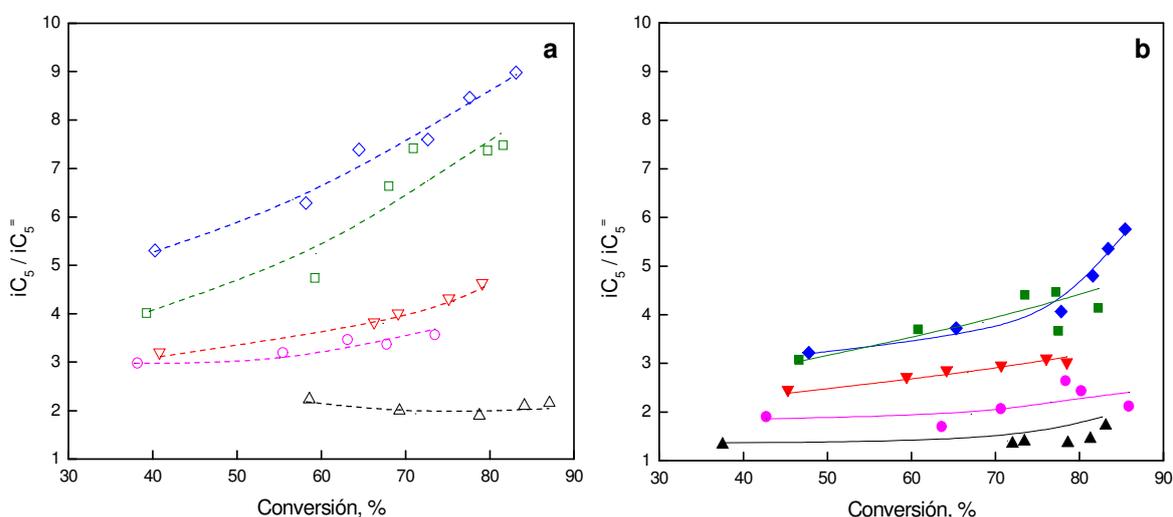


Figura IV.3. Relación isopentano a isoamileno en función de la conversión del VGO-M. Temperatura: (a) 500 °C y (b) 550 °C. E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

IV.d. Efecto de las propiedades de las alimentaciones en la producción y selectividad a isobutano

En la Figura IV.4 se muestran comparativamente las curvas de producción de isobutano en función de la conversión para las tres alimentaciones, sobre los catalizadores E-Cat M y E-Cat O y E-Cat P. Estos catalizadores fueron elegidos debido a que presentan selectividades a isobutano claramente diferenciadas. Puede verse en la Figura IV.4 que el efecto de la composición de las alimentaciones sobre la producción de isobutano es dependiente de las características del catalizador; en el caso de un catalizador con alta actividad y selectividad a isobutano como el E-Cat M, no es significativo, pero sí lo es en el caso de un catalizador con baja actividad y selectividad a isobutano como el E-Cat P. Como se informara en el Capítulo II “*Experimental*”, las alimentaciones difieren en su composición: el VGO-M y el VGO-P tienen ambas características parafínicas, mientras que el VGO-B es principalmente aromático. En el caso del catalizador E-Cat P las selectividades más altas observadas con alimentaciones parafínicas, comparadas con las obtenidas empleando la alimentación aromática, pueden ser justificadas considerando las características de las alimentaciones: los compuestos aromáticos no son tan propensos a generar compuestos parafínicos, algo que sí se observa para el caso de las alimentaciones VGO-M y VGO-P, de carácter parafínico. En el caso del catalizador E-Cat M, su alta actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno podrían hacer menos perceptible el impacto de la composición de la alimentación.

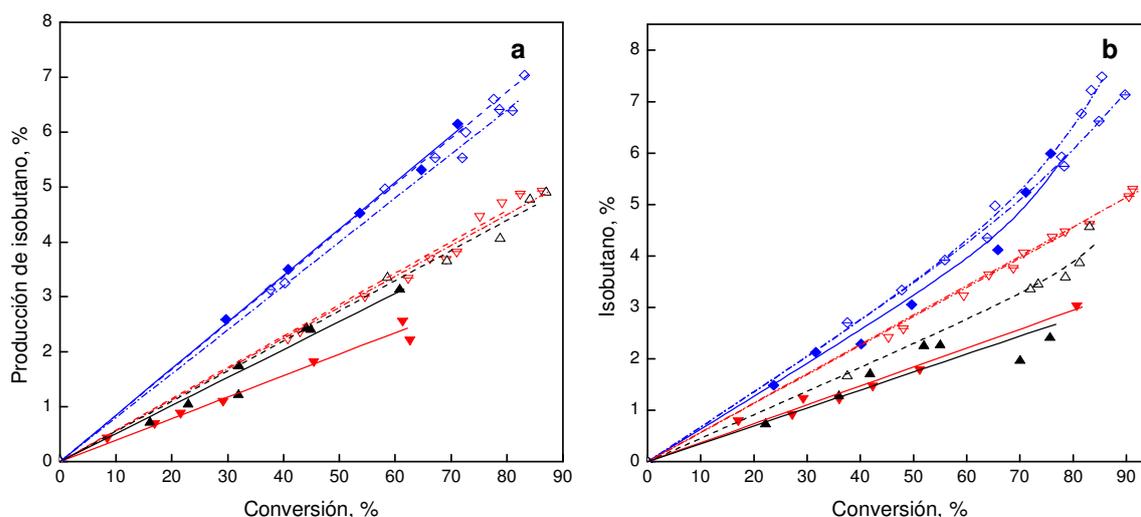


Figura IV.4. Producción de isobutano en función de la conversión de VGO. Temperatura: **(a)** 500 °C y **(b)** 550 °C. Alimentaciones: VGO-B (símbolos cerrados, líneas continuas), VGO-M (símbolos abiertos, líneas de trazo), VGO-P (símbolos abiertos y centrados, líneas de trazo y punto). Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼).

oo

Estos resultados obtenidos con el empleo del reactor Simulador de Riser CREC bajo condiciones típicas del proceso comercial en términos de temperatura de reacción, relación catalizador/alimentación y fluidodinámica, se pueden emplear para develar no solo las principales características de cada catalizador, sino también para la evaluación de parámetros específicos, como actividad, producción y selectividad de productos individuales o grupales, pudiendo establecerse ordenamientos comparativos. En el caso particular del isobutano se observa que es esencialmente un producto primario en la conversión del VGO y se mostró que la actividad es un parámetro importante que afecta su producción, aunque no en relación directa. La producción de isobutano puede relacionarse en forma importante también con la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador, una propiedad que depende de complejas interacciones entre factores como tamaño de celda unitaria de la zeolita, controlante de la densidad de sitios ácidos apareados, y contenido de tierras raras, además de las condiciones de reacción. Las propiedades de transferencia de hidrógeno también controlan la relación entre isobutano y olefinas del grupo C₄.

En relación al carácter de la alimentación, se confirmó que las alimentaciones parafínicas tienen mayor tendencia a la formación de isobutano. En particular, para catalizadores poco activos y con baja capacidad de transferencia de hidrógeno, el tipo de

alimentación tiene un gran impacto sobre la producción de isobutano; las alimentaciones aromáticas tienen tendencia a generar sobre estos catalizadores menores producciones de este compuesto. Además, un catalizador con alta actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno es menos sensible al carácter de la alimentación.

A partir de este análisis, se deduce que para predecir la producción de isobutano de manera más certera es necesario evaluar las performances de cada catalizador en forma completa, incluyendo la alimentación y las condiciones operativas. Es claro que este tipo de análisis, enfocado sobre compuestos de interés particular, como el isobutano, pueden complementar adecuadamente el procedimiento de evaluación de catalizadores de FCC.

IV.e. Referencias bibliográficas del Capítulo IV

- Buchanan, J.S. y Adewuyi, Y.G.; *Appl. Catal. A: General*, 134(2) (1996) 247.
- Canada Wordmark. Sitio internet: <http://www.ec.gc.ca/ozone/DOCs/SandS/FOAMS/EN/body.cfm>
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; en *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series, No. 291 (88) (1992) 38.
- Corma, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 49.
- Cumming K.A. y Wojciechowski B.W.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 144 (1996) 147.
- Humphries, A., Harris, D.H. y O'Connor P.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- Mavrouniotis, G.M., Cheng, W-C. y Peters, A.W.; en Ocelli M.L. (Ed.) "*Fluid Catalytic Cracking III*", ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington, DC (1994) 16.
- Ng, S., Yang, H., Wang, J., Zhu, Y., Fairbridge C. y Yui, S.; *Energy & Fuels* 15 (2001) 783.
- O'Connor, P., Hakuli-Pieterse, A., Humphries, A. y Francis, J.; *V Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico*, Maceio, Brasil, (2002) Anales p. 25.
- Wielers, A.F.H., Vaarkamp, M. y Post, F.M.; *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Williams, B.A., Babitz, S.M., Miller, J.T., Snurr, R.Q. y Kung, H.H., *Appl. Catal. A: General* 177 (1999) 161.
- Wojciechowski, B.W. y Corma, A.; *Chem. Ind. Ser.*, Vol. 25, M. Dekker Inc., New York, 1986.

Capítulo V:

RESULTADOS EXPERIMENTALES

REACTOR MAT

V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

REACTOR MAT

V.a Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las experiencias realizadas en el reactor MAT y el análisis de los mismos. De igual manera que con los datos reportados para el reactor Simulador de Riser CREC, se presentan los resultados de conversión, producción y selectividad a diferentes cortes o grupos y producciones individuales de compuestos de interés.

Las experiencias de conversión se realizaron con las mismas alimentaciones VGO-B, VGO-M y VGO-P y catalizadores E-Cat D, E-Cat M, E-Cat O, E-Cat P y E-Cat R que fueron utilizados en el Simulador de Riser CREC, y en la mayoría de los casos también a dos temperaturas de reacción (500 y 550 °C). De este modo se generó una base de información para luego establecer similitudes y diferencias entre ambos reactores. Las propiedades de las alimentaciones y catalizadores utilizados se describen en el Capítulo II punto II.c. “*Caracterización de alimentaciones y catalizadores empleados*”. En todos los casos se utilizó una masa de catalizador de 4 g, con un caudal de alimentación de 2,6 g min⁻¹. Los tiempos de operación se variaron entre 15 y 40 segundos, lo que permite lograr una relación catalizador a reactivo acumulativa (C/O) entre 2,3 y 6,2. El valor de este parámetro se calcula asignando como masa de reactivo en contacto con el catalizador al total alimentado durante toda la experiencia, es decir, caudal por tiempo de alimentación.

Se aprecia que estas condiciones no son exactamente las que corresponden a la técnica MAT (ASTM D 3907-03). Al igual que la mayoría de los usuarios de la misma, se decidió recurrir a valores de parámetros experimentales que permitiera una operación más adecuada para alcanzar los objetivos planteados. No obstante, estos cambios no representan un alejamiento sustancial de la técnica estandarizada sino, en particular para esta Tesis, la posibilidad de establecer comparaciones válidas con otros dispositivos experimentales.

Como se discutiera en el Capítulo I, este reactor es ampliamente empleado para diferentes estudios en relación al FCC: selección y evaluación de catalizadores (Corma y col., 1988; Moorehead y col., 1993; Young, 1993; Wallenstein y col., 1998), determinaciones de selectividad (McElhiney, 1988), análisis cinético de reacciones de craqueo (Wallenstein y Alkemade, 1996; Ng y col., 2002) y evaluación de diferentes alimentaciones (Ng y col., 2004a y 2004b).

V.b. Actividad de los catalizadores. Análisis de la performance de conversión de las distintas alimentaciones

En la Figura V.1 se presentan las conversiones obtenidas para todas las alimentaciones y catalizadores empleados, en función del tiempo de operación. Como era de esperar, la pendiente de las curvas es negativa, ya que el MAT es un reactor de lecho fijo operado de manera continua con permanente disminución de la relación C/O, definida de la manera en que se lo hace en el reactor MAT, además se conducen reacciones químicas con desactivación del catalizador. La conversión se determina sobre muestras de efluentes líquidos y gaseosos acumulados durante todo el tiempo de operación, como se discutiera en el Capítulo II punto II.b.5. “*Conversión y balance de masas en el reactor MAT*”.

Al igual que en las experiencias realizadas en el Simulador de Riser CREC, se aprecian diferencias entre catalizadores para una misma alimentación, temperatura y tiempo de operación. Claramente, se observa que los catalizadores más activos son el E-Cat D y E-Cat M, en este orden, mientras el E-Cat O y el E-Cat P muestran los valores de conversión más bajos. El E-Cat R presenta en general una reactividad intermedia. Este ordenamiento no es exactamente el mismo que el observado en el Simulador de Riser CREC. Las diferencias y similitudes entre los reactores serán discutidas en profundidad en el Capítulo VI.

Se observa en las Figuras V.1a, V.1c y V.1d que el nivel de conversión es mayor a temperaturas más elevadas, lo cual es consistente con el aumento en las velocidades de reacción en función de la temperatura.

Para un mismo catalizador, como por ejemplo el E-Cat M o E-Cat P, temperatura y tiempo de experiencia, el orden de reactividad de las alimentaciones es VGO-P (carácter parafínico) > VGO-B (carácter aromático) \approx VGO-M (carácter parafínico). Este orden de reactividad no es el esperable, ya que la alimentación VGO-B presenta características aromáticas, lo que la hace más refractaria. Además, la presencia de nitrógeno básico en esta alimentación hace que el efecto desactivante del mismo sobre el catalizador debería ser más notable en este reactor MAT, dado su tipo de operación. Por lo tanto, la alimentación VGO-B debería estar última en el orden de reactividad.

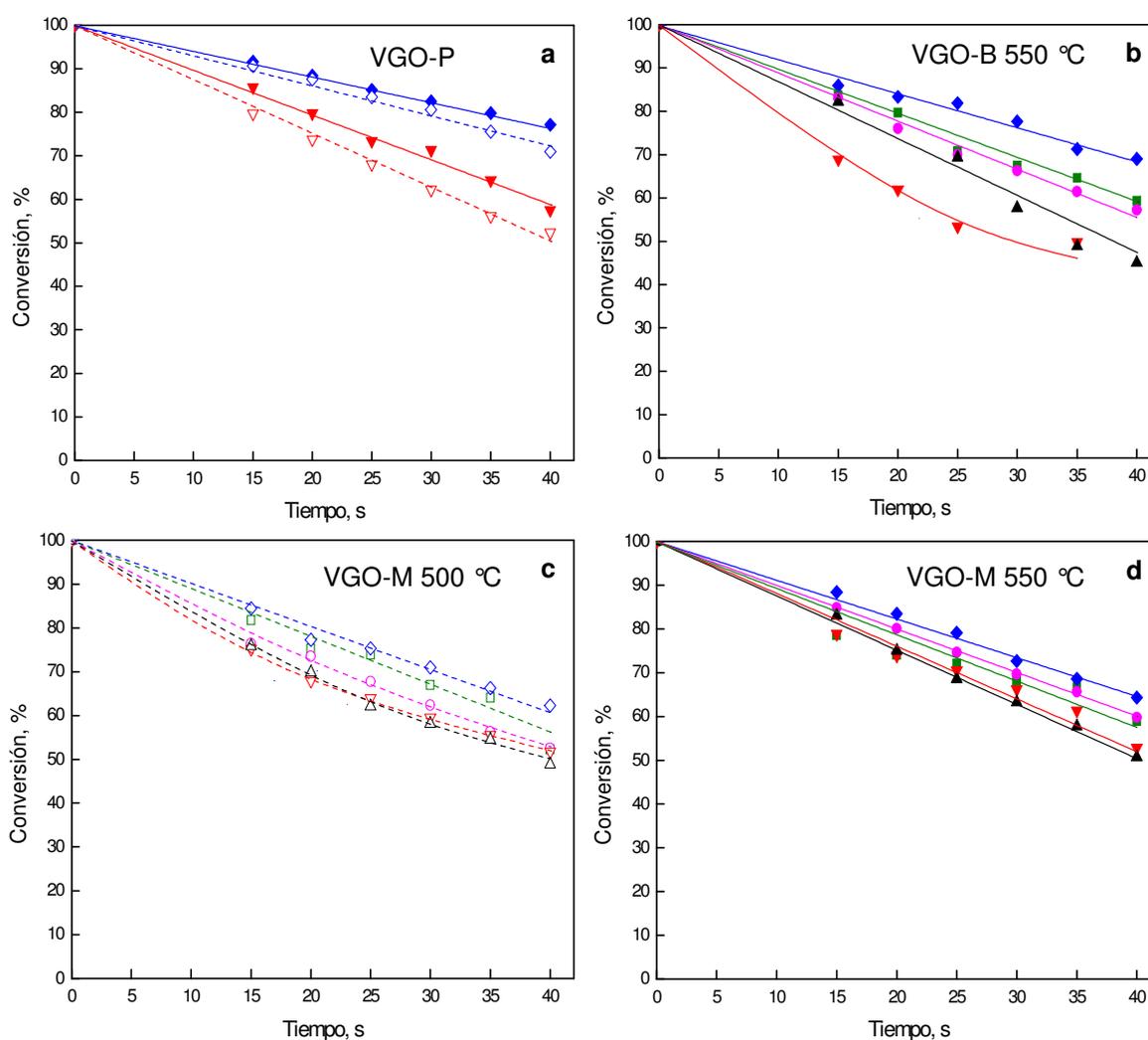


Figura V.1. Conversión en función del tiempo de operación. (a) VGO-P 500 °C (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Debe tenerse presente que la operación de este tipo de reactores según la técnica MAT (ver Capítulo II punto II.a.3. “Reactor de Test de Micro Actividad (MAT)”),

requiere acumular productos condensados y gaseosos en cada experiencia durante el tiempo de reacción preestablecido, para luego determinar la conversión y producciones. Dado que los valores instantáneos cambian en función del tiempo por efecto de la desactivación, los valores de conversión y producciones calculados necesariamente representan magnitudes promedio en el tiempo de operación. A partir de la fuerte caída de la conversión en función del tiempo presentado en la Figura V.1 se puede deducir que la desactivación es de magnitud importante, por lo que los cambios en selectividad en función del tiempo de operación indefectiblemente serán importantes.

Debe hacerse notar que las gráficas de conversión en función del tiempo deben tener valor nulo de conversión para tiempos de operación cero. Sin embargo, el tiempo de residencia de la alimentación en el lecho catalítico es extremadamente bajo. Teniendo en cuenta las condiciones de operación (temperatura, caudal, masa de catalizador, densidad y porosidad del lecho, y dimensiones del reactor) el tiempo necesario para que la alimentación atraviese el lecho catalítico es de 0,07 s, y dada la alta actividad del catalizador a tiempos iniciales la conversión es 100 % para el comienzo de la experiencia.

V.b.1. Análisis de la conversión instantánea en función del tiempo

En esta sección se discutirá la evolución de la conversión instantánea en función del tiempo de operación a partir de un análisis matemático de los datos experimentales, siguiendo la metodología propuesta anteriormente por Rawet (1998).

Como se discutiera anteriormente, la técnica de este reactor establece que los productos obtenidos durante cada experiencia sean acumulados y evaluados posteriormente, por lo tanto los resultados obtenidos son valores promedios de todo el tiempo de operación.

Una propiedad promedio en el tiempo es función de la propiedad instantánea a partir de la siguiente ecuación:

$$\bar{\chi}(t) = \frac{1}{t} \int_0^t \chi(t) dt \quad (V-1)$$

siendo:

$\bar{\chi}(t)$: propiedad promedio en el tiempo t ,

$\chi(t)$: propiedad instantánea, y

t : tiempo.

Experimentalmente en el reactor MAT se obtiene la conversión promedio $\bar{\chi}(t)$, y a partir de la ecuación (V-1) puede calcularse la conversión instantánea $\chi(t)$ según:

$$\chi(t) = \frac{d[\bar{\chi}(t) \cdot t]}{dt} \quad (\text{V-2})$$

Para hacer el análisis matemático planteado en la ecuación V.2 es necesario contar con alguna función que describa en forma precisa los puntos experimentales y que además la derivada del producto de la conversión y el tiempo respecto del tiempo, en la ecuación propuesta, tenga un comportamiento cinético consistente. Otra alternativa es derivar el producto $\bar{\chi}(t) \cdot t$ en forma numérica, sin la necesidad de emplear una ecuación de ajuste en función del tiempo. Los resultados mostrados en la Figura V.2, obtenidos según una regresión para $\bar{\chi}(t) \cdot t$ evidencian una caída notable de la conversión en función del tiempo, producto de la constante disminución de la relación C/O, dada la forma de operación del reactor MAT, y de la fuerte desactivación que genera el coque sobre el catalizador.

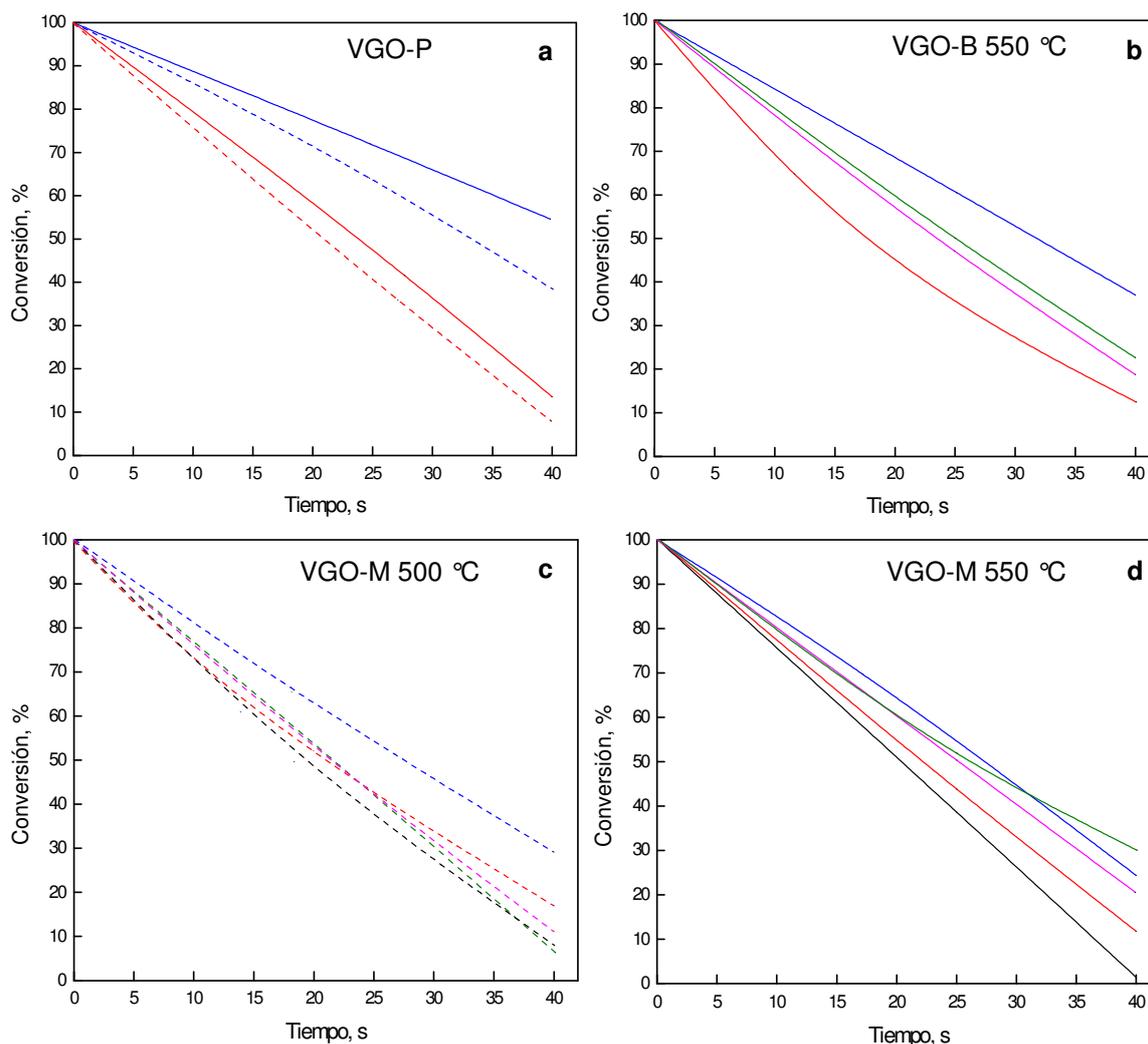


Figura V.2. Conversión instantánea en función del tiempo de operación. Alimentación: (a) VGO-P 500 (línea de trazo) y 550 °C (línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Catalizadores: E-Cat D, E-Cat M, E-Cat O, E-Cat P, E-Cat R.

Esto es consistente con los resultados de deposición carbonosa que se obtuvieron y que se analizarán en detalle en el punto V.c.3. “*Coque*”. Sin embargo, debe hacerse notar que los resultados no son representativos del proceso, ya que se evidencia a tiempos prolongados que la conversión instantánea en algunos casos disminuye hasta hacerse nula (ver Figura V.2d, alimentación VGO-M, 550 °C, catalizador E-Cat O).

Los resultados de producción y selectividad de hidrocarburos o grupos de hidrocarburos en este capítulo son informados en función de la conversión promediada.

V.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos

V.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG

Las producciones de LPG obtenidas para todos los catalizadores y alimentaciones empleados se informan en la Figura V.3, junto con las selectividades en la Tabla V.1. Puede observarse que los resultados en este reactor sugieren que este corte presenta ciertas características de producto secundario en función de la conversión. Este comportamiento puede deberse a la alta actividad que presentan los catalizadores a bajos tiempos de operación (altas conversiones) lo que genera un craqueo mayor de la alimentación y, además, un sobrecraqueo de otros cortes, como la gasolina y el LCO. Las producciones de LPG obtenidas a 80 % de conversión, entre 10 y 20 % según el catalizador, alimentación y temperatura utilizadas, están en el rango informado por otros autores utilizando también reactores de lecho fijo tipo MAT (12,1 % reportado por Corma y col., 2002b; 15 a 20 % reportado por Ng y col., 2004b) pero algo menores respecto de los datos obtenidos a nivel industrial, los cuales se encuentran entre 8 y 17 % para el modo destilados medios, 18 y 26 % para el modo gasolina y 37 % para el modo olefinas (King, 1992; Mandal y col., 1994), con temperaturas de reacción de 480, 530 y 550°C respectivamente. Como era de esperar, y coincidentemente con lo informado por otros autores, la producción y selectividad de LPG fue mayor a mayores niveles térmicos.

En particular, dado el carácter secundario que presenta el corte para determinados casos de temperatura, catalizador y alimentación, la selectividad del mismo es fuertemente dependiente del valor de conversión al cual se evalúe, tal como se observa en la Tabla V.1. Esto puede ejemplificarse claramente con el caso de los catalizadores E-Cat M y E-Cat O para la alimentación VGO-M a 550°C: a 55 % de conversión el catalizador E-Cat O presenta una selectividad notablemente mayor a la del E-Cat M, con diferencias del 36 %, mientras que a conversiones mayores las selectividades se acercan de manera importante, con diferencias que se reducen al 5 %.

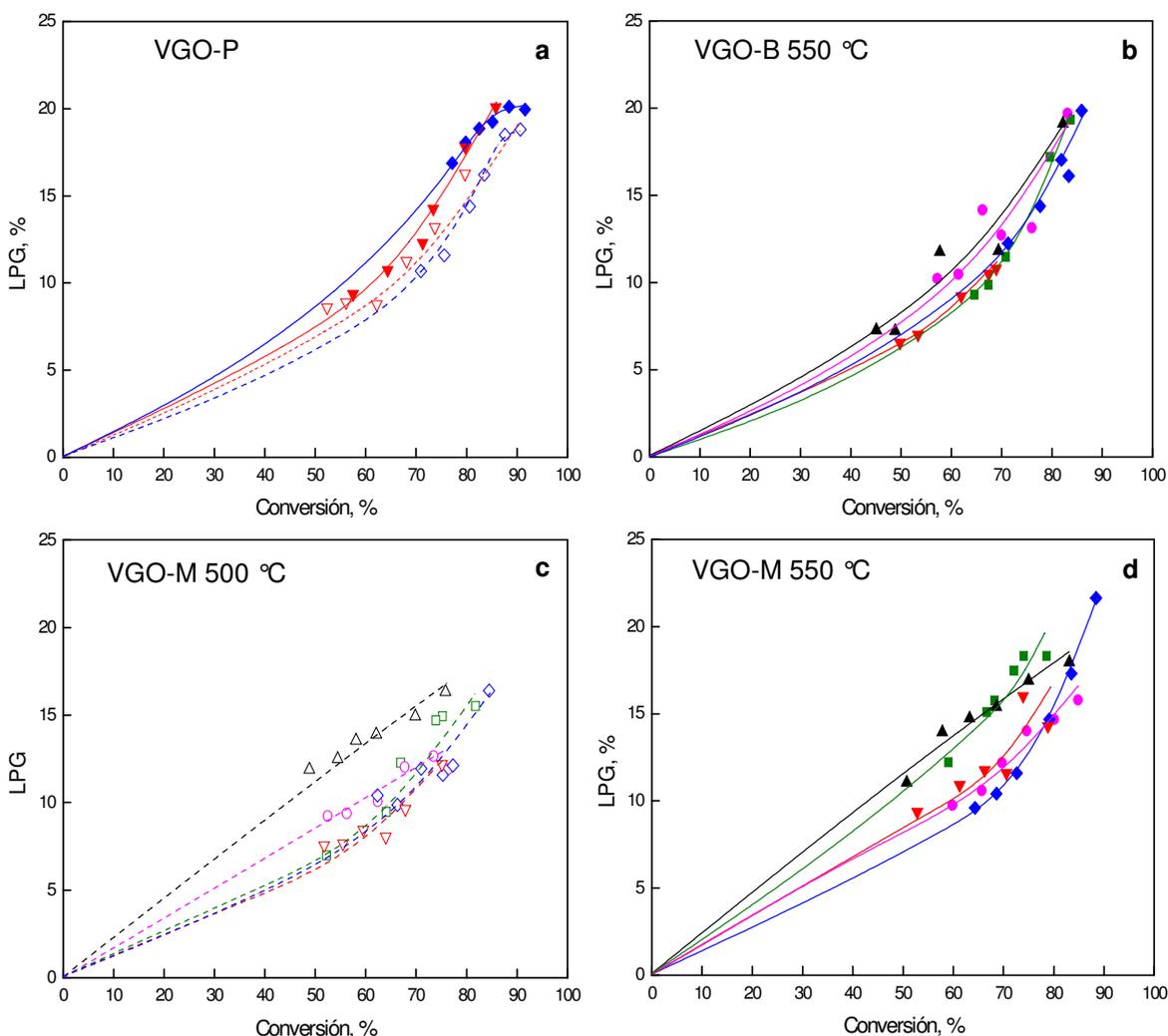


Figura V.3. Producción de LPG en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Tabla V.1 Selectividades al corte LPG (%) a diferentes conversiones

Alim.	VGO-B		VGO-M				VGO-P					
	Conv.(%)	55	80	55	80	500	550	55	80	500	550	
Temp.(°C)	550	550	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	13,2	21,1	13,6	21,5	19,4	25,6*	--	--	--	--	--	--
E-Cat M	14,5	20,0	13,5	14,2	18,1	19,4	12,7	18,0	18,1	22,4		
E-Cat O	17,1	22,6	21,9	22,5	21,9*	22,5	--	--	--	--		
E-Cat P	13,5	20,5*	12,7	17,4	17,5*	21,3	14,2	15,4	18,4	21,8		
E-Cat R	16,0	22,0	17,3	16,4	17,0*	18,9	--	--	--	--		

* valores extrapolados

Como se observa en la Figura V.3 en particular para la alimentación parafínica VGO-M, esta tendencia del LPG a presentar características de producto primario estable más secundario se aprecia claramente para la mayoría de los catalizadores y a ambas temperaturas. Sólo sobre el catalizador E-Cat O, que presenta las mayores producciones de LPG a las dos temperaturas analizadas, se observa un comportamiento primario estable. Los catalizadores más activos, E-Cat D y E-Cat M, presentan comportamientos similares a baja temperatura, mientras que para 550 °C el E-Cat D presenta valores considerablemente mayores que el E-Cat M. Es de destacar que el orden de producciones de LPG no es exactamente el mismo a ambas temperaturas. Para conversiones intermedias de 60-65 % se obtienen diferencias de hasta 7 puntos de producción entre catalizadores.

Similares resultados se observan empleando la alimentación VGO-P, tanto a 500 como a 550 °C para los dos catalizadores analizados, E-Cat M y E-Cat P.

En el caso del VGO-B, de características aromáticas, se observa un comportamiento similar para los cinco catalizadores empleados, lo que incluye la tendencia al comportamiento de producto secundario aún para el catalizador E-Cat O. Las diferencias de producción entre los catalizadores para una conversión de 60-65 % no superan los 4 puntos. Esto refuerza la hipótesis ya formulada de que el análisis para la evaluación de catalizadores de craqueo catalítico necesariamente debe realizarse teniendo en cuenta el par alimentación-catalizador, además de las condiciones o parámetros operativos.

En lo que respecta al tipo de alimentación, en general puede observarse, tanto en la Figura V.3 como en la Tabla V.1, que aquellas con características parafínicas son más propensas a formar LPG que la aromática VGO-B. Las diferencias son muy importantes en el caso del catalizador E-Cat P, entre 2 y 3 % para conversiones del 70 %, pero no tan notables en el caso del catalizador E-Cat M.

En particular para la alimentación VGO-P sobre el catalizador E-Cat M se puede observar para ambas temperaturas una leve disminución de la producción a altos niveles de conversión (mayor a 85 %). Este comportamiento no se observó en ningún otro caso. Esto indicaría que esta alimentación es más fácilmente craqueable que las otras utilizadas (como fue discutido y confirmado en el punto V.b. “*Actividad de los*

catalizadores. Análisis de la performance en función de sus propiedades”, principalmente al emplear un catalizador muy activo.

V.c.2. Gasolina

En la Figura V.4 se muestra la producción de gasolina en función de la conversión para todos los catalizadores y alimentaciones en las condiciones empleadas, donde se puede observar claramente que la producción tiende a disminuir para altas conversiones, después de pasar por un máximo.

Esto se puede atribuir a que a bajos tiempos de contacto, en lo que se observan conversiones altas, la reducida cantidad de alimentación que ingresa al reactor encuentra una cantidad importante de catalizador regenerado, con máxima actividad. En estas condiciones, la gran actividad catalítica hace que la conversión del VGO sea muy elevada y que los productos formados sean principalmente compuestos livianos. Para experiencias más prolongadas, donde la desactivación es más importante, el corte gasolina adquiere valores mayores en su producción, a pesar de que en ningún caso supera el 40 %, un dato que contrasta fuertemente con valores de refinería y con los obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC en condiciones análogas.

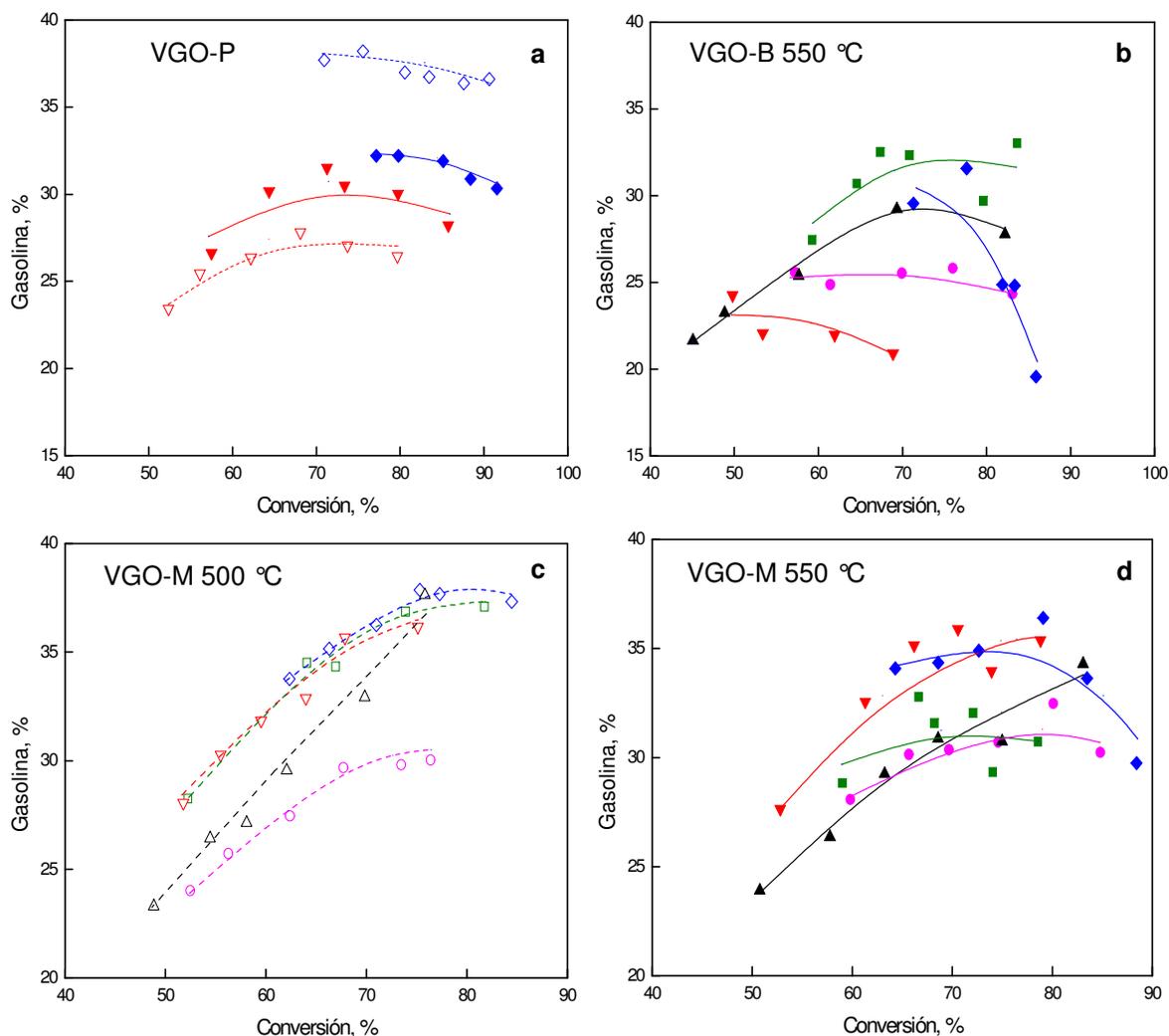


Figura V.4. Producción de gasolina en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

En las experiencias aún más prolongadas, la desactivación es mayor dada la mayor formación de coque, y la conversión resulta menor, lo que hace que la producción de gasolina disminuya considerablemente, al igual que la de los otros grupos de hidrocarburos.

Este tipo de curvas sugiere la existencia de un régimen de sobrecoque para la gasolina, y ha sido interpretado en tal sentido por otros autores al convertir alimentaciones comerciales. Rawet (1998) mostró que la máxima producción de gasolina no supera el 45 % para una conversión del 87 %. Myrstad y Engan (1998), empleando un reactor MAT modificado, convirtieron residuos observando el mismo comportamiento, esta vez con producciones de gasolina entre 45 y 50 % para un rango

de conversiones de 72 a 83 %. Ng y col. (2004a) analizaron 10 alimentaciones de diferentes procedencias dentro de la refinería teniendo el máximo de producciones de gasolina entre 36 y 53 % en un rango de conversiones entre 60 y 80 %, salvo para el caso de emplear fondos de hidrocrackeo conformados principalmente por cicloparafinas que presentan el máximo de producción de 65 % para una conversión de 85 %. Ancheyta-Juarez y col. (2001) analizaron las producciones de diferentes alimentaciones tradicionales con agregado de LCO; en esos casos se observó una tendencia de producción de gasolina creciente con la conversión, con disminución de pendiente que insinuaría el inicio del régimen de sobrecraqueo.

Tabla V.2: Selectividades a gasolina en los productos del craqueo (%) para conversión de 80 %

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
Temp. (°C)	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	--	40,0	46,0	38,4	--	--
E-Cat M	32,7	31,3	46,9	45,5	46,3	40,3
E-Cat O	--	35,6	50,0*	41,3	--	--
E-Cat P	--	25,0*	44,4	44,1	33,0	37,5
E-Cat R	--	31,3	37,5*	38,8	--	--

* valores extrapolados

Las selectividades a gasolina obtenidas en este reactor continuo de lecho fijo mostradas en la Tabla V.2, evidencian valores muy inferiores a los comerciales, los cuales están en el orden del 55 % (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994) a conversiones cercanas al 80 %, pero similares a los obtenidos por otros autores (Rawet, 1998; Myrstad y Engan, 1998; Ng y col., 2004a). Debido a que la selectividad a gasolina es variable en función de la conversión, no se puede adoptar un valor representativo para cada par catalizador-alimentación evaluado a una dada temperatura. Es por esta razón que en la Tabla V.2 se indican las selectividades a un valor de conversión dado. Es de destacar que otros autores evalúan y comparan la selectividad para distintos catalizadores o alimentaciones en el valor máximo de producción de gasolina cualquiera sea la conversión (Ng y col., 2004b). Corma y col. (2002a), llevando a cabo experiencias en un reactor MAT en condiciones similares a las utilizadas en esta Tesis (C/O 5,45, temperatura de 510°C y 30 s de tiempo de contacto con un caudal de alimentación de

1,8 g min⁻¹), informan selectividades a gasolina cercanas a las obtenidas en este trabajo, al craquear una alimentación con características parafínicas, empleando un catalizador comercial equilibrado en planta con 2,7 % de tierras raras y TCU de 24,30 Å.

Se observa una conservación del corte gasolina a menor nivel térmico. Esto se debe a que a altas temperaturas el craqueo de la alimentación a productos más livianos y el sobrecraqueo de los productos es más evidente; por consiguiente, a 500 °C la selectividad a gasolina es mayor. Esto es coincidente con lo reportado por otros autores, ya sea a nivel de laboratorio (Torre y col., 2007) como comercial (Stokes y col., 1990).

La calidad de la gasolina (RON, Tabla V.3) presenta valores superiores a los observados en el reactor Simulador de Riser CREC y en refinerías, como se discutirá en el Capítulo VI, fundamentalmente debido a la alta proporción de productos de carácter aromático obtenidos en este reactor (este punto se discutirá en detalle en la sección V.d.3. “Composición de la gasolina: incidencia de las propiedades del catalizador, características de la alimentación y condiciones de reacción - Aromáticos”). Como era de esperar, los valores de RON son mayores para altas temperaturas, debido a la mayor incidencia de la temperatura sobre las reacciones de craqueo frente a las de transferencia de hidrógeno: consecuentemente las olefinas se preservan aumentando el valor de RON, junto con la alta proporción de aromáticos presentes en el corte. En todos los casos, el catalizador E-Cat M es el que presenta menores valores de octanaje.

Tabla V.3: Valores de índice de octanos (RON) promedio.

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
Temp. (°C)	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	--	97,2	93,9	96,0	--	--
E-Cat M	95,0	96,6	93,8	96,0	94,1	96,4
E-Cat O	--	97,4	96,6	97,3	--	--
E-Cat P	--	98,2	94,7	96,3	95,4	96,7
E-Cat R	--	98,7	95,6	97,2	--	--

La alimentación VGO-B, de carácter aromático, es la que presenta mayores valores de octanaje. Las causas se verán a continuación con el análisis de composición de la gasolina y de la incidencia de las características de la alimentación.

V.c.3. Coque

En la Figura V.5 se muestran las producciones de coque en función de la conversión, mientras que en la Tabla V.4 se presentan las selectividades a una conversión del 80 %.

Las producciones de coque son en todos los casos crecientes con la conversión, siendo muy importante su dependencia con dicha variable. Los valores son muy superiores a los reportados en bibliografía para datos industriales (Mandal y col., 1994, Nalbandian y col., 1994) y también por otros autores en trabajos de laboratorio (Corma y col., 2002b; Ng y col., 2006).

Existe una opinión única entre diferentes autores acerca de que los niveles de producción de coque para el reactor MAT son superiores a los obtenidos en refinerías y en otros reactores (Sapre y Leib, 1991; Corma y col., 2002a y 2002b; Ng y col., 2004a y 2006). Dicha afirmación es confirmada en esta Tesis. Las altas producciones obtenidas en este trabajo, indicarían que la generación de coque en este reactor está fuertemente influenciada por su diseño y operación. El lecho catalítico, al ser fijo y recibir permanentemente la alimentación fresca en su parte inicial, se desactiva en forma no homogénea, generándose una gran cantidad de coque en el inicio del lecho y perfiles axiales (Tsai y col., 1989), seguramente radiales, y cambiantes en función del tiempo. Además de una caída abrupta en la actividad del catalizador en la parte inicial del lecho, esto provoca importantes cambios de selectividad en función de la conversión para todos los grupos de productos, lo cual genera resultados no representativos del nivel de conversión observado.

En función de la temperatura, no se observan diferencias notables para una alimentación, valor de conversión y catalizador dados. Sin embargo, se pueden apreciar netas diferencias entre las alimentaciones parafínicas respecto de la aromática VGO-B. Esta última genera mayores producciones de coque.

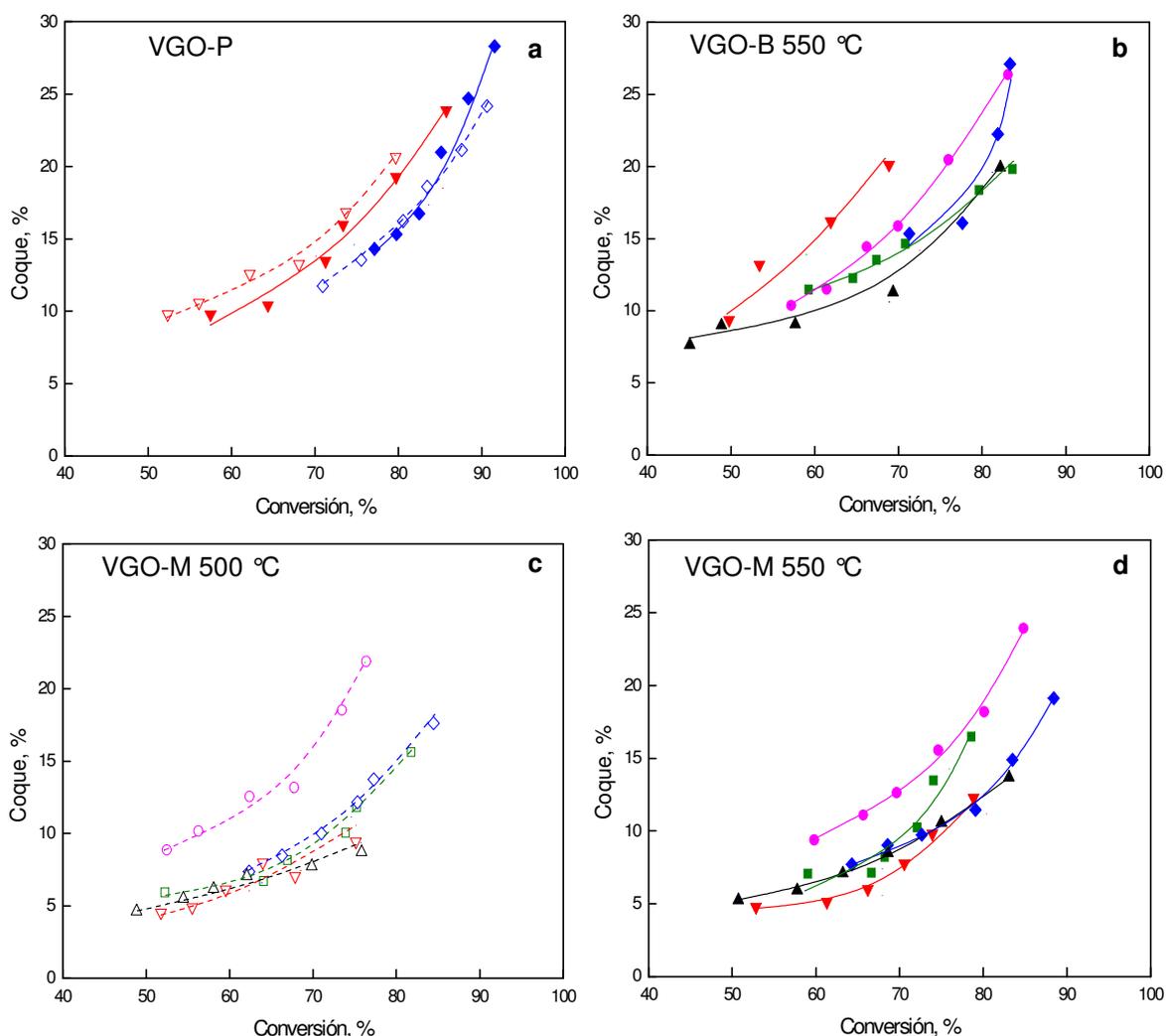


Figura V.5. Producción de coque en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Tabla V.4. Selectividades de coque (%) a 80 % de conversión.

VGO	VGO-B		VGO-M		VGO-P	
	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	--	18,4	13,2	15,6	--	--
E-Cat M	--	22,4	14,9	13,8	16,7	15,9
E-Cat O	--	17,2	9,4	12,1	--	--
E-Cat P	--	15,0	10,4	11,3	19,5	19,6
E-Cat R	--	23,5	21,9	19,3	--	--

V.d. Composición de la gasolina: incidencia de las propiedades del catalizador, las características de la alimentación y las condiciones de reacción

V.d.1. Parafinas

En la Figura V.6 se informa la producción de parafinas en el rango de la gasolina obtenida en las experiencias realizadas. Puede observarse que en general y, como era de esperar, la misma es creciente en función de la conversión. A las elevadas conversiones observadas a bajos tiempos de operación y con catalizador extremadamente activo, las parafinas son producto de las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno. Las olefinas que se forman inicialmente por craqueo rápidamente se consumen para transformarse en parafinas por transferencia de hidrógeno.

Realizando un análisis de la evolución de la producción de parafinas por número de átomos de carbono, se observa que el crecimiento en función de la conversión estaría regido por la evolución de las parafinas del grupo C₅ y C₆, ya que la producción de las parafinas de C₇ se mantiene constante, mientras disminuye la producción de las parafinas de mayor peso molecular, probablemente como producto de las reacciones de sobre craqueo más evidentes a conversión elevada. En particular, para el catalizador E-Cat M sobre la alimentación VGO-M a 550 °C se observa el crecimiento en las parafinas del grupo C₅, pero no para los restantes grupos. Las parafinas C₆ se mantienen constantes mientras que las de mayor peso molecular decrecen en función de la conversión.

En función de la composición de la alimentación se puede observar que las alimentaciones de carácter parafínico VGO-M y VGO-P presentan las mayores producciones de parafinas en el rango C₅-C₁₂ en comparación con las producciones obtenidas con la alimentación aromática VGO-B.

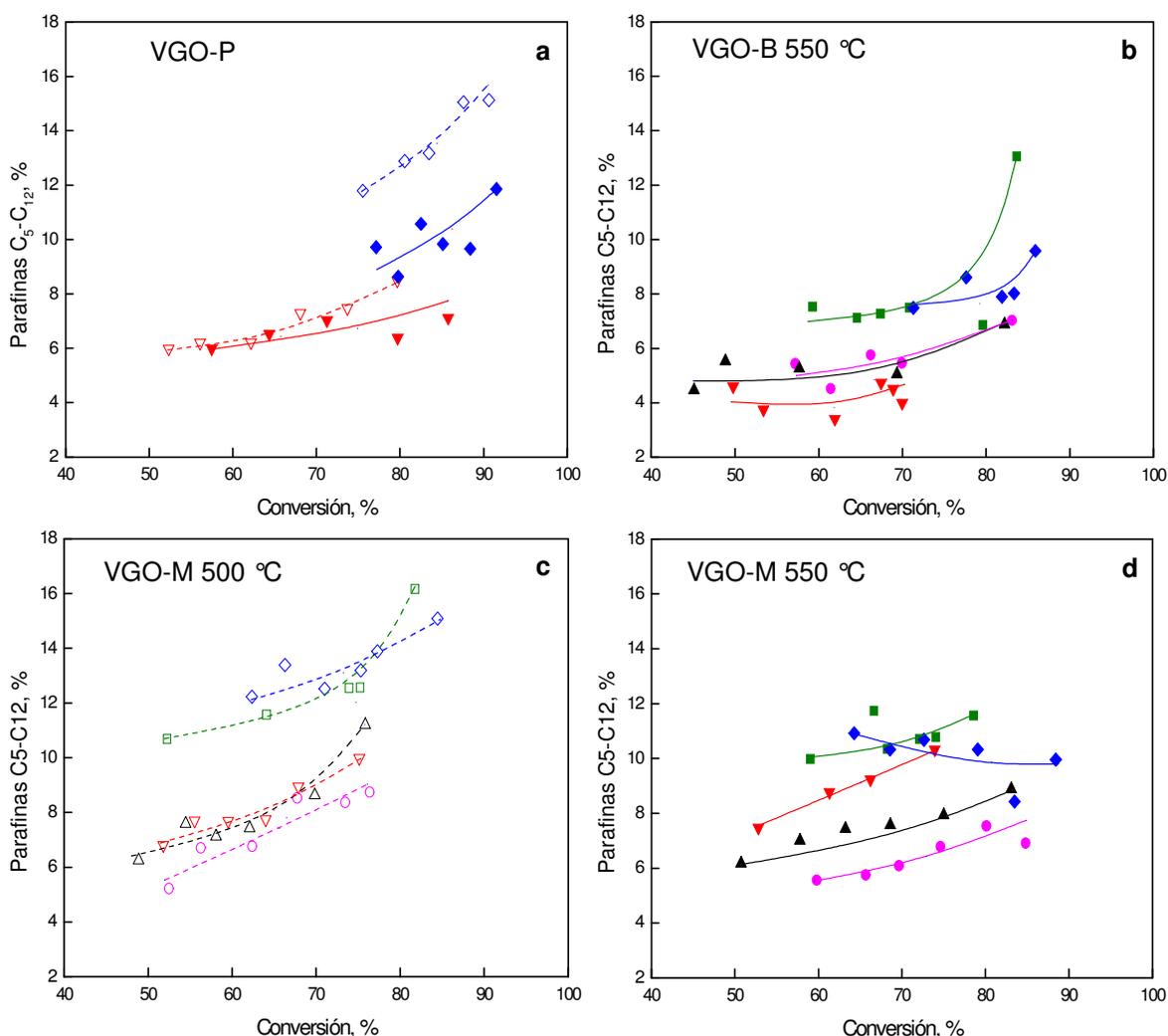


Figura V.6. Producción de parafinas C_5-C_{12} en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

El contenido de parafinas en el corte gasolina, según se observa en la Figura V.7, es obviamente una consecuencia de la evolución propia de las parafinas en el rango C_5-C_{12} (Figura V.6) y de la producción de gasolina (Figura V.4) en función de la conversión. Algunos autores evalúan la composición del corte a máxima producción de gasolina (Ng y col., 2004b). En la mayoría de los casos, la evolución es creciente con la conversión, con un aumento de la pendiente a partir de valores cercanos al 80 % de conversión.

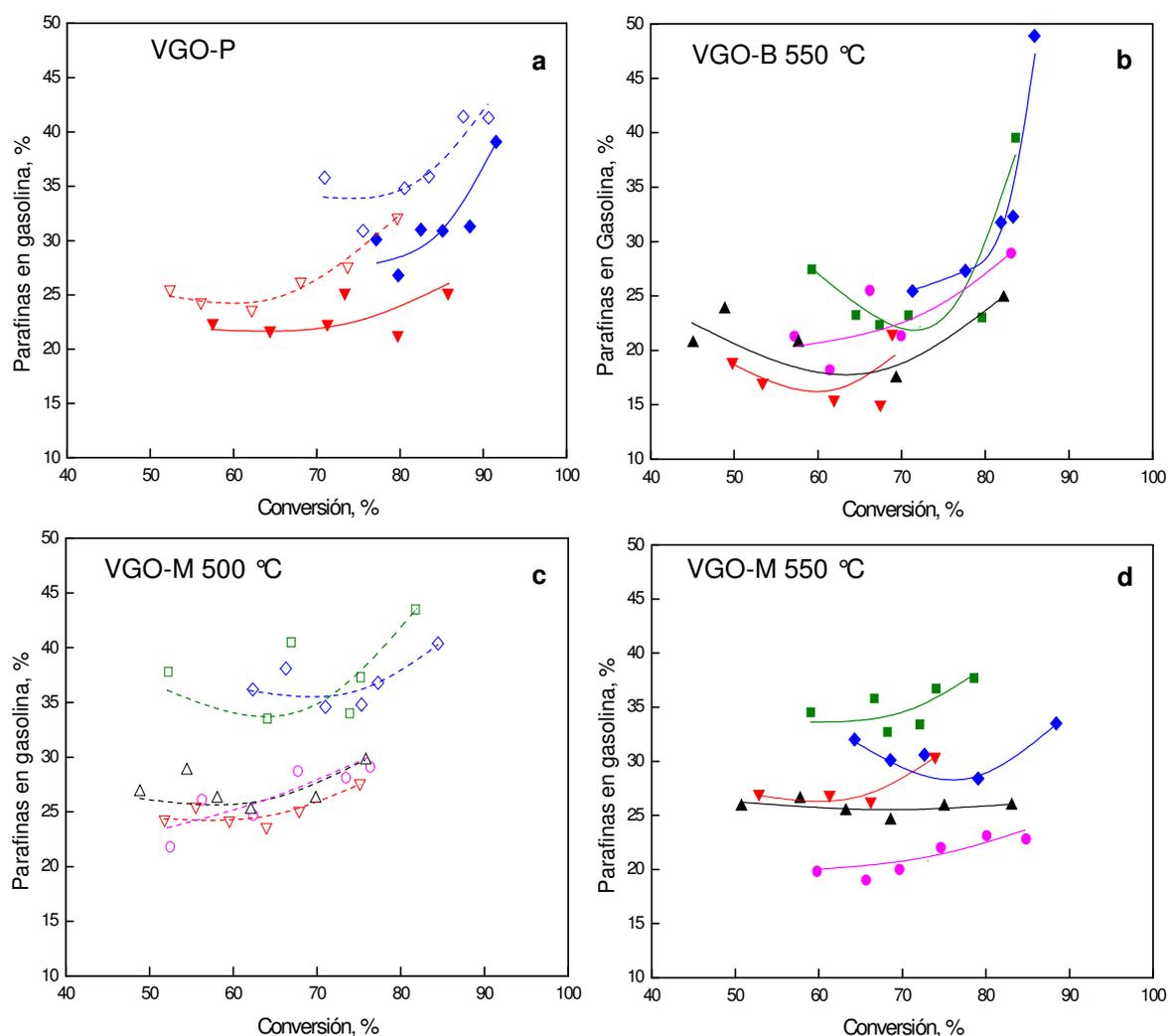


Figura V.7. Composición de la gasolina. Parafinas en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Para la alimentación parafínica VGO-M se observan a baja temperatura altas proporciones de parafinas en gasolina para los catalizadores E-Cat M y E-Cat D, ambos de alta actividad y capacidad de transferencia de hidrógeno. A 550 °C las producciones sobre estos catalizadores siguen siendo las más altas, aunque en este caso no se evidencia tanta diferencia con el resto de los catalizadores empleados. El E-Cat O presenta bajas producciones y proporciones de parafinas a 550 °C, dada su baja capacidad a la transferencia de hidrógeno.

En lo que respecta a las alimentaciones utilizadas, a partir de las Figuras V.6 y V.7 surge que el VGO-P presenta una tendencia creciente a la producción de parafinas con la conversión. La alimentación aromática VGO-B presenta proporciones

considerablemente más bajas de parafinas en comparación con las otras alimentaciones para igual catalizador, conversión y temperatura. Esto puede deberse principalmente a que su característica aromática favorece la formación de compuestos de este tipo en el corte gasolina por desalquilación, como se confirma en el punto V.d.3. “Aromáticos”, y además las reacciones de transferencia de hidrógeno, productoras de parafinas y aromáticos, pueden verse desfavorecidas por la mayor cantidad de compuestos aromáticos presentes en esta alimentación.

Los valores de proporción de parafinas en la gasolina obtenidos son cercanos a los reportados por otros autores empleando también un reactor de lecho fijo, similares niveles de conversión y temperatura y un catalizador comercial equilibrado en planta (Corma y col., 2002a).

V.d.2. Olefinas

En la Figura V.8 se informan las producciones de olefinas en el rango de la gasolina en función de la conversión para todos los catalizadores y alimentaciones utilizados. Puede observarse que en general la producción disminuye para valores altos de conversión, mayores al 70 %.

Un ion carbenio adsorbido sobre la superficie puede *i*) recibir un ion hidruro de una molécula, por ejemplo un compuesto nafténico de la alimentación, coadsorbida para desorber como parafina o, *ii*) craquear para formar una olefina y un ion carbenio de menor peso molecular. Cuando los sitios ácidos están aislados, la transferencia de hidruros se ve desfavorecida y prevalece el craqueo a olefinas. Cuando hay un número elevado de sitios ácidos, puede predominar la transferencia de hidrógeno y aumentar la proporción de parafinas (Pine y col., 1984). Ésta sería la situación en los primeros estadios de la reacción, con alta disponibilidad de sitios libres. Para este reactor esto es consistente con la baja proporción de olefinas observada a alta conversión y la elevada proporción de coque, probablemente derivada de la deshidrogenación de nafténicos dadores de hidruros y de la condensación de anillos poliaromáticos presentes en gran medida dada la fuerte desalquilación inicial.

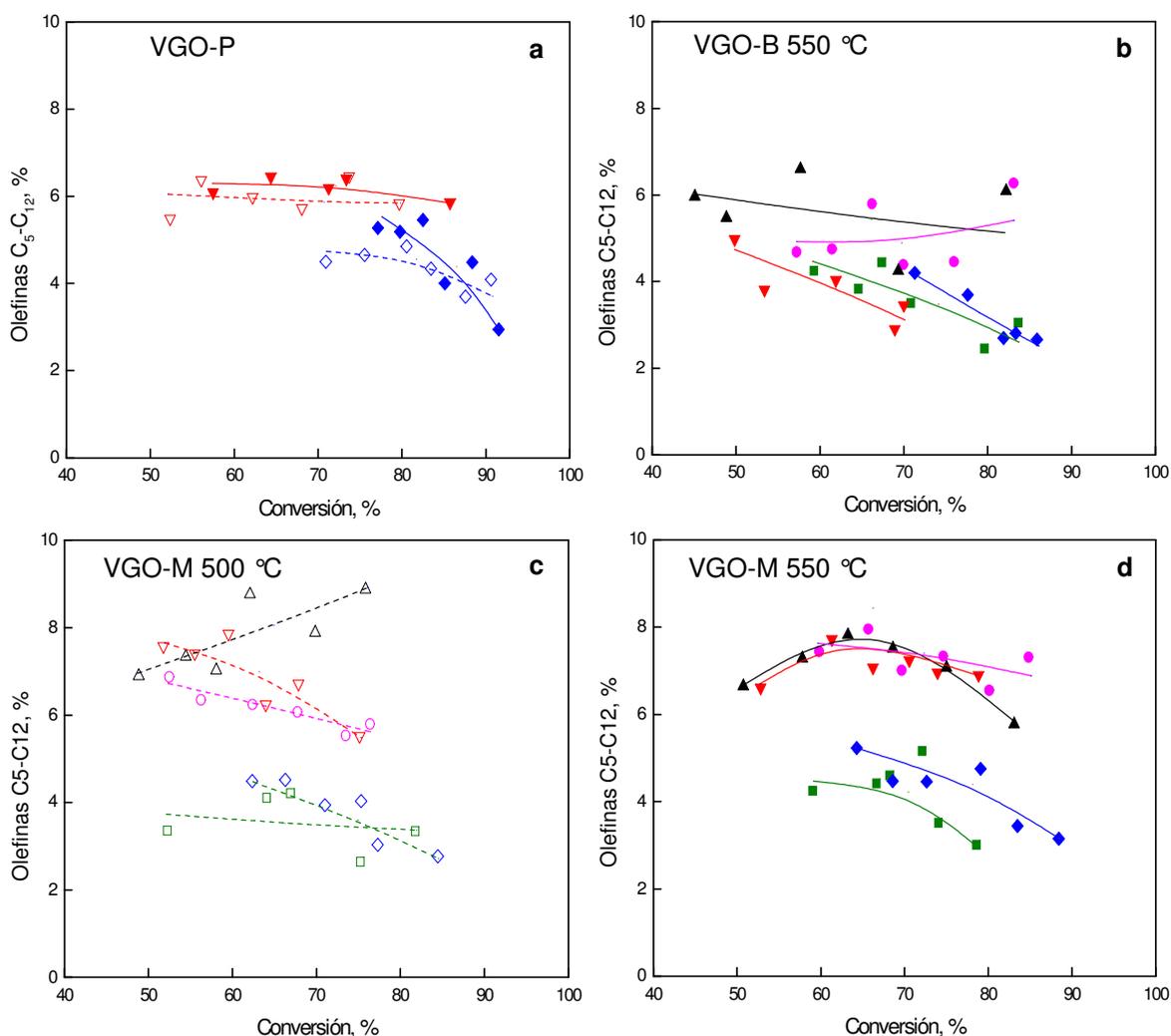


Figura V.8. Producción de olefinas C₅–C₁₂ en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

Al menor nivel de conversión observable a tiempos de operación prolongados, el consumo de olefinas por transferencia de hidrógeno es menor, debido a la desactivación del catalizador por la alta deposición de coque, considerando que este tipo de reacciones son bimoleculares (Corma, 1992) y necesitarían dos sitios adyacentes para llevarse a cabo (Jaquinot, 1990; Galiano y Sedran, 1997; de la Puente y Sedran, 2000). De este modo la producción de olefinas aumenta. En estos niveles de conversión, las olefinas también se consumen por ciclización o craqueo, por lo que es de esperar que la producción de este tipo de compuestos presente un máximo para un nivel de conversión intermedio. Ese comportamiento se observa claramente para los catalizadores E-Cat O y

E-Cat P (ver Figura V.8d) y se insinúa en los otros casos. Este comportamiento es consistente con otros publicados anteriormente (Lappas y col., 1999).

Por el contrario, para la alimentación VGO-M y sobre el catalizador E-Cat O, se puede apreciar a 500 °C un aumento constante en la producción de olefinas en función de la conversión, lo que no se observa a 550 °C. Estos comportamientos pueden justificarse por la baja capacidad de transferencia de hidrógeno que presenta este catalizador (ver Capítulo III punto III.e. “*Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno*”). A mayor temperatura las olefinas se consumen más, dada su reactividad, lo que no se evidencia a 500 °C. Probablemente para conversiones mayores al 80 % esta tendencia cambie y se observe una disminución en la producción de olefinas debido al consumo de éstas por transferencia de hidrógeno. Los catalizadores E-Cat P y E-Cat R, ambos con menor transferencia de hidrógeno, presentan producciones de olefinas intermedias entre las del catalizador E-Cat O y las de los catalizadores E-Cat D y E-Cat M.

La proporción de olefinas en gasolina según se observa en la Figura V.9 es fuertemente decreciente con la conversión, debido a su consumo directo por transferencia de hidrógeno para formar parafinas de igual peso molecular y al aumento predominante de otros compuestos en el corte, fundamentalmente aromáticos.

Claramente se observa en las Figuras V.9c y V.9d (alimentación VGO-M a 500 y 550 °C) que los catalizadores E-Cat M y E-Cat D producen una gasolina menos olefínica, como consecuencia directa de su mayor capacidad de transferencia de hidrógeno, en relación al resto de los catalizadores empleados.

Para un dado catalizador a la misma temperatura, las proporciones de olefinas obtenidas con las alimentaciones parafínicas VGO-M y VGO-P son similares. Sobre ambas alimentaciones se verifica el mismo comportamiento y se observa claramente el efecto de las propiedades del catalizador. Por el contrario, al utilizar la alimentación VGO-B los catalizadores no presentan diferencias notables de valores de olefinicidad de la gasolina.

Lappas y col. (1999) afirman que existe una relación entre el carácter de las alimentaciones y la producción de olefinas en el corte gasolina, y que en general las alimentaciones parafínicas producen una gasolina más olefínica que las alimentaciones

aromáticas. Dicho comportamiento se aprecia al comparar las alimentaciones VGO-B y VGO-M a una temperatura de 550 °C (ver Figura V.8b y d).

Se observa un leve efecto de la temperatura sobre la olefinicidad de la gasolina (ver Figuras V.9a, V.9c y V.9d). Sería de esperar que mayores niveles térmicos favorezcan la olefinicidad de la gasolina, lo que es fundamento de la conocida operación a nivel industrial llamada “modo olefinas”, que implica justamente operar a elevada temperatura, mayor tiempo de residencia y relación C/O y emplear catalizadores con mayor desaluminización (USY, zeolita Y ultra estabilizada), alta carga de zeolita y sin tierras raras (King, 1992). La mayor temperatura favorece la formación de olefinas por craqueo frente a su consumo por transferencia de hidrógeno.

Sin embargo, algunos datos de bibliografía no son consistentes con los datos informados comercialmente. Los valores de olefinicidad reportados por Corma y col. (2002a) sobre un reactor MAT son considerablemente menores que los obtenidos experimentalmente en esta Tesis. Para un catalizador con 2,7 % de tierras raras, estos autores informan sólo un 4,4 % de olefinas en gasolina, para una conversión del 90 %, a una temperatura de reacción de 510 °C.

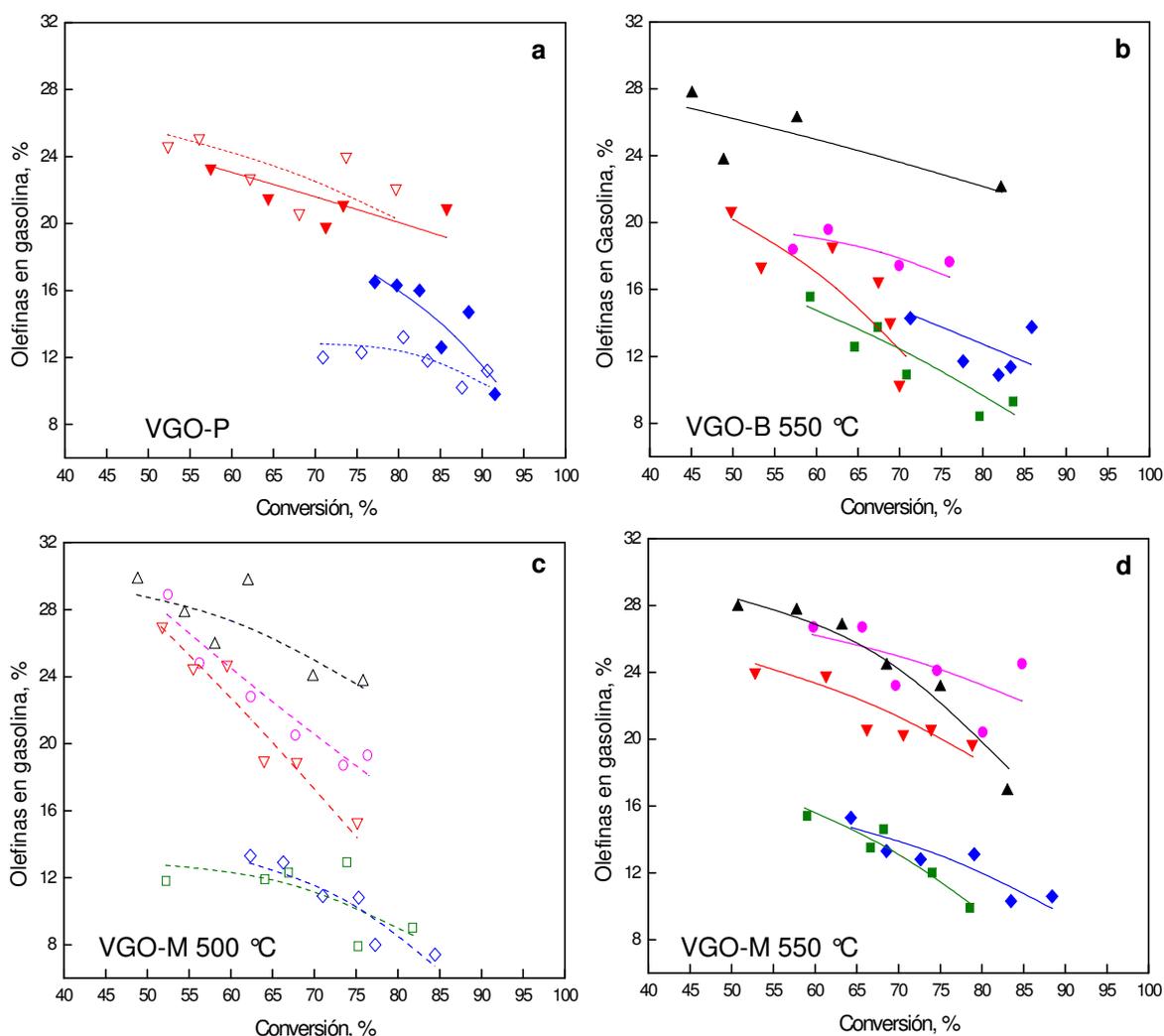


Figura V.9. Composición de la gasolina. Olefinas en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

V.d.3. Aromáticos

La producción de aromáticos en el rango de la gasolina en función de la conversión se presenta en la Figura V.10. Para la alimentación parafínica VGO-M (Figuras V.10c y V.10d) se observa una tendencia claramente creciente en función de la conversión, para ambas temperaturas. Las producciones para todos los catalizadores se encuentran en el rango de 8 a 16 puntos porcentuales y son similares a los informados por otros autores (Lappas y col., 1999). Para la alimentación VGO-P (Figura V.10a) se observa claramente un máximo en las producciones en valores de conversión cercanos

al 70-80 %, para los dos catalizadores evaluados con esta alimentación y a ambas temperaturas. En el caso de la alimentación VGO-B (Figura V.10b), el comportamiento depende fuertemente del catalizador. En algunos casos, la producción es siempre creciente con la conversión, mientras que en otros, se observa un máximo luego del cual la producción disminuye fuertemente, como por ejemplo en el catalizador E-Cat M.

Los comportamientos observados pueden justificarse considerando que a los tiempos de operación con los que se logra alta conversión, dada la elevada actividad de los catalizadores se generaría mucho coque a partir de los precursores aromáticos presentes en la alimentación por reacciones de oligomerización / deshidrogenación. Así habría una fuerte disminución de este tipo de compuestos en el producto líquido, lo que sería más evidente en alimentaciones de carácter aromático. La comparación de la producción de aromáticos en gasolina (Figura V.10) con la producción de coque (Figura V.5) confirmaría esta afirmación. Los casos que no presentan máximos en la producción de aromáticos, catalizador E-Cat O (para las alimentaciones VGO-B y VGO-M) y E-Cat P (para la alimentación VGO-M), presentan la menor tendencia a la formación de coque. Luego, como producto de reacciones de ciclización y transferencia de hidrógeno, o incluso de desalquilación de la alimentación, la producción de aromáticos en gasolina aumenta. Finalmente, a altos tiempos de operación en el reactor MAT, el catalizador se desactiva fuertemente con la consiguiente disminución de la conversión. En estas condiciones se reducen considerablemente las reacciones de craqueo y de transferencia de hidrógeno productoras de aromáticos, disminuyendo nuevamente la producción de este tipo de compuestos. Así es de esperar un máximo en las curvas de producción en función de la conversión. Este máximo es claramente observado en algunos casos y llega a insinuarse en otros.

La selectividad a compuestos aromáticos dentro del corte gasolina, que como se observa en la Figura V.11 es cercana al 60 % a altas conversiones, es muy superior a las obtenidas comercialmente, que van de 20 a 33 % (Schipper y col, 1992). Otros autores informan valores similares para aromáticos en gasolina (59,7 %) a alta conversión utilizando también un reactor MAT (Corma y col., 2002a).

Marcadamente, la alimentación VGO-B exhibe valores muy superiores a los de las demás alimentaciones, lo que es consistente con su carácter aromático.

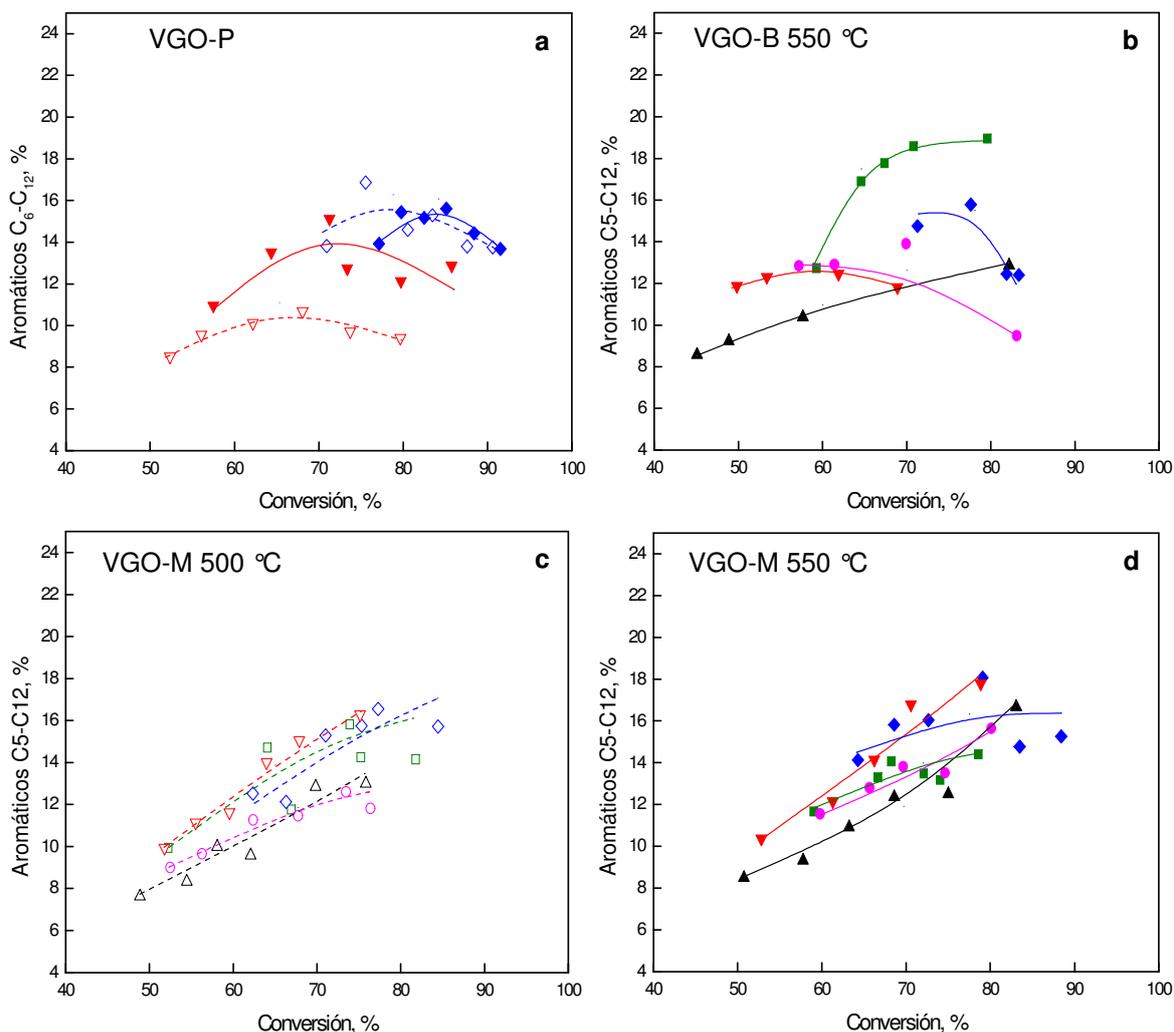


Figura V.10. Producción de aromáticos C₆-C₁₂ en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

En general la tendencia de aromáticos en gasolina es positiva con la conversión, y obviamente es función de las dependencias con la conversión de la producción de aromáticos discutida previamente, y de la gasolina. En los casos en que el sobrecoque de la gasolina es significativo es de esperar un aumento más importante en la proporción de aromáticos en la misma, dado que estos compuestos se conservan en el corte. Esto se observa en general para la mayoría de los catalizadores con la alimentación VGO-M, y particularmente con los catalizadores de mayor actividad, como el E-Cat M. En particular para la alimentación VGO-P (ver Figura V.11a) no es posible definir una tendencia.

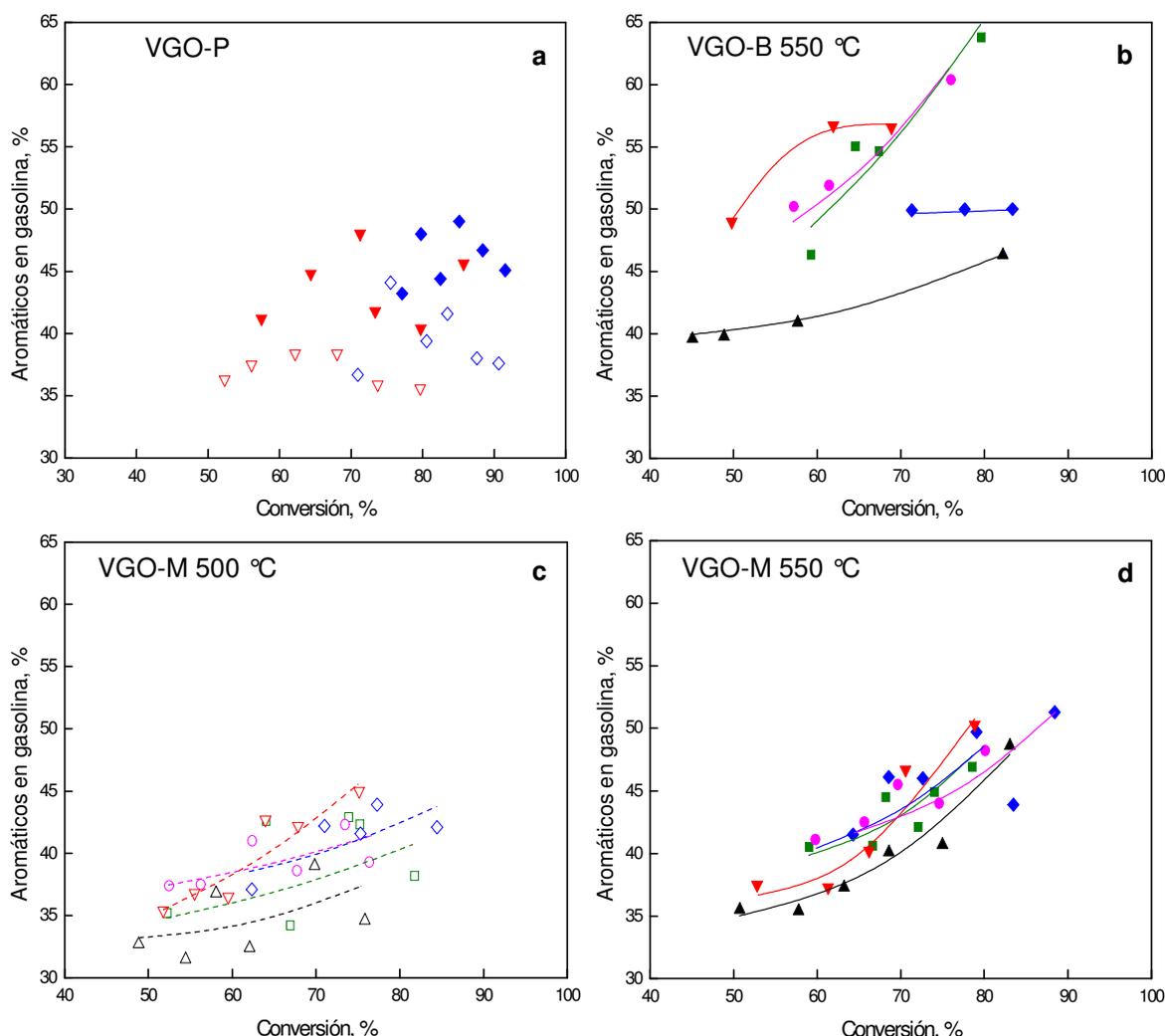


Figura V.11. Composición de la gasolina. Aromáticos en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

V.e. Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice de transferencia de hidrógeno

Como se mencionara anteriormente, tanto la relación isopentano a isoamilenos como la relación isobutano a isobuteno (Cheng y col., 1992) o butanos a butenos (Bonetto y col., 1992), representan índices de la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador. Se puede ver claramente en la Figura V.12 con la relación iC_5 / iC_5^- , que los catalizadores E-Cat D y E-Cat M presentan relaciones marcadamente superiores a de las de los demás, que muestran valores similares.

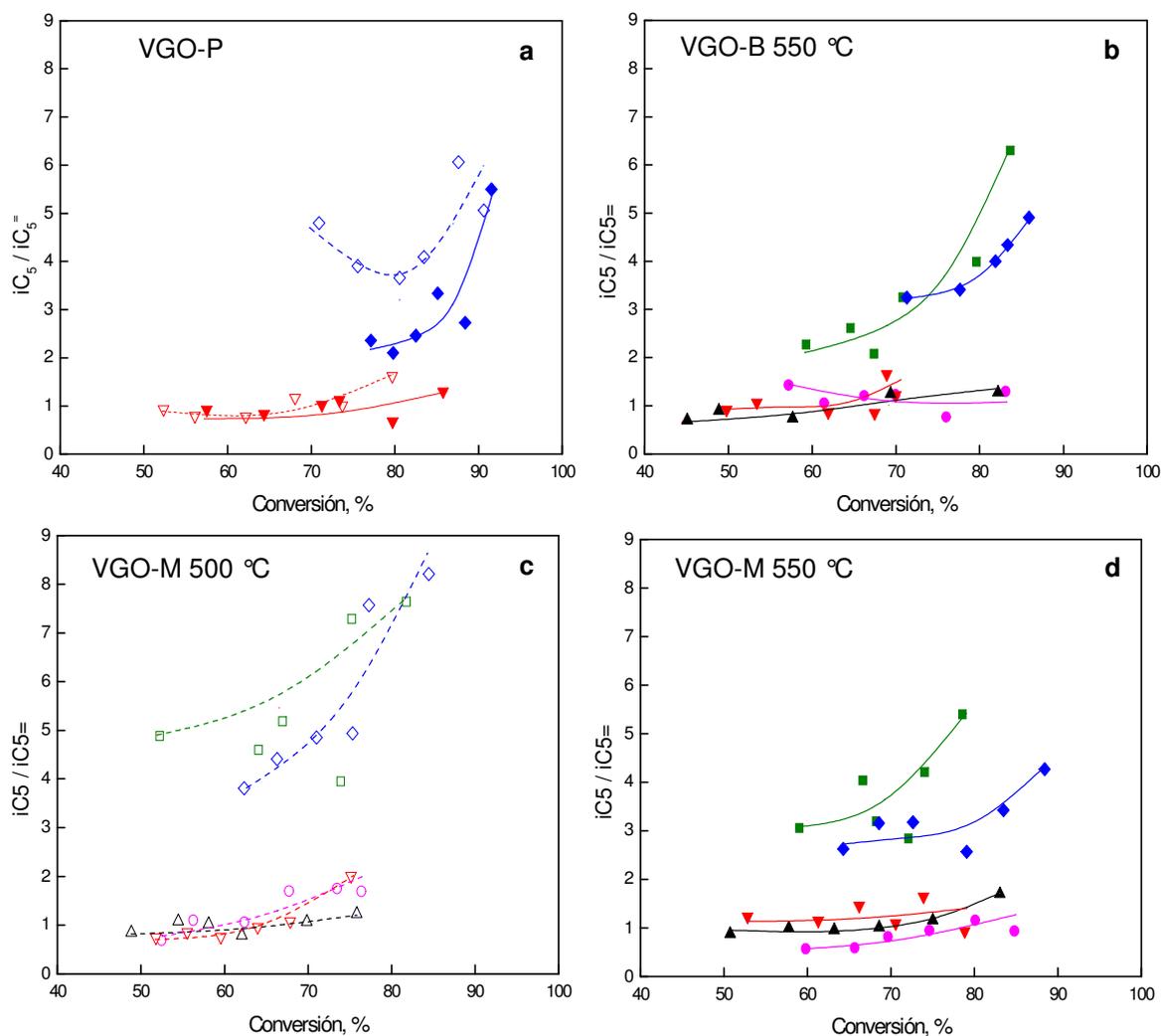


Figura V.12. Relación isopentano a isopenteno en función de la conversión. (a) VGO-P 500 °C (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

La relación $iC_5 / iC_5^=$ es en general mayor a menor temperatura. El ordenamiento de catalizadores observado según este índice (E-Cat D > E-Cat M > E-Cat O \approx E-Cat P \approx E-Cat R) podría justificarse en función de la formulación de los mismos: sobre los catalizadores E-Cat D y E-Cat M la presencia de tierras raras en niveles intermedios incidiría positivamente sobre su capacidad de transferencia de hidrógeno, mientras que por el contrario, en los catalizadores E-Cat P y E-Cat R, su elevado contenido de tierras raras incidiría negativamente, como se discutiera en el Capítulo III punto III.e. “Análisis de la relación parafinas / olefinas como índice de la magnitud de la transferencia de hidrógeno”. En el caso del catalizador E-Cat O que no posee tierras raras, es de esperar

una capacidad de transferencia de hidrógeno menor a la de los catalizadores E-Cat D y E-Cat M.

En la Figura V.13 se presenta la relación iC_5/iC_5^- en función del TCU de los catalizadores evaluados para el caso particular de la alimentación VGO-M a ambas temperaturas. Es sabido que existe una relación lineal entre la transferencia de hidrógeno y el TCU (de la Puente y Sedran, 2000), para catalizadores con tamaño de celda unitarias entre 24,2 y 24,3 Å.

No se observa en la Figura V.13 una tendencia creciente definida en función del TCU, por lo que el análisis de la influencia de este parámetro en las reacciones de transferencia de hidrógeno es difícil de realizar. Probablemente los resultados obtenidos en el reactor MAT estén enmascarados por otros efectos que evitan poder establecer un análisis claro y concreto, como por ejemplo la fuerte desactivación que enfrenta el catalizador en las etapas iniciales de reacción.

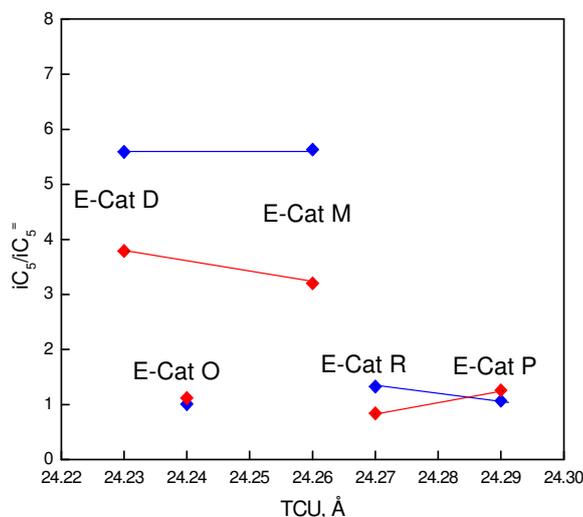


Figura V.13. Relación isopentano a isoamilenos en función del TCU. Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 °C (♦) y 550 °C (♦).

V.f. Isobutano

En esta sección se realiza un breve análisis de uno de los productos del FCC que reviste importancia a nivel industrial (Marcilly, 1996). En particular, el isobutano, según se discutiera en Capítulo IV “Análisis de la Producción de compuestos de interés

particular - Isobutano” puede ser considerado un índice de la extensión de las reacciones de craqueo (Wielers y col., 1991), por lo que su análisis es importante también desde el punto de vista mecanístico (Humphries y col., 1993, Williams y col., 1999). Este análisis de productos particulares, que aquí se hace sobre el caso ejemplo del isobutano, podría ser desarrollado sobre cualquier otro producto individual identificado con precisión en el análisis cromatográfico de los productos de reacción.

Al igual que lo observado para el corte LPG, la producción de isobutano según se muestra en la Figura V.14, presenta para todos los catalizadores y alimentaciones utilizados, y a ambas temperaturas, un comportamiento secundario en función de la conversión, que se evidencia para conversiones mayores a 60 %, producto de la alta actividad del catalizador a tiempos de operación reducidos.

Es de notar que los catalizadores más activos E-Cat D y E-Cat M presentan las máximas producciones de isobutano. Las diferencias respecto de los otros catalizadores son más evidentes a altas conversiones y mayor temperatura. Se puede observar en la Figura V.14 que a 550 °C y para una dada conversión, el orden de la producción de isobutano para los catalizadores empleados es: E-Cat D \approx E-Cat M > E-Cat O \approx E-Cat R > E-Cat P para la alimentación VGO-B, y E-Cat D > E-Cat M \approx E-Cat O \approx E-Cat P > E-Cat R para la alimentación VGO-M, con netas diferencias en el caso de esta última alimentación. Sin embargo el orden de actividades para las mismas alimentaciones y temperaturas (ver Figura V.1) es: E-Cat M > E-Cat D \approx E-Cat R > E-Cat O > E-Cat P para la alimentación VGO-B, y E-Cat M > E-Cat R \approx E-Cat D > E-Cat P > E-Cat O para la alimentación VGO-M. Claramente la relación entre la producción de isobutano y la actividad catalítica no es directa y depende de la alimentación y catalizador estudiados.

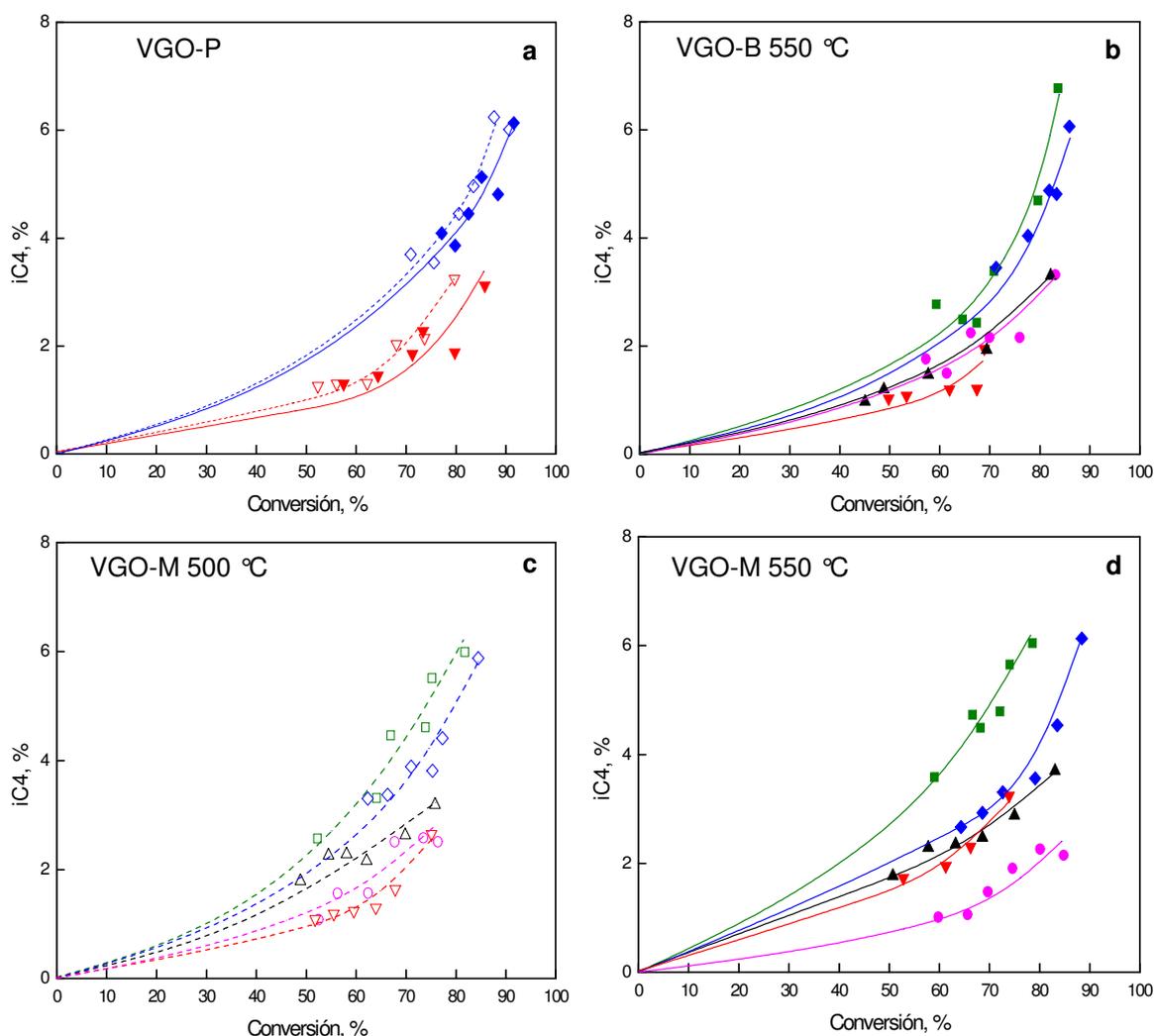


Figura V.14. Producción de isobutano en función de la conversión. (a) VGO-P 500 (símbolos abiertos, línea de trazo) y 550 °C (símbolos cerrados, línea continua), (b) VGO-B 550 °C, (c) VGO-M 500 °C, y (d) VGO-M 550 °C. Símbolos: E-Cat D (■), E-Cat M (◆), E-Cat O (▲), E-Cat P (▼), E-Cat R (●).

En lo que respecta al efecto de la temperatura sobre la producción de isobutano, se puede observar en la Figura V.14 para las alimentaciones VGO-M y VGO-P que la producción de dicho compuesto es mayor a la menor temperatura. Claramente se observa en la Tabla V.5 que la proporción de isobutano en el LPG aumenta con el menor nivel térmico. Este comportamiento sugiere que las reacciones de craqueo no son las únicas responsables de la producción de isobutano, ya que en ese caso se esperarían mayores producciones a mayor temperatura.

Tabla V.5 Proporción de isobutano (%) en el corte LPG a diferentes conversiones

Alim.	VGO-B		VGO-M				VGO-P			
Conv. (%)	55	80	55		80		55		80	
Temp. (°C)	550	550	500	550	500	550	500	550	500	550
E-Cat D	26	29	37	28	38	33	--	--	--	--
E-Cat M	27	28	30	26	35	25	30	20	31	24
E-Cat O	15	17	17	16	21	19	--	--	--	--
E-Cat P	15	17	16	18	24	18	15	15	20	15
E-Cat R	17	15	17	10	23	15	--	--	--	--

Para poder evaluar el efecto de la alimentación sobre la producción de isobutano, en la Figura V.15 se informan los resultados obtenidos para los catalizadores E-Cat M y E-Cat P con las tres alimentaciones utilizadas. Es de esperar que la producción de este tipo de compuestos sea función de las características de la alimentación (Ng y col., 2004a); sin embargo para el caso del E-Cat M las producciones son prácticamente iguales para todas las alimentaciones y cualquiera sea el nivel de conversión. En el caso del catalizador E-Cat P se observa para la alimentación VGO-M una producción algo mayor que para las restantes, pero sobre la alimentación aromática VGO-B y la parafínica VGO-P los comportamientos son similares. Los resultados obtenidos empleando este tipo de reactor, ya sea por el tipo de contacto o las condiciones de operación, no estarían arrojando información certera para la evaluación del impacto de la alimentación en la producción de un compuesto en particular. Por lo tanto, los resultados obtenidos en el reactor MAT no presentan suficiente sensibilidad para establecer diferencias en la producción de isobutano con alimentaciones de características diferentes.

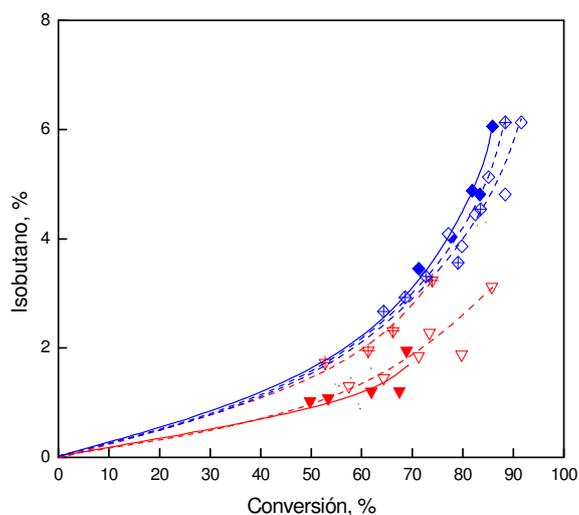


Figura V.15. Producción de isobutano en función de la conversión a 550 °C. Alimentaciones: VGO-B (símbolos cerrados), VGO-M (símbolos tachados) y VGO-P (símbolos abiertos). Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat P (▼).

V.g. Referencias bibliográficas del Capítulo V

- Ancheyta-Juarez, J., Rodríguez-Salomón, S. y Valenzuela-Zapata, M.A.; *Energy and Fuels* 15 (2001) 675.
- Bonetto, L., Corma, A. y Herrero, H.; 9th International Zeolite Conference, (Montreal, Canada), 5 al 10 de julio de 1992.
- Caeiro, G., Matias, P., Lopes, J.M., Ramoa Ribeiro, F., Magnoux, P., Costa, A.F. y Cerqueira, H.S.; *XX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Gramado, Brasil (2006).
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; *Advanced Fluid Catalytic Cracking Technology*, AIChE Symposium Series, No. 291, V. 88, (1992), pp 38.
- Corma, A., Fornés, V., Melo, F. y Pérez-Pariente, J.; *ACS* (1988) (Preprints).
- Corma, A.; E.G. Derouane y col. (eds), Kluwer Academic Publishers (1992) 373.
- Corma, A., Martínez, C., Melo, F.V., Sauvanaud, L. y Carriat, J.Y.; *Applied Catalysis A: General* 232 (2002a) 247.
- Corma, A., Bermúdez, O., Martínez, C. y Ortega, F.J.; *Applied Catalysis A: General* 230 (2002b) 111.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 759.
- Galiano, M.C. y Sedran, U.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4207.
- Humphries, A., Harris, D.H., O'Connor P. y Avidan, A.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 41.
- Jacquinet, E., Mendez, A., Raatz, F., Marcilly, C., Ribeiro, F. y Caeiro; *J. Appl. Catal.* 60(1) (1990) 101.
- King, D.; en de Lasa, H.I. et al. (Eds.) NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands, (1992) 17.
- Lappas, A.A., Iatridis, D.K. y Vasalos, I.A.; *Catal. Today* 50 (1999) 73.
- Mandal, S., Bhattacharyya, D., Shende, V.B., Das, A.K. y Ghosh, S.; en M.L. Occelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington, DC (1994) 335.
- Marcilly, C.; *Arab. J. Sci. Eng.* 21 (1996) 297.
- McElhiney, G.; *Oil Gas J.* 2 (1988) 35.
- Moorehead, E.L., McLean, J.B. y Conkright, W.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 223.
- Myrstad, T. y Engan, H.; *Appl. Catal. A: General* 171 (1998) 161.
- Nalbandian, L., Vasalos, I.A., Dimaratos, I. y Vassilakis, K.; en Occelli, M.L. (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington, DC (1994) 43.
- Ng, S.H., Wang, J., Zhu, Y., Ligand, Z., Ding, F., Yang, L., y Yui, S.; *Energy & Fuels* 16 (2002) 593.
- Ng, S.H., Wang, J., Fairbridge, C., Zhu, Y., Yang, L., Ding, F. y Yui, S.; *Energy & Fuels* 18 (2004a) 160.
- Ng, S.H., Wang, J., Fairbridge, C., Zhu, Y., Yang, L., Ding, F. y Yui, S.; *Energy & Fuels* 18 (2004b) 172.

- Ng, S.H., Zhu, Y., Humphries, A., Nakajima, N., Tsai, T.Y.R., Ding, F., Ling, H. y Yui, S.; *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 475.
- Pine, L.A., Maher, P.J. y Wachter, W.A.; *J. Catal.* 85 (1984) 466.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc. COPPE*, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Sapre, A.V. y Leib, T.M.; en Ocelli, M.L. (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking II*, ACS Symp. Ser. 452. Washington, DC (1991) cap. 9.
- Schipper, P.H., Sapre, A.V. y Le, Q.N.; en de Lasa, H.I. y col. (Eds.), NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands, (1992) 147.
- Stokes, G.M., Wear, C.C., Suarez, W. y Woung, G.W.; *Oil & Gas J.* July 2 (1990) 58.
- Tsai, T., Pan, W., Leu, L. y Yu, S.; *Chem. Eng. Comm.*, 78 (1989) 97.
- Torre, I., Arandes, J.M., Azkoiti, M.J., Olazar, M. y Bilbao, J.; *Energy & Fuels* 21 (2007) 11.
- Young, G.W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 76 (1993) 257.
- Wallenstein, D. y Alkemade, U.; *Appl. Catal. A General* 137 (1996) 37.
- Wallenstein, D., Harding, R.H., Witzler, J. y Zhao, X.; *Appl. Catal. A General* 167 (1998) 141.
- Wielers, A.F.H., Vaarkamp, M. y Post, F.M.; *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- Williams, B. A., Babitz, S. M., Miller, J. T., Snurr, R. Q. y Kung, H. H.; *Appl. Catal. A* 177 (1999) 161.

Capítulo VI:

COMPARACIÓN DE RESULTADOS: SIMULADOR DE RISER CREC – MAT – FFB – UNIDAD COMERCIAL

VI. COMPARACIÓN DE RESULTADOS: SIMULADOR DE RISER CREC – MAT – FFB – UNIDAD COMERCIAL

VI.a. Introducción

Como se discutió en el Capítulo I “*Introducción*”, existe un número importante de variables y condiciones a tener en cuenta para evaluar y seleccionar catalizadores de FCC para ser empleados en refinerías. Realizar este análisis en planta, con pruebas sobre la misma unidad de conversión, es completamente inviable.

La necesidad de reproducir las condiciones industriales en reactores de laboratorio se torna imprescindible para poder desarrollar, elegir, comparar catalizadores o ajustar condiciones operativas para lograr mejorar la performance de la planta u optimizar la producción de un compuesto o corte en particular.

El objetivo central de esta Tesis es valorar la confiabilidad de los datos para evaluar catalizadores de FCC obtenidos en un reactor de laboratorio, el Simulador de Riser CREC, cuya fluidodinámica reproduce la industrial de lecho fluidizado de transporte en términos ideales, y comparar los resultados de dicho reactor con otros usualmente empleados en evaluación de catalizadores de FCC en laboratorio, en este caso particular, el reactor MAT de lecho fijo. El resultado sería la formulación general de un nuevo método para la evaluación en laboratorio de catalizadores comerciales de FCC.

Como se mencionara en los Capítulos III “*Resultados experimentales – Simulador de Riser CREC*” y V “*Resultados experimentales – Reactor MAT*”, el plan experimental desarrollado comprendió experiencias en condiciones análogas en dichos reactores.

Para simplificar el análisis, en este capítulo se presenta sólo un grupo de los resultados experimentales obtenidos, que se consideró representativo del total. Se compara entonces la performance de tres de los cinco catalizadores empleados: E-Cat M, E-Cat O y E-Cat P, y se omiten los catalizadores E-Cat D y E-Cat R, ya que su comportamiento es similar al de los catalizadores E-Cat M y E-Cat P, respectivamente,

sobre las alimentaciones VGO-B y VGO-M que son de características diferentes: aromática y parafínica, respectivamente. Se incluyen los dos niveles térmicos utilizados.

Al final de este capítulo se presentan los resultados de la comparación de estos dos reactores con otro reactor de laboratorio de lecho fluidizado confinado, denominado de lecho fijo fluidizado (FFB), descrito en el Capítulo I, punto I.a.8. “*Reproducibilidad de las condiciones comerciales en laboratorio*”, para una alimentación (VGO-M) y un catalizador (E-Cat M). Los resultados en el reactor FFB fueron obtenidos en el Instituto Mexicano del Petróleo. Posteriormente a este análisis se hace una comparación de los resultados obtenidos en los reactores Simulador de Riser CREC y MAT con datos industriales obtenidos en la refinería Petronor (España) para la alimentación VGO-P y el catalizador E-Cat P.

VI.b. Actividad de los catalizadores

En la Figura VI.1 se presentan los datos de conversión en función del tiempo de reacción obtenidos en el Simulador de Riser CREC y del tiempo de operación obtenidos en el reactor MAT para tres catalizadores (E-Cat M, E-Cat O y E-Cat P), dos alimentaciones (VGO-B y VGO-M) y dos temperaturas (500 y 550 °C). Esta información fue presentada oportunamente en los capítulos correspondientes (Capítulo III “*Resultados experimentales – Simulador de Riser CREC*” y Capítulo V “*Resultados experimentales – Reactor MAT*”) pero se la reproduce en esta sección para facilitar el análisis comparativo. Como se discutiera en los capítulos correspondientes, en el caso del Simulador de Riser CREC la conversión aumenta de manera continua con el tiempo de reacción dado que es un sistema cerrado discontinuo. Por el contrario, en el caso del MAT, al ser un sistema de flujo continuo sobre un lecho catalítico fijo, la alimentación fresca siempre contacta a un catalizador que sufre una fuerte y sostenida desactivación, haciendo que la conversión disminuya con el tiempo de operación. De este modo las pendientes de las curvas de conversión en función del tiempo son opuestas.

Es importante remarcar que el tipo de contacto catalizador – alimentación en cada dispositivo es completamente diferente. En el reactor Simulador de Riser CREC el catalizador se encuentra fluidizado por la recirculación de la alimentación y enfrenta a la

misma mezcla reactiva durante el tiempo de contacto, manteniendo las propiedades de un reactor de mezcla perfecta con homogeneidad en todo momento y en todo lugar en el reactor. Por su concepto básico de diseño, el régimen de contacto en el reactor Simulador de Riser CREC se aproxima al de unidades industriales, reproduciéndolo en términos ideales. El reactor MAT presenta el lecho catalítico fijo que recibe continuamente el reactivo con la misma composición. Dada la desactivación del catalizador, se desarrollan perfiles de coque y actividad axiales cambiantes en función del tiempo de operación.

Debido a que todos los catalizadores evaluados son comerciales equilibrados, es decir, provenientes de unidades comerciales en operación, es de esperar que sus actividades se encuentren en el rango de interés comercial, con una amplitud de variación moderada. Dentro de este rango, el catalizador E-Cat M es el que presenta, para ambos reactores, la mayor actividad. En general, el orden de las actividades de los catalizadores para una alimentación y temperatura dada se mantiene en ambos reactores, pero es de destacar que la sensibilidad en el reactor MAT es mayor que la observada en el reactor Simulador de Riser CREC, aunque seguramente la diferencia de actividades observadas en el reactor MAT no sea de tal magnitud en plantas comerciales y reflejen variaciones de la conversión exageradas por las características operativas de la unidad. Se puede ver claramente para el MAT un ordenamiento bien definido, mientras que en el reactor Simulador de Riser CREC las actividades son muy similares, e incluso algunos los perfiles de conversión se cruzan.

Los valores de conversión obtenidos a la temperatura de reacción inferior (500 °C) son, como era de esperar, algo menores que los obtenidos a 550 °C, pero su evolución en función del tiempo de reacción u operación, obtenida para cada dispositivo, es cualitativamente similar a la observada a 550 °C.

En particular es de destacar que el ordenamiento de reactividad de las alimentaciones en cada reactor no es el mismo. Como era de esperar y coincidentemente con lo informado por otros autores sobre planta piloto (Lappas y col., 1999), en el Simulador de Riser CREC las alimentaciones de carácter parafínico presentan mayor reactividad que las alimentaciones aromáticas. Sin embargo, en el reactor MAT para un mismo catalizador, tiempo de operación y temperatura, la alimentación aromática

presenta valores mayores de conversión que la alimentación parafínica VGO-M pese a sus características más refractarias y al contenido importante de nitrógeno básico. Este comportamiento, contrario al evidenciado en el reactor Simulador de Riser CREC, puede deberse a que la alimentación VGO-B reacciona más intensamente con desalquilación de los sustituyentes de los anillos aromáticos que puede ser importante a tiempos de operación reducido, conducentes a altas conversiones, sumado a la alta producción de coque en este tipo de alimentaciones. Además, debe tenerse en cuenta que a bajos tiempos de operación, en el reactor MAT la relación C/O es extremadamente alta, favoreciendo ampliamente reacciones de coqueo.

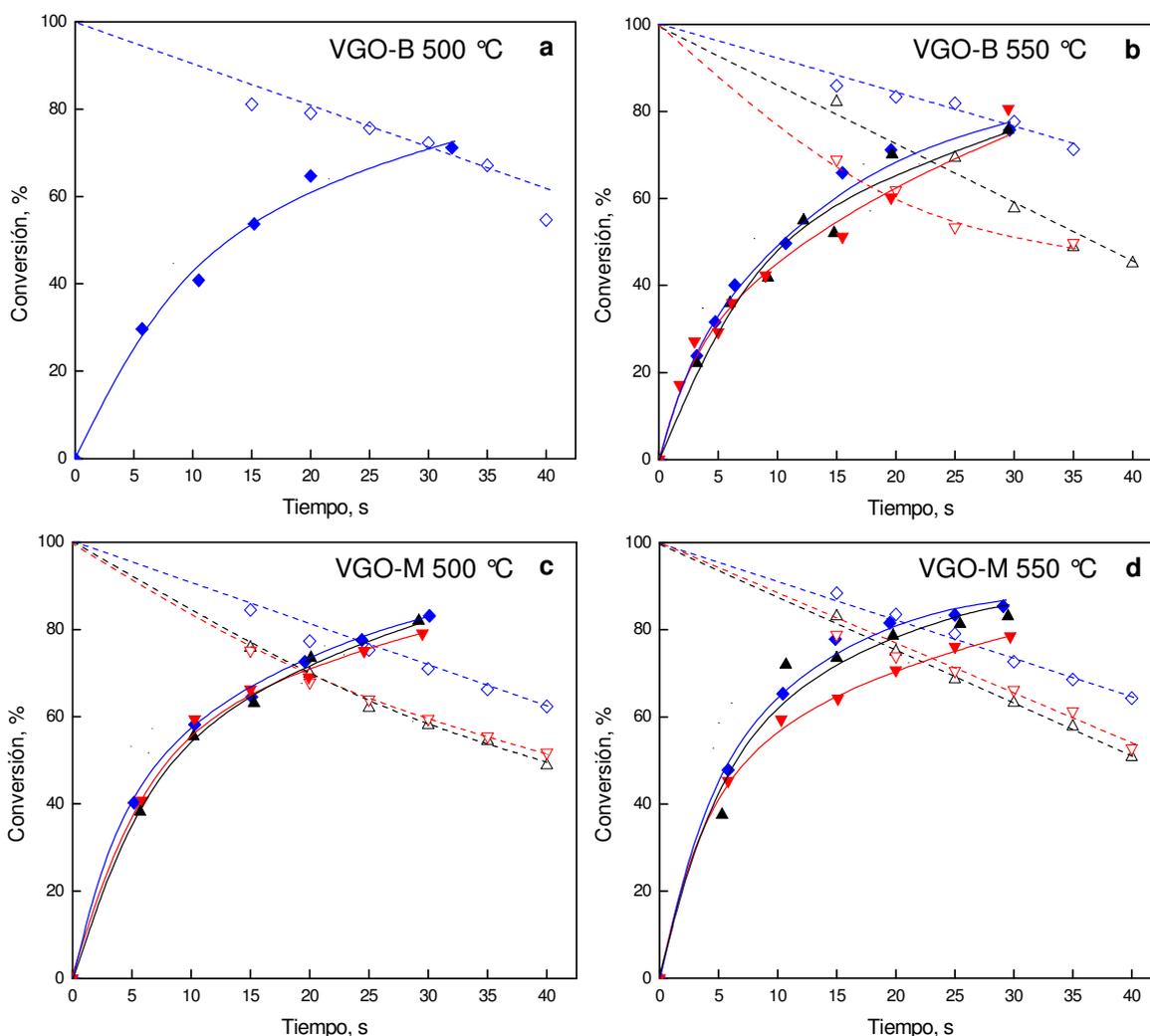


Figura VI.1. Conversión en función del tiempo. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

El punto de intersección entre las curvas de conversión en el tiempo para los dos reactores podría llegar a indicar algún punto de coincidencia entre ambos. Sin embargo, puede verse claramente en la Tabla VI.1 que no se observan semejanzas al evaluar en dicho punto, por ejemplo, las producciones de algunos grupos principales (gasolina, LPG, coque) o compuestos particulares (por ejemplo isobutano) que genera cada alimentación sobre un dado catalizador para una dada temperatura. En general, las producciones de gasolina y LPG son mayores en el Simulador de Riser CREC, mientras que las producciones de coque son mucho más elevadas en el reactor MAT. Cabe aclarar que el significado de la relación C/O, debido a la forma de operación de los reactores, es completamente diferente.

Tabla VI.1. Producciones de grupos de hidrocarburos en el punto de intersección de las curvas de conversión en función del tiempo de reacción (SimRiser CREC) y de operación (MAT).

Cataliz.	t (s)	Conv. (%)	C/O		Gasolina		LPG		iC4		Coque	
			SR	MAT	SR	MAT	SR	MAT	SR	MAT	SR	MAT
Alimentación: VGO-B – Temperatura: 500 °C												
E-Cat M	31	72	6,1	3,0	41	36	14	8	6,0	3,0	6	16
Alimentación: VGO-B – Temperatura: 550 °C												
E-Cat M	30	78	6,1	3,1	40	25	19	16	6,5	4,0	7	20
E-Cat O	23	68	6,1	4,0	34	28	16	15	2,0	2,5	6	12
E-Cat P	19	61	6,1	4,9	33	22	12	8	2,5	1,0	4	15
Alimentación: VGO-M – Temperatura: 500 °C												
E-Cat M	24	68	6,1	3,9	39	35	14	11	6,0	4,0	6	10
E-Cat O	19	69	6,1	4,9	37	33	14	15	3,9	3,0	5	6
E-Cat P	19	69	6,1	4,9	41	35	12	10	4,0	2,0	3	8
Alimentación: VGO-M – Temperatura: 550 °C												
E-Cat M	21	81	6,1	4,4	40	34	21	17	7,0	4,0	7	12
E-Cat O	19	78	6,1	4,9	38	35	18	16	3,7	3,5	7	12
E-Cat P	23	72	6,1	4,0	37	35	17	13	4,0	3,0	4	8

VI.c. Análisis de producción y/o selectividad de grupos

VI.c.1. Gas licuado de petróleo, LPG

Los datos para el corte LPG se muestran en la Figura VI.2. Se observa en el caso del Simulador de Riser CREC una tendencia lineal creciente con la conversión, con cierto carácter secundario en el caso del catalizador E-Cat M a altos niveles de conversión. Este comportamiento es consistente con el bajo o nulo sobrecraqueo de gasolina observado. Dichos resultados son también reportados por otros autores (Ng y col., 2004).

Por el contrario, al utilizar el reactor MAT, el corte LPG presenta un comportamiento de producto estable primario más secundario en función de la conversión, dado por el sobrecraqueo de la gasolina a compuestos más livianos a altos valores de conversión en las etapas iniciales de alta actividad del catalizador (Mota y Rawet, 1995), como se aprecia en las curvas de producción, Figura VI.2.

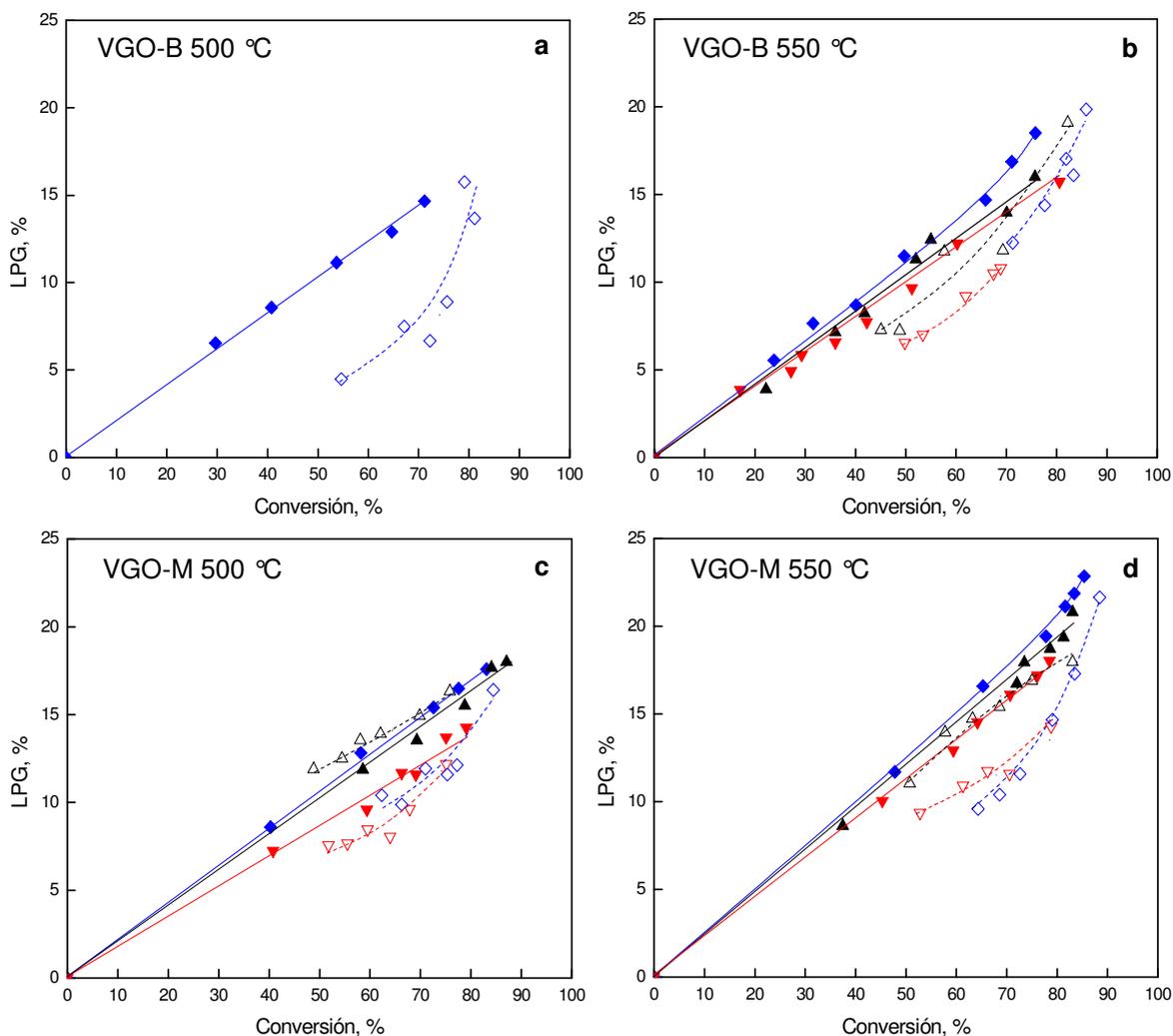


Figura VI.2 Producción de LPG en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

En general, las producciones de LPG obtenidas en el reactor MAT son menores que las obtenidas en el reactor Simulador de Riser CREC, que a su vez son similares a las obtenidas en reactores industriales a valores semejantes de conversión (Mandal y col., 1994).

Para una dada conversión, catalizador y alimentación, en ambos reactores se observa que la producción de LPG aumenta con la temperatura, en consecuencia con el aumento global de las reacciones de craqueo.

Al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC para una temperatura dada y todas las alimentaciones, se puede establecer claramente un ordenamiento de catalizadores en cuanto a su producción de LPG: E-Cat M > E-Cat O > E-Cat P. Por el contrario, al

emplear el reactor MAT con la alimentación VGO-B, este ordenamiento es distinto (E-Cat O > E-Cat M > E-Cat P), mientras que con la alimentación parafínica VGO-M el catalizador E-Cat O presenta una producción considerablemente mayor a la de los otros dos catalizadores. Así, las conclusiones que se podrían elaborar a la hora de seleccionar un catalizador en función de sus producciones de LPG estarían fuertemente influenciadas por el tipo de reactor empleado y no por las propiedades del catalizador.

VI.c.2. Gasolina

Como fuera analizado en los capítulos correspondientes, la producción de gasolina es lineal con la conversión para el caso del Simulador de Riser CREC, lo que es característico de un producto primario estable, mientras que para el reactor MAT en general pasa por un máximo a una dada conversión, sugiriendo ser un producto primario inestable. Estos comportamientos se ven reflejados en la Figura VI.3.

En general para conversiones menores al 50 % las producciones de gasolina en ambos reactores tienden a valores y comportamientos similares. En el caso del reactor MAT las producciones tienden asintóticamente al comportamiento mostrado en el reactor Simulador de Riser CREC, en concordancia con lo observado por otros autores (por ejemplo Mota y Rawet, 1995). Este comportamiento asintótico entre ambos reactores a baja conversión es claro en el caso de la alimentación parafínica VGO-M, y se insinúa en los resultados obtenidos con la alimentación aromática VGO-B.

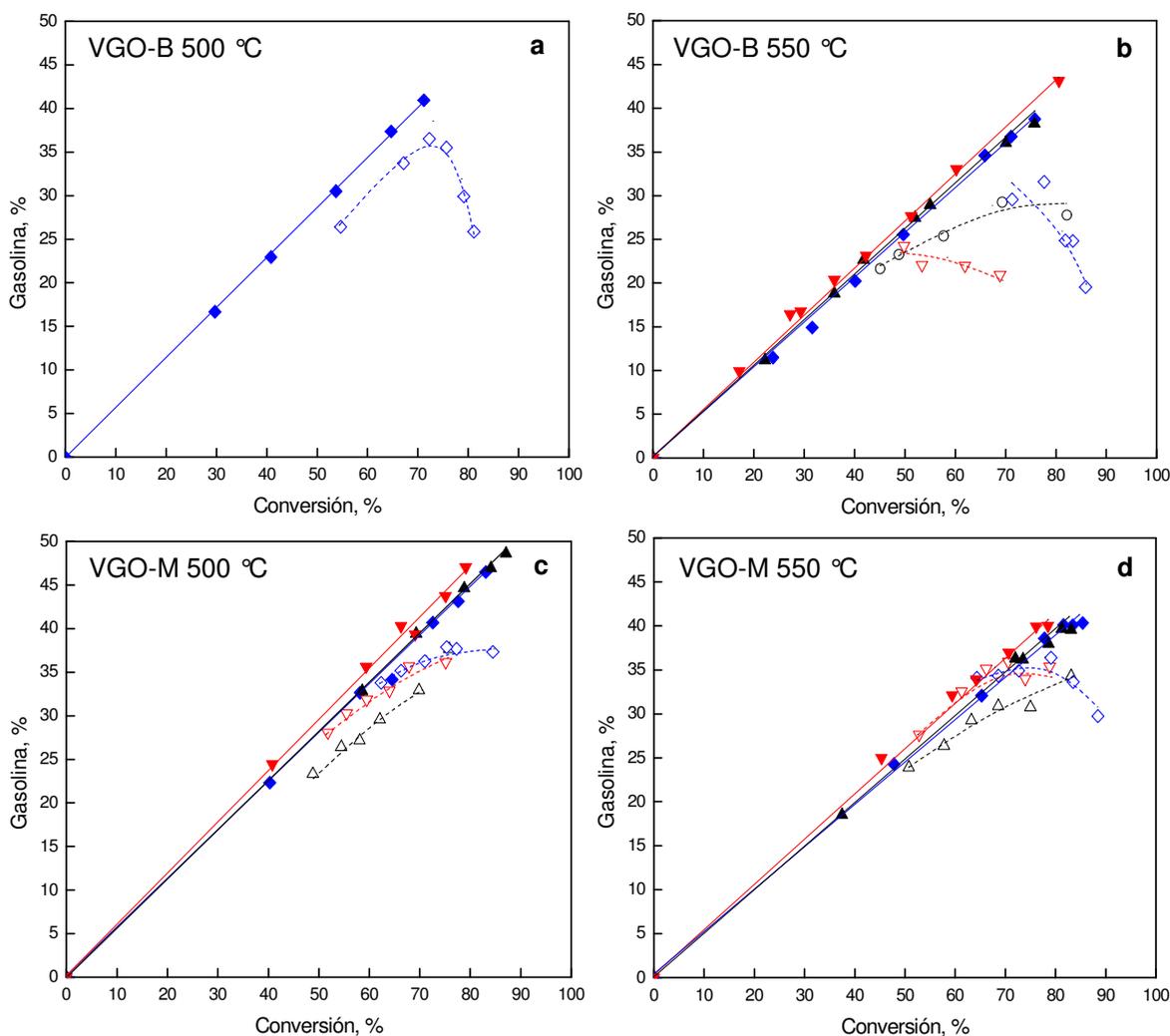


Figura VI.3 Producción de gasolina en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). Alimentación (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

Al aumentar la conversión, en el reactor MAT se observa una disminución en la pendiente a punto tal que pasa por un máximo para luego decaer. Como se discutiera en particular en el Capítulo V, punto “V.c.2 Análisis de producción y/o selectividad de grupos - Gasolina”, en este reactor, al ponerse en contacto una pequeña cantidad de alimentación sobre el catalizador fresco, la gran actividad del mismo favorece las reacciones de craqueo, especialmente la desalquilación de moléculas aromáticas para el caso de la alimentación VGO-B, y fundamentalmente de reacciones de transferencia de hidrógeno que generan productos que conducen a la formación de coque. Dado que las propiedades catalíticas cambian radicalmente por la desactivación, la selectividad a los diferentes productos cambia a medida que el tiempo de operación transcurre. Esta

hipótesis se refuerza con el hecho de que la producción de coque es extremadamente alta para tiempos de operación cortos.

Los valores de producción de gasolina obtenidos en el reactor MAT a conversiones superiores a 50 % son en todos los casos menores que los obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC, que a su vez son similares a los obtenidos en planta (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994). Estos aspectos se discuten más adelante (punto VI.d. “Comparación con datos de planta”).

El efecto de la temperatura sobre la producción de gasolina es más evidente al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC: para una dada conversión, a menor temperatura se observa más claramente la conservación del corte gasolina, como era de esperar y como ha sido citado anteriormente (Stokes y col., 1990; Torre y col., 2007).

Para una dada alimentación y temperatura, el orden de producción de gasolina en función del catalizador empleado es bien definido al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC, si bien todas las producciones se encuentran en un rango muy estrecho. Claramente se destaca el catalizador E-Cat P, que posee el mayor contenido de tierras raras, como el mayor productor de gasolina frente a los otros dos estudiados. Al utilizar el reactor MAT, no es simple definir un ordenamiento de catalizadores. La selectividad a gasolina y el ranking de catalizadores dependen del valor de conversión en donde se evalúe. Esta fuerte dependencia de la producción de gasolina con la conversión genera una disparidad de resultados que puede dificultar el proceso de selección de catalizadores comerciales en el reactor MAT.

Con estos puntos, se destaca la ventaja del reactor Simulador de Riser CREC frente al reactor MAT para la evaluación de catalizadores en relación a este importante corte de hidrocarburos.

El índice de octanos de la gasolina obtenida al utilizar ambos dispositivos se informa en la Tabla VI.2. Los valores obtenidos para un dado catalizador y alimentación en ambos reactores son semejantes entre sí, aunque en la mayoría de los casos los valores del reactor MAT son algo mayores. Ambos reactores permiten observar el efecto positivo de la temperatura sobre la calidad del corte gasolina. Los valores reportados en la tabla son algo mayores a los informados por refinerías (Stokes y col., 1990; King, 1992). Cabe aclarar que la forma de medición del número de octanos no es la misma en

laboratorio que en refinerías. Como ya se ha comentado, en este trabajo se empleó una técnica cromatográfica para estimar el número de octanos mediante el método de Anderson modificado (Anderson y col., 1972). En refinerías la determinación de este índice se realiza mediante motores específicamente preparados, lo cual podría generar pequeñas diferencias en los valores al comparar con los de laboratorio.

Tabla VI.2 Valores promedio de índice de octanos RON

Alim.	VGO-B				VGO-M			
	500		550		500		550	
Temp. (°C)	SimRis	MAT	SimRis	MAT	SimRis	MAT	SimRis	MAT
Reactor	SimRis	MAT	SimRis	MAT	SimRis	MAT	SimRis	MAT
E-Cat M	94,7	95,0	97,1	96,6	93,3	93,8	96,3	96,0
E-Cat O	95,0	--	97,5	97,4	94,7	96,6	97,5	97,3
E-Cat P	94,0	--	96,5	98,2	93,3	94,7	95,9	96,3

VI.c.3. Coque

Las producciones de coque en función de la conversión que se incluyen en la Figura VI.4 presentan magnitudes muy diferentes según el reactor utilizado. Los valores obtenidos para el reactor MAT están dentro de los valores usualmente informados en otros trabajos con el mismo reactor (Myrstad y Engan, 1998; Rawet, 1998; Ng y col, 2004) y en algunos casos son algo mayores. El aspecto más distintivo es que tales producciones difieren en gran medida de las obtenidas en la operación industrial, donde se presentan valores de aproximadamente 3,5 % si se opera en modo destilados medios y 5 % en modo gasolina (Mandal y col., 1994). Las producciones en el reactor MAT superan ampliamente estos valores. En el caso del reactor Simulador de Riser CREC las producciones de coque son claramente más cercanas a las comerciales a valores de conversión usuales.

Al utilizar la alimentación parafínica VGO-M los catalizadores presentan en ambos reactores netas diferencias en sus producciones de coque, pudiéndose establecer para ambas temperaturas el mismo ordenamiento de catalizadores en cuanto a dicha producción de coque (E-Cat M > E-Cat O > E-Cat P). En el caso de la alimentación aromática VGO-B, el ordenamiento de catalizadores difiere según el dispositivo

utilizado: E-Cat M > E-Cat O > E-Cat P en el reactor Simulador de Riser CREC, frente a E-Cat P > E-Cat M ≈ E-Cat O en el reactor MAT.

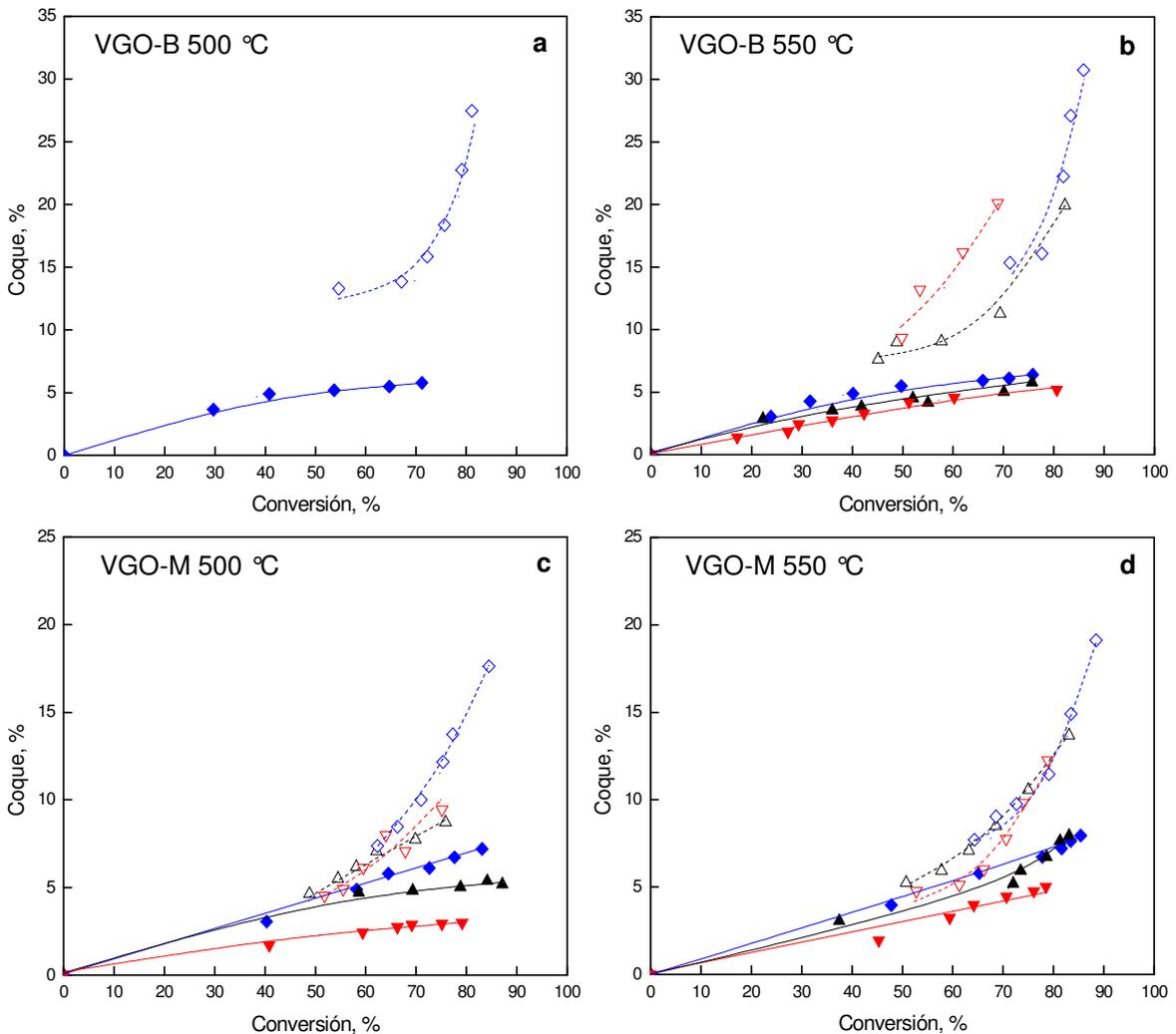


Figura VI.4 Producción de coque en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

VI.d. Composición de la gasolina: incidencia de las propiedades del catalizador, las características de la alimentación y las condiciones de reacción

VI.d.1. Parafinas

La proporción de parafinas en el corte gasolina presenta en casi todos los casos tendencias diferenciadas para ambos reactores (ver Figura VI.5). Para una misma conversión, alimentación y catalizador, la gasolina obtenida en el Simulador de Riser CREC presenta mayor proporción de parafinas, siendo prácticamente estable en función de la conversión. Para el caso del reactor MAT, como se discutiera en el capítulo V “*Resultados experimentales – Reactor MAT*”, no se aprecia una tendencia definida en función de la conversión.

El ordenamiento de los catalizadores en relación a la proporción de parafinas en la gasolina que cada uno produce no es el mismo para ambos reactores (ver Figura VI.5). En el caso del reactor MAT, en general, no es posible establecer un ordenamiento claro.

El efecto de la composición de la alimentación se aprecia claramente al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC, a diferencia de lo observado en el reactor MAT. En efecto, en las experiencias realizadas en el Simulador de Riser CREC la proporción de parafinas en gasolina para la alimentación VGO-B no supera el 40 %, mientras que para la alimentación VGO-M en todos los casos se supera este valor. En el caso de los resultados obtenidos en el reactor MAT, estas diferencias no se aprecian, dado que con ambas alimentaciones se obtienen proporciones dentro del mismo rango de valores de 20 a 40 %.

Nuevamente, a la hora de evaluar la performance de un dado catalizador y alimentación en relación a la proporción de parafinas en la gasolina que produce es determinante en el reactor MAT el valor de conversión que se adopte para el análisis. Esto dificulta la comparación de resultados y podría enmascarar características propias del catalizador y de la alimentación. Por el contrario en el reactor Simulador de Riser CREC la proporción de parafinas es prácticamente independiente de la conversión y refleja claramente tanto las propiedades del catalizador como las de la alimentación.

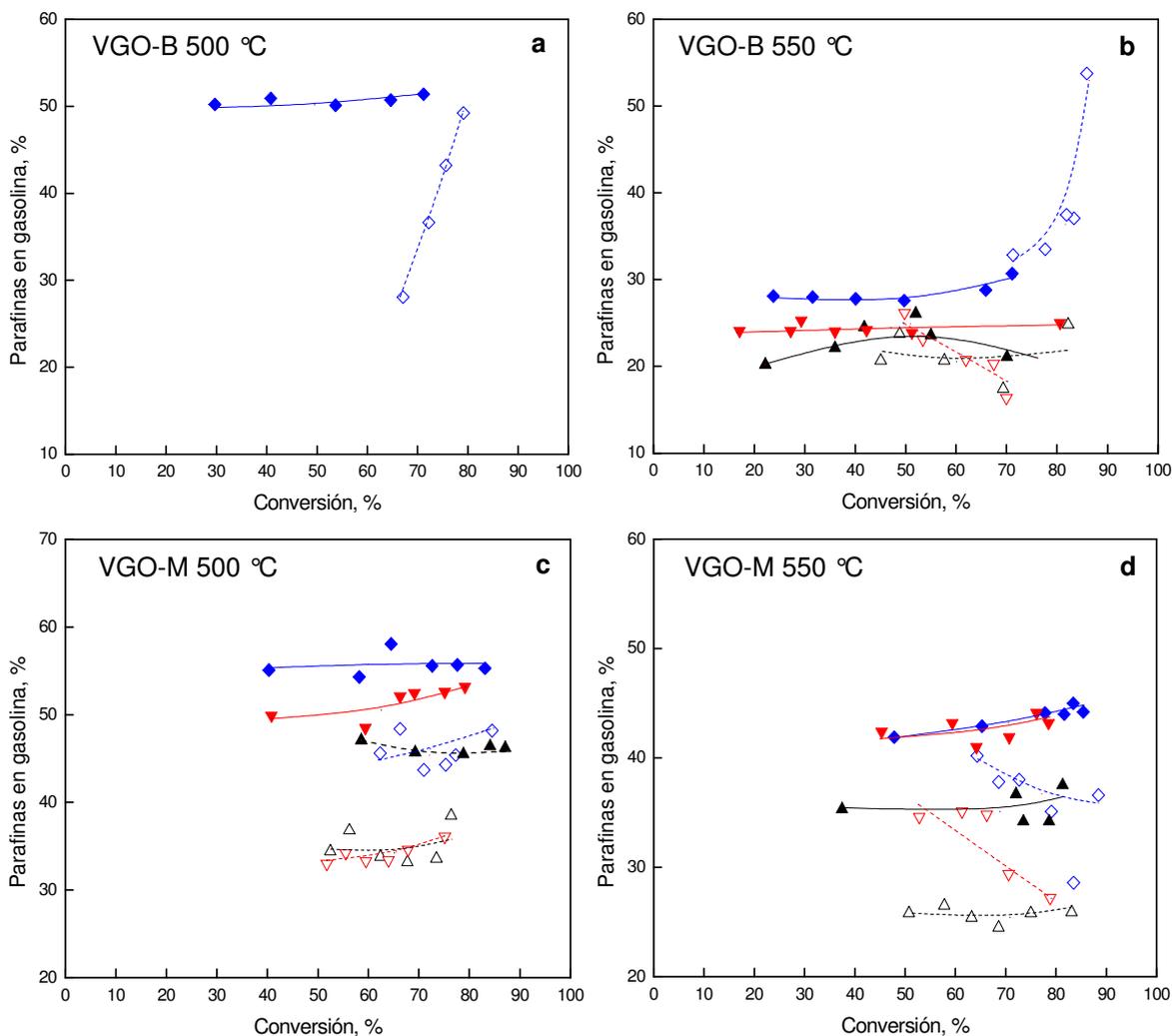


Figura VI.5 Parafinas en gasolina en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

VI.d.2. Olefinas

Las proporciones de olefinas de la gasolina obtenidas en las experiencias realizadas en los reactores Simulador de Riser CREC y MAT, se muestra en la Figura VI.6, y evidencia en general valores similares para ambos reactores. En los dos casos, aunque por motivos distintos, la tendencia es decreciente con la conversión. En el Simulador de Riser CREC las olefinas generadas por craqueo en gran medida al comienzo de la reacción se consumen por transferencia de hidrógeno a medida que la conversión aumenta, reflejando con mayor fidelidad el avance global de la reacción. En

el caso del reactor MAT los carbocationes generados en los instantes iniciales a bajos tiempos de reacción, alta actividad del catalizador y alta conversión, serían altamente propensos a recibir hidruros de alguna molécula donante de la alimentación, adsorbida de alguna manera en un sitio cercano dada la alta disponibilidad de sitios (Pine y col., 1984). En este caso las olefinas no se apreciarían en las etapas iniciales de reacción, pese a ser productos siempre presentes.

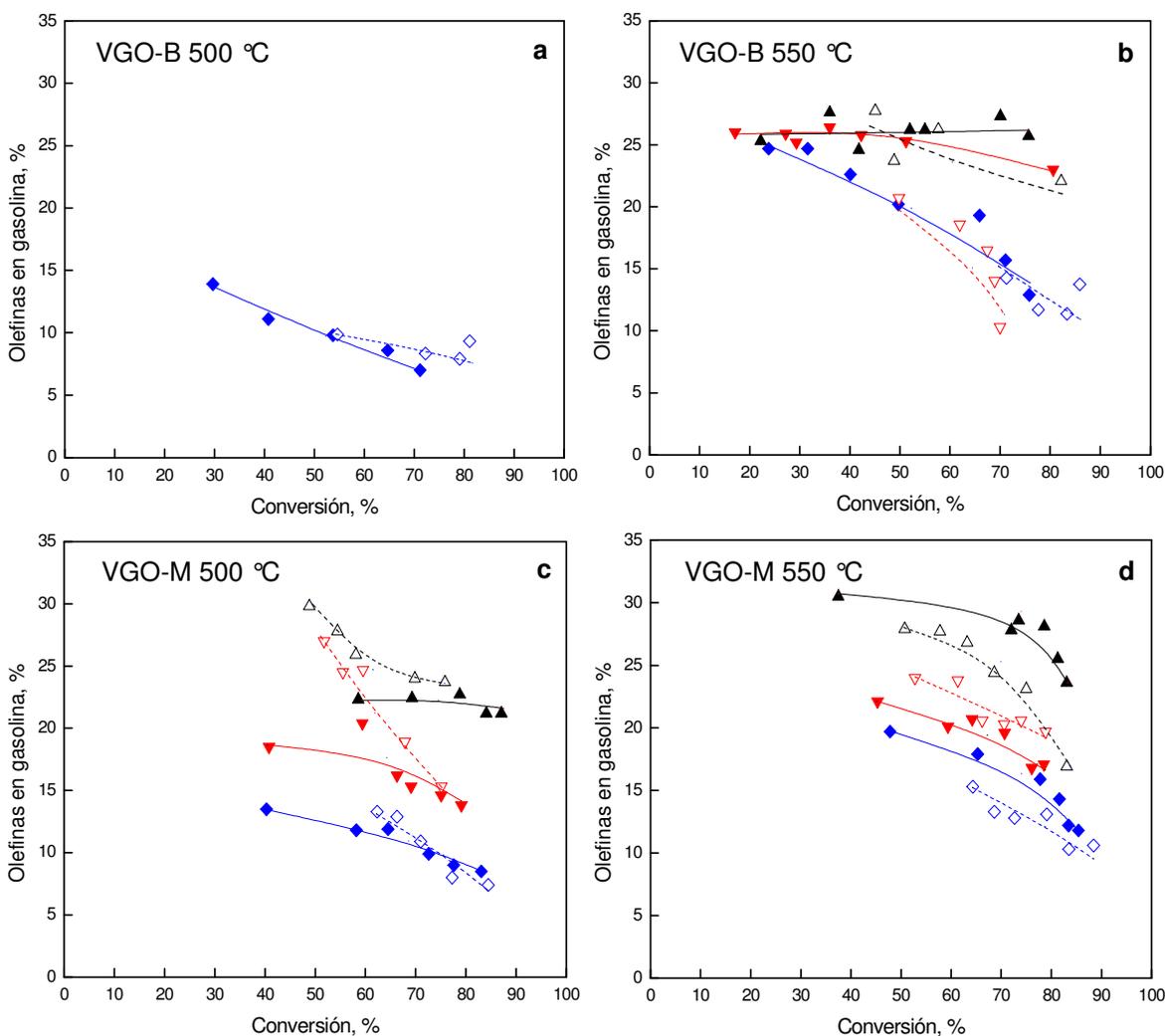


Figura VI.6. Olefinas en gasolina en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼),.

En el caso de la alimentación parafínica VGO-M, el ordenamiento de los catalizadores en relación a la olefinicidad de la gasolina que producen a una temperatura dada es el mismo en ambos reactores pero no en el caso de la alimentación aromática

VGO-B. Como se mencionara anteriormente, para el catalizador E-Cat P con un elevado contenido de tierras raras, es de esperar que las reacciones de transferencia de hidrógeno se vean menos favorecidas que en el caso de catalizadores con contenidos moderados de este aditivo, como es el caso del catalizador E-Cat M, y consecuentemente la proporción de olefinas en la gasolina sería mayor. Esto se observa claramente en el caso de las experiencias realizadas en el reactor Simulador de Riser CREC, pero no al utilizar el reactor MAT.

El efecto de la temperatura sobre la olefinicidad de la gasolina también se observa claramente al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC para las dos alimentaciones evaluadas y los catalizadores empleados. La temperatura más elevada genera mayor proporción de olefinas en el corte gasolina ya que las mismas se generan en mayor cantidad por craqueo que lo que se consumen por transferencia de hidrógeno. Este efecto no es tan claro al utilizar el reactor MAT.

VI.d.3. Aromáticos

Las proporciones de compuestos aromáticos en el corte gasolina para ambos reactores se muestran en la Figura VI.7, y se observa que al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC, para todos los catalizadores y alimentaciones estudiados, las tendencias son similares y levemente crecientes con la conversión. En el reactor MAT no se aprecia tal característica. La proporción de aromáticos en gasolina obtenida en el reactor MAT es notablemente mayor a la obtenida al utilizar el Simulador de Riser CREC, para todos los casos. Es de notar que los valores usuales reportados en refinerías están en el orden de 20 a 33 % (Schipper y col., 1992), en coincidencia con lo observado en el reactor Simulador de Riser CREC. La alta proporción de aromáticos en el reactor MAT podría ser consecuencia de favorecer selectivamente los mecanismos de transferencia de hidrógeno – oligomerización a alta conversión. El hecho de que la oligomerización sea más dependiente de la concentración de carbocationes adsorbidos que la transferencia de hidrógeno, también justificaría el alto contenido de coque a alta conversión.

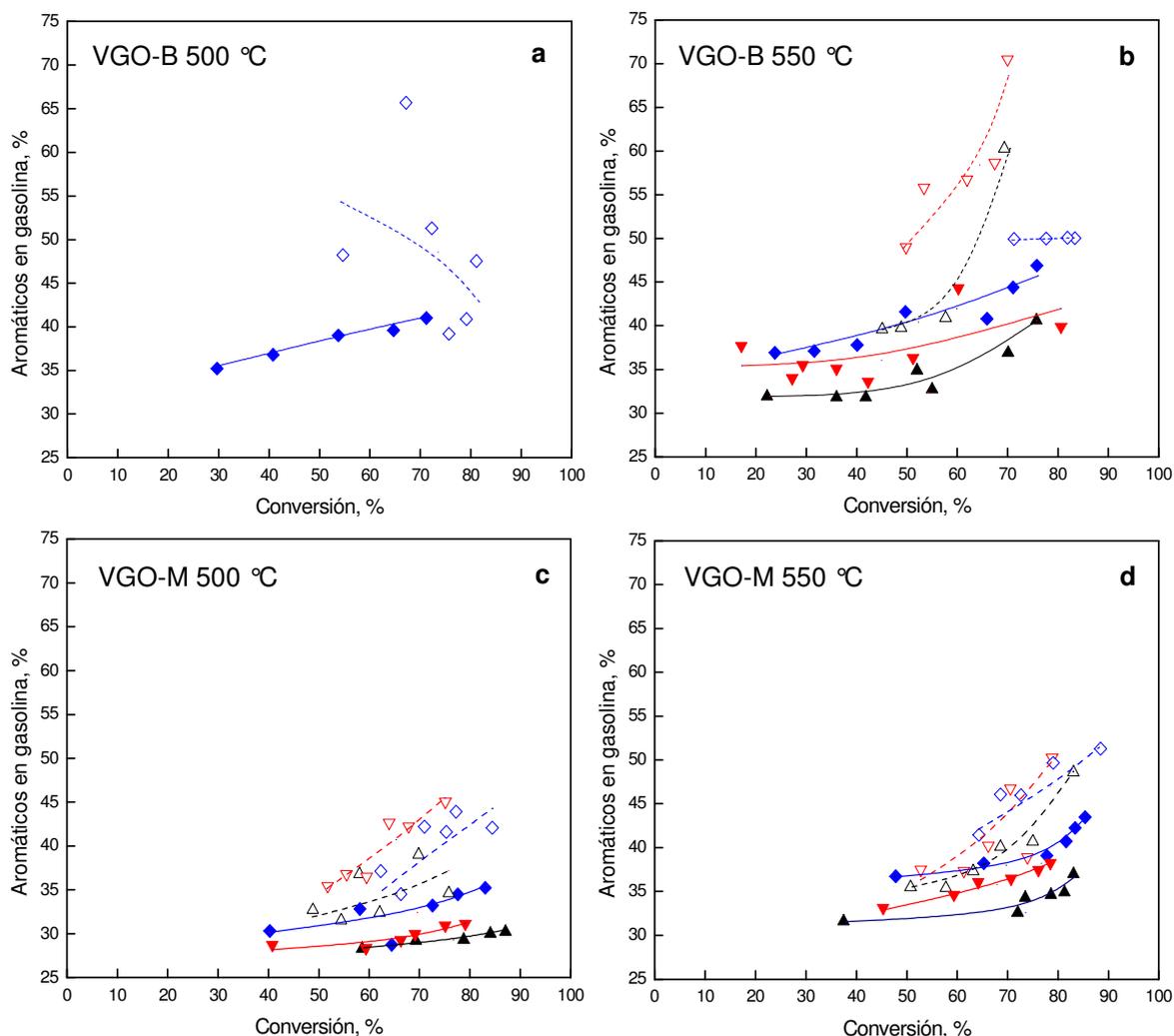


Figura VI.7 Aromáticos en gasolina en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

En ambos reactores se aprecia que la proporción de aromáticos en gasolina está fuertemente influenciada por la alimentación empleada. Para una temperatura y catalizador a una dada conversión, la alimentación parafínica VGO-M presenta valores menores que la alimentación aromática VGO-B, lo que es completamente consistente con lo reportado por otros autores (Lappas y col., 1999).

El ordenamiento de catalizadores según la producción de aromáticos que se obtiene al utilizar uno u otro reactor, para una dada alimentación y temperatura, no es el mismo. En el caso de la alimentación VGO-B utilizando el reactor MAT el orden es E-Cat P > E-Cat O > E-Cat M, mientras que al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC el orden es E-Cat M > E-Cat P > E-Cat O. Deben tenerse en cuenta los dos

mecanismos que inicialmente contribuyen a la formación de aromáticos: la actividad de craqueo manifestada en la desalquilación y la actividad de transferencia de hidrógeno. A tiempos de operación reducidos en el reactor MAT (alta conversión), y con una alimentación con mayor contenido de aromáticos, sería más notoria la contribución de las reacciones de desalquilación, que dependen de la actividad de craqueo del catalizador y menos visible el efecto de su capacidad de transferencia de hidrógeno. Así, la proporción de aromáticos estaría controlada o regida principalmente por su capacidad de desalquilación. Se observa en la Figura VI.8 que el catalizador E-Cat P, que es el mayor productor de aromáticos según lo observado con el reactor MAT, presenta una menor capacidad de transferencia de hidrógeno a igual conversión (actividad) que los otros catalizadores, comparada con la observada en el reactor Simulador de Riser CREC, lo que indica que otras reacciones (por ejemplo craqueo expresado en desalquilación) deben estar favorecidas.

En el caso de la alimentación parafínica se observa que a ambas temperaturas el E-Cat M es el que presenta, en el caso del Simulador de Riser CREC, una mayor cantidad de aromáticos en la gasolina, lo que es consistente con su alta actividad en reacciones de craqueo y transferencia de hidrógeno. El resultado obtenido en el reactor MAT es muy diferente, ya que los tres catalizadores estarían presentando comportamientos similares a pesar de sus diferentes propiedades.

VI.e. Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de transferencia de hidrógeno

Como se discutiera anteriormente, existen muchos índices para evaluar las reacciones de transferencia de hidrógeno. Uno de ellos es mediante la relación isobutano a isobutenos, en el grupo C₄, o la relación isopentano a isopenteno, en el grupo C₅ (Bonetto y col., 1992; Cheng y col., 1992). En la Figura VI.8 se muestra esta última y se comparan las relaciones obtenidas al utilizar el reactor MAT frente a aquellas obtenidas al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC.

En ambos dispositivos se observa que el catalizador E-Cat M presenta para un dado valor de conversión siempre los índices más altos, como consecuencia de su mayor

capacidad de transferencia de hidrógeno. Es visible también una mayor diferenciación entre catalizadores en los resultados obtenidos en el Simulador de Riser CREC.

El efecto de la temperatura se aprecia claramente en todos los casos para ambos reactores. El aumento de la temperatura genera una disminución en la relación $iC_5/iC_5^=$ como consecuencia de un aumento relativo de la actividad de craqueo frente a las reacciones de transferencia de hidrógeno.

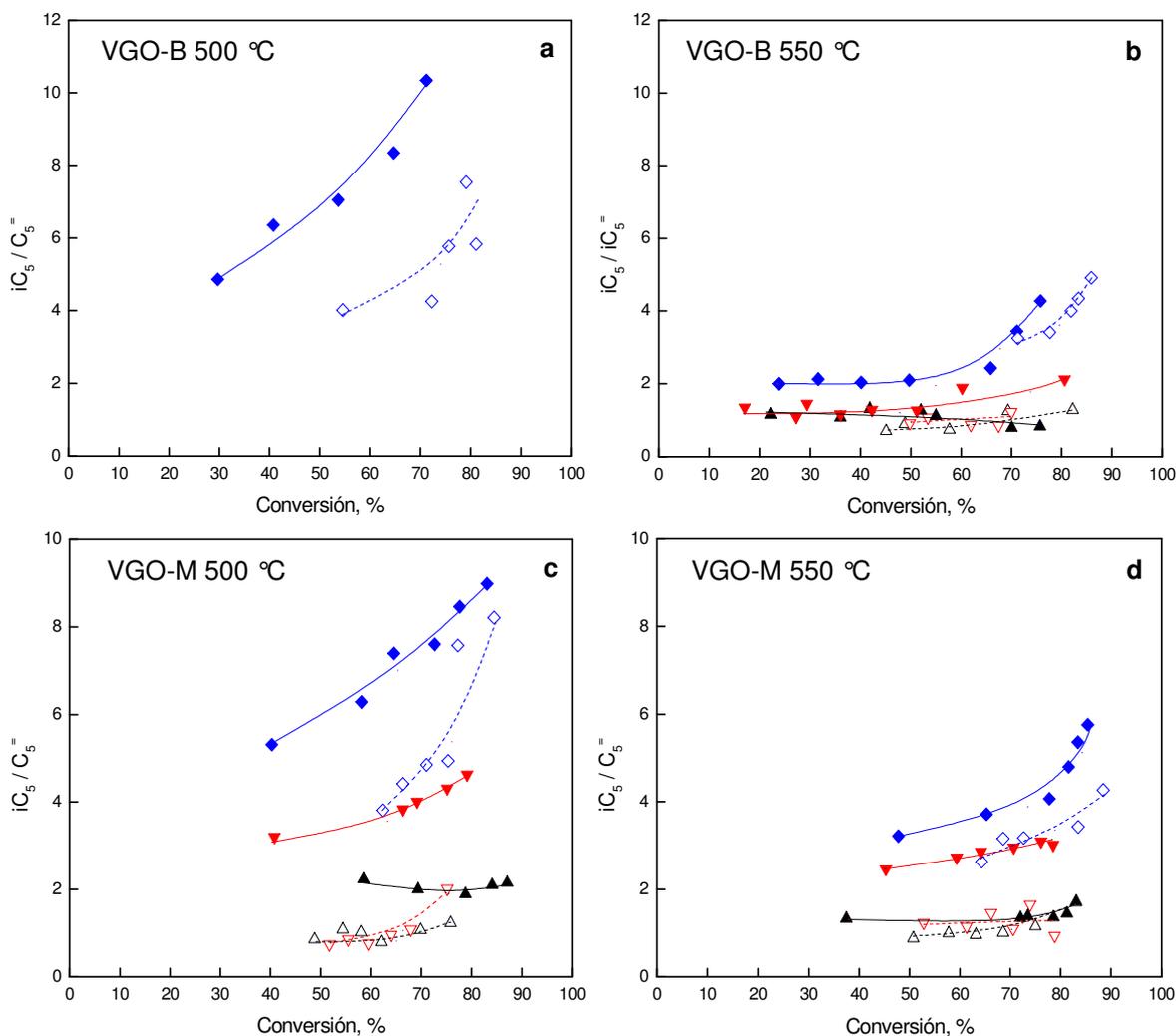


Figura VI.8 Relación isopentano a isopenteno en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

En cuanto a la capacidad de transferencia de hidrógeno del catalizador las conclusiones a las que se puede arribar utilizando ambos reactores son similares. A pesar de ello, debe tenerse presente que los valores del índice son notablemente distintos

y consistentemente mayores en el caso del Simulador de Riser CREC. Esta diferencia podría deberse al muy diferente contacto catalizador-alimentación, que genera una fuerte desactivación inicial por deposición de coque en el caso del reactor MAT que afecta selectivamente la transferencia de hidrógeno, conduciendo a menores relaciones iC_5/iC_5^- . Otra causa de las grandes diferencias que se presentan entre los reactores evaluados puede ser el efecto de la presión. El reactor MAT opera a presión total constante, y dada su forma de operación es de esperar que la presión parcial de hidrocarburos de la alimentación sea aproximadamente constante o aumente moderadamente con el tiempo de operación. Por el contrario, el reactor Simulador de Riser CREC, al ser un sistema cerrado discontinuo con aumento del número de moles, presenta incrementos en la presión total y parcial de hidrocarburos de la alimentación durante la experiencia. Esto puede favorecer las reacciones bimoleculares (como las de transferencia de hidrógeno) frente a otras reacciones como las monomoleculares.

VI.f. Isobutano

La producción de isobutano, que se ha tomado como ejemplo de análisis para un hidrocarburo de interés en particular, presenta con la conversión una tendencia similar a la del corte LPG. Presenta un crecimiento lineal con cierto carácter de producto secundario en el Simulador de Riser CREC, como por ejemplo en el caso de 550 °C y con el catalizador más activo E-Cat M. La producción es de carácter primario seguida de secundario en el caso del reactor MAT. Se representa su producción en la Figura VI.9.

Es claro que al igual que con la actividad el catalizador E-Cat M es el que presenta en todos los casos mayor producción de isobutano. En el caso de los resultados del Simulador de Riser CREC, la diferencia entre este catalizador y los otros dos es clara. Sin embargo, en el caso del reactor MAT esta diferencia no es tan apreciable. Puede observarse que para la alimentación VGO-M a 550 °C la diferencia entre los catalizadores E-Cat M y E-Cat P es prácticamente nula.

Los catalizadores E-Cat O y E-Cat P presentan producciones de isobutano similares, un comportamiento que se observa tanto en el reactor MAT como en el Simulador de Riser CREC. Sin embargo, en el Simulador de Riser CREC se podrían

definir con más claridad las diferencias entre catalizadores. Éste es un ejemplo de que los resultados comparativos obtenidos en diferentes reactores pueden no ser confiables si se quiere establecer un ordenamiento entre catalizadores.

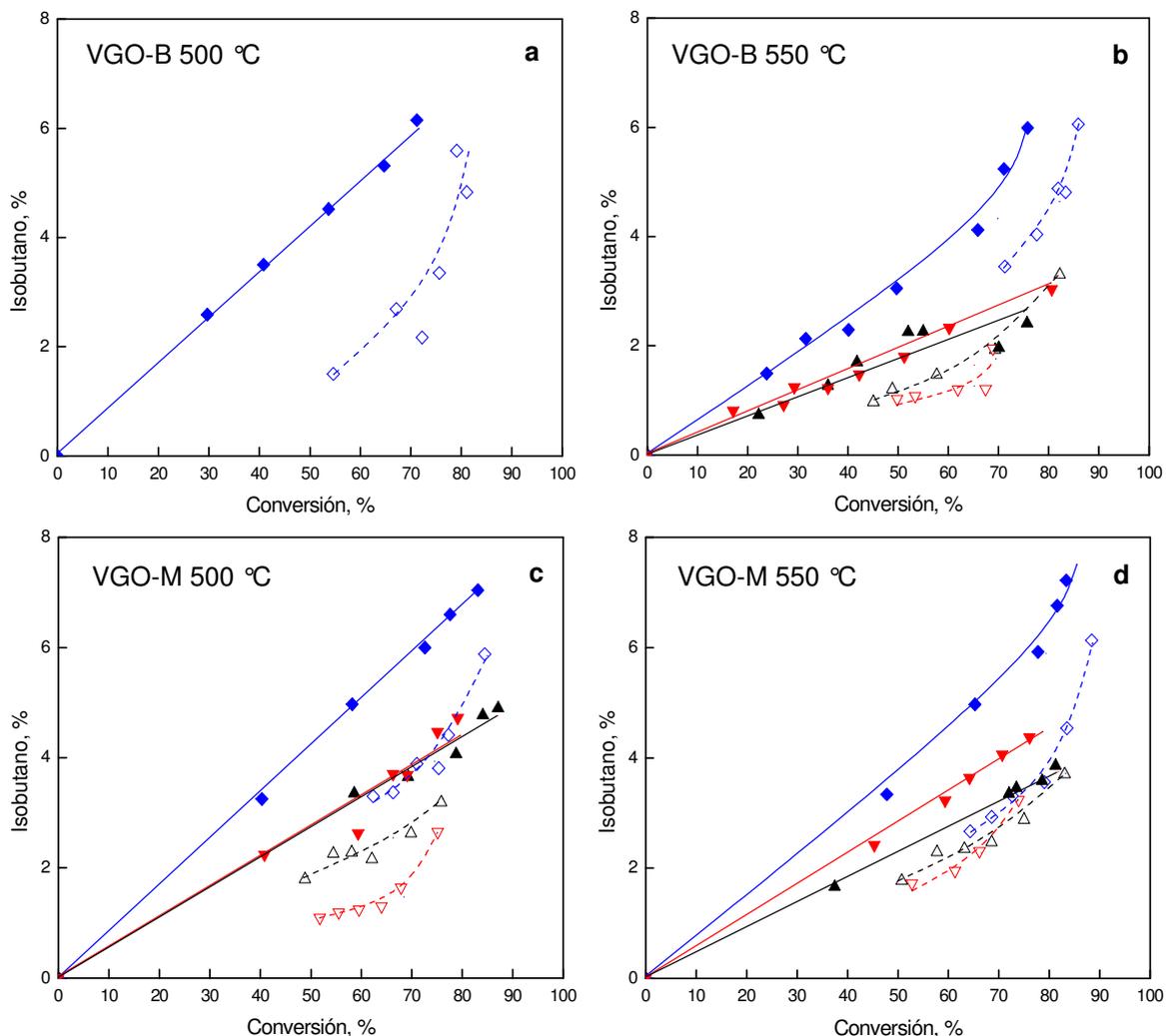


Figura VI.9 Producción de isobutano en función de la conversión. Reactores: SimRiser CREC (símbolos llenos, líneas continuas) y MAT (símbolos abiertos, líneas de trazo). (a) VGO-B, 500 °C, (b) VGO-B, 550 °C, (c) VGO-M, 500 °C y (d) VGO-M, 550 °C. Símbolos: E-Cat M (◆), E-Cat O (▲) y E-Cat P (▼).

VI.g. Comparaciones con otro reactor de laboratorio. Datos de experiencias realizadas en reactor FFB (ACE)

Para la alimentación VGO-M y el catalizador E-Cat M se recibieron resultados de experiencias realizadas a 520 °C en un reactor de lecho fijo fluidizado, FFB (modelo-

ACE), descrito en el Capítulo I punto I.a.4. “Reproducibilidad de las condiciones comerciales en laboratorio”, realizadas en el Instituto Mexicano del Petróleo. Se destaca que este tipo de unidad, dados su diseño y operación, podría considerarse un reactor MAT de lecho fluidizado. Es de destacar que el modo de operación de ambos reactores es análogo. Se empleó una masa de catalizador de 9 g, un caudal de alimentación de $1,2 \text{ g min}^{-1}$. En dichas experiencias se varió la conversión utilizando diferentes tiempos de inyección de la alimentación (desde 60 a 150 s), lo que implicó una variación de la relación C/O entre 3 y 7,5.

Los resultados se comparan con los obtenidos en los reactores Simulador de Riser CREC y MAT para establecer analogías y diferencias entre los mismos.

La conversión en este estudio comparativo se definió como $100 - \text{VGO} - \text{LCO}$.

VI.g.1. Producción de LPG

Los resultados obtenidos para el reactor FFB se asemejan a los logrados en el reactor MAT a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, insinuándose como de carácter primario más secundario. Como se destacara en el punto VI.c.1 “Gas licuado de petróleo”, los valores observados son algo menores a los comerciales.

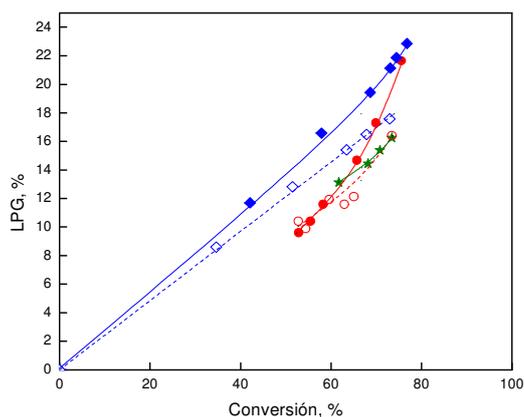


Figura VI.10 Producción de LPG en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 $^\circ\text{C}$ (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 $^\circ\text{C}$ para FFB.

VI.g.2. Producción de Gasolina

Las producciones de gasolina en este reactor han sido las más elevadas observadas en este trabajo. En la Figura VI.11 se aprecia la insinuación de sobrecraqueo en la producción de gasolina para una conversión del 70 % aproximadamente. Hay que remarcar que esta hipótesis no puede afirmarse con certeza, ya que la cantidad de datos no es importante ni tampoco están en un rango amplio de conversiones. Tal comportamiento es propio de la operación de este reactor, según se discutiera en el punto VI.c.2 “Gasolina” para el caso del reactor MAT. Los valores de selectividades a gasolina reportados para el reactor FFB son similares a los informados por otros autores (Vieira y col., 2004) y a los obtenidos a nivel industrial.

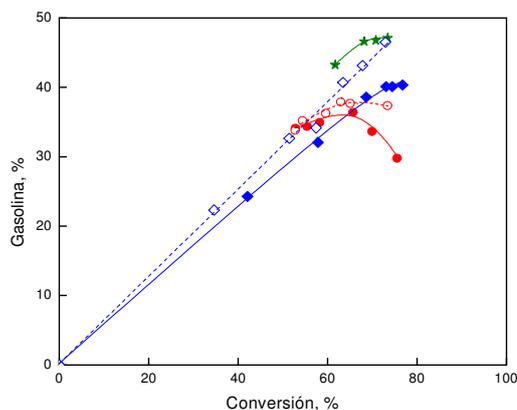


Figura VI.11 Producción de gasolina en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 °C para FFB.

VI.g.3. Producción de LCO

La producción de LCO no fue analizada particularmente en los resultados presentados en los Capítulos III “Resultados experimentales - Reactor Simulador de Riser CREC” y V “Resultados experimentales - Reactor MAT”; sin embargo se cuenta con la información obtenida del análisis cromatográfico.

En este caso se presenta la información particularizada de la producción de LCO, que es una práctica común en el laboratorio de origen. La producción del corte LCO en

función de la conversión (Figura VI.12) muestra tendencias definidas para el Simulador de Riser CREC (lineal) y para el reactor MAT (sobrecraqueo a altas conversiones). En el caso del reactor FFB se observa que el comportamiento podría asemejarse al obtenido en el reactor MAT. Se observa también que la producción en el reactor FFB, a una dada conversión, es consistentemente mayor a la obtenida al utilizar los otros reactores. Esto indicaría que los valores de dicho corte a menor conversión son considerablemente más altos, lo cual no sería coincidente con los datos reportados en refinerías.

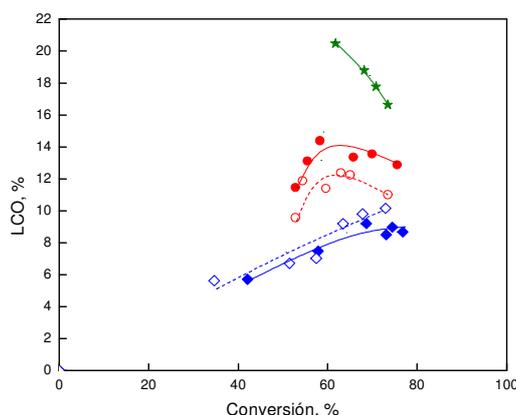


Figura VI.12 Producción de LCO en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 °C para FFB.

VI.g.4. Producción de coque

La producción de coque (Figura VI.13) para el reactor FFB presenta una tendencia similar a la obtenida en el reactor MAT: comportamiento creciente y con pendiente en aumento en función de la conversión. Sin embargo, la principal diferencia entre estos dos reactores radica en los valores de producción. Mientras que al utilizar el reactor MAT se obtiene una muy alta selectividad a este corte (la cual discrepa notablemente a los valores reportados como usuales en planta), con el reactor FFB se obtienen valores que están dentro de los reportados a nivel industrial. Probablemente la menor producción de coque en el reactor FFB se deba al tipo de contacto entre la alimentación y el catalizador. El flujo dinámico y diluido del lecho fluidizado, que también conduce a

una homogenización del lecho catalítico, disminuiría el tiempo de contacto efectivo entre el reactivo y la superficie catalítica.

Se observa para el reactor Simulador de Riser CREC que las producciones de coque se ubican entre las de los otros reactores, con una tendencia lineal con la conversión.

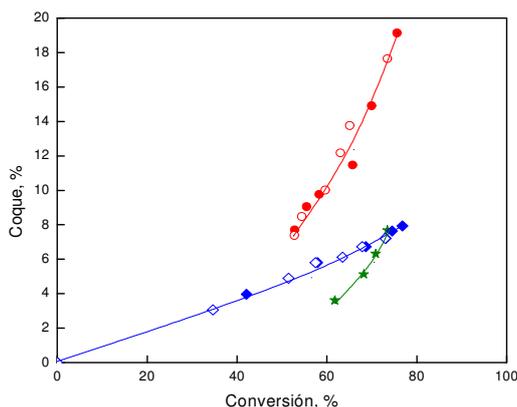


Figura VI.13 Producción de coque en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 °C para FFB.

VI.g.5. Análisis de las reacciones de transferencia de hidrógeno

En esta sección se evalúan las reacciones de transferencia de hidrógeno a partir de la relación isobutano a butenos. No se utiliza la relación isopentano a isopentenos (índice empleado previamente), dado que no se dispone de dicha información para los resultados del reactor FFB. De todos modos, como se demostrara en el Capítulo 3 “Resultados experimentales – Simulador de Riser CREC”, la evolución de la relación isobutano a butenos, es equivalente a la evolución de la relación isopentano a isoamilenos.

Como se observa en la Figura VI.14, la relación iC_4/C_4^- es fuertemente dependiente del tipo de reactor empleado. Se observaron para el reactor FFB los valores más bajos de esta relación. Este comportamiento puede justificarse con los argumentos presentados en el punto VI.e “Análisis de la relación parafinas/olefinas como índice de transferencia de hidrógeno”, donde se compararon los reactores Simulador de Riser

CREC y MAT. En efecto, una causa de las diferencias que se presentan para este índice entre los distintos reactores puede ser el efecto de la presión de operación. El reactor MAT opera a presión total constante, y es de esperar que la presión parcial de hidrocarburos de la alimentación sea aproximadamente constante o aumente moderadamente con el tiempo de operación. El reactor Simulador de Riser CREC, al ser un sistema cerrado discontinuo con aumento del número de moles, presenta incrementos en la presión total y parcial de hidrocarburos durante la experiencia. Esto puede favorecer las reacciones bimoleculares (como las de transferencia de hidrógeno) frente a otras reacciones como las monomoleculares. El reactor FFB opera con agregado de una corriente de inerte para ayudar a la fluidización, lo cual genera presiones parciales de hidrocarburos en general menores que en los otros casos, en consecuencia afectando en mayor medida a las reacciones de transferencia de hidrógeno, tal como lo reflejan las menores relaciones isobutano a butenos observadas.

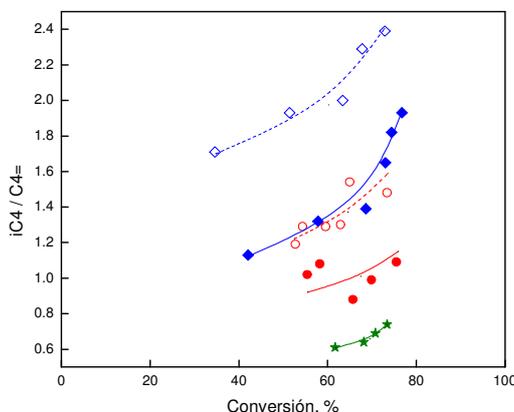


Figura VI 14 Relación de isobutano a olefinas C₄ en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 °C para FFB.

VI.g.6. Producción de isobutano

La producción de isobutano en el reactor FFB sigue la tendencia del corte LPG en función de la conversión, insinuando carácter de producto primario más secundario, tal como se puede apreciar en la Figura VI.15.

Dentro del corte LPG, se observa una menor proporción de isobutano al utilizar este reactor en relación a los resultados obtenidos al utilizar los otros dos reactores de laboratorio. En efecto, la proporción de este compuesto en el corte LPG al emplear el reactor Simulador de Riser CREC es de 39 y 31 % a 500 y 550 °C, respectivamente; y para el reactor MAT de 34 y 27 % respectivamente, contrastando, con el 24 % a 520 °C obtenido al utilizar el FFB.

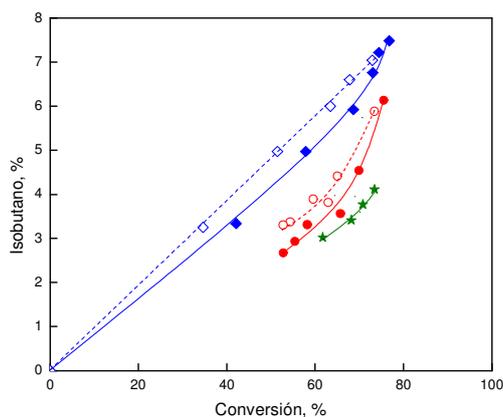


Figura VI.15. Producción de isobutano en función de la conversión. Reactores: SimRiser (◆), MAT (●) y FFB (★). Alimentación: VGO-M. Temperaturas: 500 (símbolos abiertos) y 550 °C (símbolos cerrados) para SimRiser y MAT, y 520 °C para FFB.

VI.h. Comparación con datos de planta

La información que se genera a diario en una refinería que cuenta con una unidad de FCC está en general orientada a asegurar la correcta operación de la misma. Se realiza un seguimiento de producciones de grupos principales, balances de masa, balance de energía, caudales procesados y diversos parámetros de operación. De este modo, es de destacar que no es común contar con información detallada acerca de producciones de compuestos individuales. El seguimiento de las propiedades del catalizador en general es semanal o quincenal.

A continuación se presentan resultados provistos por la refinería Petronor ubicada en Bilbao, España, en la que se utiliza el catalizador E-Cat P en su unidad de FCC. Dicha planta procesa aproximadamente 40.000 barriles diarios de la alimentación VGO-

P. La relación C/O empleada es de 6,15 y la temperatura de reacción informada a la salida del reactor es de 535°C, aunque en la base del mismo la temperatura es algo mayor. Para este análisis en particular se redefinió la conversión obtenida en laboratorio como $(100 - LCO - VGO)$, adecuando así los datos de laboratorio a aquellos provenientes de la refinería para una apropiada comparación.

Es de mencionar que el análisis comparativo presentado en la Tabla VI.3 se hizo a un mismo valor de conversión, lo que sólo es posible si se cuenta con gran cantidad de información experimental generada en laboratorio. Se observa claramente en la Tabla VI.3 que en lo que respecta a selectividades a grupos principales, los resultados obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC a 550 °C, coinciden notablemente con los datos reportados en planta. No obstante, se hace notar la diferencia de temperatura existente entre las experiencias realizadas en el Simulador de Riser CREC y la informada comercial. Es notable la coincidencia de información para los cortes gases secos, LPG y gasolina en función de la temperatura. Las selectividades de dichos cortes son prácticamente iguales entre este reactor de laboratorio y los informados de planta, para una misma conversión. Para el caso del corte gasolina, el más importante del FCC, los valores son también consistentes con los reportados por otros autores (Mandal y col., 1994; Nalbandian y col., 1994).

Tabla VI.3. Producciones de diferentes cortes. Simulador de Riser CREC, MAT y datos de refinería. Alimentación VGO-P, catalizador E-Cat P

	Simulador de Riser CREC		MAT		Refinería
	500	550	500	550	535
Temperatura (°C)	500	550	500	550	535
Conversión, % ^a	70,9	70,1	70,0	70,7	69,3
Relación C/O	6,11	6,11	7,75	4,65	6,15
Gases secos, %	1,8	4,0	3,0	3,9	4,0
LPG, %	14,7	17,3	18,4	17,0	16,6
Gasolina, %	47,5	41,9	25,2	30,5	43,5
Aromaticos en gasolina, %	32,1	35,9	35,6	40,4	21,6
Olefinas en gasolina, %	15,5	20,6	22,1	27,7	40,0
Benceno, %	0,27	0,40	0,16	0,27	0,69
RON	93,8	96,1	96,2	98,3	92,8
Coque, %	6,9	6,9	23,4	19,3	5,2

^a Conversión definida como $(100 - LCO - VGO)$

Por el contrario, los resultados obtenidos en el reactor MAT presentan diferencias notables en los cortes gasolina y coque. Estos dos cortes, como se mencionara en los puntos VI.c.2. “Gasolina” y VI.c.3. “Coque” presentan producciones muy diferentes a las logradas en unidades industriales. Para la gasolina, la producción es un 30 % menor, mientras que la de coque es casi tres veces mayor que la industrial. A pesar de dichas diferencias, para los cortes de gases secos y LPG se observan valores muy similares.

También debe tenerse presente que a diferencia del reactor Simulador de Riser CREC, en el reactor MAT la comparación debe realizarse a valores de C/O algo diferentes de los de planta, de modo de lograr conversiones similares.

Como se discutiera en el Capítulo I punto I.a.9 “Reproducibilidad de las condiciones comerciales en laboratorio”, es fundamental que dicha reproducibilidad sea obtenida a escala de laboratorio. Claramente, a partir de los datos de estas comparaciones que podría definirse como iniciales, se observa que el reactor Simulador de Riser CREC cumple en gran medida con dicha exigencia.

VI.i. Referencias bibliográficas del Capítulo VI

- Anderson, P.C., Sharkey, J.M. y Walsh, R.P.; *J. Inst. Petrol.* 58 (560) (1972) 83.
- Bonetto, L., Corma, A. y Herrero, H.; 9th International Zeolite Conference, (Montreal, Canada), 5 al 10 de julio de 1992.
- Cheng, W.C., Suarez, W. y Young, G.W.; *AIChE Symposium Series*, No. 291, V. 88 (1992) 38.
- Corma, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 49.
- King, D.; en de Lasa, H.I. et al. (Eds.), *NATO-ASI Ser. E: Vol. 225*. Kluwer, The Netherlands, (1992) 17.
- Lappas, A.A., Iatridis, D.K. y Vasalos, I.A.; *Catal. Today* 50 (1999) 73.
- Mandal, S., Bhattacharyya, D., Shende, V.B., Das, A.K. y Ghosh, S.; en Ocelli, M.L. (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington, DC (1994) 335.
- Mota, C.J.A. y Rawet, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4326.
- Myrstrad, T. y Engan, H.; *Appl. Catal. A: General* 171 (1998) 161.
- Nalbandian, L., Vasalos, I.A., Dimaratos, I. y Vassilakis, K.; en Ocelli, M.L. (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington, DC (1994) 43.
- Ng, S.H., Wang, J., Fairbridge, C., Zhu, Y., Yang, L., Ding, F. y Yui, S.; *Energy & Fuels* 18 (2004) 160.
- Rawet, R.; *Tesis M. Sc. COPPE*, Univ. Federal Río de Janeiro, Brasil (1998).
- Schipper, P.H., Sapre, A.V. y Le Q.N.; en de Lasa, H.I., Dogu, G. y Ravella, A. (Eds.), *NATO-ASI Ser. E: Vol. 225*. Kluwer, The Netherlands (1992) 147.
- Stokes, G.M., Wear, C.C., Suarez, W. y Woung, G.W.; *Oil & Gas J.* July 2 (1990) 58.
- Torre, I., Arandes, J.M., Azkoiti, M.J., Olazar, M. y Bilbao, J.; *Energy & Fuels* 21 (2007) 11.
- Vieira, R.C., Pinto, J.c., Biscaia Jr., E.C., Baptista, C.M.L.A. y Cerqueira, H.S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6027.

Capítulo VII:

CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE FCC

VII. CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE FCC

VII.a. Introducción

Para desarrollar modelos cinéticos para las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos, el enfoque usual ha sido emplear la metodología de agrupamientos (Oliveira y Biscaia, 1989) consistente en formar lumps o grupos de reactivos y productos en los que se asume el mismo comportamiento químico (Kuo y Wei, 1969; Weekman, 1969). Esto es debido principalmente al gran número de especies presentes en la alimentación VGO y el consiguiente mucho mayor número de productos. Como se mencionara en el Capítulo I “Introducción”, la alimentación del FCC, en la cual pueden estar presentes cientos de especies moleculares, tiene un rango de puntos de ebullición que abarca usualmente de 300 a 530 °C.,

Dado el impacto significativo de los catalizadores sobre la economía y la operación óptima del proceso comercial, es crítica su evaluación y selección en laboratorio (Harding y col., 2001). El modelado cinético podría asistir al proceso en forma global, es decir en un análisis que incluya catalizador, alimentación, y condiciones operativas, y contribuir a lograr mejores resultados. En caso de que se quiera incrementar la producción de un corte de hidrocarburos en particular, es de gran ayuda contar con estudios cinéticos sobre la incidencia específica de los parámetros operativos más importantes y de las características de la alimentación, y así poder mejorar la selección del conjunto catalizador-alimentación-condiciones de operación.

El enfoque de agrupamiento de especies en lumps, o pseudo-especies, implica que en lo que respecta a su reactividad tales lumps presentan propiedades que son independientes de su composición (Coxon y Bischoff, 1987). El primer esquema de reacción para FCC, propuesto por Weekman (1968), establecía dos lumps, uno correspondiente a la alimentación y otro con los productos de reacción. Debido a que en refinería usualmente la producción del corte gasolina ha tenido una importancia tan significativa como la conversión de la alimentación, los modelos propuestos con posterioridad contemplaron a los productos de reacción en por lo menos dos

agrupamientos: uno correspondiente a la gasolina y otro al resto de los productos. Dentro de estas propuestas, la primera y la más extensamente empleada para representar la conversión de VGO es el modelo de tres lumps de Weekman y Nace (1970), que constituye un clásico del modelado cinético de sistemas complejos. Luego se propusieron modelos cada vez más complejos: desde modelos de 4 lumps (Yen y col., 1988), hasta 10 lumps, como por ejemplo el propuesto por Jacob y col. (1976). Al presente se han llegado a desarrollar modelos de 3000 lumps (Christensen y col., 1999) en los cuales se aprovechan las potentes herramientas informáticas actuales para modelar el proceso con más de 30000 reacciones químicas.

Las reacciones de formación de coque, que desactivan rápidamente el catalizador y afectan entre otras cosas la selectividad del mismo (Yates, 1983), representan una complicación adicional para el modelado cinético. Cualquier modelo cinético adoptado para describir el FCC debería contemplar esta desactivación catalítica.

Se asigna a este capítulo la posibilidad de verificar que el reactor Simulador de Riser CREC es también una herramienta de alta utilidad para la realización de estudios cinéticos sobre FCC. El modelado cinético de otros sistemas de menor complejidad ha sido realizado exitosamente sobre esta unidad, como ha sido el caso de conversiones de ciclohexeno (de la Puente y Sedran, 2000) y de tri-isopropilbenceno (Falco y col., 2006), al igual que estudios mecanísticos sobre reacciones de craqueo.

A continuación se describen algunos de los modelos cinéticos más utilizados para modelar las reacciones de craqueo catalítico.

VII.b. Modelos cinéticos para el modelado de reacciones de FCC

VII.b.1. Modelo cinético de 3 lumps

En 1970 Weekman y Nace desarrollaron un modelo en el que los compuestos presentes resultaban agrupados en un esquema triangular de reacción. Este modelo, el más simple empleado para describir el proceso catalítico de craqueo de hidrocarburos (ver Figura VII.1), considera un lump de alimentación (A, integrado por compuestos con punto de ebullición superior a 220 °C, comprendiendo LCO -aceite de ciclo liviano- y

VGO -gas oil de vacío-), un lump de gasolina (**B**, fracción C₅ a punto de ebullición 220 °C) y un tercer lump (**C**) que comprende gases (C₁ a C₄) más el coque formado sobre el catalizador.

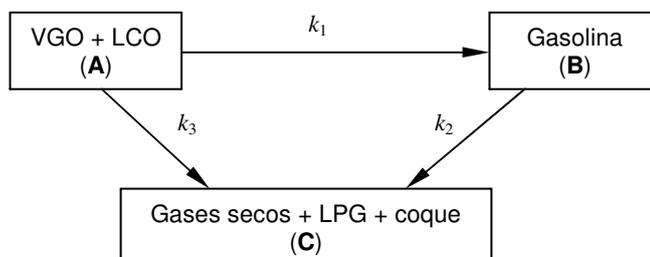


Figura VII.1. Modelo cinético de 3 lumps de Weekman

Conforme a este esquema, la alimentación puede craquearse para formar gasolina con una constante cinética k_1 , o gases y coque según una constante k_3 . El craqueo global de la alimentación puede ser descrito por una sola constante de velocidad, k_0 , la cual resulta de la suma de las constantes k_1 y k_3 , dado que ambas reacciones presentan igual orden de reacción. Además, la gasolina formada por el craqueo de la alimentación puede sufrir sobrecraqueo para dar especies presentes en **C**, según la constante cinética k_2 .

Experimentalmente se ha encontrado que el orden de reacción para la alimentación VGO es dos, lo que es consistente con el comportamiento de mezclas complejas de hidrocarburos (Blanding, 1953; Weekman, 1968; Pachovsky y Wojciechowski, 1971; Kraemer, 1987), mientras que el lump gasolina exhibe un orden de reacción igual a uno (Weekman y Nace, 1970).

Las velocidades de reacción para la alimentación **A** y la gasolina **B** pueden ser escritas como:

$$r_A = -k_0 \phi_1 C_A^2 \quad (\text{VII-1})$$

$$r_B = k_1 \phi_1 C_A^2 - k_2 \phi_2 C_B \quad (\text{VII-2})$$

Siendo k_0 y k_1 ($\text{lt}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$), y k_2 (lt s^{-1}) las constantes cinéticas de reacción. El efecto desactivante del coque sobre el catalizador es considerado al incluir las funciones de desactivación ϕ . Normalmente, se considera que los sitios activos para craquear

moléculas de VGO y de gasolina son los mismos, por lo que las funciones de desactivación ϕ_1 y ϕ_2 se asumen iguales (Weekman, 1968).

El modelo de 3 lumps ha sido ampliamente empleado para describir adecuadamente experiencias en laboratorio con una alimentación específica y un catalizador particular, empleando un reactor MAT (Campbell y Wojciechowski, 1969, 1970; Pachovsky y Wojciechowski, 1971, 1975a, 1975b; John y Wojciechowski, 1975). El modelo también ha sido utilizado para el modelado de plantas piloto y comerciales (Paraskos y col., 1976; Shah y col., 1977; Corella y col., 1986).

Trabajos de Nace (1971) y Voltz (1971) mostraron que como era de esperar, las constantes de velocidad para este modelo varían en función de la composición del VGO empleado y pueden ser correlacionadas con la proporción de parafinas, nafténicos y aromáticos presentes en la alimentación. Trabajos posteriores (por ejemplo, Gross y col., 1974) verificaron que alimentaciones con alto contenido de parafinas y/o nafténicos muestran los más altos valores de constantes de velocidad de craqueo y formación de gasolina con desactivaciones catalíticas más bajas, consistentemente con la mayor reactividad de este tipo de compuestos. Por esta razón, las constantes de velocidad no son extrapolables a alimentaciones diferentes de las utilizadas en el modelado.

La composición de las alimentaciones puede ser correlacionada de mejor manera empleando un modelo de mayor cantidad de grupos o lumps, para obtener constantes de velocidad independientes de la composición de la alimentación.

VII.b.2. Modelo cinético de 4 lumps

Este modelo, propuesto por Yen y col. (1988) como una expansión del modelo de tres lumps propuesto por Weekman, contempla el coque formado sobre el catalizador en un nuevo lump **D**, quedando el agrupamiento **C** conformado por los cortes gases secos y LPG (fracción C_1 - C_4) y manteniendo los agrupamientos **A** (VGO + LCO) y **B** (gasolina). Este modelo (ver Figura VII.2) fue propuesto para proveer información de producción y selectividad a coque ya que, como se mencionó en los primeros capítulos de esta Tesis, su cantidad es fundamental en el balance de calor del proceso de FCC.

Cinco constantes cinéticas están presentes en el modelo, además de la función de desactivación ϕ , supuesta igual para todas las reacciones.

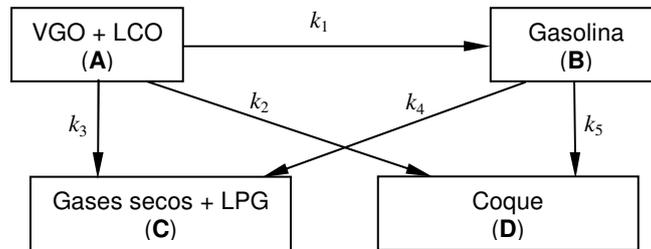


Figura VII.2. Modelo cinético de 4 lumps de Yen y col.

VII.b.3. Modelo cinético de 5 lumps

En forma análoga a lo planteado anteriormente, se describe ahora el sistema reaccionante con un modelo más complejo (ver Figura VII.3). El agrupamiento C del modelo anterior se desagrega para generar un lump de gases secos y otro para el corte LPG. Por lo tanto, los cinco grupos serán: (A) VGO + LCO, (B) Gasolina, (C) LPG, (D) gases secos y (E) coque.

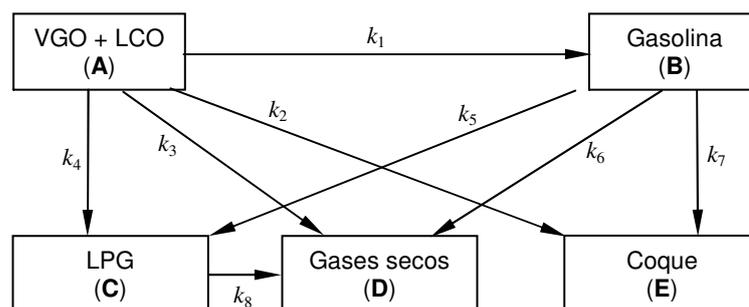


Figura VII.3. Modelo cinético de 5 lumps.

Como se puede apreciar en la Figura VII.3, en este modelo algo más complejo, se presentan 8 constantes cinéticas a resolver, junto a la función de desactivación ϕ , supuesta igual para todas las reacciones.

VII.b.4. Modelo cinético de 6 lumps

Este modelo subdivide al corte LPG en dos grupos: fracción C₃ y fracción C₄, ya que ambas fracciones presentan compuestos importantes para la industria. Los seis lumps están integrados por: gases secos (hidrógeno incluido), C₃, C₄, gasolina, VGO+LCO y coque. El modelo (ver Figura VII.4) contempla 12 constantes cinéticas y la desactivación catalítica, supuesta igual para todas las reacciones.

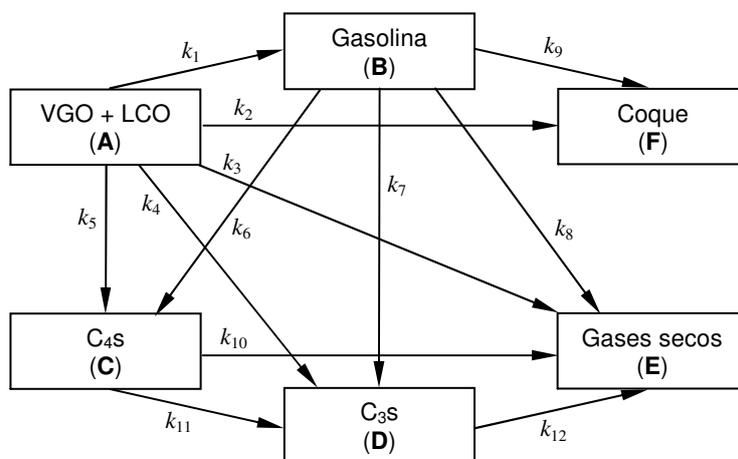


Figura VII.4. Modelo cinético de 6 lumps.

VII.b.5. Modelos cinéticos que contemplan la composición de la alimentación

VII.b.5.i. Modelo cinético de 10 lumps

En un esfuerzo mayor de independizar el valor de las constantes cinéticas de la composición de la alimentación, este modelo desarrollado en Mobil Corp. (Jacob y col., 1976), divide la alimentación en fracciones de distinto punto de ebullición, y luego cada una de estas fracciones en grupos según su naturaleza química, discriminándola así en ocho lumps que incluyen parafinas (*P*), nafténicos (*N*), anillos aromáticos (*A*) y compuestos con grupos sustituyentes en anillos aromáticos (*S*) en las fracciones LCO (*I*) y VGO (*h*). El lump gasolina y el de gases secos, LPG y coque completan los 10 lumps del modelo. Así, se busca lograr una independencia de la composición inicial de la alimentación empleada, a diferencia de los modelos más simples (por ejemplo, los

desarrollados por Weekman y Yen), que no tenían en cuenta dicha característica. El esquema de este modelo se muestra en la Figura VII.5.

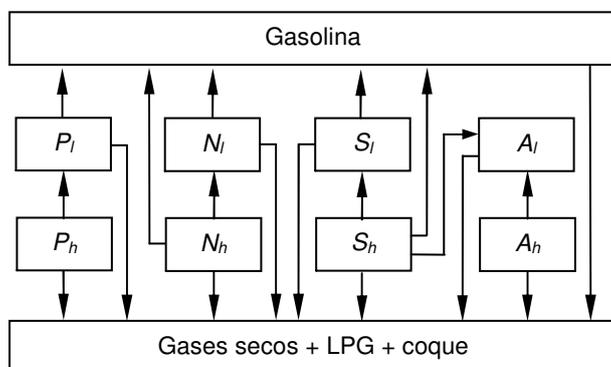


Figura VII.5. Modelo cinético de 10 lumps de Jacob y col.

El esquema muestra que las moléculas parafínicas pesadas en el rango de VGO P_h , pueden craquearse para formar moléculas parafínicas más livianas en el rango de LCO P_l , y moléculas en el rango de la gasolina y gases secos, LPG y coque. A su vez, las moléculas P_l pueden craquearse para formar compuestos en el rango de gasolina o gases secos, LPG y coque. Lo mismo ocurre para los compuestos nafténicos.

Este modelo divide los compuestos aromáticos de los cortes LCO y VGO en dos categorías, según tengan sustituyentes (S_h y S_l) o no (A_h y A_l). Las concentraciones de estos grupos pueden determinarse por el método de n-d-M (ASTM D 3238-90).

Los anillos aromáticos (A_h y A_l) se convierten solamente en especies carbonosas (coque), debido a su característica de precursores, a diferencia de los aromáticos con sustituyentes laterales que también pueden formar gasolina, gases o coque.

Este modelo supone que las parafinas, nafténicos y aromáticos sin sustituyentes presentes en LCO y VGO no interactúan entre sí. Se incluye un término de interacción extra, ya que el grupo de aromáticos con sustituyentes en VGO (S_h) puede craquearse dando un aromático en LCO (A_l); por ejemplo, una molécula de tres anillos aromáticos con cadena lateral en el corte VGO se craquea dando una molécula de tres anillos aromáticos sin sustituyentes en el corte LCO.

El lump gasolina se mantiene como un solo agrupamiento. A pesar de que la identificación cromatográfica de cada uno de los compuestos que integran este corte está

generalmente bien definida, no pueden predecirse la composición ni la calidad del mismo. El sistema queda conformado por las ecuaciones diferenciales de balance de masa para determinar veinte constantes cinéticas más el parámetro de desactivación catalítica que se considera, en forma idéntica a los otros casos, igual para todas las constantes.

Este modelo mostró ser adecuado para describir selectividades y conversiones para risers comerciales y plantas piloto, para una gran variedad de alimentaciones. Sin embargo, presenta poca información para el agrupamiento gases secos, LPG y coque, no especificando su composición. Empleando un modelo con un número mayor de lumps se mejoraría esta característica, pero el número de parámetros cinéticos aumenta considerablemente, debiéndose disponer de un número mayor de datos experimentales y de buena calidad de los mismos. Al mismo tiempo, a medida que se acompleja el modelo, los valores de las constantes pueden llegar a perder su significado físico.

Coxson y Bischoff (1987) mostraron a través de métodos estadísticos que el modelo de 10 lumps propuesto por Jacob y col. (1976) puede ser representado por un modelo de menor cantidad de agrupaciones, estableciéndose que 6 grupos es suficiente. Ésto se logra no dividiendo los lumps *P*, *N*, *S* y *A*, o sea que se tiene en cuenta la naturaleza química de los componentes de la alimentación pero no se los diferencia por punto de ebullición.

VII.b.5.ii. Modelo cinético de 8 lumps

Este modelo (Kraemer y de Lasa, 1988, 1989) subdivide la alimentación en seis grupos, teniendo en cuenta la presencia de diversos tipos de hidrocarburos en la alimentación. La única diferencia es que los compuestos con anillos aromáticos con y sin sustituyentes conforman un mismo lump. Esta consideración contempla casos en que no se pueda, analíticamente, evaluar cuantitativamente estos tipos de compuestos (Kraemer, 1991). La representación gráfica de dicho modelo se presenta en la Figura VII.6.

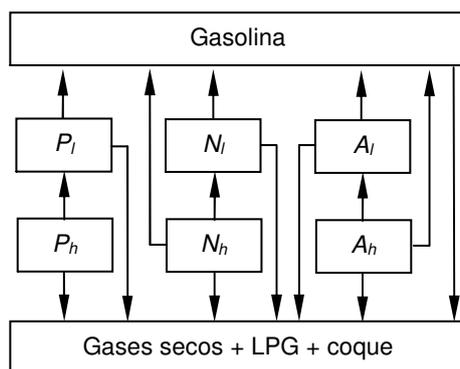


Figura VII.6. Modelo cinético de 8 lumps de Kraemer y de Lasa (1988).

El número de constantes cinéticas es dieciséis más el parámetro de desactivación por deposición carbonosa sobre el catalizador. Cada uno de los seis lumps de la alimentación representa un rango razonablemente estrecho de puntos de ebullición, por lo que es posible asumir que el orden de craqueo de los mismos es uno.

VII.b.5.iii. Modelo de 5 lumps

Existen variantes a los modelos descritos, como por ejemplo el modelo propuesto por Takatsuka y col. (1987): la alimentación se subdivide en fracciones según los puntos de ebullición. De esta manera, se genera un lump con la fracción residuo (compuestos con punto de ebullición mayores a 530 °C), otro lump con el corte VGO (gas oil de vacío con puntos de ebullición entre 344 y 530 °C) y un tercer lump con la fracción LCO. Para los dos primeros lumps se asume que el craqueo tiene un orden de reacción de dos, mientras que para el corte LCO se asume primer orden. Se completa el modelo con dos lumps más: gasolina, y gases secos, LPG y coque.

VII.c. Funciones de desactivación catalítica por deposición de coque

Uno de los primeros estudios sobre la cinética de la deposición de coque sobre diferentes catalizadores fue realizado por Voorhies (1945). Este autor demostró que la cantidad de coque depositada sobre la superficie catalítica a diferentes temperaturas y en

un amplio rango de condiciones experimentales puede ser descripta a través de una función que depende principalmente del tiempo de contacto catalizador – alimentación:

$$C_{coque} = \epsilon t^m \quad (\text{VII-3})$$

siendo:

C_{coque} : fracción másica de coque sobre el catalizador,

ϵ y m : constantes, y

t : tiempo de reacción.

Estudios posteriores de Rudershausen y Watson (1954) con ciclohexano, y de Prater y Lago (1956) con cumeno verificaron la formulación de Voorhies. Una posible falencia de la ecuación de Voorhies sería que no contempla la composición del reactivo, el rango de conversión ni la velocidad espacial. A pesar de ello, trabajos de Voltz y col. (1971) mostraron que la ley de Voorhies es adecuada empleando catalizadores zeolíticos, para una gran variedad de alimentaciones.

Trabajos de Froment y Bischoff (1961, 1962) estudiaron la disminución de la actividad catalítica con un enfoque más realista, considerando que el coque es producido tanto por el reactivo como por los productos. Definieron una función de desactivación en función de los sitios activos remanentes del catalizador. Esta función de desactivación denominada ϕ es función del contenido de coque sobre el catalizador a través de dos posibles ecuaciones empíricas, que son válidas para bajos contenidos de coque:

$$\phi = e^{-\delta C_{coque}} \quad (\text{VII-4})$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \delta C_{coque}} \quad (\text{VII-5})$$

donde δ se determina experimentalmente.

La primera expresión propone una dependencia exponencial de la actividad catalítica en función del carbón depositado. Deriva de la observación de que luego de una disminución inicial abrupta, la conversión disminuye más lentamente tendiendo asintóticamente a cero.

La segunda expresión manifiesta una dependencia hiperbólica de la actividad con el carbón depositado, siendo el factor δ una constante de proporcionalidad entre la cantidad de coque depositado y el número de sitios desactivados.

La adopción de una ecuación u otra se rige por la mejor aproximación que tiene cada una en función de los resultados experimentales, a pesar de que no tienen ningún fundamento teórico. En general, para reacciones de FCC se asume la primera ecuación, del tipo exponencial, ya que se ha observado que ésta es la que presenta una mejor aproximación.

Existen otros modelos que contemplan la desactivación del catalizador en función del tiempo. Szepe y Levenspiel (1971) mostraron que muchas de las leyes propuestas pueden ser derivadas asumiendo que la velocidad de desactivación es función del número de sitios activos. Dichos autores postularon que la desactivación por deposición de coque sobre un catalizador de superficie homogénea es función de la fracción de sitios activos remanentes:

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_d \Phi^n \quad (\text{VII-6})$$

donde:

- Φ : fracción de sitios activos remanentes,
- t : tiempo de reacción,
- k_d : constante de desactivación cinética, y
- n : orden de desactivación.

La resolución de la ecuación anterior arroja una función de ley exponencial o de potencia según el orden de desactivación adoptado.

Adoptando $n = 1$ e integrando la expresión desde $\Phi = 1$ para $t = 0$, se obtiene:

$$\Phi = e^{-k_d t} \quad (\text{VII-7})$$

Por otro lado, considerando n variable, se obtiene una ecuación tipo ley de potencia descrita por Wojciechowski (1974):

$$\Phi = \left[\frac{1}{1 + k_d t (n-1)} \right]^N \quad (\text{VII-8})$$

siendo:

$$N = \frac{1}{n-1}$$

VII.d. Modelado cinético en el reactor Simulador de Riser CREC. Resultados

El empleo del reactor Simulador de Riser CREC en la conversión de alimentaciones comerciales permitió determinar las constantes cinéticas de diversos modelos relativamente simples para el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos, analizando la incidencia de los parámetros de reacción más importantes, de las propiedades de la alimentación y de los catalizadores comerciales de FCC.

Una de las ventajas que presenta el reactor Simulador de Riser CREC frente a otros reactores de laboratorio, es que las producciones de coque obtenidas en la conversión de VGOs comerciales son de la misma magnitud que en la operación comercial, a diferencia de lo observado, por ejemplo, en el reactor MAT donde son significativamente mayores. Estudios cinéticos realizados a partir de datos de laboratorio más cercanos a los comerciales, obtenidos bajo un régimen de contacto catalizador-reactivo más realista, serían más confiables para modelar el reactor riser industrial.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a los diferentes modelos cinéticos aplicados a los datos experimentales obtenidos con los catalizadores y alimentaciones comerciales indicados en el Capítulo II utilizando el reactor Simulador de Riser CREC, con la salvedad de que, al no poder cuantificarse experimentalmente el hidrógeno en la muestra de productos, el lump que incluye a los gases livianos no incluye este elemento. Debe tenerse presente que la producción de dicho gas no es significativa; datos bibliográficos reportan valores menores al 0,16 % (King, 1992; Nalbandian y col., 1994).

VII.d.1. Modelo cinético de 3 lumps

Dada su simplicidad, el primer modelo utilizado fue el de 3 lumps descrito en la sección VII.b (Figura VI.1).

Debido a que el reactor Simulador de Riser CREC opera como reactor discontinuo, el cambio en el número de moles de VGO en función del tiempo es igual a

su velocidad de craqueo. Esto puede ser expresado en términos de concentración molar, o en forma equivalente en presión parcial, de la siguiente manera:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{r_A m_c}{V_T} \quad (\text{VII-9})$$

donde:

- C_A : concentración molar de VGO por unidad de volumen libre de reactor (mol lt^{-1}),
- r_A : velocidad de reacción, moles de VGO consumidos por unidad de masa de catalizador y de tiempo (mol $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$),
- m_c : masa del catalizador (g), y
- V_T : volumen del reactor (lt).

La ecuación de velocidad de reacción para el craqueo de VGO puede escribirse como:

$$r_A = -k_0 C_A^n(t) \phi(t) \quad (\text{VII-10})$$

siendo:

- $\phi(t)$: la función desactivación del catalizador por deposición de coque,
- n : el orden cinético de reacción, y
- k_0 : es la constante cinética ($\text{lt}^n \text{g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-(n-1)}$), suma de las constantes k_1 y k_3 del modelo de 3 lumps.

Como se discutiera previamente para el caso particular del craqueo de VGO, es usual adoptar una cinética de segundo orden. Con esta consideración, y reemplazando el valor de r_A en la ecuación de balance de masa (VII-9), se obtiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{\phi(t) k_0 C_A^2 m_c}{V_T} \quad (\text{VII-11})$$

De la misma manera, para el lump gasolina:

$$\frac{dC_B}{dt} = \phi(t) (v_1 k_1 C_A^2 - k_2 C_B) \frac{m_c}{V_T} \quad (\text{VII-12})$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la formación de gasolina a partir del VGO, generalmente estimado con la relación entre los pesos moleculares PM_A/PM_B .

En forma similar, la ecuación del balance de masa para el lump C viene dada por:

$$\frac{dC_C}{dt} = \phi(t) \left(v_3 k_3 C_A^2 + v_2 k_2 C_B \right) \frac{m_C}{V_T} \quad (\text{VII-13})$$

donde v_2 , en forma similar a v_1 , es PM_B/PM_C y v_3 es PM_A/PM_C .

La concentración de un lump i en fase gas puede ser evaluada según:

$$C_i = \frac{Y_i w_T}{PM_i V_T} \quad (\text{VII-14})$$

donde:

Y_i : fracción másica del lump i en el reactor,

w_T : masa total de gases en el reactor (hidrocarburos más gas inerte presente inicialmente en el reactor) (g), y

PM_i : peso molecular del lump i (g mol^{-1}).

Reemplazando la ecuación (VII-14) en la (VII-11) se tiene:

$$-\frac{dY_A}{dt} = \frac{\phi(t) k_0 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-15})$$

La fracción másica de la alimentación inicial es calculada a partir de la masa inyectada teniendo en cuenta la masa inicial de inerte N_2 , presente en el reactor.

Haciendo el mismo procedimiento en las ecuaciones (VII-12) y (VII-13) y, reordenándolas, se llega a:

$$\frac{dY_B}{dt} = \phi(t) \left(\frac{w_T}{PM_A V_T} k_1 Y_A^2 - k_2 Y_B \right) \frac{m_C}{V_T} \quad (\text{VII-16})$$

$$\frac{dY_C}{dt} = \phi(t) \left(\frac{w_T}{PM_A V_T} k_3 Y_A^2 + k_2 Y_B \right) \frac{m_C}{V_T} \quad (\text{VII-17})$$

Para el craqueo de VGO es usual adoptar una función de desactivación tipo exponencial, como la presentada en la ecuación (VII-7). Así, el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver será el que conforman las ecuaciones (VII-15) a (VII-17) junto con las dos siguientes:

$$k_0 = k_1 + k_3 \quad (\text{VII-18})$$

$$\phi(t) = e^{-k_d t} \quad (\text{VII-19})$$

siendo las condiciones iniciales las siguientes:

$$t = 0$$

$$Y_A = 0,8634 \text{ (para } T = 500 \text{ °C)}$$

$$Y_A = 0,8707 \text{ (para } T = 550 \text{ °C)}$$

$$Y_B = 0$$

$$Y_C = 0$$

La resolución simultánea de las ecuaciones diferenciales de balance de masas (ecuaciones VII-15 a VII-19) permite calcular las constantes cinéticas y el parámetro k_d de la función de desactivación.

Es en este punto donde se analizó en particular el grado de desactivación que presentan los catalizadores debido a la deposición de coque en las experiencias llevadas a cabo en el reactor Simulador de Riser CREC.

Rescribiendo la ecuación (VII-15):

$$\frac{d(1/Y_A)}{dt} = \frac{w_T m_C}{PM_A V_T^2} \cdot \phi(t) k_0 \quad (\text{VII-20})$$

es posible verificar la desactivación del catalizador graficando la inversa de la concentración másica de la alimentación en función del tiempo de reacción. En la Figura VII.7, se presenta dicha gráfica para las dos temperaturas de reacción empleadas (500 y 550 °C), tomando a manera de ejemplo el catalizador E-Cat R y la alimentación VGO-B. Se puede apreciar que ambas tendencias presentan un comportamiento lineal con muy buena correlación (r^2 de 0,9901 y 0,9970 a 500 y 550 °C, respectivamente). Esta misma tendencia fue observada para las restantes experiencias, con todos los catalizadores, alimentaciones y temperaturas.

La dependencia lineal entre variables observada en la Figura VII.7, confirma el orden 2 de reacción para el craqueo de VGO e indicaría que, para estas experiencias, la desactivación del catalizador es muy poco importante ($\phi \rightarrow 1$) o constante en los tiempos de reacción empleados en esta Tesis, ya que el parámetro de desactivación ϕ sería constante, e independiente del tiempo.

Turlier y col. (1994) estudiaron la incidencia de la deposición de coque sobre el catalizador en la operación comercial con muestras extraídas a lo largo de un reactor riser industrial. Concluyeron que dicha deposición, y por ende la desactivación del catalizador, se manifiesta significativamente en los primeros metros del reactor. La formación de coque es extremadamente rápida en los primeros metros del riser

industrial y el valor de coque se estabiliza al 10 % de su altura total. Similares resultados fueron encontrados por Paraskos y col. (1977).

Analizando los resultados obtenidos en esta Tesis se concluyó que tal fracción de longitud del reactor industrial (10 % inicial) podría equivaler a la décima parte del tiempo de reacción en el reactor Simulador de Riser CREC. Ya que las experiencias fueron realizadas en un rango de 3 a 30 s, el período de desactivación fuerte informado por Turlier y col. (1994) no sería observable para tiempos superiores a 3 s, teniendo una baja incidencia en la actividad del catalizador.

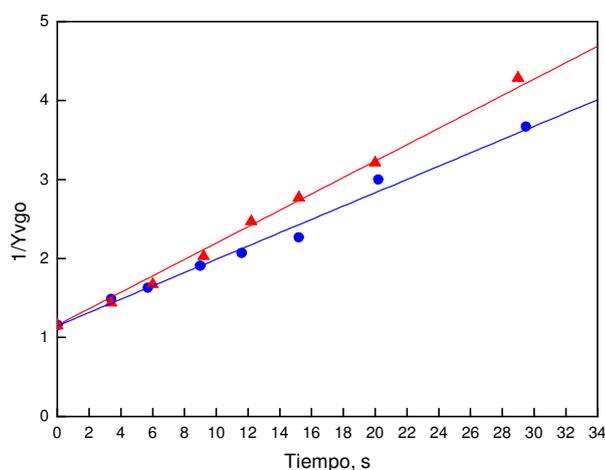


Figura VII.7. Inversa de la fracción másica de VGO-B en función del tiempo de reacción en el reactor Simulador del Riser CREC. Catalizador: E-Cat R. Temperaturas 500 °C (●) y 550 °C (▲). C/O: 6,11

Turlier y col. además concluyen que debido a que la velocidad de formación de coque es extremadamente rápida, no puede ser medida mediante técnicas MAT convencionales. En función de esta afirmación se establece una necesidad de emplear el reactor Simulador de Riser CREC como evaluador de dicha velocidad de desactivación, realizando experiencias a tiempos muy bajos de menor de 3 s para poder observar y cuantificar dicha desactivación. Esto constituye otra ventaja de dicho reactor frente a técnicas convencionales extensamente empleadas.

Como consecuencia del comportamiento observado se asume que los valores de constante que se informan en este capítulo incluyen el parámetro ϕ .

A modo de ejemplo se muestra a continuación el programa correspondiente al modelo de tres lumps para la resolución mediante el programa MicroMath Scientist:

```
// MicroMath Scientist Model File

IndVars: T
DepVars: YA500, YB500, YC500, YA550, YB550, YC550
Params: K0500, K0550, K1500, K1550, K2500, K2550, K3500, K3550

YA500' = -K0500*WT500*MC*YA500^2/PMA/VT^2
YB500' = (WT500*K1500*YA500^2/PMA/VT-K2500*YB500)*MC/VT
YC500' = (WT500*K3500*YA500^2/PMA/VT+K2500*YB500)*MC/VT

YA550' = -K0550*WT550*MC*YA550^2/PMA/VT^2
YB550' = (WT550*K1550*YA550^2/PMA/VT-K2550*YB550)*MC/VT
YC550' = (WT550*K3550*YA550^2/PMA/VT+K2550*YB550)*MC/VT

K0500 = K1500 + K3500
K0550 = K1550 + K3550

WT500 = 0,15172
WT550 = 0,15046
MC = 0,8
PMA = 278
VT = 0,0469

// condiciones iniciales
T=0
YA500 = 0,8634
YB500 = 0
YC500 = 0
YA550 = 0,8707
YB550 = 0
YC550 = 0
***
```

Dicho modelo representa las ecuaciones diferenciales VII-15 a VII-19 junto con las condiciones iniciales para su resolución. En el mismo, las variables empleadas se describen a continuación:

T:	tiempo de reacción,
YA500, YB500 y YC500:	fracciones máxicas de los lumps A , B y C , respectivamente, a 500 °C,
YA550, YB550 y YC550:	fracciones máxicas de los lumps A , B y C , respectivamente, a 550 °C,
K0500, K1500, K2500 y K3500:	constantes cinéticas del modelo de tres lumps a 500 °C,
K0550, K1550, K2550 y K3550:	constantes cinéticas del modelo de tres lumps a 550 °C,
YA500', YA500' y YA500':	derivadas de la fracción máxica de los lumps A , B y C , respectivamente, a 500 °C en función del tiempo,
YA550', YA550' y YA550':	derivadas de la fracción máxica de los lumps A , B y C , respectivamente, a 550 °C en función del tiempo,

WT500 y WT550:	masa total en el reactor a 500 y 550 °C, respectivamente.
MC:	masa del catalizador, 0,8 gr,
PMA:	peso molecular promedio de la alimentación, 278 gr mol ⁻¹ , y
VT:	volumen libre del reactor, 0,0469 lt.

En las Tablas VII.1 a VII.3 se informan los valores de las constantes k_0 , k_1 y k_3 , junto con los intervalos correspondientes al 95 % de confianza, obtenidos para el modelo cinético de tres lumps en el reactor Simulador de Riser CREC, para todos los catalizadores y alimentaciones utilizadas. En todos los casos, la constante k_2 de sobrecraqueo del lump gasolina fue nula. Para los tiempos de reacción empleados en este trabajo, que produjeron conversiones entre 15 % y 85 %, el modelo no indica que el corte gasolina se convierta en compuestos más livianos (gas seco o LPG) o coque o, lo que es lo mismo, que su producción disminuya a partir de algún punto con el tiempo de reacción. Esto es consistente con la evolución de las curvas de producción de gasolina en función de la conversión (ver Figura III.3, Capítulo III “*Resultados experimentales Simulador de Riser CREC*”), donde se observa que la misma aumenta de manera sostenida, al menos en el rango de conversiones estudiado. El aporte al lump C estaría exclusivamente brindado por la alimentación. Las desviaciones fueron usualmente menores al 10 % respecto del valor de las constantes cinéticas.

Como era de esperar, el ordenamiento de valores de k_0 coincide con la actividad de los catalizadores observada en los perfiles de conversión en función del tiempo (ver Figura III.1, Capítulo III “*Resultados experimentales Simulador de Riser CREC*”), para cada VGO y temperatura. En todos los casos, el E-Cat D es el catalizador que presenta mayor actividad, notándose más este comportamiento en el caso de la alimentación menos reactiva, la aromática VGO-B, a menor temperatura (500 °C).

Tabla VII.1. Parámetros cinéticos. Modelo de 3 lumps. Alimentación: VGO-B.

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp (°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,416 ±0,019	0,498 ±0,022	0,349 ±0,012	0,490 ±0,015	0,220 ±0,009	0,398 ±0,015	0,293 ±0,021	0,393 ±0,027	0,217 ±0,018	0,308 ±0,021
ϕk_1	0,237 ±0,011	0,277 ±0,012	0,223 ±0,007	0,278 ±0,008	0,143 ±0,006	0,238 ±0,009	0,207 ±0,014	0,242 ±0,016	0,150 ±0,012	0,181 ±0,012
ϕk_3	0,157 ±0,010	0,228 ±0,012	0,125 ±0,006	0,210 ±0,008	0,074 ±0,006	0,159 ±0,008	0,080 ±0,012	0,143 ±0,015	0,070 ±0,011	0,124 ±0,011
k_1/k_0	0,570	0,555	0,639	0,568	0,652	0,597	0,707	0,616	0,691	0,590

Valores de constantes cinéticas expresados en $l^2 gr^{-1} s^{-1} mol^{-1}$

Tabla VII.2. Parámetros cinéticos. Modelo de 3 lumps. Alimentación: VGO-M.

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp (°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,550 ±0,026	0,676 ±0,033	0,538 ±0,021	0,738 ±0,030	0,557 ±0,042	0,656 ±0,046	0,440 ±0,027	0,510 ±0,031	0,449 ±0,020	0,622 ±0,028
ϕk_1	0,338 ±0,014	0,342 ±0,016	0,337 ±0,012	0,404 ±0,015	0,370 ±0,024	0,363 ±0,024	0,310 ±0,016	0,304 ±0,017	0,288 ±0,011	0,3489 ±0,015
ϕk_3	0,202 ±0,012	0,325 ±0,016	0,198 ±0,010	0,334 ±0,014	0,193 ±0,018	0,291 ±0,021	0,122 ±0,012	0,196 ±0,015	0,156 ±0,009	0,271 ±0,013
k_1/k_0	0,615	0,506	0,627	0,548	0,664	0,553	0,705	0,596	0,642	0,562

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.3. Parámetros cinéticos. Modelo de 3 lumps. Alimentación: VGO-P

E-Cat	M		P	
Temp (°C)	500	550	500	550
ϕk_0	0,568 ±0,036	0,599 ±0,038	0,493 ±0,032	0,866 ±0,064
ϕk_1	0,342 ±0,020	0,308 ±0,019	0,334 ±0,019	0,531 ±0,035
ϕk_3	0,225 ±0,017	0,306 ±0,019	0,162 ±0,015	0,363 ±0,029
k_1/k_0	0,601	0,514	0,679	0,613

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

El proceso de FCC se opera en muchas refinerías para la maximización del corte gasolina. En este sentido, es deseable que la conversión de la alimentación genere

principalmente compuestos en el rango C₅ - C₁₂. En las Tablas VIII-I a VIII-III se informa también la relación entre k_1 (constante de velocidad de formación de gasolina a partir de VGO) y k_0 (constante de velocidad de craqueo de la alimentación), indicativa en cierta medida de la selectividad a gasolina. Se observa que dicha relación es similar para todos los catalizadores, siendo siempre mayor a menor temperatura, como es de esperar, debido a que a mayores temperaturas se favorece selectivamente el craqueo a compuestos más livianos. Como era de esperar, el catalizador E-Cat P es el que presenta mayores relaciones k_1/k_0 , confirmando su característica de catalizador de gasolina.

VII.d.2. Modelo cinético de 4 lumps

El esquema propuesto para este modelo es el mostrado en la Figura VII.2. Como se discutió en el punto anterior, el sobrecraqueo del corte gasolina es nulo, por lo que las constantes k_4 y k_5 deben ser cero. Además, es de esperar que k_0 y k_1 coincidan con los valores obtenidos con el modelo de tres lumps, y que la suma de k_2 y k_3 resulte igual al valor de k_3 del modelo anterior.

Siguiendo la metodología expuesta para el modelo de 3 lumps (ver punto VII.d.1 “Modelado cinético de 3 lumps”), y reconociendo sobrecraqueo nulo para la gasolina, las ecuaciones diferenciales de balance de masa de cada lump para el modelo de 4 lumps serán:

$$\frac{dY_A}{dt} = -\phi \frac{k_0 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-21})$$

$$\frac{dY_B}{dt} = \phi \frac{k_1 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-22})$$

$$\frac{dY_C}{dt} = \phi \frac{k_3 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-23})$$

$$\frac{dY_D}{dt} = \phi \frac{k_2 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-24})$$

$$k_A = k_2 + k_3 \quad (\text{VII-25})$$

$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3 \quad (\text{VII-26})$$

Debido a que los valores de las constantes de este modelo deben ser consistentes con el evaluado anteriormente, se impone en la resolución que el valor de las constantes k_0 y k_3 del modelo de tres lumps sean igual a k_0 y a la suma de k_2 y k_3 (definida como k_A) del presente modelo, respectivamente. Las condiciones iniciales para su resolución son las siguientes:

$$t = 0$$

$$Y_A = 0,8634 \text{ (para } T = 500 \text{ °C)}$$

$$Y_A = 0,8707 \text{ (para } T = 550 \text{ °C)}$$

$$Y_B = 0$$

$$Y_C = 0$$

$$Y_D = 0$$

En las Tablas VII.4 a VII.6 se informan los valores obtenidos para el modelo cinético de 4 lumps en el reactor Simulador de Riser CREC, mediante la resolución de las ecuaciones diferenciales por medio del programa MicroMath Scientist.

Tabla VII.4. Parámetros cinéticos. Modelo de 4 lumps. Alimentación: VGO-B

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp (°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,416 ±0,019	0,498 ±0,022	0,349 ±0,012	0,490 ±0,015	0,220 ±0,009	0,398 ±0,015	0,293 ±0,021	0,393 ±0,027	0,217 ±0,018	0,308 ±0,021
ϕk_1	0,237 ±0,011	0,277 ±0,012	0,223 ±0,007	0,278 ±0,008	0,143 ±0,006	0,238 ±0,009	0,207 ±0,014	0,242 ±0,016	0,150 ±0,012	0,181 ±0,012
ϕk_2	0,056 ±0,008	0,074 ±0,009	0,036 ±0,005	0,052 ±0,006	0,024 ±0,006	0,037 ±0,007	0,024 ±0,012	0,033 ±0,013	0,024 ±0,009	0,034 ±0,009
ϕk_3	0,074 ±0,009	0,154 ±0,009	0,089 ±0,005	0,158 ±0,006	0,050 ±0,005	0,122 ±0,007	0,056 ±0,012	0,110 ±0,013	0,046 ±0,009	0,090 ±0,009

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.5. Datos de modelado cinético. Modelo de 4 lumps. Alimentación: VGO-M

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp (°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,550 ±0,026	0,676 ±0,033	0,538 ±0,021	0,738 ±0,030	0,557 ±0,042	0,656 ±0,046	0,440 ±0,027	0,510 ±0,031	0,449 ±0,020	0,622 ±0,028
ϕk_1	0,338 ±0,014	0,342 ±0,016	0,337 ±0,012	0,404 ±0,015	0,370 ±0,024	0,363 ±0,024	0,310 ±0,016	0,304 ±0,017	0,288 ±0,011	0,3489 ±0,015
ϕk_2	0,061 ± 0,009	0,092 ± 0,010	0,052 ± 0,007	0,078 ± 0,009	0,043 ± 0,013	0,064 ± 0,014	0,021 ± 0,010	0,035 ± 0,011	0,058 ± 0,007	0,091 ± 0,009
ϕk_3	0,141 ± 0,009	0,233 ± 0,010	0,146 ± 0,007	0,260 ± 0,009	0,149 ± 0,013	0,277 ± 0,014	0,100 ± 0,010	0,161 ± 0,011	0,097 ± 0,007	0,180 ± 0,009

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.6. Datos de modelado cinético. Modelo de 4 lumps. Alimentación: VGO-P.

E-Cat	M		P	
Temp (°C)	500	550	500	550
ϕk_0	0,568 ±0,036	0,599 ±0,038	0,493 ±0,032	0,866 ±0,064
ϕk_1	0,342 ±0,020	0,308 ±0,019	0,334 ±0,019	0,531 ±0,035
ϕk_2	0,080 ± 0,011	0,094 ± 0,012	0,050 ± 0,011	0,092 ± 0,016
ϕk_3	0,145 ± 0,011	0,212 ± 0,012	0,112 ± 0,011	0,275 ± 0,016

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Los resultados obtenidos para k_2 (formación de coque) muestran una desviación no menor al 10 %.

Los resultados obtenidos para k_3 (formación de gases y LPG) muestran desviaciones usualmente menores a 10 %.

VII.d.3. Modelo cinético de 5 lumps

El esquema propuesto para este modelo se representa en la Figura VII.3.

Siguiendo la misma metodología, se resumen a continuación las ecuaciones diferenciales de balance de masa de cada lump para este modelo admitiendo nuevamente despreciable el sobrecraqueo del lump gasolina:

$$\frac{dY_A}{dt} = -\phi \frac{k_0 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-27})$$

$$\frac{dY_B}{dt} = \phi \frac{k_1 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-28})$$

$$\frac{dY_C}{dt} = \phi \left(\frac{k_4 w_T}{PM_A V_T} Y_A^2 - k_8 Y_C \right) \frac{m_C}{V_T} \quad (\text{VII-29})$$

$$\frac{dY_D}{dt} = \phi \left(\frac{k_3 w_T}{PM_A V_T} Y_A^2 + k_8 Y_C \right) \frac{m_C}{V_T} \quad (\text{VII-30})$$

$$\frac{dY_E}{dt} = \phi \frac{k_2 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-31})$$

$$k_B = k_3 + k_4 \quad (\text{VII-32})$$

$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 \quad (\text{VII-33})$$

De igual manera que en el caso anterior se impuso en la resolución que las constantes cinéticas sean consistentes con los modelos precedentes. Aquí, k_B , k_0 , k_1 y k_2 son, respectivamente, las constantes cinéticas k_3 , k_0 , k_1 y k_2 calculadas con el modelo de 4 lumps. Las condiciones iniciales para su resolución son las siguientes:

$$t = 0$$

$$Y_A = 0,8634 \text{ (para } T = 500 \text{ °C)}$$

$$Y_A = 0,8707 \text{ (para } T = 550 \text{ °C)}$$

$$Y_B = 0$$

$$Y_C = 0$$

$$Y_D = 0$$

$$Y_E = 0$$

Este modelo contempla que el lump **C** (LPG) sufre sobrecraqueo para generar compuestos en el corte gases secos (lump **D**). Los cálculos realizados demuestran que este sobrecraqueo es nulo dado por el valor de la constante k_8 . Esto no es sorprendente dado el tamaño molecular de las especies involucradas. Por lo tanto, los datos que se

presenta a continuación no se incluyen las constantes correspondientes al sobre craqueo del lump gasolina (k_5 , k_6 y k_7) ni del lump LPG (k_8).

Los resultados obtenidos se detallan a continuación, Tablas VII.7 a VII.9:

Tabla VII.7. Parámetros cinéticos. Modelo de 5 lumps. Alimentación: VGO-B

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp(°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,416 ±0,019	0,498 ±0,022	0,349 ±0,012	0,490 ±0,015	0,220 ±0,009	0,398 ±0,015	0,293 ±0,021	0,393 ±0,027	0,217 ±0,018	0,308 ±0,021
ϕk_1	0,237 ±0,011	0,277 ±0,012	0,223 ±0,007	0,278 ±0,008	0,143 ±0,006	0,238 ±0,009	0,207 ±0,014	0,242 ±0,016	0,150 ±0,012	0,181 ±0,012
ϕk_2	0,056 ±0,008	0,074 ±0,009	0,036 ±0,005	0,052 ±0,006	0,024 ±0,006	0,037 ±0,007	0,024 ±0,012	0,033 ±0,013	0,024 ±0,009	0,034 ±0,009
ϕk_3	0,009 ±0,007	0,028 ±0,008	0,008 ±0,005	0,031 ±0,005	0,005 ±0,004	0,027 ±0,006	0,005 ±0,009	0,025 ±0,011	0,005 ±0,008	0,021 ±0,008
ϕk_4	0,093 ±0,007	0,126 ±0,008	0,080 ±0,005	0,127 ±0,005	0,045 ±0,004	0,095 ±0,006	0,051 ±0,009	0,085 ±0,011	0,041 ±0,008	0,069 ±0,008
k_4/k_3	10,3	4,5	9,7	4,1	8,8	3,5	10,1	3,5	7,6	3,2

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.8. Parámetros cinéticos. Modelo de 5 lumps. Alimentación: VGO-M

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp(°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,550 ±0,026	0,676 ±0,033	0,538 ±0,021	0,738 ±0,030	0,557 ±0,042	0,656 ±0,046	0,440 ±0,027	0,510 ±0,031	0,449 ±0,020	0,622 ±0,028
ϕk_1	0,338 ±0,014	0,342 ±0,016	0,337 ±0,012	0,404 ±0,015	0,370 ±0,024	0,363 ±0,024	0,310 ±0,016	0,304 ±0,017	0,288 ±0,011	0,3489 ±0,015
ϕk_2	0,061 ±0,009	0,092 ±0,010	0,052 ±0,007	0,078 ±0,009	0,043 ±0,013	0,064 ±0,014	0,021 ±0,010	0,035 ±0,011	0,058 ±0,007	0,091 ±0,009
ϕk_3	0,012 ±0,008	0,043 ±0,009	0,011 ±0,009	0,046 ±0,011	0,016 ±0,011	0,049 ±0,012	0,008 ±0,009	0,030 ±0,010	0,009 ±0,006	0,036 ±0,008
ϕk_4	0,128 ±0,008	0,190 ±0,009	0,135 ±0,009	0,214 ±0,011	0,133 ±0,011	0,179 ±0,012	0,092 ±0,009	0,131 ±0,010	0,088 ±0,006	0,145 ±0,008
k_4/k_3	10,4	4,4	12,1	4,6	8,4	3,7	11,0	4,3	9,5	4,1

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.9. Parámetros cinéticos. Modelo de 5 lumps. Alimentación: VGO-P

E-Cat	M		P	
	500	550	500	550
Temp(°C)	500	550	500	550
ϕk_0	0,568 ±0,036	0,599 ±0,038	0,493 ±0,032	0,866 ±0,064
ϕk_1	0,342 ±0,020	0,308 ±0,019	0,334 ±0,019	0,531 ±0,035
ϕk_2	0,080 ±0,011	0,094 ±0,012	0,050 ±0,011	0,092 ±0,016
ϕk_3	0,015 ±0,040	0,043 ±0,041	0,011 ±0,009	0,050 ±0,014
ϕk_4	0,130 ±0,040	0,169 ±0,041	0,101 ±0,009	0,223 ±0,014
k_4 / k_3	8,5	3,9	8,9	4,4

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Las desviaciones informadas en la constante k_3 de formación de gases secos son notablemente altas, debidas a la alta dispersión de los datos experimentales obtenidos para el lump **D**. En contraste, el lump **C** de LPG presenta desviaciones del orden del 10 %.

Se observa en todos los casos que la tendencia a la formación de compuestos en el corte LPG expresada por k_4 supera notablemente a la tendencia hacia gases secos expresada por k_3 , generando muy pocos productos de este último corte. Relaciones de k_4 / k_3 superiores a aproximadamente 8:1 y 3:1 para 500 y 550 °C, respectivamente, así lo indican. Como era de esperar, esta relación es mayor a menores temperaturas, donde el cracking térmico, productor principal de gases secos, es despreciable frente al catalítico.

El corte LPG incluye compuestos de suma importancia en la refinería, como materias primas para la industria petroquímica; si la refinería necesita procesar grandes volúmenes de estos compuestos, es importante que la producción de dicho corte sea alta y, por consiguiente, que la constante cinética k_4 lo refleje en un valor alto. Para la alimentación aromática VGO-B los catalizadores que presentan dicho comportamiento son, a ambas temperaturas, el E-Cat M y el E-Cat D, consistentemente con su mayor actividad, mientras que para la alimentación de carácter parafínico VGO-M las producciones a LPG de estos dos catalizadores son similares a las reportadas para el E-

Cat O, y superan ampliamente a las de los catalizadores E-Cat R y E-Cat P. Se insiste en que este tipo de evaluación debe necesariamente tener en cuenta tanto el catalizador como las condiciones de reacción y las características de la alimentación (Passamonti y col., 2006).

Las producciones de los cortes gases secos y LPG expresadas por las constantes k_3 y k_4 , para las alimentaciones parafínicas son muy similares entre sí, diferenciándose con los valores obtenidos para la alimentación aromática VGO-B.

Las características parafínicas de las alimentaciones VGO-M y VGO-P justifican su mayor tendencia a la formación de compuestos livianos frente a las alimentaciones aromáticas.

VII.d.4. Modelo cinético de 6 lumps

Dada la importancia de algunos compuestos particulares, según se discutiera en el Capítulo VI “Análisis de la producción de compuestos de interés particular: *Isobutano*”, se propone abrir el lump C (corte LPG) del modelo anterior en dos nuevos lumps, uno correspondiente a los compuestos C_3 y otro para los compuestos C_4 . De esta manera, se plantea el esquema descrito en la Figura VII.4.

Como en los casos anteriores, se contempló la posibilidad de que existiera sobrecrequeo, tanto de la gasolina como del corte LPG (este último a gas seco). Sin embargo, al igual que antes y consistentemente con las observaciones experimentales, fue nulo en todos los casos. Por lo tanto, las constantes k_6 , k_7 , k_8 , k_9 , k_{10} , k_{11} y k_{12} son nulas.

El sistema de ecuaciones diferenciales de balances de masa para cada lump, junto con las condiciones iniciales para su resolución, se describen a continuación:

$$\frac{dY_A}{dt} = -\phi \frac{k_0 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-34})$$

$$\frac{dY_B}{dt} = \phi \frac{k_1 w_T m_C}{PM_A V_T^2} Y_A^2 \quad (\text{VII-35})$$

$$\frac{dY_C}{dt} = \phi \frac{k_5 w_T m_C}{PM_A V_T} Y_A^2 \quad (\text{VII-36})$$

$$\frac{dY_D}{dt} = \phi \frac{k_4 w_T m_C}{PM_A V_T} Y_A^2 \quad (\text{VII-37})$$

$$\frac{dY_E}{dt} = \phi \frac{k_3 w_T m_C}{PM_A V_T} Y_A^2 \quad (\text{VII-38})$$

$$\frac{dY_F}{dt} = \phi \frac{k_2 w_T m_C}{PM_A V_T} Y_A^2 \quad (\text{VII-39})$$

$$k_C = k_4 + k_5 \quad (\text{VII-40})$$

$$k_0 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 \quad (\text{VII-41})$$

siendo k_C , y consistentemente con la resolución de los modelos anteriores, el valor de la constante k_4 del modelo de 5 lumps igual a la suma de las constantes k_4 (C_{3s}) y k_5 (C_{4s}).

Las condiciones iniciales para su resolución las siguientes:

$$t = 0$$

$$Y_A = 0,8634 \quad (\text{para } T = 500 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y_A = 0,8707 \quad (\text{para } T = 550 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Y_B = 0$$

$$Y_C = 0$$

$$Y_D = 0$$

$$Y_E = 0$$

$$Y_F = 0$$

A continuación se presentan los resultados obtenidos para este modelo:

Tabla VII.10. Parámetros cinéticos. Modelo de 6 lumps. Alimentación: VGO-B

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp(°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,416 ±0,019	0,498 ±0,022	0,349 ±0,012	0,490 ±0,015	0,220 ±0,009	0,398 ±0,015	0,293 ±0,021	0,393 ±0,027	0,217 ±0,018	0,308 ±0,021
ϕk_1	0,237 ±0,011	0,277 ±0,012	0,223 ±0,007	0,278 ±0,008	0,143 ±0,006	0,238 ±0,009	0,207 ±0,014	0,242 ±0,016	0,150 ±0,012	0,181 ±0,012
ϕk_2	0,056 ±0,008	0,074 ±0,009	0,036 ±0,005	0,052 ±0,006	0,024 ±0,006	0,037 ±0,007	0,024 ±0,012	0,033 ±0,013	0,024 ±0,009	0,034 ±0,009
ϕk_3	0,009 ±0,007	0,028 ±0,008	0,008 ±0,005	0,031 ±0,005	0,005 ±0,004	0,027 ±0,006	0,005 ±0,009	0,025 ±0,011	0,005 ±0,008	0,021 ±0,008
ϕk_4	0,029 ±0,007	0,048 ±0,007	0,025 ±0,004	0,049 ±0,005	0,016 ±0,004	0,039 ±0,005	0,016 ±0,008	0,036 ±0,009	0,014 ±0,007	0,028 ±0,007
ϕk_5	0,064 ±0,007	0,077 ±0,007	0,055 ±0,004	0,078 ±0,005	0,030 ±0,004	0,056 ±0,005	0,034 ±0,008	0,050 ±0,009	0,027 ±0,007	0,041 ±0,007
k_5 / k_4	2,207	1,604	2,200	1,592	1,875	1,436	2,125	1,389	1,929	1,464

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.11. Datos de modelado cinético. Modelo de 6 lumps. Alimentación: VGO-M

E-Cat	D		M		O		P		R	
Temp(°C)	500	550	500	550	500	550	500	550	500	550
ϕk_0	0,550 ±0,026	0,676 ±0,033	0,538 ±0,021	0,738 ±0,030	0,557 ±0,042	0,656 ±0,046	0,440 ±0,027	0,510 ±0,031	0,449 ±0,020	0,622 ±0,028
ϕk_1	0,338 ±0,014	0,342 ±0,016	0,337 ±0,012	0,404 ±0,015	0,370 ±0,024	0,363 ±0,024	0,310 ±0,016	0,304 ±0,017	0,288 ±0,011	0,3489 ±0,015
ϕk_2	0,061 ±0,009	0,092 ±0,010	0,052 ±0,007	0,078 ±0,009	0,043 ±0,013	0,064 ±0,014	0,021 ±0,010	0,035 ±0,011	0,058 ±0,007	0,091 ±0,009
ϕk_3	0,012 ±0,008	0,043 ±0,009	0,011 ±0,009	0,046 ±0,011	0,016 ±0,011	0,049 ±0,012	0,008 ±0,009	0,030 ±0,010	0,009 ±0,006	0,036 ±0,008
ϕk_4	0,041 ±0,007	0,073 ±0,008	0,040 ±0,006	0,082 ±0,007	0,045 ±0,011	0,073 ±0,012	0,030 ±0,008	0,052 ±0,009	0,030 ±0,006	0,058 ±0,007
ϕk_5	0,087 ±0,007	0,117 ±0,008	0,094 ±0,006	0,132 ±0,007	0,088 ±0,011	0,105 ±0,012	0,062 ±0,008	0,079 ±0,009	0,059 ±0,006	0,087 ±0,007
k_5 / k_4	2,122	1,603	2,350	1,610	1,956	1,438	2,067	1,519	1,967	1,500

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

Tabla VII.12. Parámetros cinéticos.
Modelo de 6 lumps. Alimentación: VGO-P

E-Cat	M		P	
	500	550	500	550
Temp(°C)	500	550	500	550
ϕk_0	0,568 ±0,036	0,599 ±0,038	0,493 ±0,032	0,866 ±0,064
ϕk_1	0,342 ±0,020	0,308 ±0,019	0,334 ±0,019	0,531 ±0,035
ϕk_2	0,080 ±0,011	0,094 ±0,012	0,050 ±0,011	0,092 ±0,016
ϕk_3	0,015 ±0,040	0,043 ±0,041	0,011 ±0,009	0,050 ±0,014
ϕk_4	0,038 ±0,009	0,066 ±0,009	0,033 ±0,009	0,085 ±0,012
ϕk_5	0,089 ±0,009	0,120 ±0,009	0,079 ±0,009	0,137 ±0,012
k_5 / k_4	2,342	1,818	2,394	1,612

Unidades de constantes como en la Tabla VII.1

A 500 °C, se observa que la relación entre k_5 y k_4 (indicativa de la relación entre las producciones de C_4 a C_3) es de aproximadamente 2:1, mientras que a 550 °C la relación decae a 1,5:1 lo que es consistente con resultados mecanísticos respecto del craqueo de parafinas (de la Puente y Sedran, 1998; Corma y col., 1994) dada la funcionalidad con la temperatura de las reacciones de craqueo.

El análisis de la producción de compuestos individuales, y de la consiguiente evaluación de catalizadores con el objetivo de maximizar dichas producciones, se realizó en el Capítulo VI “Análisis de la producción de compuestos de interés particular: Isobutano”.

A continuación, en el punto VII.e. “Representación gráfica del modelado cinético de 6 lumps” se muestran las gráficas de dicho modelado para todas las alimentaciones, catalizadores y temperaturas. Se asigna a esta representación la característica de ejemplo para todos los modelos cinéticos por lumps resueltos en este capítulo.

VII.e. Representación gráfica del modelo cinético de 6 lumps.

VII.e.1. Alimentación VGO-B

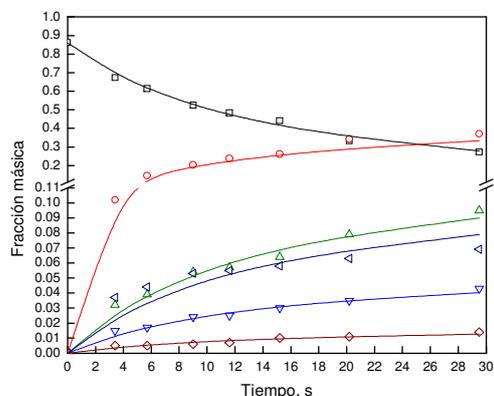


Figura VII.8. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat D 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

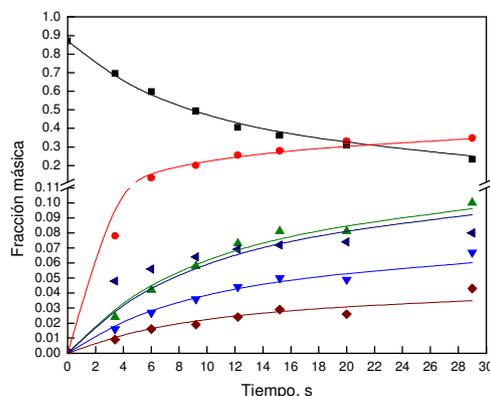


Figura VII.9. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat D 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

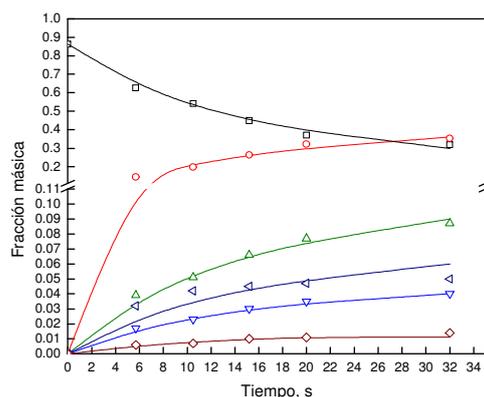


Figura VII.10. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat M, 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

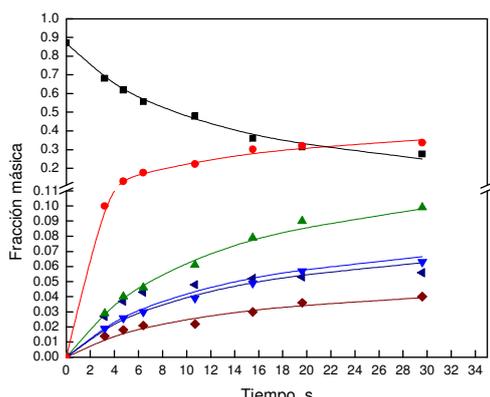


Figura VII.11. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat M, 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

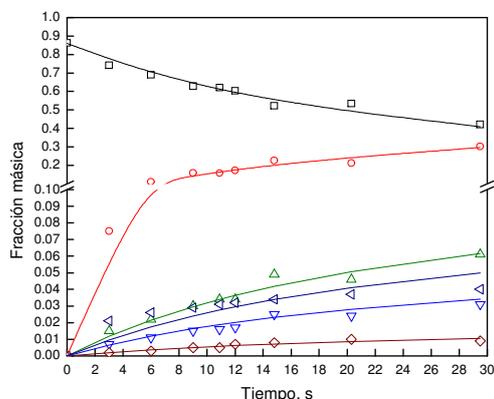


Figura VII.12. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat O, 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

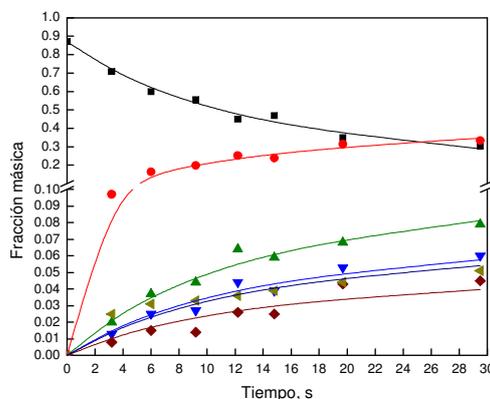


Figura VII.13. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat O, 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

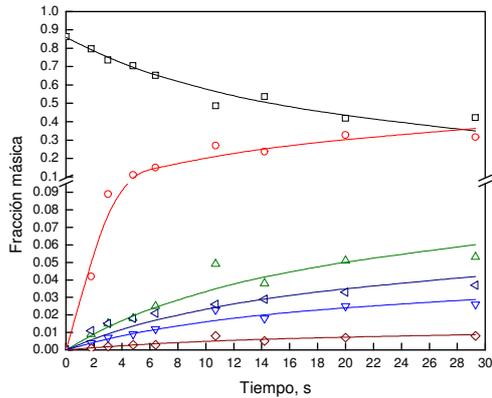


Figura VII.14. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat P, 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◄).

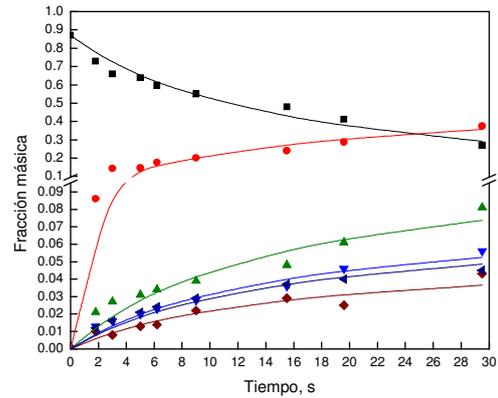


Figura VII.15. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat P, 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

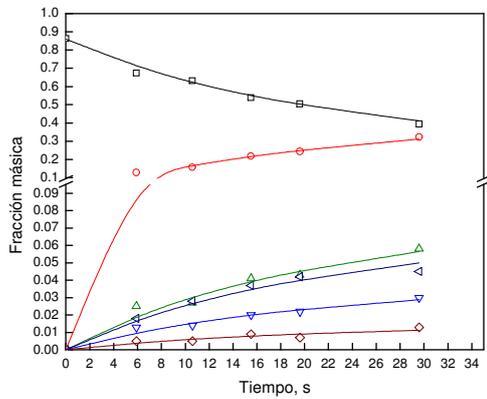


Figura VII.16. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat R 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◄).

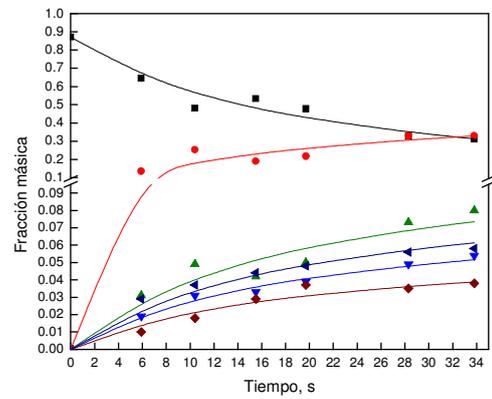


Figura VII.17. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-B, E-Cat R 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

VII.e.2. Alimentación VGO-M

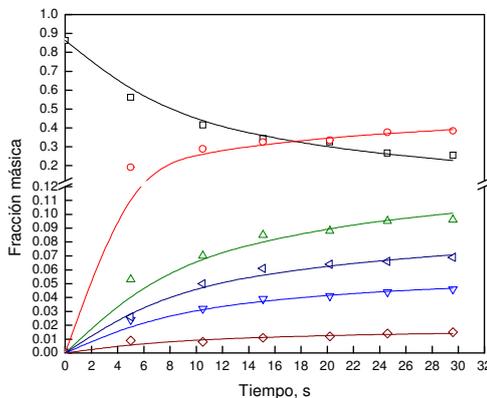


Figura VII.18. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat D 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◄).

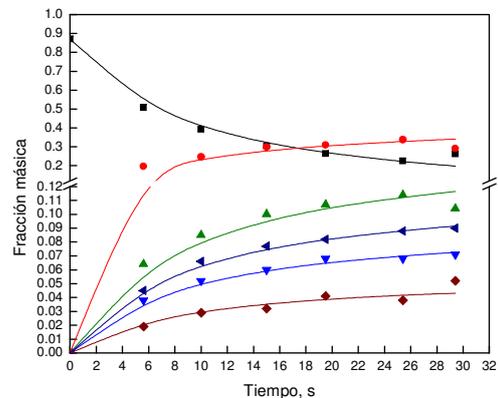


Figura VII.19. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat D 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

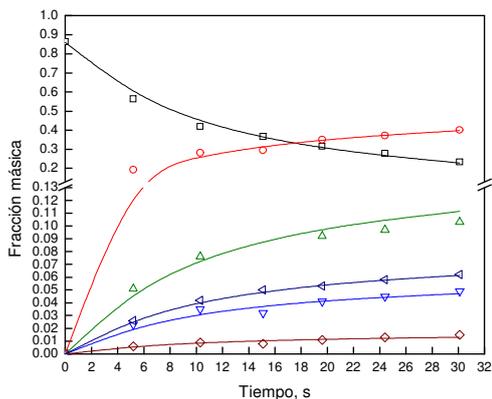


Figura VII.20. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat M 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

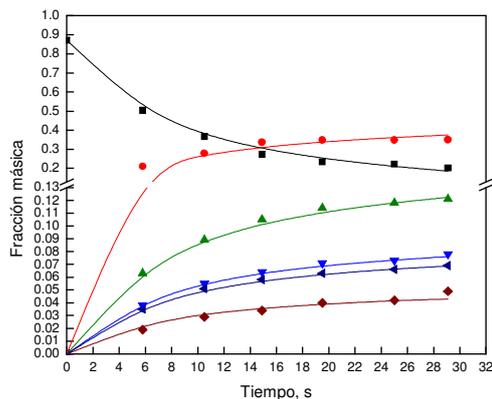


Figura VII.21. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat M 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

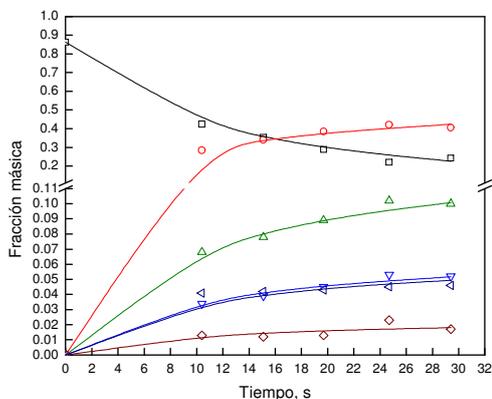


Figura VII.22. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat O 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

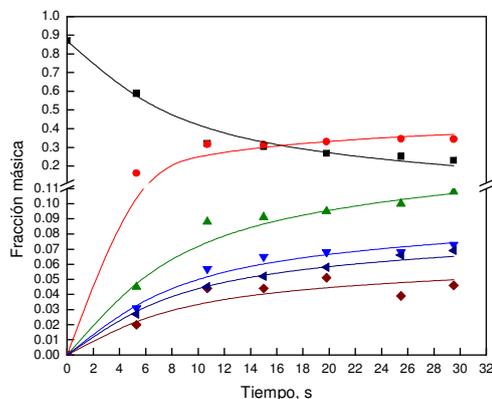


Figura VII.23. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat O 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

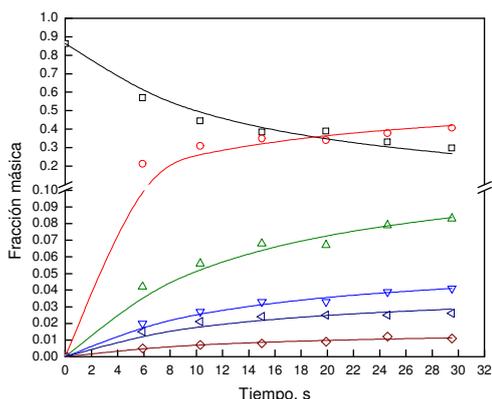


Figura VII.24. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat P 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

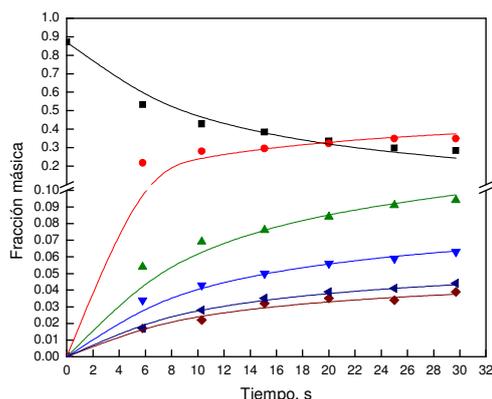


Figura VII.25. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat P 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

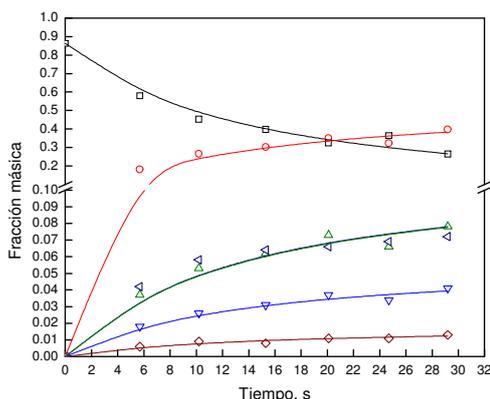


Figura VII.26. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat R 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

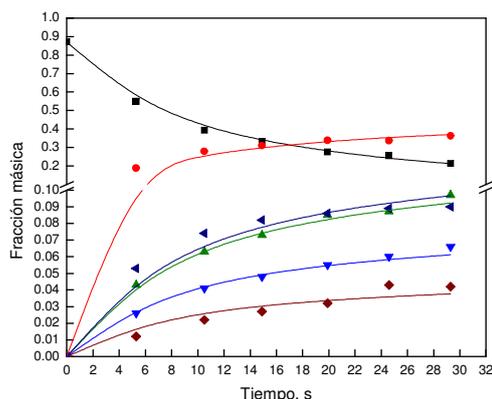


Figura VII.27. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-M, E-Cat R 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

VII.e.3. Alimentación VGO-P

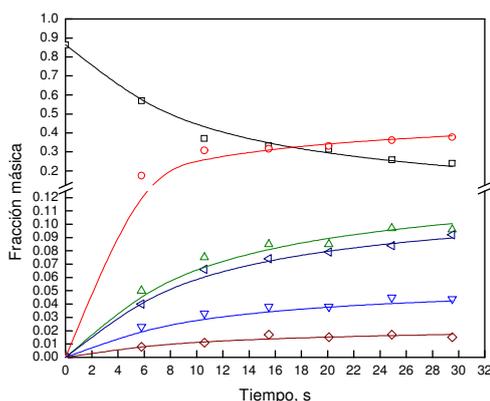


Figura VII.28. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-P, E-Cat M 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

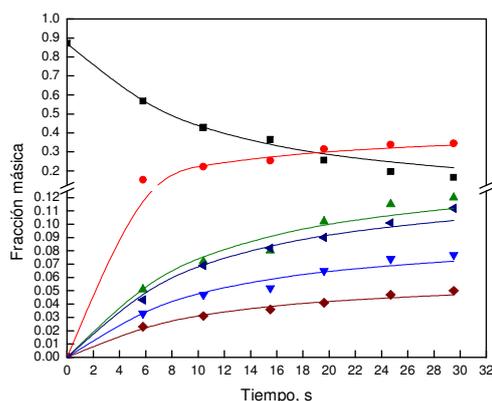


Figura VII.29. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-P, E-Cat M 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

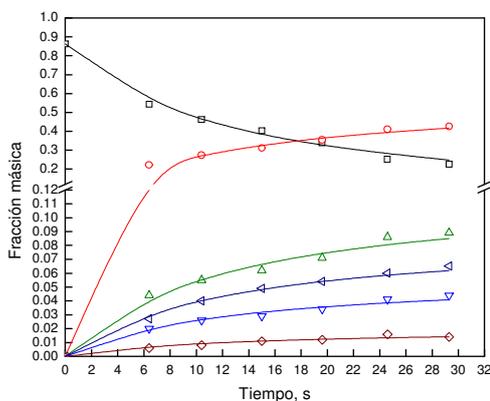


Figura VII.30. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-P, E-Cat P 500 °C. Lumps A (□), B (○), C (△), D (▽), E (◇) y F (◁).

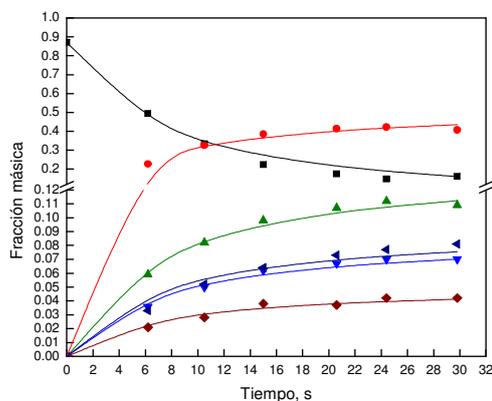


Figura VII.31. Evolución del modelado cinético de 6 lumps. VGO-P, E-Cat P 550 °C. Lumps A (■), B (●), C (▲), D (▼), E (◆) y F (◄).

VII.f. Análisis global de resultados cinéticos en el Simulador de Riser CREC

En función de los modelos desarrollados anteriormente, y teniendo en cuenta los comentarios realizados para cada uno de ellos, a continuación se sintetizan los puntos más salientes del modelado cinético de las reacciones de craqueo catalítico realizados en el reactor Simulador de Riser CREC:

- ✓ Se confirma el orden de actividad de los catalizadores en función de la alimentación: E-Cat D \approx E-Cat M > E-Cat O > E-Cat P \approx E-Cat R. En todos los casos, el E-Cat M y E-Cat D son los que presentan mayores actividad, con mayores diferencias respecto de los otros catalizadores en el caso de utilizar alimentación aromática (VGO-B) y menores temperaturas (500 °C), consistentemente con lo discutido en el Capítulo III “*Resultados experimentales Simulador de Riser CREC*”.
- ✓ La selectividad a gasolina es muy similar para todos los catalizadores siendo, como era de esperar, mayor para 500 °C, frente a los valores obtenidos a 550 °C.
- ✓ Las producciones de coque siguen aproximadamente la tendencia del orden de actividad de los catalizadores. Para la alimentación VGO-M, se observan valores de constantes cinéticas con desviaciones mayores.
- ✓ Dentro de los productos livianos, la tendencia a la formación de LPG frente a gases secos es, en todos los casos, notablemente superior.
- ✓ Los modelos cinéticos planteados presentan muy buenas correlaciones, como se aprecian en las tablas de datos.
- ✓ Este análisis cinético complementa la evaluación de catalizadores de FCC en laboratorio.

Como conclusión final, se puede asegurar que las condiciones experimentales empleadas en el reactor de laboratorio Simulador de Riser CREC, típicas de los procesos comerciales de FCC, permiten evaluar características generales y realizar de manera simple el análisis cinético del complejo sistema reaccionante presente en el craqueo catalítico de hidrocarburos.

VII.g. Referencias bibliográficas del Capítulo VII

- Blanding, F.H.; *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 1186.
- Campbell, D.R. y Wojciechowski, B.W.; *Can. J. Chem. Eng.*, 47 (1969) 413.
- Campbell, D.R. y Wojciechowski, B.W.; *Can. J. Chem. Eng.*, 48 (1970) 4.
- Christensen, G., Apelian, M.R., Hickey, K.J. y Jaffe, S.B., *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2753.
- Corella, J. y Menendez, M.; *Chem. Eng. Sci.*, 41(7) (1986) 1817.
- Corma, A., Miguel, P.J. y Orchillés, A.V.; *J. Catal.* 145 (1994) 171.
- Coxon, P.G. y Bischoff, K.B.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1239.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *J. Catal.* 179 (1998) 36.
- de la Puente, G. y Sedran, U.; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 759.
- Falco, M., Morgado, E., Amadeo, N. y Sedran, U.; *Appl. Catal. A: General* 315 (2006) 29.
- Froment, G.F. y Bischoff, K.B.; *Chem. Eng. Sci.*, 16 (1961) 189.
- Froment, G.F. y Bischoff, K.B.; *Chem. Eng. Sci.*, 17 (1962) 105.
- Gross, B., Nace, D.M. y Voltz, S.E.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 13 (1974) 199.
- Harding, R.H., Peters, A.W. y Nee, J.R.D.; *Appl. Catal. A: Gral.* 221 (2001) 389.
- Jacob, S.H., Gross, B., Voltz, S.E. y Weekman, V.M.; *AIChE J.*, 22 (1976) 701.
- John, T. y Wojciechowski, B.W.; *J. Catal.* 37 (1975) 240.
- King, D.; en: de Lasa, H.I. y col. (Eds.) NATO-ASI Ser. E: Vol. 225. Kluwer, The Netherlands (1992) 17.
- Kraemer, D.W. y de Lasa, H.I., *AIChE Annual Meeting*, 27 de noviembre a 2 de diciembre de 1988, Washington DC.
- Kraemer, D.W. y de Lasa, H.I.; *Internacional Fluidization Conference*, Banff, Alberta (1989).
- Kraemer, D.W.; Tesis de M.E.Sc., The University of Western Ontario, London Ont., Canadá, 1987.
- Kraemer, D.W.; Disertación Ph.D., University of Western Ontario, London, Ont., Canadá, 1991.
- Kuo, J.C.W. y Wei, J.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 8(1) (1969) 124.
- Nace, D.M., Voltz, S.E. y Weekman, V.W.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10 (1971) 530.
- Nalbandian, L., Vasalos, I.A., Dimaratos, I. y Vassilakis, K.; en M.L. Ocelli (Ed.) *Fluid Catalytic Cracking III*, ACS Symp. Ser. 571, ACS, Washington DC, 1994, p. 43.
- Oliveira, L.L. y Biscaia, E.C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 264.
- Pachovsky, R.A y Wojciechowski, B.W.; *Can. J. Chem. Eng.*, 49 (1971) 365.
- Pachovsky, R.A y Wojciechowski, B.W.; *Can. J. Chem. Eng.*, 53 (1975a) 308.
- Pachovsky, R.A y Wojciechowski, B.W.; *J. Catal.*, 37 (1975b) 120.
- Paraskos, J.A., Shah, J.T., McKinney, J.D. y Carr, N.L.; *Ind. Eng. Chem. Proc.* 15 (1976) 165.
- Paraskos, J.A., Shab, Y.T., Hulling, G.P. y Mc. Kinney, J.D.; *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, 16 (1977) 89.
- Passamonti, F.J., de la Puente, G. y Sedran, U.A.; XX Simposio Ibero-Americano de Catálisis. Setiembre de 2006, Gramado, Brasil.

- Prater, C.D. y Lago, R.M.; *Advances in Catalysis* 8 (1956) 238.
- Rudershausen, C.G. y Watson, C.C.; *Chem. Eng. Sci.*, 3 (1954) 110.
- Shah, Y.T., Huling, G.P., Paraskos, J.A. y McKinney, J.D.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16 (1977) 89.
- Szepe, S. y Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering*, 4th European Symp., Brussels, Pergamon Press, Oxford, 265 (1971).
- Takatsuka, T., Sato, S., Morimoto, Y. y Hashimoto, H.; *Int. Chem. Eng.*, 27(1) (1987) 107.
- Turlier, P., Forissier, M. Rivault, P. Pitault, I. y Bernard, J.R., *Fluid Catalytic Cracking III*, cap 8 (1994) 98.
- Voltz, S.E., Nace, D.M. y Weekman, V.W.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10 (1971) 538.
- Voorhies, A.; *Ind. Eng. Chem.* 27(4) (1945) 318.
- Weekman, V.M. y Nace, D.M.; *AIChE J.* 16 (1970) 397.
- Weekman, V.W.; *Ing. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 7 (1968) 90.
- Weekman, V.W.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 8 (1969) 385.
- Wojciechowski, B.W.; *Cat. Rev. Sci. Eng.* 9(1) (1974) 79.
- Yates, J.G.; *Burlewood Monographs in Chemical Engineering*, London, England, 121 (1983).
- Yen, L.C., Wrench, R.E. y Ong, A.S.; *Oil and Gas J.*, 11 de enero de 1988, 67

Capítulo VIII:

CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS

VIII. CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS

VIII.a. Conclusiones

- ✓ El reactor Simulador de Riser CREC resulta una herramienta adecuada para la evaluación de catalizadores equilibrados comerciales de FCC en laboratorio, como también de alimentaciones para el proceso y de las principales condiciones operativas. Todos estos aspectos pueden contribuir a la optimización global del proceso. En esta Tesis se analizó un conjunto de cinco catalizadores comerciales equilibrados provenientes de refinerías en operación, tres alimentaciones (dos parafínicas y una aromática) y condiciones operativas típicas del proceso comercial.

- ✓ En base a los resultados obtenidos en el reactor Simulador de Riser CREC con distintos catalizadores, alimentaciones y condiciones operativas, pueden definirse las acciones principales de una metodología de evaluación de catalizadores en laboratorio basada en el empleo de dicho reactor. Es claro que estas definiciones no pueden considerarse plenamente consolidadas, y que la contrastación global con resultados de refinería, bajo un programa consensuado con operadores comerciales, es imprescindible. No obstante, considerando que deba generarse un ranking de catalizadores entre muestras equilibradas para procesar cierta carga y sujeta a ciertas condiciones operativas y objetivos de producción, se considera que algunos aspectos, listados a continuación, deben ser tenidos en cuenta.
 - La generación de las curvas de actividad versus tiempo de reacción para las condiciones elegidas de temperatura y relación catalizador/alimentación (C/O) deberían incluir al menos cinco experiencias en el rango de tiempos de reacción definido. Dichas curvas constituyen la base de la metodología evaluativa que se describe. Debe tenerse presente que cada uno de los “puntos” mencionados incluye toda la información necesaria para a su vez desarrollar las curvas de producción y/o selectividad de los distintos grupos

de hidrocarburos o compuestos particulares de interés y confeccionar los rankings correspondientes.

- Dado un cierto valor de C/O, las experiencias deben realizarse con igual masa de reactivo, ya que la presión dentro del reactor, condicionada por la cantidad de hidrocarburos inyectada, tiene un efecto importante sobre la conversión y particularmente sobre las reacciones bimoleculares (por ejemplo, las de transferencia de hidrógeno). Si se quisiera variar la relación catalizador/alimentación, se debe modificar la masa del catalizador empleado, a fin de mantener constante la masa de reactivo inyectada.
- Las experiencias deben conducirse en un rango de tiempos de reacción adecuado, tal que la conversión medida resulte cercana a los valores comerciales esperados y sea adecuada a los propósitos comparativos buscados. Para lograr conversiones similares a las industriales a temperaturas cercanas a los 500 – 550 °C, son necesarios tiempos de reacción de 20 a 30 segundos.
- El catalizador debe ser tamizado dentro del rango de tamaño de partícula de 100 a 150 micrómetros. Este requisito es necesario para lograr una fluidización adecuada y para evitar que el catalizador pueda obturar las placas porosas de la canasta del reactor.
- La velocidad de giro de la turbina no debe ser menor a 7000 r.p.m. Las condiciones de agitación son decisivas para asegurar la fluidización del catalizador y la rápida vaporización de la alimentación. Este punto fue particularmente confirmado con experiencias realizadas previamente en el grupo de investigación.
- Si fuese necesario, la regeneración del catalizador en el reactor debe llevarse a cabo en condiciones que aseguren el quemado completo del coque, y se aconseja fluidizar el catalizador al menos dos veces durante la regeneración. Pruebas realizadas en el marco de esta Tesis sugieren que una temperatura de 570 °C, durante 35 minutos bajo corriente de aire de 35-40 cm³ min⁻¹ es suficiente para lograr la completa regeneración de muestras coqueadas.

- ✓ La comparación con otras unidades que se utilizan en laboratorios con los mismos fines, como el reactor propio de la técnica MAT, y el reactor de lecho fijo fluidizado FFB, permitió definir similitudes y diferencias que arrojan un saldo positivo para el reactor Simulador de Riser CREC en muchos aspectos. La mayoría de las diferencias observadas pueden justificarse en base a conceptos básicos del diseño y operación de las unidades mencionadas. En efecto, mientras en el Simulador de Riser CREC reactivos y productos, y catalizador se “ven” entre sí durante toda la experiencia, reproduciendo en términos ideales lo que ocurre en una unidad comercial, en los reactores MAT y FFB el catalizador, cuyas propiedades cambian continuamente por la desactivación producida por la formación de coque, recibe alimentación fresca durante toda la experiencia. En el caso particular del MAT, además, surgen perfiles axiales de actividad y temperatura. Las consecuencias inmediatas de estos modos operativos distintos es que en el caso del Simulador de Riser CREC la evaluación de actividad y de las producciones de los distintos cortes o hidrocarburos de interés se realiza sobre una muestra análoga a la que se obtendría a la salida de un riser comercial, mientras en los casos del MAT y del FFB, tales muestras son acumuladas en el tiempo de operación y reflejan valores promediados en el tiempo. La relación catalizador/alimentación también resulta acumulativa en estos reactores, a diferencia del reactor Simulador de Riser CREC donde su significado es idéntico al del proceso industrial. Otra diferencia sustancial entre estas unidades es que los tiempos de contacto o reacción pueden ser muy reducidos en el reactor Simulador de Riser CREC, pudiendo reproducir los valores comerciales, mientras los tiempos de operación del reactor MAT y del FFB deben ser necesariamente mayores.
- ✓ En general con el reactor Simulador de Riser CREC pudieron generarse rankings de catalizadores, para un conjunto dado de alimentación y condiciones de reacción, que resultaron más sensibles y no siempre coincidentes con los generados en la unidad MAT.

- ✓ Los valores de conversión observados en el reactor Simulador de Riser CREC son representativos de los valores comerciales. No obstante, se alcanzan a tiempos de contacto en general superiores a los de unidades industriales. La causa de tal observación puede ser que el tiempo de contacto efectivo no coincide plenamente con el tiempo de experiencia.

El análisis de los resultados en el reactor Simulador de Riser CREC permitió confirmar plenamente que, para una dada alimentación, la conversión más alta se obtiene con el catalizador provisto por la misma refinería que la usa, confirmando que los catalizadores comerciales responden específicamente a las características propias del VGO empleado (“custom-made catalysts”).

- ✓ El orden de las actividades de los catalizadores, para una alimentación y temperatura dada, fue el mismo en ambos reactores, pero es de destacar que las diferencias de actividades entre catalizadores en el reactor MAT, que son mayores que las observadas en el reactor Simulador de Riser CREC, no son de tal magnitud en plantas comerciales, y reflejan un impacto sobre la conversión exagerado por las características operativas de la unidad.

- ✓ En relación al importante corte gasolina, la performance de los catalizadores según su producción y propiedades es diferente en cada reactor. Sólo al utilizar el reactor Simulador de Riser CREC es posible definir un ordenamiento de catalizadores, dado que la selectividad a gasolina es independiente de la conversión a la que se la evalúe, y se pueden apreciar las orientaciones de las formulaciones de los catalizadores; por ejemplo, se destaca en el conjunto de catalizadores aquel cuya formulación está orientada a maximizar la producción de gasolina. Otro ejemplo está dado por el reflejo de las capacidades de transferencia de hidrógeno en la olefinicidad de la gasolina; la menor transferencia de hidrógeno en un dado catalizador se refleja en una mayor olefinicidad. El impacto de la temperatura sobre la calidad de la gasolina se manifiesta en un aumento de su olefinicidad. El efecto de las propiedades de la alimentación se aprecia también claramente; al procesar alimentaciones parafínicas, la proporción de parafinas en gasolina es

netamente superior; mientras que con las alimentaciones aromáticas se observa una alta proporción de aromáticos.

Ninguna de estas características es factible de ser apreciada claramente en el reactor MAT. En particular, la proporción de aromáticos en gasolina obtenida es notablemente mayor a la obtenida al utilizar el Simulador de Riser CREC, que presenta valores similares o levemente superiores a los reportados en refinerías. Ello es consecuencia del régimen operativo del reactor MAT.

- ✓ Las producciones de coque evidencian valores netamente diferentes entre reactores: para el reactor MAT los valores obtenidos son extremadamente superiores a los de la operación industrial, mientras las observadas en el Simulador de Riser CREC son similares. Este comportamiento es decisivo, ya que permite, entre otras cosas, y dada la importancia del balance de energía en las unidades comerciales, representar con mayor exactitud el sistema catalítico en su conjunto.
- ✓ Los resultados obtenidos en el craqueo de alimentaciones comerciales en el reactor MAT podrían ser muy influenciados por su diseño y operación. En este sentido, la alta producción de coque y aromáticos podría deberse al contacto singular entre alimentación y catalizador. Esta también podría ser la causa de no poder advertir características propias de cada catalizador. Si esta hipótesis fuera válida, los resultados podrían estar fuertemente influenciados por detalles experimentales no estandarizados.
- ✓ En general no es común basar los procesos de selección de catalizadores comerciales en la producción de un único compuesto, sino que se realiza una evaluación global, contemplando diversos aspectos de la performance catalítica. Sin embargo, en algunos casos la demanda sobre algún producto en particular con destino como producto final o como materia prima para otros procesos puede incidir significativamente en la selección. El estudio de un compuesto particular en el reactor Simulador de Riser CREC permitió definir sus características dentro

de la conversión del VGO y demostrar cuáles son los parámetros importantes que afectan su producción y selectividad con una clara sensibilidad hacia las propiedades de la alimentación y el catalizador empleado. Se concluyó que para predecir producciones particulares es necesario evaluar las performances de cada catalizador en forma global, incluyendo la alimentación y las condiciones operativas. Este tipo de análisis, enfocado sobre compuestos de interés particular puede complementar adecuadamente el procedimiento de evaluación de catalizadores de FCC. En el caso del reactor MAT, no se observó una buena sensibilidad en los resultados obtenidos, en particular, en función de las propiedades de la alimentación.

- ✓ La evaluación de la magnitud de reacciones de transferencia de hidrógeno, medida como la relación de isopentano a isoamilenos mostró ser consistente en las experiencias empleando el reactor Simulador de Riser CREC, algo que no se evidenció en el reactor MAT.
- ✓ Los resultados obtenidos en un tercer reactor de laboratorio, el de lecho fijo fluidizado FFB, indicaron que las producciones de gasolina son levemente mayores y las de LPG y coque, menores, que las obtenidas en Simulador de Riser CREC. Las comparaciones realizadas indican que cualitativamente el reactor FFB podría definirse como un reactor “MAT fluidizado”. La reducida información experimental con esta unidad no habilita a discusiones más extensas.
- ✓ La comparación con un conjunto de datos comerciales permitió observar que en el Simulador de Riser CREC las producciones de los cortes más importantes, gasolina, LPG y coque, son cercanas a las de la operación comercial. No obstante es de destacar que los datos de laboratorio fueron obtenidos a un nivel térmico superior. En el caso del reactor MAT, los resultados evidencian valores algo menores para LPG y gasolina, y muy superiores en el caso del coque.

- ✓ Por lo expuesto anteriormente, se concluye que el reactor Simulador de Riser CREC es una herramienta muy importante, específica y adecuada para la evaluación de catalizadores comerciales de FCC. Es claro que dicho reactor reproduce adecuadamente el proceso industrial a escala de laboratorio. El empleo del reactor Simulador de Riser CREC permite establecer una metodología para la evaluación en laboratorio de la performance de catalizadores comerciales de FCC equilibrados en planta, destacándose que es necesario evaluar dichas performances en forma global, es decir, incluyendo la alimentación y las condiciones operativas particulares.

VIII.b. Acciones futuras

Los resultados obtenidos en esta Tesis permitieron concluir sobre aspectos centrales en la evaluación en laboratorio de catalizadores de FCC. No obstante, se generaron incógnitas académicas que podrían ser exploradas adecuadamente, de manera de aportar nuevos elementos cognoscitivos. En este sentido se puede indicar que:

- ✓ Se estima que es necesario poder relacionar el tiempo de contacto efectivo entre catalizador y reactivos con el tiempo de residencia (medido) en el Simulador de Riser CREC. Ello es un punto crítico, porque permitiría explicar diferencias observadas en la conversión entre los resultados obtenidos en laboratorio y los informados comercialmente. Una de las propuestas es elaborar un modelo teórico, teniendo en cuenta la geometría del reactor y su fluidodinámica en las condiciones de reacción para establecer dicha relación.
- ✓ Se observó una dependencia lineal entre la inversa de la fracción másica de la alimentación y el tiempo de contacto. Esto indicaría que para el rango de tiempos de reacción evaluados, la desactivación del catalizador es muy poco importante o que ya alcanzó una magnitud que se mantiene constante. Dado que las producciones de coque son similares a las reportadas en refinerías, se presume que

el catalizador se desactiva fuertemente en tiempos muy reducidos. Por lo tanto, se estima necesario proponer experiencias a muy cortos tiempos de reacción en el reactor Simulador de Riser CREC para elucidar estos interrogantes.

- ✓ Dadas las observaciones realizadas en la Tesis en relación al efecto que tendría la presión parcial de hidrocarburos de la alimentación sobre las reacciones bimoleculares (por ejemplo la transferencia de hidrógeno) se plantea como necesario un estudio más profundo en este sentido.

- ✓ Sería de suma utilidad poder desarrollar un programa comparativo entre información comercial y la generada en laboratorio con el reactor Simulador de Riser CREC. Dicho programa debería extenderse a condiciones variadas, para lo cual es imprescindible contar con el apoyo de una empresa refinadora. Tal alternativa se considera viable.

- ✓ Se plantea la posibilidad de estudiar la influencia de los parámetros constructivos del reactor MAT para confirmar la hipótesis de que los mismos influyen en los resultados obtenidos.

- ✓ Extender el análisis comparativo entre los reactores Simulador de Riser CREC y FFB, evaluando los resultados para al menos dos alimentaciones y tres catalizadores comerciales de diferentes características y propiedades.

Anexo I:

**DATOS EXPERIMENTALES
REACTOR SIMULADOR DE RISER CREC**

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)						
		3,4	5,7	9	11,6	15,2	20,2	29,5
	Conversión:	22,4 %	30,8 %	42,8 %	48,9 %	54,8 %	69,7 %	76,6 %
	% Recuperado:							
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,53	0,55	0,74	0,76	1,13	1,33	1,65
	LPG	5,42	6,48	8,95	9,43	10,85	13,15	15,87
	Gasolina	11,80	16,79	23,48	27,44	30,22	39,58	42,98
	LCO	0,40	1,81	3,54	4,82	5,88	8,33	8,18
	VGO	77,57	69,24	57,19	51,15	45,19	30,28	23,38
	Coque	4,27	5,13	6,11	6,41	6,72	7,33	7,94
	RON	94,51	94,65	94,61	94,23	94,65	94,43	94,64
Producciones individuales (%)	C1	0,07	0,09	0,12	0,13	0,23	0,21	0,31
	C2	0,11	0,15	0,18	0,21	0,31	0,39	0,50
	C3	0,61	0,76	1,11	1,10	1,43	1,83	2,46
	C4	0,48	0,55	0,79	0,84	1,03	1,27	1,67
	C5	0,15	0,19	0,26	0,29	0,34	0,44	0,54
	C6	0,08	0,10	0,14	0,17	0,19	0,29	0,32
	C7	0,02	0,02	0,11	0,12	0,12	0,28	0,25
	C8	0,06	0,10	0,10	0,14	0,17	0,07	0,18
	C9	0,01	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08	0,06
	C10	0,01	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,05
	C11-12	0,01	0,02	0,05	0,07	0,08	0,29	0,24
	n-Parafinas totales	1,53	1,94	2,81	3,04	3,78	4,99	6,29
	iC4	2,15	2,50	3,58	3,72	4,26	5,41	6,90
	iC5	2,11	2,59	3,66	3,93	4,52	5,76	7,19
	iC6s	1,42	1,79	2,46	2,79	3,16	4,14	4,93
	iC7s	0,71	0,96	1,31	1,58	1,70	2,33	2,39
	iC8s	0,54	0,73	1,02	1,25	1,25	1,56	1,38
	iC9s	0,27	0,32	0,49	0,54	0,55	0,66	0,54
	iC10s	0,01	0,05	0,08	0,10	0,10	0,12	0,09
	i-Parafinas totales	7,21	8,95	12,60	13,91	15,54	19,99	23,43
	Nafténicos totales	1,34	1,78	2,42	2,86	2,92	3,93	3,68
	C2=	0,35	0,31	0,44	0,42	0,60	0,73	0,84
	C3=	1,08	1,24	1,64	1,78	1,99	2,21	2,46
	C4=	1,11	1,42	1,84	1,98	2,14	2,43	2,37
	C5=	0,84	1,01	1,31	1,37	1,40	1,42	1,28
	C6=	0,34	0,47	0,59	0,75	0,73	1,06	0,89
	C7=	0,23	0,30	0,30	0,39	0,37	0,38	0,28
	C8=	0,09	0,13	0,23	0,27	0,20	0,35	0,16
	C9=	0,07	0,06	0,15	0,18	0,16	0,21	0,14
	C10=	0,05	0,09	0,14	0,17	0,16	0,21	0,16
	Olefinas Totales	4,17	5,04	6,63	7,31	7,74	9,02	8,58
	Benceno	0,12	0,12	0,15	0,17	0,20	0,21	0,23
Tolueno	0,38	0,58	0,77	0,91	1,18	1,91	2,53	
Aromáticos C8	0,99	1,60	2,35	2,56	3,22	4,54	5,72	
Aromáticos C9	0,92	1,68	2,49	2,89	3,41	4,62	5,38	
Aromáticos C10-C11	0,75	1,53	2,04	2,57	2,88	4,10	4,02	
Aromáticos totales	3,16	5,52	7,80	9,09	10,90	15,38	17,89	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,42	0,47	0,42	0,43	0,40	0,36	0,28
	iC ₄ / C ₄ tot	0,58	0,56	0,58	0,57	0,57	0,59	0,63
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,51	2,57	2,79	2,87	3,23	4,07	5,62
	LPG	0,24	0,21	0,21	0,19	0,20	0,19	0,21
	Gasolina	0,53	0,55	0,55	0,56	0,55	0,57	0,56

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)						
		3,4	6	9,2	12,2	15,2	20	29
Conversión:		21,6 %	34,2 %	48,4 %	59,0 %	64,6 %	73,2 %	81,5 %
% Recuperado:								
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,08	1,87	2,22	2,75	3,38	2,98	4,95
	LPG	4,60	7,83	10,81	13,50	15,02	14,85	19,18
	Gasolina	8,98	15,31	23,00	29,31	31,91	37,87	39,91
	LCO	1,45	2,77	5,02	5,49	6,09	8,96	8,34
	VGO	78,40	65,82	51,62	41,01	35,35	26,80	18,46
	Coque	5,50	6,41	7,33	7,94	8,24	8,55	9,16
	RON	98,42	97,69	97,53	97,06	97,34	96,67	98,00
Producciones individuales (%)	C1	0,27	0,48	0,60	0,76	1,00	0,93	1,75
	C2	0,29	0,51	0,64	0,80	1,03	0,91	1,52
	C3	0,62	1,11	1,51	2,05	2,40	2,12	3,42
	C4	0,31	0,59	0,86	1,20	1,35	1,09	1,64
	C5	0,12	0,21	0,31	0,41	0,45	0,44	0,59
	C6	0,07	0,11	0,18	0,22	0,24	0,29	0,32
	C7	0,07	0,10	0,13	0,13	0,14	0,41	0,33
	C8	0,04	0,07	0,09	0,11	0,11	0,16	0,12
	C9	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,06	0,05
	C10	0,02	0,03	0,03	0,05	0,05	0,08	0,06
	C11-12	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,30	0,22
	n-Parafinas totales	1,57	2,78	3,83	5,08	5,89	5,85	8,27
	iC4	1,22	2,23	3,26	4,19	4,58	4,06	5,53
	iC5	1,04	1,98	3,08	4,01	4,36	3,80	4,51
	iC6s	0,60	1,14	1,89	2,52	2,67	2,53	2,53
	iC7s	0,29	0,54	0,77	1,04	1,09	1,44	1,19
	iC8s	0,23	0,43	0,55	0,74	0,83	1,03	0,71
	iC9s	0,12	0,23	0,23	0,39	0,29	0,48	0,33
	iC10s	0,02	0,03	0,03	0,05	0,05	0,10	0,06
	i-Parafinas totales	3,52	6,57	9,81	12,94	13,88	13,44	14,86
	Nafténicos totales	0,58	1,09	1,49	2,07	2,24	3,29	2,49
	C2=	0,53	0,88	0,98	1,18	1,35	1,14	1,68
	C3=	1,20	1,94	2,58	3,02	3,37	3,47	4,27
	C4=	1,21	1,93	2,54	3,04	3,32	4,10	4,32
	C5=	0,89	1,36	1,65	2,14	2,20	2,99	2,89
	C6=	0,58	0,80	1,04	1,07	1,24	2,25	2,68
	C7=	0,24	0,36	0,40	0,39	0,51	0,81	0,61
	C8=	0,13	0,16	0,19	0,19	0,12	0,39	0,24
	C9=	0,09	0,11	0,12	0,12	0,13	0,25	0,13
	C10=	0,03	0,04	0,06	0,11	0,12	0,24	0,12
	Olefinas Totales	4,90	7,57	9,56	11,26	12,36	15,64	16,94
	Benceno	0,12	0,21	0,28	0,35	0,39	0,40	1,06
	Tolueno	0,55	0,96	1,56	1,86	2,16	2,40	3,85
Aromáticos C8	1,06	1,93	3,08	3,85	4,34	4,49	5,95	
Aromáticos C9	0,92	1,68	2,71	3,43	3,85	4,26	4,62	
Aromáticos C10-C11	0,85	1,46	2,14	2,63	2,99	4,17	3,84	
Aromáticos totales	3,50	6,24	9,77	12,12	13,74	15,71	19,32	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,79	0,68	0,62	0,56	0,56	0,80	0,60
	iC ₄ / C ₄ tot	0,44	0,47	0,49	0,50	0,49	0,44	0,48
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,17	1,45	1,87	1,88	1,98	1,27	1,56
	LPG	0,21	0,23	0,22	0,23	0,23	0,20	0,24
	Gasolina	0,42	0,45	0,48	0,50	0,49	0,52	0,49

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)				
		5,7	10,5	15,2	20	32
Conversión:		29,7 %	40,8 %	53,7 %	64,7 %	71,2 %
% Recuperado:						
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,64	0,82	1,14	1,26	1,64
	LPG	6,54	8,57	11,14	12,91	14,65
	Gasolina	16,65	22,95	30,51	37,34	40,93
	LCO	2,24	3,60	5,67	7,71	8,15
	VGO	70,26	59,18	46,34	35,27	28,83
	Coque	3,66	4,89	5,19	5,50	5,80
	RON	94,87	94,63	94,85	94,62	94,64
Producciones individuales (%)	C1	0,08	0,12	0,18	0,21	0,31
	C2	0,16	0,22	0,30	0,41	0,52
	C3	0,78	1,12	1,52	1,85	2,19
	C4	0,54	0,80	1,09	1,34	1,64
	C5	0,19	0,28	0,37	0,45	0,52
	C6	0,13	0,17	0,23	0,28	0,32
	C7	0,15	0,18	0,22	0,25	0,25
	C8	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05
	C9	0,03	0,04	0,06	0,07	0,07
	C10	0,03	0,04	0,06	0,09	0,06
	C11-12	0,11	0,15	0,20	0,26	0,25
	n-Parafinas totales	2,17	3,07	4,11	5,05	5,85
	iC4	2,59	3,50	4,52	5,31	6,15
	iC5	2,53	3,54	4,72	5,71	6,65
	iC6s	1,69	2,45	3,30	4,05	4,70
	iC7s	0,87	1,25	1,66	2,12	2,38
	iC8s	0,58	0,83	1,04	1,36	1,41
	iC9s	0,26	0,36	0,43	0,57	0,55
	iC10s	0,04	0,06	0,08	0,11	0,09
	i-Parafinas totales	8,56	11,99	15,74	19,22	21,94
	Nafténicos totales	1,70	2,27	2,86	3,55	3,73
	C2=	0,40	0,49	0,66	0,64	0,81
	C3=	1,23	1,52	1,96	2,19	2,43
	C4=	1,41	1,63	2,04	2,23	2,24
	C5=	1,00	1,07	1,26	1,31	1,21
	C6=	0,69	0,72	0,86	0,89	0,81
	C7=	0,27	0,29	0,31	0,31	0,27
	C8=	0,16	0,21	0,24	0,29	0,24
	C9=	0,11	0,13	0,15	0,19	0,16
	C10=	0,08	0,11	0,17	0,22	0,16
	Olefinas Totales	5,35	6,18	7,65	8,27	8,34
	Benceno	0,12	0,14	0,18	0,19	0,21
	Tolueno	0,75	1,10	1,54	1,80	2,21
Aromáticos C8	1,82	2,62	3,66	4,41	5,21	
Aromáticos C9	1,83	2,58	3,64	4,54	5,11	
Aromáticos C10-C11	1,35	2,01	2,89	3,85	4,02	
Aromáticos totales	5,87	8,45	11,91	14,78	16,77	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,45	0,38	0,36	0,33	0,29
	iC ₄ / C ₄ tot	0,57	0,59	0,59	0,60	0,61
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,53	3,30	3,75	4,36	5,48
	LPG	0,22	0,21	0,21	0,20	0,21
	Gasolina	0,56	0,56	0,57	0,58	0,58

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)						
		3,2	4,75	6,4	10,7	15,5	19,6	29,6
	Conversión:	23,8 %	31,6 %	40,1 %	49,7 %	65,9 %	71,1 %	75,8 %
	% Recuperado:							
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,57	2,08	2,38	2,49	3,39	4,19	4,59
	LPG	5,55	7,64	8,68	11,49	14,70	16,87	18,51
	Gasolina	11,49	14,91	20,24	25,55	34,60	36,76	38,73
	LCO	2,09	2,72	3,95	4,65	7,27	7,15	7,57
	VGO	76,25	68,37	59,87	50,33	34,11	28,93	24,19
	Coque	3,05	4,27	4,89	5,50	5,92	6,11	6,41
	RON	97,57	97,36	96,91	97,25	96,61	97,00	97,06
Producciones individuales (%)	C1	0,34	0,42	0,51	0,63	0,92	1,18	1,47
	C2	0,46	0,58	0,70	0,68	1,07	1,35	1,50
	C3	0,85	1,26	1,34	1,66	2,35	3,08	3,49
	C4	0,39	0,57	0,63	0,81	1,18	1,52	1,84
	C5	0,15	0,20	0,23	0,31	0,43	0,53	0,62
	C6	0,08	0,11	0,14	0,19	0,26	0,30	0,34
	C7	0,14	0,18	0,24	0,28	0,38	0,34	0,31
	C8	0,07	0,08	0,12	0,14	0,18	0,15	0,11
	C9	0,03	0,04	0,04	0,04	0,10	0,05	0,05
	C10	0,06	0,03	0,05	0,05	0,07	0,06	0,07
	C11-12	0,12	0,04	0,21	0,19	0,28	0,25	0,22
	n-Parafinas totales	2,35	3,09	3,71	4,33	6,30	7,64	8,55
	iC4	1,49	2,13	2,29	3,05	4,12	5,24	5,99
	iC5	1,12	1,56	1,86	2,52	3,53	4,50	5,24
	iC6s	0,64	0,87	1,18	1,50	2,21	2,65	3,05
	iC7s	0,39	0,50	0,71	0,85	1,21	1,26	1,32
	iC8s	0,17	0,36	0,48	0,60	0,76	0,76	0,78
	iC9s	0,23	0,20	0,30	0,33	0,45	0,37	0,34
	iC10s	0,04	0,01	0,07	0,06	0,08	0,07	0,06
	i-Parafinas totales	4,07	5,63	6,89	8,92	12,36	14,84	16,77
	Nafténicos totales	1,00	1,29	1,80	2,16	2,97	2,81	2,65
	C2=	0,77	1,08	1,16	1,18	1,40	1,65	1,61
	C3=	1,37	1,78	2,10	2,86	3,33	3,47	3,69
	C4=	1,44	1,90	2,32	3,12	3,74	3,56	3,50
	C5=	1,12	1,48	1,78	2,22	2,74	2,43	2,24
	C6=	0,90	1,19	1,45	1,71	2,16	1,95	1,73
	C7=	0,40	0,51	0,62	0,61	0,82	0,67	0,49
C8=	0,23	0,28	0,38	0,28	0,38	0,29	0,23	
C9=	0,15	0,17	0,21	0,17	0,32	0,18	0,13	
C10=	0,02	0,01	0,08	0,14	0,18	0,19	0,14	
Olefinas Totales	6,41	8,41	10,11	12,29	15,06	14,39	13,77	
Benceno	0,15	0,21	0,23	0,35	0,39	0,44	0,44	
Tolueno	0,71	1,00	1,18	1,93	2,31	3,05	3,51	
Aromáticos C8	1,23	1,65	2,13	3,15	4,05	5,08	5,82	
Aromáticos C9	1,14	1,40	2,06	2,71	3,71	4,17	4,65	
Aromáticos C10-C11	1,02	1,28	2,05	2,49	3,64	3,58	3,73	
Aromáticos totales	4,24	5,53	7,65	10,62	14,12	16,32	18,15	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,77	0,70	0,80	0,81	0,71	0,53	0,45
	iC ₄ / C ₄ tot	0,45	0,46	0,44	0,44	0,46	0,51	0,53
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,99	1,05	1,05	1,13	1,29	1,85	2,33
	LPG	0,23	0,24	0,22	0,23	0,22	0,24	0,24
	Gasolina	0,48	0,47	0,50	0,51	0,53	0,52	0,51

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)							
		3	6	9	10,9	12	14,8	20,3	29,5
	Conversión:	16,1 %	22,9 %	31,9 %	32,0 %	35,0 %	44,9 %	44,1 %	60,8 %
	% Recuperado:								
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,29	0,39	0,55	0,60	0,75	0,92	1,11	1,09
	LPG	2,65	3,88	5,13	5,83	5,91	8,57	8,18	10,60
	Gasolina	8,73	12,74	18,28	18,15	19,88	26,15	24,48	35,03
	LCO	2,00	2,88	4,57	3,93	4,75	5,37	5,99	9,48
	VGO	83,90	77,07	68,10	67,96	65,04	55,08	55,91	39,22
	Coque	2,44	3,05	3,36	3,54	3,66	3,91	4,34	4,58
	RON	95,83	94,97	95,07	94,41	95,16	94,71	95,42	94,68
Producciones individuales (%)	C1	0,05	0,08	0,12	0,11	0,16	0,19	0,22	0,24
	C2	0,07	0,10	0,14	0,17	0,19	0,27	0,31	0,35
	C3	0,19	0,32	0,34	0,95	0,42	0,86	0,80	1,77
	C4	0,12	0,18	0,22	0,30	0,26	0,50	0,45	0,59
	C5	0,06	0,08	0,11	0,14	0,13	0,19	0,20	0,27
	C6	0,05	0,07	0,10	0,11	0,11	0,14	0,15	0,21
	C7	0,08	0,10	0,17	0,21	0,18	0,24	0,30	0,36
	C8	0,08	0,12	0,18	0,11	0,19	0,22	0,16	0,18
	C9	0,02	0,04	0,05	0,05	0,07	0,07	0,06	0,11
	C10	0,02	0,03	0,05	0,04	0,06	0,06	0,07	0,11
	C11-12	0,03	0,05	0,09	0,20	0,09	0,10	0,26	0,41
	n-Parafinas totales	0,72	1,10	1,46	2,26	1,70	2,64	2,76	4,35
	iC4	0,71	1,04	1,21	1,74	1,30	2,40	2,43	3,13
	iC5	0,72	1,07	1,24	1,80	1,31	2,52	2,36	3,34
	iC6s	0,54	0,80	0,98	1,38	1,00	1,84	1,65	2,56
	iC7s	0,38	0,57	0,75	0,88	0,80	1,06	0,98	1,56
	iC8s	0,34	0,57	0,77	0,77	0,78	1,20	0,77	1,40
	iC9s	0,17	0,29	0,37	0,37	0,45	0,59	0,43	0,78
	iC10s	0,04	0,07	0,10	0,05	0,10	0,13	0,10	0,18
	i-Parafinas totales	2,91	4,40	5,41	7,00	5,73	9,74	8,73	12,96
	Nafténicos totales	0,94	1,40	1,87	2,27	2,11	2,96	2,58	4,10
	C2=	0,17	0,21	0,29	0,32	0,40	0,47	0,58	0,49
	C3=	0,67	0,96	1,35	0,95	1,59	2,00	2,02	1,77
	C4=	0,94	1,38	1,98	1,88	2,33	2,81	2,48	3,34
	C5=	0,80	1,20	1,73	1,47	2,03	2,36	1,98	2,54
	C6=	0,61	0,86	1,39	1,06	1,55	1,54	1,51	1,85
	C7=	0,29	0,40	0,65	0,43	0,73	0,70	0,61	0,67
C8=	0,18	0,24	0,40	0,28	0,46	0,49	0,36	0,52	
C9=	0,08	0,13	0,21	0,25	0,24	0,18	0,26	0,52	
C10=	0,10	0,15	0,19	0,08	0,22	0,27	0,17	0,32	
Olefinas Totales	3,83	5,53	8,18	6,72	9,55	10,81	9,97	12,03	
Benceno	0,06	0,07	0,10	0,14	0,12	0,15	0,23	0,25	
Tolueno	0,23	0,27	0,42	0,53	0,41	0,47	0,98	1,01	
Aromáticos C8	0,58	0,75	1,08	1,45	1,09	1,68	2,24	2,66	
Aromáticos C9	0,75	1,03	1,48	1,56	1,57	2,18	2,43	3,47	
Aromáticos C10-C11	0,88	1,27	1,93	1,97	2,08	2,66	2,57	4,29	
Aromáticos totales	2,51	3,38	5,02	5,65	5,26	7,13	8,46	11,68	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,14	1,13	1,38	0,92	1,49	0,97	0,86	0,90
	iC ₄ / C ₄ tot	0,40	0,40	0,35	0,44	0,33	0,42	0,45	0,44
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,91	0,89	0,71	1,23	0,64	1,07	1,19	
	LPG	0,16	0,17	0,16	0,18	0,17	0,19	0,19	0,17
	Gasolina	0,54	0,56	0,57	0,57	0,57	0,58	0,56	0,58

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)						
		3,2	6	9,2	12,2	14,8	19,7	29,5
	Conversión:	22,2 %	36,0 %	41,8 %	55,0 %	52,0 %	70,1 %	75,7 %
	% Recuperado:							
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,92	1,67	1,62	2,96	2,83	4,89	5,15
	LPG	3,88	7,13	8,21	12,42	11,28	13,95	16,00
	Gasolina	11,17	18,83	22,69	28,95	27,46	36,05	38,22
	LCO	3,36	4,81	5,43	6,57	5,90	10,20	10,53
	VGO	77,81	64,02	58,21	44,95	48,02	29,90	24,29
	Coque	2,87	3,54	3,85	4,15	4,52	5,01	5,80
	RON	96,97	97,85	96,47	98,32	97,66	97,16	98,10
Producciones individuales (%)	C1	0,23	0,45	0,41	0,87	0,82	1,52	1,68
	C2	0,24	0,47	0,44	0,84	0,86	1,62	1,67
	C3	0,42	0,75	0,67	1,33	1,20	2,00	1,92
	C4	0,16	0,31	0,38	0,60	0,62	0,68	0,76
	C5	0,08	0,15	0,18	0,26	0,26	0,31	0,35
	C6	0,06	0,11	0,14	0,19	0,18	0,25	0,27
	C7	0,08	0,17	0,19	0,24	0,10	0,62	0,57
	C8	0,07	0,12	0,15	0,05	0,18	0,27	0,27
	C9	0,02	0,04	0,05	0,06	0,10	0,09	0,12
	C10	0,02	0,04	0,04	0,06	0,07	0,11	0,10
	C11-12	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,43	0,40
	n-Parafinas totales	1,22	2,21	2,32	3,71	3,67	6,37	6,43
	iC4	0,73	1,27	1,70	2,26	2,25	1,96	2,41
	iC5	0,70	1,23	1,69	2,16	2,20	1,78	2,17
	iC6s	0,48	0,87	1,21	1,45	1,55	1,29	1,52
	iC7s	0,29	0,55	0,76	0,90	0,96	0,91	0,99
	iC8s	0,24	0,53	0,70	0,87	0,89	0,81	0,76
	iC9s	0,14	0,25	0,30	0,44	0,50	0,54	0,47
	iC10s	0,03	0,05	0,07	0,07	0,09	0,20	0,14
	i-Parafinas totales	2,61	4,76	6,43	8,14	8,45	7,48	8,46
	Nafténicos totales	0,87	1,38	1,72	2,28	2,49	3,21	3,14
	C2=	0,45	0,75	0,77	1,26	1,16	1,76	1,81
	C3=	1,11	2,12	2,44	3,70	3,30	4,14	4,99
	C4=	1,41	2,61	2,95	4,45	3,79	5,18	5,93
	C5=	1,11	2,08	2,29	3,38	3,07	4,09	4,55
	C6=	0,89	1,59	1,72	2,33	2,14	3,25	3,25
	C7=	0,36	0,65	0,68	0,85	0,96	1,17	1,09
C8=	0,22	0,32	0,39	0,39	0,43	0,63	0,29	
C9=	0,10	0,19	0,19	0,21	0,24	0,36	0,40	
C10=	0,03	0,16	0,16	0,18	0,26	0,16	0,09	
Olefinas Totales	5,68	10,45	11,59	16,75	15,33	20,74	22,40	
Benceno	0,09	0,16	0,18	0,26	0,26	0,48	0,49	
Tolueno	0,43	0,70	0,82	1,10	0,97	1,62	1,98	
Aromáticos C8	0,93	1,56	1,86	2,52	2,35	3,20	3,95	
Aromáticos C9	1,05	1,70	2,04	2,69	2,58	3,66	4,32	
Aromáticos C10-C11	1,06	1,89	2,31	2,89	3,42	4,34	4,78	
Aromáticos totales	3,56	5,99	7,21	9,46	9,57	13,31	15,53	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,57	1,65	1,42	1,56	1,32	1,96	1,87
	iC ₄ / C ₄ tot	0,31	0,30	0,33	0,31	0,33	0,25	0,27
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,63	0,59	0,74	0,64	0,72	0,43	0,48
	LPG	0,17	0,20	0,20	0,23	0,22	0,20	0,21
	Gasolina	0,50	0,52	0,54	0,53	0,53	0,51	0,50

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)							
		1,8	3	4,75	6,4	10,7	14,2	20	29,3
	Conversión:	8,4 %	16,9 %	21,6 %	29,2 %	51,7 %	45,4 %	62,7 %	61,4 %
	% Recuperado:								
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,17	0,20	0,30	0,33	0,97	0,54	0,80	0,96
	LPG	1,43	2,60	3,18	4,21	8,36	6,52	8,80	9,22
	Gasolina	4,84	10,26	12,78	17,47	31,22	27,42	38,02	36,63
	LCO	0,77	2,11	3,15	4,76	8,06	7,62	11,18	10,28
	VGO	91,56	83,12	78,45	70,79	48,34	54,55	37,35	38,63
	Coque	1,22	1,71	2,14	2,44	3,05	3,36	3,85	4,27
	RON	94,42	93,80	93,93	93,73	93,76	94,23	94,01	93,96
Producciones individuales (%)	C1	0,02	0,04	0,06	0,07	0,14	0,12	0,20	0,28
	C2	0,08	0,06	0,09	0,10	0,24	0,18	0,27	0,31
	C3	0,22	0,42	0,52	0,68	1,32	1,04	1,45	1,53
	C4	0,08	0,12	0,17	0,21	0,60	0,36	0,42	0,54
	C5	0,04	0,06	0,08	0,11	0,27	0,18	0,23	0,26
	C6	0,03	0,06	0,07	0,10	0,20	0,16	0,22	0,22
	C7	0,07	0,15	0,18	0,25	0,28	0,36	0,51	0,45
	C8	0,05	0,09	0,11	0,15	0,11	0,21	0,29	0,24
	C9	0,02	0,05	0,07	0,09	0,09	0,08	0,11	0,10
	C10	0,02	0,03	0,05	0,11	0,12	0,10	0,15	0,20
	C11-12	0,04	0,12	0,17	0,22	0,34	0,34	0,50	0,44
	n-Parafinas totales	0,66	1,17	1,53	2,01	3,58	3,01	4,14	4,29
	iC4	0,44	0,70	0,89	1,11	2,93	1,83	2,22	2,57
	iC5	0,40	0,71	0,89	1,17	3,24	2,02	2,45	2,90
	iC6s	0,28	0,54	0,67	0,92	2,55	1,64	2,05	2,34
	iC7s	0,20	0,42	0,51	0,71	1,73	1,21	1,60	1,65
	iC8s	0,18	0,39	0,46	0,65	1,56	1,18	1,63	1,55
	iC9s	0,13	0,24	0,31	0,44	0,84	0,77	1,07	0,99
	iC10s	0,02	0,06	0,08	0,12	0,14	0,17	0,24	0,15
	i-Parafinas totales	1,66	3,06	3,81	5,11	12,99	8,82	11,27	12,16
	Nafténicos totales	0,61	1,26	1,55	2,13	3,84	3,35	4,71	4,37
	C2=	0,08	0,11	0,15	0,17	0,59	0,24	0,32	0,38
	C3=	0,22	0,42	0,52	0,68	1,32	1,04	1,45	1,53
	C4=	0,47	0,94	1,06	1,53	2,19	2,24	3,27	3,05
	C5=	0,46	0,86	0,98	1,37	1,56	1,93	2,87	2,48
	C6=	0,34	0,68	0,80	1,11	1,18	1,59	2,34	2,01
	C7=	0,16	0,32	0,39	0,53	0,48	0,72	1,03	0,85
C8=	0,08	0,18	0,23	0,31	0,44	0,49	0,70	0,60	
C9=	0,08	0,17	0,24	0,28	0,40	0,43	0,62	0,55	
C10=	0,05	0,12	0,13	0,20	0,31	0,31	0,43	0,39	
Olefinas Totales	1,94	3,80	4,50	6,18	8,47	8,99	13,01	11,84	
Benceno	0,06	0,11	0,13	0,16	0,19	0,22	0,31	0,28	
Tolueno	0,15	0,31	0,39	0,50	0,99	0,74	0,95	1,05	
Aromáticos C8	0,37	0,75	0,93	1,24	2,53	1,88	2,44	2,65	
Aromáticos C9	0,44	0,92	1,12	1,53	3,14	2,58	3,51	3,55	
Aromáticos C10-C11	0,45	1,11	1,46	2,06	3,63	3,38	5,05	4,60	
Aromáticos totales	1,46	3,20	4,03	5,49	10,48	8,80	12,26	12,11	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,91	1,14	1,00	1,16	0,62	1,02	1,24	0,98
	iC ₄ / C ₄ tot	0,44	0,40	0,42	0,39	0,51	0,41	0,38	0,42
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,88	0,82	0,91	0,85	2,08	1,05	0,85	1,17
	LPG	0,17	0,15	0,15	0,14	0,16	0,14	0,14	0,15
	Gasolina	0,57	0,61	0,59	0,60	0,60	0,60	0,61	0,60

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)							
		1,75	3	5	6,2	9	15,5	19,6	29,5
	Conversión:	17,1 %	27,2 %	29,3 %	36,0 %	42,3 %	51,2 %	60,2 %	80,6 %
	% Recuperado:								
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,14	0,97	1,53	1,64	2,52	3,35	2,85	4,90
	LPG	3,85	4,92	5,85	6,56	7,73	9,67	12,21	15,74
	Gasolina	9,91	16,47	16,77	20,37	23,13	27,65	33,07	43,11
	LCO	0,78	3,02	2,69	4,72	5,61	6,29	7,45	11,71
	VGO	82,92	72,79	70,72	63,95	57,71	48,82	39,84	19,35
	Coque	1,40	1,83	2,44	2,75	3,30	4,21	4,58	5,19
	RON	97,03	95,74	96,32	96,62	96,21	96,70	96,73	96,60
Producciones individuales (%)	C1	0,30	0,23	0,39	0,44	0,67	0,98	0,80	1,80
	C2	0,30	0,29	0,45	0,52	0,83	1,13	0,91	1,55
	C3	0,75	0,93	1,17	1,05	1,29	1,65	2,62	3,22
	C4	0,19	0,22	0,33	0,34	0,45	0,60	1,05	0,97
	C5	0,08	0,11	0,14	0,15	0,19	0,24	0,42	0,43
	C6	0,06	0,09	0,10	0,13	0,14	0,18	0,27	0,33
	C7	0,14	0,27	0,24	0,32	0,35	0,44	0,31	0,63
	C8	0,03	0,15	0,13	0,19	0,19	0,24	0,09	0,26
	C9	0,02	0,06	0,05	0,11	0,08	0,07	0,07	0,10
	C10	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,19
	C11-12	0,05	0,18	0,17	0,24	0,30	0,33	0,26	0,43
	n-Parafinas totales	1,69	2,34	2,83	3,11	3,91	4,98	6,09	8,11
	iC4	0,81	0,92	1,24	1,23	1,48	1,80	2,33	3,04
	iC5	0,67	0,91	1,17	1,18	1,38	1,68	2,27	3,02
	iC6s	0,48	0,69	0,80	0,85	0,96	1,15	2,88	2,15
	iC7s	0,37	0,52	0,55	0,63	0,69	0,80	1,51	1,38
	iC8s	0,22	0,49	0,42	0,55	0,69	0,76	1,00	1,04
	iC9s	0,17	0,38	0,35	0,40	0,44	0,47	0,48	0,72
	iC10s	0,03	0,07	0,07	0,09	0,10	0,16	0,08	0,12
	i-Parafinas totales	2,74	3,99	4,59	4,93	5,74	6,80	10,56	11,46
	Nafténicos totales	0,96	1,67	1,31	1,92	2,16	2,56	3,15	3,99
	C2=	0,53	0,45	0,69	0,68	1,02	1,24	1,13	1,55
	C3=	0,75	0,93	1,17	1,58	1,94	2,48	2,62	3,22
	C4=	1,36	1,92	1,96	2,37	2,57	3,15	3,59	5,29
	C5=	1,04	1,64	1,57	1,98	2,12	2,57	2,26	4,21
	C6=	0,88	1,38	1,32	1,66	1,87	2,24	1,57	3,20
	C7=	0,32	0,61	0,57	0,74	0,84	0,98	0,51	1,17
C8=	0,13	0,24	0,38	0,45	0,52	0,58	0,29	0,56	
C9=	0,10	0,22	0,18	0,30	0,30	0,35	0,18	0,41	
C10=	0,07	0,13	0,15	0,20	0,24	0,16	0,20	0,26	
Olefinas Totales	5,17	7,53	8,00	9,95	11,43	13,75	12,36	19,87	
Benceno	0,18	0,21	0,21	0,25	0,29	0,36	0,29	0,51	
Tolueno	0,63	0,65	0,83	0,88	1,04	1,35	1,98	2,22	
Aromáticos C8	0,97	1,31	1,51	1,72	1,54	2,49	4,27	4,42	
Aromáticos C9	0,96	1,57	1,63	1,96	2,23	2,71	4,23	4,75	
Aromáticos C10-C11	0,99	1,88	1,77	2,34	2,68	3,13	3,90	5,31	
Aromáticos totales	3,74	5,61	5,95	7,15	7,77	10,05	14,66	17,22	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,37	1,69	1,25	1,50	1,33	1,31	1,07	1,32
	iC ₄ / C ₄ tot	0,34	0,30	0,35	0,31	0,33	0,32	0,33	0,33
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,64	0,56	0,74	0,60	0,65	0,65	1,01	0,72
	LPG	0,23	0,18	0,20	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20
	Gasolina	0,58	0,61	0,57	0,57	0,55	0,54	0,55	0,53

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)				
		5,9	10,6	15,5	19,6	29,6
Conversión:		25,0 %	32,3 %	44,4 %	49,6 %	64,7 %
% Recuperado:						
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,62	0,53	0,99	0,86	1,48
	LPG	4,48	4,81	7,10	7,51	10,29
	Gasolina	14,81	18,35	25,35	28,31	37,26
	LCO	2,94	5,41	6,64	8,05	10,45
	VGO	75,01	67,66	55,64	50,39	35,34
	Coque	2,14	3,24	4,27	4,89	5,19
	RON	95,68	94,65	95,06	94,84	94,90
Producciones individuales (%)	C1	0,11	0,13	0,17	0,22	0,36
	C2	0,13	0,16	0,24	0,26	0,42
	C3	0,38	0,82	1,18	1,28	1,76
	C4	0,22	0,24	0,39	0,41	0,62
	C5	0,11	0,13	0,19	0,21	0,30
	C6	0,09	0,11	0,16	0,18	0,24
	C7	0,20	0,27	0,31	0,36	0,45
	C8	0,12	0,18	0,16	0,20	0,22
	C9	0,04	0,10	0,06	0,12	0,10
	C10	0,04	0,06	0,07	0,09	0,11
	C11-12	0,15	0,24	0,28	0,35	0,43
	n-Parafinas totales	1,48	2,29	3,06	3,46	4,67
	iC4	1,17	1,20	2,01	1,99	2,85
	iC5	1,16	1,20	2,07	2,06	2,92
	iC6s	0,87	0,92	1,61	1,63	2,28
	iC7s	0,63	0,72	1,14	1,20	1,64
	iC8s	0,50	0,65	0,98	1,11	1,47
	iC9s	0,30	0,41	0,53	0,63	0,78
	iC10s	0,07	0,11	0,13	0,16	0,20
	i-Parafinas totales	4,70	5,21	8,46	8,78	12,14
	Nafténicos totales	1,61	2,12	2,75	3,13	4,06
	C2=	0,38	0,24	0,58	0,38	0,69
	C3=	1,17	0,82	1,18	1,28	1,76
	C4=	1,54	1,73	2,34	2,55	3,29
	C5=	1,29	1,56	1,91	2,18	2,75
	C6=	0,98	1,26	1,50	1,71	2,16
	C7=	0,43	0,58	0,64	0,75	0,92
	C8=	0,22	0,31	0,38	0,46	0,57
	C9=	0,17	0,30	0,31	0,42	0,49
	C10=	0,11	0,19	0,24	0,29	0,36
	Olefinas Totales	6,29	6,99	9,08	10,01	12,98
	Benceno	0,16	0,19	0,23	0,25	0,32
	Tolueno	0,62	0,65	0,98	1,04	1,47
Aromáticos C8	1,36	1,49	2,25	2,40	3,28	
Aromáticos C9	1,49	1,71	2,58	2,81	3,77	
Aromáticos C10-C11	1,57	2,15	3,04	3,55	4,54	
Aromáticos totales	5,18	6,19	9,09	10,05	13,38	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,10	1,21	0,98	1,06	0,95
	iC ₄ / C ₄ tot	0,40	0,38	0,42	0,40	0,42
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,90	0,77	1,09	0,95	1,06
	LPG	0,18	0,15	0,16	0,15	0,16
	Gasolina	0,59	0,57	0,57	0,57	0,58

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,9	10,4	15,5	19,7	28,3	33,75
	Conversión:	28,9 %	52,0 %	44,2 %	50,9 %	72,0 %	73,2 %
	% Recuperado:						
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,20	2,09	3,28	4,25	3,97	4,35
	LPG	5,72	9,23	8,57	10,25	13,98	15,34
	Gasolina	15,50	29,06	21,84	25,07	37,94	37,87
	LCO	3,16	7,32	5,42	5,84	9,73	8,88
	VGO	71,06	48,02	55,82	49,09	27,96	26,85
	Coque	3,36	4,27	5,07	5,50	6,41	6,72
	RON	97,09	96,23	97,32	97,38	97,09	97,56
Producciones individuales (%)	C1	0,30	0,63	0,93	1,28	1,38	1,66
	C2	0,32	0,63	1,08	1,40	1,26	1,29
	C3	1,11	1,60	1,52	1,81	2,83	2,11
	C4	0,27	0,48	0,61	0,72	0,88	1,08
	C5	0,13	0,24	0,24	0,28	0,41	0,46
	C6	0,10	0,19	0,15	0,18	0,29	0,30
	C7	0,22	0,43	0,27	0,32	0,49	0,42
	C8	0,12	0,24	0,14	0,17	0,22	0,17
	C9	0,03	0,10	0,05	0,05	0,08	0,07
	C10	0,03	0,08	0,11	0,12	0,09	0,14
	C11-12	0,14	0,32	0,28	0,29	0,35	0,29
	n-Parafinas totales	2,45	4,31	4,44	5,34	6,90	6,33
	iC4	1,17	1,83	1,78	2,10	2,77	3,46
	iC5	1,07	1,78	1,56	1,80	2,65	3,28
	iC6s	0,75	1,34	1,01	1,15	1,91	2,17
	iC7s	0,53	1,00	0,66	0,72	1,26	1,22
	iC8s	0,39	0,81	0,46	0,56	0,91	0,78
	iC9s	0,24	0,56	0,36	0,41	0,50	0,52
	iC10s	0,04	0,11	0,09	0,12	0,11	0,08
	i-Parafinas totales	4,20	7,43	5,92	6,85	10,10	11,51
	Nafténicos totales	1,44	2,85	1,92	2,16	3,21	2,82
	C2=	0,58	0,83	1,27	1,57	1,33	1,39
	C3=	1,11	1,96	2,23	2,72	2,83	4,08
	C4=	2,08	3,35	2,44	2,90	4,68	4,61
	C5=	1,67	2,78	1,90	2,23	3,67	3,33
	C6=	1,28	2,23	1,64	1,91	2,69	2,37
	C7=	0,52	0,95	0,86	0,82	0,96	0,78
	C8=	0,23	0,45	0,46	0,49	0,45	0,34
	C9=	0,15	0,36	0,26	0,28	0,26	0,20
	C10=	0,09	0,20	0,10	0,03	0,25	0,18
Olefinas Totales	7,70	13,11	11,15	12,98	17,12	17,29	
Benceno	0,21	0,33	0,26	0,33	0,44	0,43	
Tolueno	0,88	1,36	1,27	1,60	2,23	2,68	
Aromáticos C8	1,64	2,70	2,25	2,67	4,37	4,95	
Aromáticos C9	1,59	2,95	2,27	2,62	4,43	4,62	
Aromáticos C10-C11	1,57	3,42	2,38	2,66	4,81	4,52	
Aromáticos totales	5,89	10,77	8,43	9,87	16,29	17,20	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,45	1,45	1,02	1,03	1,28	1,02
	iC ₄ / C ₄ tot	0,33	0,32	0,37	0,37	0,33	0,38
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,64	0,64	0,82	0,81	0,72	0,99
	LPG	0,20	0,18	0,19	0,20	0,19	0,21
	Gasolina	0,54	0,56	0,49	0,49	0,53	0,52

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5	10,5	15,1	20,2	24,6	29,6
	Conversión:	39,3 %	59,2 %	68,0 %	70,9 %	79,8 %	81,6 %
	% Recuperado:	96,9 %	91,0 %	96,7 %	104,9 %	106,7 %	102,0 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,99	0,93	1,28	1,41	1,64	1,69
	LPG	8,89	11,82	14,38	14,86	16,05	16,49
	Gasolina	22,07	33,40	37,60	38,67	43,70	44,46
	LCO	4,27	7,29	7,74	8,58	10,75	11,01
	VGO	60,73	40,76	31,98	29,09	20,23	18,40
	Coque	3,05	5,80	7,02	7,39	7,63	7,94
	RON	94,08	93,97	93,89	93,95	93,47	93,87
Producciones individuales (%)	C1	0,14	0,11	0,19	0,23	0,25	0,36
	C2	0,42	0,27	0,39	0,46	0,50	0,55
	C3	1,07	1,32	1,90	2,08	2,12	2,32
	C4	0,72	1,02	1,39	1,51	1,64	1,72
	C5	0,27	0,39	0,49	0,52	0,59	0,63
	C6	0,19	0,28	0,33	0,35	0,39	0,41
	C7	0,22	0,31	0,30	0,29	0,32	0,32
	C8	0,15	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05
	C9	0,05	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10
	C10	0,03	0,07	0,09	0,10	0,10	0,10
	C11-12	0,17	0,25	0,24	0,24	0,28	0,27
	n-Parafinas totales	3,31	4,04	5,28	5,70	6,07	6,47
	iC4	3,28	4,40	5,60	5,87	6,25	6,27
	iC5	3,36	4,89	6,27	6,57	7,22	7,30
	iC6s	2,37	3,67	4,60	4,81	5,43	5,46
	iC7s	1,31	2,20	2,55	2,65	3,11	3,10
	iC8s	0,80	1,38	1,48	1,49	1,80	1,82
	iC9s	0,38	0,64	0,63	0,64	0,76	0,78
	iC10s	0,08	0,14	0,13	0,13	0,16	0,17
	i-Parafinas totales	11,58	17,31	21,26	22,16	24,74	24,89
	Nafténicos totales	1,76	2,82	2,93	2,87	3,35	3,34
	C2=	0,42	0,55	0,71	0,72	0,89	0,78
	C3=	1,70	2,33	2,64	2,64	2,95	3,06
	C4=	2,12	2,75	2,85	2,77	3,10	3,13
	C5=	1,53	1,91	1,74	1,63	1,75	1,75
	C6=	1,07	1,42	1,25	1,18	1,23	1,22
	C7=	0,48	0,60	0,48	0,43	0,42	0,39
	C8=	0,24	0,38	0,31	0,29	0,31	0,31
	C9=	0,15	0,25	0,23	0,23	0,21	0,23
	C10=	0,16	0,25	0,24	0,25	0,29	0,27
	Olefinas Totales	7,88	10,44	10,43	10,14	11,14	11,15
	Benceno	0,16	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21
Tolueno	0,90	1,26	1,60	1,75	1,90	2,11	
Aromáticos C8	2,09	3,06	3,74	4,07	3,86	4,70	
Aromáticos C9	2,03	3,19	3,77	4,01	4,58	4,69	
Aromáticos C10-C11	1,78	3,18	3,46	3,53	4,28	4,32	
Aromáticos totales	6,95	10,88	12,76	13,56	14,82	16,03	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,53	0,51	0,41	0,37	0,39	0,39
	iC ₄ / C ₄ tot	0,54	0,54	0,57	0,58	0,57	0,56
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,19	2,56	3,61	4,04	4,13	4,17
	LPG	0,23	0,20	0,21	0,21	0,20	0,20
	Gasolina	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55	0,54

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,6	10	15	19,5	25,35	29,4
	Conversión:	46,6 %	60,8 %	73,5 %	77,2 %	82,3 %	77,5 %
	% Recuperado:	96,5 %	107,7 %	99,4 %	94,9 %	97,5 %	107,2 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	2,15	3,31	3,70	4,75	4,39	5,93
	LPG	11,75	15,75	18,34	20,08	20,95	20,04
	Gasolina	22,52	28,23	34,22	35,44	38,70	33,46
	LCO	5,02	5,85	8,42	7,44	8,14	7,70
	VGO	53,36	39,23	26,46	22,82	17,74	22,48
	Coque	5,19	7,63	8,85	9,47	10,08	10,38
	RON	96,88	97,03	97,06	97,28	96,19	97,61
Producciones individuales (%)	C1	0,43	0,73	0,92	1,31	1,17	1,74
	C2	0,67	1,07	1,22	1,63	1,40	2,06
	C3	1,64	2,55	3,06	3,59	3,48	3,95
	C4	0,97	1,40	1,76	1,98	2,00	1,95
	C5	0,36	0,49	0,61	0,67	0,71	0,66
	C6	0,22	0,29	0,10	0,38	0,42	0,35
	C7	0,22	0,25	0,28	0,27	0,31	0,27
	C8	0,08	0,08	0,08	0,07	0,15	0,08
	C9	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
	C10	0,05	0,03	0,04	0,06	0,09	0,03
	C11-12	0,20	0,19	0,20	0,20	0,16	0,21
	n-Parafinas totales	4,45	6,40	7,40	8,92	8,78	9,61
	iC4	3,52	4,85	5,95	6,40	6,69	6,02
	iC5	3,23	4,42	5,58	5,75	6,38	4,98
	iC6s	1,94	2,60	2,55	3,30	3,93	2,73
	iC7s	0,88	1,12	1,29	1,25	1,68	1,08
	iC8s	0,46	0,56	0,66	0,57	0,82	0,50
	iC9s	0,25	0,28	0,32	0,29	0,41	0,27
	iC10s	0,03	0,02	0,04	0,04	0,05	0,02
	i-Parafinas totales	10,30	13,87	16,38	17,61	19,96	15,60
	Nafténicos totales	1,36	1,74	1,40	1,66	2,11	1,57
	C2=	1,05	1,51	1,56	1,81	1,82	2,14
	C3=	2,74	3,44	3,84	4,22	4,36	4,15
	C4=	2,88	3,51	3,74	3,88	4,42	3,97
	C5=	2,01	2,31	2,32	2,36	2,72	2,53
	C6=	1,50	1,75	3,30	1,74	1,90	1,93
	C7=	0,57	0,64	0,56	0,53	0,53	0,60
	C8=	0,30	0,18	0,31	0,30	0,13	0,30
	C9=	0,14	0,09	0,14	0,16	0,06	0,14
	C10=	0,07	0,05	0,08	0,16	0,12	0,07
	Olefinas Totales	11,25	13,48	15,85	15,16	16,06	15,84
	Benceno	0,22	0,29	0,31	0,36	0,35	0,42
	Tolueno	1,43	2,03	2,59	3,04	2,95	3,11
Aromáticos C8	2,61	3,54	4,59	5,10	5,16	4,82	
Aromáticos C9	2,28	2,97	3,69	3,92	4,17	3,63	
Aromáticos C10-C11	1,76	2,17	2,81	2,88	3,18	2,76	
Aromáticos totales	8,29	11,00	14,00	15,30	15,80	14,73	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,64	0,56	0,49	0,46	0,51	0,50
	iC ₄ / C ₄ tot	0,48	0,50	0,52	0,52	0,51	0,50
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,61	1,91	2,40	2,44	2,34	1,97
	LPG	0,25	0,26	0,25	0,26	0,25	0,26
	Gasolina	0,48	0,46	0,47	0,46	0,47	0,43

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,2	10,3	15,1	19,6	24,4	30,1
	Conversión:	40,3 %	58,2 %	64,5 %	72,6 %	77,6 %	83,1 %
	% Recuperado:	105,0 %	91,1 %	105,4 %	93,4 %	93,3 %	94,2 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,65	1,08	0,90	1,28	1,49	1,69
	LPG	8,60	12,82	16,61	15,40	16,49	17,58
	Gasolina	22,32	32,64	34,14	40,67	43,11	46,47
	LCO	5,63	6,72	7,03	9,19	9,81	10,16
	VGO	59,75	41,85	35,53	27,35	22,38	16,89
	Coque	3,05	4,89	5,80	6,11	6,72	7,21
	RON	93,27	93,72	93,20	93,03	93,21	93,18
Producciones individuales (%)	C1	0,07	0,13	0,11	0,18	0,23	0,28
	C2	0,18	0,33	0,28	0,41	0,49	0,57
	C3	1,04	1,70	1,58	2,06	2,40	2,65
	C4	0,77	1,24	1,99	1,60	1,79	1,97
	C5	0,30	0,46	0,52	0,54	0,61	0,67
	C6	0,20	0,30	0,34	0,37	0,40	0,43
	C7	0,20	0,27	0,25	0,32	0,32	0,34
	C8	0,15	0,07	0,06	0,22	0,22	0,23
	C9	0,06	0,08	0,08	0,10	0,09	0,10
	C10	0,06	0,07	0,08	0,11	0,10	0,11
	C11-12	0,19	0,22	0,22	0,27	0,28	0,28
	n-Parafinas totales	3,14	4,74	5,40	6,00	6,69	7,35
	iC4	3,25	4,97	6,82	6,00	6,60	7,04
	iC5	3,54	5,45	7,14	6,78	7,51	8,06
	iC6s	2,59	4,01	3,87	5,05	5,53	5,95
	iC7s	1,52	2,19	2,38	2,90	3,07	3,29
	iC8s	0,99	1,32	1,39	1,75	1,78	1,87
	iC9s	0,45	0,58	0,63	0,78	0,68	0,80
	iC10s	0,09	0,11	0,14	0,17	0,15	0,16
	i-Parafinas totales	12,43	18,64	22,37	23,42	25,32	27,17
	Nafténicos totales	1,96	2,60	2,74	3,25	3,28	3,43
	C2=	0,41	0,62	0,50	0,69	0,77	0,84
	C3=	1,64	2,33	2,14	2,74	2,83	2,97
	C4=	1,90	2,58	4,08	3,00	2,88	2,95
	C5=	1,28	1,66	1,77	1,66	1,65	1,66
	C6=	0,90	1,10	1,13	1,22	1,19	1,19
	C7=	0,37	0,45	0,39	0,46	0,41	0,41
	C8=	0,12	0,29	0,28	0,19	0,19	0,18
	C9=	0,15	0,18	0,25	0,22	0,16	0,20
	C10=	0,18	0,20	0,25	0,27	0,28	0,30
	Olefinas Totales	6,96	9,40	10,80	10,45	10,35	10,68
	Benceno	0,13	0,17	0,17	0,19	0,21	0,22
	Tolueno	0,81	1,35	1,13	1,62	1,90	2,10
Aromáticos C8	1,98	3,20	2,72	3,89	4,32	4,84	
Aromáticos C9	2,03	3,15	2,92	4,07	4,45	4,87	
Aromáticos C10-C11	1,82	2,84	2,86	3,73	3,99	4,35	
Aromáticos totales	6,77	10,71	9,81	13,50	14,88	16,37	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,47	0,41	0,46	0,39	0,34	0,33
	iC ₄ / C ₄ tot	0,55	0,57	0,53	0,57	0,59	0,59
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,76	3,29	4,02	4,08	4,55	4,87
	LPG	0,21	0,22	0,26	0,21	0,21	0,21
	Gasolina	0,55	0,56	0,53	0,56	0,56	0,56

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)				
		10,35	15,1	19,65	24,65	29,43
	Conversión:	58,6 %	69,3 %	78,8 %	87,1 %	84,1 %
	% Recuperado:	93,8 %	91,0 %	90,8 %	112,1 %	88,3 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,46	1,43	1,48	2,68	2,00
	LPG	11,86	13,53	15,50	17,99	17,66
	Gasolina	32,84	39,39	44,60	48,62	46,92
	LCO	7,72	10,11	12,18	12,57	12,16
	VGO	41,42	30,72	21,23	12,95	15,90
	Coque	4,70	4,82	5,01	5,19	5,37
	RON	94,66	94,57	94,77	94,76	94,87
Producciones individuales (%)	C1	0,17	0,18	0,24	0,30	0,34
	C2	0,64	0,37	0,45	0,64	0,60
	C3	1,98	2,26	2,62	3,07	3,04
	C4	0,70	0,75	0,85	1,06	1,04
	C5	0,30	0,34	0,39	0,46	0,45
	C6	0,25	0,30	0,35	0,38	0,38
	C7	0,37	0,45	0,51	0,54	0,49
	C8	0,22	0,26	0,29	0,28	0,26
	C9	0,09	0,10	0,12	0,12	0,12
	C10	0,10	0,11	0,13	0,14	0,13
	C11-12	0,21	0,22	0,25	0,29	0,23
	n-Parafinas totales	4,86	5,18	5,97	6,98	6,74
	iC4	3,35	3,65	4,06	4,90	4,77
	iC5	3,69	4,13	4,60	5,44	5,33
	iC6s	2,85	3,31	3,70	4,29	4,19
	iC7s	1,82	2,17	2,47	2,66	2,55
	iC8s	1,36	1,63	1,86	1,93	1,87
	iC9s	0,75	0,87	0,98	1,05	0,97
	iC10s	0,16	0,20	0,23	0,23	0,22
	i-Parafinas totales	13,98	15,96	17,90	20,50	19,89
	Nafténicos totales	3,28	3,91	4,39	4,67	4,58
	C2=	0,64	0,87	0,79	1,74	1,06
	C3=	1,98	2,26	2,62	3,07	3,04
	C4=	3,85	4,61	5,36	5,90	5,78
	C5=	2,99	3,61	4,19	4,31	4,29
	C6=	2,22	2,69	3,11	3,24	3,09
	C7=	0,92	1,08	1,18	1,18	1,06
C8=	0,44	0,56	0,63	0,63	0,59	
C9=	0,40	0,48	0,53	0,51	0,48	
C10=	0,34	0,40	0,46	0,46	0,44	
Olefinas Totales	13,79	16,57	18,86	21,02	19,82	
Benceno	0,23	0,26	0,29	0,31	0,30	
Tolueno	0,90	1,06	1,19	1,44	1,36	
Aromáticos C8	2,26	2,67	3,02	3,54	3,40	
Aromáticos C9	2,70	3,33	3,73	4,24	4,03	
Aromáticos C10-C11	3,22	4,18	4,84	5,14	5,00	
Aromáticos totales	9,31	11,49	13,07	14,68	14,09	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,95	1,05	1,09	0,99	1,00
	iC ₄ / C ₄ tot	0,42	0,40	0,40	0,41	0,41
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,23	1,14	1,10	1,26	1,24
	LPG	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21
	Gasolina	0,56	0,57	0,57	0,56	0,56

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,3	10,7	15	19,78	25,46	29,5
	Conversión:	37,5 %	72,0 %	73,5 %	78,6 %	81,3 %	83,1 %
	% Recuperado:	95,7 %	109,6 %	88,9 %	93,0 %	105,7 %	98,1 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	2,25	5,01	5,03	5,84	4,48	5,23
	LPG	8,63	16,73	17,94	18,71	19,36	20,80
	Gasolina	18,51	36,28	36,15	37,94	39,65	39,54
	LCO	5,08	8,83	8,41	9,41	10,15	9,63
	VGO	62,47	27,95	26,53	21,38	18,72	16,87
	Coque	3,05	5,19	5,92	6,72	7,63	7,94
	RON	97,93	97,07	97,52	97,47	97,38	97,49
Producciones individuales (%)	C1	0,44	0,71	1,28	1,35	1,23	1,34
	C2	0,74	2,15	1,67	1,85	1,48	1,67
	C3	1,75	3,29	3,76	3,92	3,92	2,91
	C4	0,46	0,90	1,01	1,09	1,11	1,30
	C5	0,19	0,39	0,40	0,44	0,46	0,51
	C6	0,15	0,31	0,30	0,33	0,35	0,36
	C7	0,25	0,49	0,47	0,51	0,47	0,43
	C8	0,13	0,23	0,23	0,16	0,20	0,16
	C9	0,04	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08
	C10	0,05	0,10	0,09	0,10	0,15	0,13
	C11-12	0,11	0,23	0,19	0,20	0,35	0,17
	n-Parafinas totales	3,88	8,16	8,20	8,67	8,57	7,70
	iC4	1,66	3,35	3,45	3,58	3,86	4,56
	iC5	1,59	3,31	3,32	3,40	3,91	4,43
	iC6s	1,09	2,37	2,22	2,30	2,74	2,97
	iC7s	0,66	1,40	1,23	1,28	1,48	1,49
	iC8s	0,29	0,85	0,71	0,86	1,12	0,90
	iC9s	0,30	0,54	0,49	0,51	0,55	0,49
	iC10s	0,04	0,10	0,08	0,09	0,09	0,08
	i-Parafinas totales	5,64	11,92	11,50	12,02	13,74	14,92
	Nafténicos totales	1,62	2,93	2,55	2,75	2,92	2,78
	C2=	1,08	2,15	2,09	2,64	1,77	2,22
	C3=	1,75	3,29	3,76	3,92	3,92	5,53
	C4=	3,00	5,91	5,97	6,20	6,56	6,50
	C5=	2,35	4,42	4,41	4,59	4,71	4,46
	C6=	1,85	3,27	3,30	3,42	3,26	3,01
	C7=	0,80	1,23	1,22	1,26	1,08	0,93
	C8=	0,29	0,49	0,70	0,71	0,45	0,36
	C9=	0,26	0,31	0,29	0,35	0,26	0,28
	C10=	0,06	0,27	0,26	0,18	0,24	0,20
	Olefinas Totales	11,43	21,35	22,00	23,27	22,24	23,50
	Benceno	0,18	0,34	0,39	0,40	0,37	0,37
	Tolueno	0,70	1,48	1,73	1,77	1,76	2,03
Aromáticos C8	1,51	3,07	3,30	3,43	3,62	4,04	
Aromáticos C9	1,75	3,31	3,36	3,58	3,83	4,02	
Aromáticos C10-C11	1,70	3,63	3,63	3,94	4,27	4,16	
Aromáticos totales	5,84	11,83	12,41	13,12	13,86	14,61	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,41	1,39	1,34	1,33	1,32	1,11
	iC ₄ / C ₄ tot	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,37
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,68	0,75	0,75	0,74	0,83	0,99
	LPG	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25
	Gasolina	0,49	0,50	0,49	0,48	0,49	0,48

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,9	10,3	15	19,9	24,6	29,5
	Conversión:	40,8 %	59,4 %	66,3 %	69,1 %	75,1 %	79,1 %
	% Recuperado:	100,3 %	100,4 %	95,4 %	109,5 %	110,9 %	95,7 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,60	0,78	0,96	1,04	1,38	1,28
	LPG	7,25	9,60	11,67	11,58	13,70	14,26
	Gasolina	24,41	35,62	40,29	39,35	43,72	47,01
	LCO	6,82	10,91	10,58	14,26	13,40	13,57
	VGO	59,21	40,65	33,74	30,89	24,86	20,89
	Coque	1,71	2,44	2,75	2,87	2,93	2,99
	RON	93,54	93,52	93,19	93,18	93,29	93,12
Producciones individuales (%)	C1	0,08	0,12	0,15	0,17	0,24	0,24
	C2	0,19	0,24	0,31	0,36	0,47	0,45
	C3	0,76	0,90	1,18	1,90	1,63	1,64
	C4	0,51	0,59	0,90	0,92	1,13	1,21
	C5	0,24	0,30	0,41	0,42	0,47	0,51
	C6	0,19	0,27	0,32	0,32	0,36	0,38
	C7	0,28	0,44	0,42	0,39	0,42	0,44
	C8	0,08	0,15	0,13	0,12	0,12	0,13
	C9	0,07	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13
	C10	0,07	0,11	0,16	0,15	0,15	0,17
	C11-12	0,25	0,40	0,38	0,39	0,42	0,45
	n-Parafinas totales	2,64	3,49	4,32	5,08	5,29	5,50
	iC4	2,24	2,63	3,70	3,69	4,47	4,72
	iC5	2,66	3,25	4,62	4,62	5,48	5,91
	iC6s	2,20	2,86	3,88	3,87	4,49	4,87
	iC7s	1,58	2,23	2,76	2,74	3,03	3,28
	iC8s	1,24	1,91	2,21	2,17	2,30	2,53
	iC9s	0,64	1,02	1,11	1,07	1,13	1,22
	iC10s	0,16	0,27	0,28	0,28	0,25	0,32
	i-Parafinas totales	10,72	14,17	18,58	18,44	21,16	22,85
	Nafténicos totales	2,52	3,98	4,19	4,01	4,27	4,69
	C2=	0,33	0,43	0,50	0,51	0,68	0,60
	C3=	1,59	2,24	2,61	1,90	2,92	3,06
	C4=	2,15	3,24	3,28	3,17	3,54	3,63
	C5=	1,68	2,64	2,40	2,26	2,44	2,47
	C6=	1,27	2,08	1,81	1,70	1,82	1,82
	C7=	0,58	0,95	0,78	0,72	0,75	0,72
	C8=	0,38	0,63	0,54	0,45	0,52	0,48
	C9=	0,32	0,48	0,47	0,37	0,43	0,43
	C10=	0,28	0,49	0,53	0,51	0,43	0,56
	Olefinas Totales	8,58	13,18	12,92	11,59	13,52	13,77
	Benceno	0,15	0,22	0,21	0,20	0,22	0,23
	Tolueno	0,65	0,90	1,06	1,07	1,33	1,36
Aromáticos C8	1,69	2,28	2,79	2,79	3,39	3,49	
Aromáticos C9	1,99	2,78	3,38	3,39	3,77	4,22	
Aromáticos C10-C11	2,54	3,92	4,35	4,35	4,83	5,35	
Aromáticos totales	7,01	10,10	11,79	11,80	13,53	14,64	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,78	1,01	0,71	0,69	0,63	0,61
	iC ₄ / C ₄ tot	0,46	0,41	0,47	0,47	0,49	0,49
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,59	1,23	1,93	2,04	2,25	2,40
	LPG	0,18	0,16	0,18	0,17	0,18	0,18
	Gasolina	0,60	0,60	0,61	0,57	0,58	0,59

Alimentación: VGO-M/ Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,8	10,3	15,1	20	25	29,7
	Conversión:	45,3 %	59,4 %	64,2 %	70,7 %	76,1 %	78,5 %
	% Recuperado:	107,0 %	104,4 %	104,1 %	102,3 %	109,9 %	104,6 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,92	2,52	3,62	4,06	3,86	4,48
	LPG	10,05	12,93	14,53	16,10	17,20	18,03
	Gasolina	24,98	32,12	33,90	36,99	39,94	40,02
	LCO	6,39	8,62	8,18	9,08	10,30	10,95
	VGO	54,71	40,58	35,80	29,32	23,94	21,51
	Coque	1,95	3,24	3,97	4,46	4,76	5,01
	RON	95,90	95,66	96,35	95,81	95,74	95,85
Producciones individuales (%)	C1	0,41	0,58	0,89	1,03	1,09	1,31
	C2	0,64	0,86	1,26	1,42	1,36	1,58
	C3	1,34	1,73	2,19	2,24	2,52	2,96
	C4	0,72	0,97	1,17	1,33	1,44	1,53
	C5	0,31	0,41	0,46	0,52	0,58	0,60
	C6	0,23	0,30	0,32	0,35	0,40	0,40
	C7	0,30	0,36	0,37	0,40	0,41	0,41
	C8	0,13	0,14	0,03	0,22	0,10	0,12
	C9	0,06	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09
	C10	0,07	0,09	0,09	0,09	0,12	0,09
	C11-12	0,26	0,30	0,33	0,32	0,31	0,30
	n-Parafinas totales	4,04	5,24	6,29	6,98	7,32	8,10
	iC4	2,42	3,23	3,64	4,06	4,37	4,48
	iC5	2,70	3,66	3,89	4,37	4,92	4,96
	iC6s	2,00	2,71	2,77	3,11	3,65	3,58
	iC7s	1,20	1,59	1,54	1,71	2,04	1,95
	iC8s	0,78	1,01	0,91	1,06	1,25	1,17
	iC9s	0,43	0,55	0,52	0,56	0,58	0,55
	iC10s	0,08	0,11	0,10	0,11	0,12	0,11
	i-Parafinas totales	9,62	12,85	13,37	14,97	16,92	16,79
	Nafténicos totales	2,04	2,59	2,50	2,59	3,03	2,94
	C2=	0,87	1,08	1,48	1,61	1,41	1,60
	C3=	2,53	3,23	3,60	4,20	4,27	4,32
	C4=	3,05	3,76	3,93	4,27	4,61	4,73
	C5=	2,21	2,66	2,75	2,93	3,00	3,09
	C6=	1,72	2,02	2,16	2,26	2,11	2,18
	C7=	0,73	0,83	0,89	0,88	0,72	0,73
	C8=	0,32	0,35	0,64	0,50	0,36	0,34
	C9=	0,23	0,25	0,29	0,27	0,21	0,20
	C10=	0,26	0,30	0,21	0,32	0,27	0,25
	Olefinas Totales	11,92	14,46	15,96	17,24	16,94	17,44
	Benceno	0,19	0,24	0,27	0,30	0,30	0,33
Tolueno	1,06	1,42	1,70	1,91	2,00	2,15	
Aromáticos C8	2,24	3,05	3,35	3,79	4,17	4,34	
Aromáticos C9	2,32	3,12	3,40	3,69	4,18	4,24	
Aromáticos C10-C11	2,46	3,29	3,51	3,81	4,30	4,25	
Aromáticos totales	8,27	11,12	12,23	13,50	14,95	15,31	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,97	0,89	0,82	0,79	0,79	0,79
	iC ₄ / C ₄ tot	0,39	0,41	0,42	0,42	0,42	0,42
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,22	1,38	1,42	1,49	1,64	1,60
	LPG	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23
	Gasolina	0,55	0,54	0,53	0,52	0,53	0,51

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,7	10,2	15,3	20,1	24,7	29,2
	Conversión:	38,2 %	55,5 %	63,1 %	73,5 %	67,8 %	82,0 %
	% Recuperado:	96,1 %	99,7 %	91,7 %	89,3 %	109,6 %	91,7 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,69	1,06	0,93	1,28	1,22	1,50
	LPG	6,39	9,10	10,80	12,79	11,59	13,68
	Gasolina	20,99	30,76	34,93	40,68	37,30	45,98
	LCO	5,21	7,82	9,06	11,04	9,64	12,49
	VGO	61,83	44,54	36,89	26,52	32,25	18,05
	Coque	4,89	6,72	7,39	7,69	8,00	8,31
	RON	93,72	93,65	93,86	93,65	93,77	93,91
Producciones individuales (%)	C1	0,07	0,12	0,18	0,26	0,23	0,31
	C2	0,17	0,29	0,32	0,43	0,39	0,48
	C3	1,03	0,94	1,05	2,15	1,96	2,35
	C4	0,42	0,62	0,78	0,98	0,84	0,91
	C5	0,21	0,31	0,37	0,46	0,41	0,48
	C6	0,17	0,25	0,29	0,35	0,32	0,39
	C7	0,23	0,33	0,35	0,41	0,38	0,50
	C8	0,12	0,17	0,16	0,18	0,09	0,24
	C9	0,06	0,09	0,10	0,12	0,10	0,14
	C10	0,07	0,10	0,10	0,12	0,12	0,12
	C11-12	0,22	0,30	0,21	0,23	0,21	0,27
	n-Parafinas totales	2,70	3,39	3,73	5,43	4,83	5,88
	iC4	1,94	2,72	3,27	3,85	3,41	3,60
	iC5	2,27	3,26	4,01	4,73	4,19	4,43
	iC6s	1,89	2,77	3,36	3,97	3,59	3,91
	iC7s	1,37	2,02	2,34	2,75	2,53	2,94
	iC8s	1,04	1,54	1,69	2,01	1,72	2,33
	iC9s	0,56	0,83	0,89	1,03	0,91	1,22
	iC10s	0,13	0,19	0,20	0,24	0,22	0,30
	i-Parafinas totales	9,19	13,34	15,76	18,58	16,58	18,72
	Nafténicos totales	2,08	3,00	3,27	3,88	3,63	4,68
	C2=	0,45	0,65	0,44	0,60	0,60	0,70
	C3=	1,03	2,03	2,53	2,15	1,96	2,35
	C4=	1,97	2,79	3,16	3,66	3,42	4,47
	C5=	1,57	2,09	2,32	2,67	2,48	3,52
	C6=	1,17	1,61	1,71	1,96	1,85	2,60
	C7=	0,52	0,72	0,73	0,83	0,85	1,05
	C8=	0,28	0,41	0,41	0,47	0,45	0,60
	C9=	0,26	0,37	0,38	0,36	0,36	0,55
	C10=	0,25	0,38	0,36	0,45	0,39	0,54
	Olefinas Totales	7,51	11,04	12,05	13,14	12,36	16,40
	Benceno	0,14	0,18	0,18	0,22	0,20	0,25
	Tolueno	0,56	0,85	1,05	1,26	1,14	1,31
Aromáticos C8	1,47	2,17	2,67	3,15	2,83	3,27	
Aromáticos C9	1,75	2,72	3,23	3,80	3,35	3,98	
Aromáticos C10-C11	2,14	3,33	3,81	4,13	4,16	5,34	
Aromáticos totales	6,07	9,25	10,96	12,56	11,68	14,15	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,83	0,83	0,78	0,76	0,80	0,99
	iC ₄ / C ₄ tot	0,45	0,44	0,45	0,45	0,44	0,40
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,45	1,56	1,73	1,77	1,69	1,26
	LPG	0,17	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17
	Gasolina	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,56

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,3	10,5	14,9	19,9	24,6	29,3
Conversión:		42,7 %	63,6 %	70,7 %	78,3 %	80,2 %	85,9 %
% Recuperado:		110,2 %	99,7 %	107,1 %	110,0 %	107,3 %	94,4 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	1,43	2,57	3,09	3,72	4,96	4,81
	LPG	7,92	11,90	13,87	16,09	16,93	18,67
	Gasolina	21,47	31,90	35,46	38,68	38,62	41,73
	LCO	5,79	8,69	8,78	9,96	9,49	10,27
	VGO	57,28	36,40	29,33	21,66	19,80	14,13
	Coque	6,11	8,55	9,47	9,89	10,20	10,38
	RON	95,82	96,01	96,20	96,03	96,30	96,58
Producciones individuales (%)	C1	0,32	0,62	0,82	0,99	1,31	1,54
	C2	0,48	0,90	1,08	1,28	1,74	1,60
	C3	1,50	2,35	1,69	2,21	2,60	3,77
	C4	0,50	0,76	0,98	1,25	1,32	1,43
	C5	0,24	0,36	0,45	0,53	0,53	0,63
	C6	0,19	0,29	0,33	0,38	0,36	0,43
	C7	0,28	0,41	0,44	0,43	0,43	0,42
	C8	0,16	0,23	0,04	0,04	0,22	0,12
	C9	0,05	0,08	0,09	0,09	0,08	0,09
	C10	0,06	0,09	0,10	0,09	0,09	0,11
	C11-12	0,23	0,34	0,33	0,33	0,35	0,29
	n-Parafinas totales	3,68	5,80	5,52	6,62	7,72	8,90
	iC4	1,74	2,33	3,00	3,86	3,93	4,08
	iC5	1,96	2,71	3,42	4,30	4,12	4,46
	iC6s	1,53	2,20	2,67	3,27	2,98	3,35
	iC7s	1,02	1,47	1,69	1,92	1,69	1,96
	iC8s	0,64	1,00	1,09	1,18	0,97	1,16
	iC9s	0,39	0,57	0,59	0,59	0,53	0,56
	iC10s	0,08	0,11	0,12	0,12	0,10	0,09
	i-Parafinas totales	7,35	10,38	12,58	15,23	14,32	15,67
	Nafténicos totales	1,63	2,38	2,77	2,88	2,57	2,77
	C2=	0,63	1,05	1,19	1,46	1,91	1,67
	C3=	1,50	2,35	3,77	4,12	4,33	3,77
	C4=	2,69	4,11	4,42	4,65	4,76	5,63
	C5=	2,07	3,21	3,25	3,21	3,36	3,88
	C6=	1,62	2,43	2,46	2,39	2,57	2,57
	C7=	0,72	1,02	0,99	0,91	1,01	0,80
	C8=	0,40	0,60	0,56	0,53	0,55	0,36
	C9=	0,21	0,29	0,27	0,25	0,29	0,22
	C10=	0,22	0,30	0,28	0,29	0,32	0,21
	Olefinas Totales	10,07	15,36	17,19	17,79	19,11	19,11
	Benceno	0,17	0,26	0,29	0,30	0,33	0,34
	Tolueno	0,86	1,28	1,59	1,88	2,04	2,31
Aromáticos C8	1,84	2,80	3,34	3,89	4,03	4,60	
Aromáticos C9	2,00	3,06	3,56	3,97	3,95	4,57	
Aromáticos C10-C11	2,29	3,55	3,85	4,10	4,10	4,66	
Aromáticos totales	7,16	10,94	12,63	14,15	14,45	16,48	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,20	1,33	1,11	0,91	0,91	1,02
	iC ₄ / C ₄ tot	0,35	0,32	0,36	0,40	0,39	0,37
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,95	0,84	1,05	1,34	1,22	1,15
	LPG	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22
	Gasolina	0,50	0,50	0,50	0,49	0,48	0,49

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,825	10,6	15,45	20,1	24,85	29,475
	Conversión:	37,6 %	64,0 %	67,1 %	72,0 %	78,7 %	81,0 %
	% Recuperado:	97,0 %	105,1 %	104,8 %	109,4 %	102,1 %	109,4 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,91	1,26	2,02	1,70	1,99	1,79
	LPG	8,37	12,60	14,20	14,27	16,45	16,22
	Gasolina	20,27	35,59	36,63	38,47	41,91	43,66
	LCO	3,48	6,91	5,70	8,40	8,54	8,68
	VGO	62,39	36,01	32,90	28,00	21,34	18,97
	Coque	4,58	7,63	8,55	9,16	9,77	10,69
	RON	94,32	93,80	94,11	93,76	94,15	93,72
Producciones individuales (%)	C1	0,09	0,12	0,13	0,21	0,27	0,26
	C2	0,41	0,57	0,95	0,51	0,57	0,50
	C3	0,98	1,57	1,92	2,06	2,45	2,37
	C4	0,71	1,15	1,38	1,45	1,69	1,70
	C5	0,27	0,44	0,51	0,52	0,59	0,61
	C6	0,18	0,30	0,32	0,34	0,38	0,39
	C7	0,20	0,32	0,30	0,33	0,35	0,33
	C8	0,03	0,10	0,03	0,09	0,09	0,04
	C9	0,04	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09
	C10	0,03	0,08	0,05	0,05	0,05	0,09
	C11-12	0,06	0,13	0,16	0,17	0,11	0,18
	n-Parafinas totales	2,90	4,75	5,70	5,62	6,37	6,29
	iC4	3,13	4,77	5,53	5,53	6,41	6,39
	iC5	3,12	5,17	5,82	5,93	6,71	7,15
	iC6s	2,18	3,84	4,23	4,32	4,78	5,31
	iC7s	1,27	2,34	2,50	2,55	2,66	3,02
	iC8s	0,84	1,56	1,58	1,67	1,64	1,87
	iC9s	0,41	0,75	0,73	0,80	0,76	0,81
	iC10s	0,06	0,16	0,14	0,14	0,15	0,15
	i-Parafinas totales	11,01	18,59	20,53	20,95	23,11	24,69
	Nafténicos totales	1,85	3,28	3,19	3,37	3,42	3,71
	C2=	0,41	0,57	0,95	0,98	1,15	1,03
	C3=	1,64	2,30	2,45	2,40	2,77	2,73
	C4=	1,92	2,81	2,93	2,83	3,12	3,03
	C5=	1,43	1,97	1,99	1,92	2,08	1,84
	C6=	1,05	1,48	1,42	1,48	1,59	1,35
	C7=	0,43	0,60	0,55	0,59	0,59	0,48
	C8=	0,26	0,40	0,36	0,40	0,39	0,38
	C9=	0,18	0,33	0,25	0,35	0,32	0,25
	C10=	0,10	0,29	0,25	0,29	0,27	0,27
	Olefinas Totales	7,43	10,75	11,15	11,24	12,29	11,35
	Benceno	0,16	0,22	0,23	0,24	0,28	0,24
	Tolueno	0,83	1,38	1,59	1,68	2,08	1,99
Aromáticos C8	1,84	3,15	3,46	3,71	4,29	4,43	
Aromáticos C9	1,74	3,35	3,47	3,66	4,15	4,41	
Aromáticos C10-C11	1,57	3,29	3,06	3,37	3,71	3,83	
Aromáticos totales	6,14	11,39	11,81	12,67	14,51	14,90	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,50	0,48	0,42	0,41	0,39	0,37
	iC ₄ / C ₄ tot	0,54	0,55	0,56	0,56	0,57	0,58
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,18	2,63	2,93	3,08	3,23	3,89
	LPG	0,22	0,20	0,21	0,20	0,21	0,20
	Gasolina	0,54	0,56	0,55	0,53	0,53	0,54

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		5,775	10,425	15,45	19,625	24,7	29,525
	Conversión:	37,5 %	55,9 %	63,9 %	78,3 %	84,9 %	89,8 %
	% Recuperado:	99,5 %	97,8 %	104,4 %	103,7 %	98,0 %	100,2 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	2,61	3,55	4,15	4,71	5,46	5,79
	LPG	9,70	13,72	15,24	19,25	21,72	22,68
	Gasolina	17,61	25,53	29,18	36,16	38,77	39,61
	LCO	2,73	5,17	5,86	7,83	7,31	8,90
	VGO	62,47	44,09	36,11	21,67	15,15	10,19
	Coque	4,89	7,94	9,47	10,38	11,60	12,82
	RON	97,59	97,42	96,91	96,73	96,66	97,13
Producciones individuales (%)	C1	0,45	0,76	0,91	1,21	1,50	1,66
	C2	0,77	1,12	1,30	1,58	1,86	1,96
	C3	1,57	2,38	2,71	3,53	4,07	4,27
	C4	0,79	1,22	1,36	1,85	2,13	2,32
	C5	0,28	0,42	0,48	0,64	0,73	0,78
	C6	0,16	0,24	0,28	0,36	0,40	0,42
	C7	0,19	0,26	0,28	0,33	0,34	0,31
	C8	0,08	0,10	0,15	0,12	0,11	0,07
	C9	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,05
	C10	0,03	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04
	C11-12	0,04	0,08	0,09	0,10	0,08	0,09
	n-Parafinas totales	3,95	5,90	6,75	8,61	9,82	10,31
	iC4	2,70	3,92	4,35	5,74	6,62	7,13
	iC5	2,20	3,26	3,81	5,12	5,87	6,29
	iC6s	1,29	1,90	2,32	3,12	3,51	3,69
	iC7s	0,70	0,95	1,13	1,46	1,56	1,54
	iC8s	0,39	0,54	0,62	0,79	0,81	0,77
	iC9s	0,27	0,35	0,31	0,40	0,40	0,36
	iC10s	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04
	i-Parafinas totales	7,58	10,94	12,60	16,67	18,81	19,81
	Nafténicos totales	1,40	1,87	1,88	2,48	2,54	2,18
	C2=	1,39	1,66	1,93	1,92	2,09	2,17
	C3=	2,24	3,03	3,30	3,98	4,44	4,59
	C4=	2,40	3,18	3,52	4,16	4,45	4,37
	C5=	1,75	2,26	2,39	2,77	2,87	2,76
	C6=	1,43	1,86	1,90	2,16	2,20	1,96
	C7=	0,60	0,75	0,71	0,75	0,70	0,55
	C8=	0,18	0,24	0,41	0,28	0,28	0,20
	C9=	0,19	0,23	0,21	0,20	0,17	0,12
	C10=	0,04	0,08	0,13	0,19	0,19	0,09
	Olefinas Totales	10,22	13,30	14,51	16,40	17,39	16,80
	Benceno	0,20	0,29	0,32	0,40	0,45	0,45
	Tolueno	1,10	1,78	2,09	2,73	3,13	3,47
Aromáticos C8	1,82	2,87	3,45	4,54	5,04	5,67	
Aromáticos C9	1,66	2,50	2,96	3,66	3,93	4,44	
Aromáticos C10-C11	1,30	2,09	2,50	2,99	2,92	3,07	
Aromáticos totales	6,09	9,53	11,32	14,31	15,48	17,11	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,69	0,62	0,62	0,55	0,51	0,46
	iC ₄ / C ₄ tot	0,46	0,47	0,47	0,49	0,50	0,52
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,26	1,44	1,59	1,85	2,05	2,28
	LPG	0,26	0,25	0,24	0,25	0,26	0,25
	Gasolina	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,44

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 500 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		6,4	10,4	14,95	19,63	24,63	29,25
	Conversión:	43,0 %	54,5 %	62,4 %	71,0 %	82,3 %	86,3 %
	% Recuperado:	99,8 %	96,2 %	108,7 %	103,0 %	102,8 %	103,7 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	0,73	0,92	1,27	1,36	1,83	1,64
	LPG	7,46	9,34	10,56	12,15	14,72	15,48
	Gasolina	25,75	31,76	36,02	41,00	47,53	49,30
	LCO	5,85	7,94	8,88	10,30	11,37	12,34
	VGO	57,03	45,46	37,64	28,96	17,65	13,67
	Coque	3,18	4,58	5,62	6,23	6,90	7,57
	RON	93,63	93,73	93,76	93,74	93,76	93,97
Producciones individuales (%)	C1	0,08	0,12	0,14	0,20	0,23	0,32
	C2	0,19	0,27	0,31	0,39	0,80	0,51
	C3	1,17	1,48	1,18	1,97	2,38	2,57
	C4	0,53	0,70	0,78	0,91	1,17	1,24
	C5	0,24	0,30	0,34	0,40	0,50	0,53
	C6	0,19	0,24	0,27	0,32	0,37	0,40
	C7	0,31	0,37	0,41	0,45	0,46	0,48
	C8	0,18	0,22	0,22	0,23	0,22	0,22
	C9	0,08	0,09	0,10	0,12	0,13	0,13
	C10	0,08	0,09	0,11	0,12	0,13	0,13
	C11-12	0,25	0,31	0,34	0,38	0,40	0,42
	n-Parafinas totales	3,21	4,08	4,06	5,28	6,57	6,63
	iC4	2,37	3,01	3,34	3,82	4,88	4,93
	iC5	2,68	3,42	3,88	4,52	5,73	5,85
	iC6s	2,13	2,70	3,15	3,65	4,56	4,65
	iC7s	1,52	1,90	2,23	2,53	3,02	3,08
	iC8s	1,22	1,53	1,77	1,97	2,26	2,30
	iC9s	0,70	0,86	0,95	1,05	1,15	1,18
	iC10s	0,16	0,20	0,22	0,24	0,26	0,27
	i-Parafinas totales	10,78	13,62	15,54	17,79	21,88	22,26
	Nafténicos totales	2,70	3,40	3,76	4,20	4,68	4,87
	C2=	0,46	0,53	0,82	0,77	0,80	0,81
	C3=	1,17	1,48	2,22	1,97	2,38	2,57
	C4=	2,21	2,67	3,04	3,47	3,90	4,17
	C5=	1,85	2,19	2,39	2,65	2,87	3,07
	C6=	1,47	1,76	1,88	2,05	2,09	2,23
	C7=	0,69	0,81	0,85	0,91	0,87	0,87
	C8=	0,39	0,50	0,51	0,57	0,54	0,55
	C9=	0,34	0,39	0,47	0,49	0,49	0,50
	C10=	0,30	0,38	0,42	0,46	0,52	0,53
	Olefinas Totales	8,89	10,72	12,60	13,34	14,46	15,31
	Benceno	0,19	0,23	0,24	0,26	0,27	0,28
	Tolueno	0,75	0,99	1,11	1,30	1,61	1,71
Aromáticos C8	1,79	2,32	2,65	3,15	3,85	4,05	
Aromáticos C9	2,16	2,78	3,18	3,70	4,44	4,63	
Aromáticos C10-C11	2,55	2,99	3,76	4,38	5,08	5,30	
Aromáticos totales	7,44	9,31	10,94	12,78	15,26	15,97	
Selectividades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	0,76	0,72	0,74	0,73	0,64	0,68
	iC ₄ / C ₄ tot	0,46	0,47	0,47	0,47	0,49	0,48
	iC ₅ / C ₅ ⁼	1,45	1,56	1,62	1,70	1,99	1,91
	LPG	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18
	Gasolina	0,60	0,58	0,58	0,58	0,58	0,57

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / C/O: 6,11

		Tiempo (s)					
		6,15	10,48	14,98	20,57	24,4	29,8
	Conversión:	48,1 %	68,8 %	83,1 %	90,5 %	93,9 %	91,2 %
	% Recuperado:	91,2 %	99,0 %	110,8 %	108,0 %	107,7 %	93,3 %
Producciones de grupos (%)	Gases secos	2,41	3,17	4,34	4,29	4,80	4,80
	LPG	11,01	15,20	18,41	19,94	20,89	20,60
	Gasolina	26,06	37,42	44,16	47,38	48,40	46,71
	LCO	4,84	7,02	8,83	10,55	11,00	9,77
	VGO	51,89	31,20	16,94	9,48	6,05	8,77
	Coque	3,79	5,98	7,33	8,37	8,85	9,34
	RON	96,56	96,06	96,12	95,79	95,81	96,06
Producciones individuales (%)	C1	0,46	0,71	1,00	1,11	1,20	1,40
	C2	0,70	0,99	1,39	1,41	1,53	1,60
	C3	2,10	2,89	3,55	2,58	2,94	3,03
	C4	0,71	1,09	1,39	1,56	1,69	1,67
	C5	0,30	0,45	0,56	0,63	0,66	0,66
	C6	0,22	0,33	0,39	0,44	0,45	0,44
	C7	0,33	0,45	0,51	0,51	0,50	0,48
	C8	0,17	0,20	0,21	0,19	0,18	0,17
	C9	0,05	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09
	C10	0,05	0,08	0,10	0,06	0,07	0,06
	C11-12	0,21	0,31	0,35	0,34	0,33	0,31
	n-Parafinas totales	4,85	6,86	8,54	7,82	8,44	8,52
	iC4	2,59	3,77	4,62	5,16	5,57	5,30
	iC5	2,58	3,99	4,89	5,61	5,97	5,65
	iC6s	1,81	2,88	3,50	4,04	4,24	4,00
	iC7s	1,11	1,71	2,01	2,27	2,32	2,17
	iC8s	0,67	1,14	1,31	1,43	1,47	1,35
	iC9s	0,41	0,62	0,69	0,71	0,70	0,66
	iC10s	0,07	0,11	0,12	0,13	0,12	0,12
	i-Parafinas totales	9,25	14,22	17,15	19,34	20,40	19,24
	Nafténicos totales	1,99	3,10	3,59	3,70	3,70	3,52
	C2=	1,26	1,47	1,95	1,77	2,06	1,80
	C3=	2,10	2,89	3,55	5,07	5,07	5,02
	C4=	3,52	4,56	5,28	5,57	5,62	5,59
	C5=	2,69	3,36	3,78	3,84	3,81	3,80
	C6=	2,12	2,62	2,93	2,82	2,73	2,67
	C7=	0,90	1,07	1,15	1,01	0,93	0,89
	C8=	0,52	0,47	0,52	0,45	0,43	0,41
	C9=	0,25	0,29	0,31	0,34	0,31	0,29
	C10=	0,24	0,31	0,34	0,28	0,27	0,25
	Olefinas Totales	13,60	17,04	19,80	21,16	21,24	20,71
	Benceno	0,26	0,34	0,40	0,40	0,41	0,41
	Tolueno	1,26	1,79	2,24	2,46	2,65	2,64
Aromáticos C8	2,44	3,53	4,39	4,94	5,21	5,17	
Aromáticos C9	2,42	3,55	4,36	4,85	5,07	4,94	
Aromáticos C10-C11	2,34	3,67	4,45	4,83	5,04	4,87	
Aromáticos totales	8,72	12,88	15,84	17,48	18,39	18,03	
Selecti-vidades	C ₄ ⁼ / parafC ₄	1,07	0,94	0,88	0,83	0,77	0,80
	iC ₄ / C ₄ tot	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43	0,42
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,96	1,19	1,29	1,46	1,57	1,49
	LPG	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23
	Gasolina	0,54	0,54	0,53	0,52	0,52	0,51

Anexo II:

DATOS EXPERIMENTALES

REACTOR MAT

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	83,6 %	79,6 %	70,8 %	67,4 %	64,6 %	59,3 %
	% Recuperado:	105,5 %	93,0 %	99,4 %	92,0 %	90,7 %	90,2 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	3,00	4,26	2,62	2,54	2,09	2,18
	LPG	19,33	17,19	11,47	9,86	9,29	10,64
	Gasolina	33,02	29,70	32,34	32,53	30,69	27,45
	LCO	8,47	10,10	9,76	8,92	10,26	7,55
	VGO	16,36	20,38	29,17	32,61	35,42	40,71
	Coque	19,82	18,36	14,64	13,54	12,25	11,47
	RON	95,64	99,97	97,62	97,12	96,44	96,37
Producciones individuales (%)	C1	1,00	1,62	0,95	0,96	0,72	0,77
	C2	0,89	1,20	0,76	0,79	0,63	0,71
	C3	2,77	3,51	2,33	2,11	1,98	2,12
	C4	1,73	1,40	0,99	0,76	0,70	0,83
	C5	0,55	0,44	0,32	0,29	0,24	0,32
	C6	0,21	0,09	0,20	0,23	0,20	0,21
	C7	0,21	0,07	0,27	0,35	0,33	0,30
	C8	0,10	0,13	0,18	0,23	0,22	0,18
	C9	0,05	0,08	0,07	0,09	0,09	0,07
	C10	0,06	0,09	0,10	0,10	0,13	0,08
	C11-12	0,22	0,21	0,26	0,26	0,31	0,25
	n-Parafinas totales	6,79	7,22	5,49	5,21	4,84	5,07
	iC4	6,77	4,69	3,39	2,43	2,49	2,77
	iC5	5,98	3,61	2,47	1,89	1,81	2,34
	iC6s	2,58	1,01	1,43	1,42	1,33	1,56
	iC7s	1,47	0,21	0,95	1,01	1,03	0,97
	iC8s	1,04	0,39	0,72	0,82	0,82	0,71
	iC9s	0,49	0,44	0,40	0,45	0,47	0,41
	iC10s	0,09	0,08	0,13	0,13	0,14	0,13
	i-Parafinas totales	18,43	10,42	9,50	8,15	8,09	8,89
	Nafténicos totales	2,58	0,84	2,09	2,21	2,17	2,18
	C2=	1,11	1,44	0,90	0,79	0,74	0,71
	C3=	4,08	3,51	2,33	2,11	1,98	2,12
	C4=	4,80	4,64	2,92	2,73	2,42	3,06
	C5=	1,60	1,54	1,28	1,55	1,19	1,75
	C6=	0,77	0,38	1,15	1,39	1,19	1,30
	C7=	0,26	0,12	0,51	0,64	0,61	0,57
C8=	0,09	0,13	0,19	0,44	0,42	0,28	
C9=	0,16	0,17	0,24	0,28	0,28	0,23	
C10=	0,17	0,11	0,13	0,14	0,14	0,12	
Olefinas Totales	13,05	12,05	9,66	10,08	8,97	10,14	
Benceno	0,19	0,08	0,32	0,30	0,26	0,24	
Tolueno	2,30	2,13	3,37	3,18	2,52	1,88	
Aromáticos C8	4,26	6,38	5,76	5,52	4,76	3,60	
Aromáticos C9	3,83	5,26	4,72	4,57	4,61	3,57	
Aromáticos C10-C11	3,37	5,08	4,42	4,21	4,75	3,42	
Aromáticos totales	13,94	18,95	18,58	17,78	16,89	12,72	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,56	0,76	0,67	0,85	0,76	0,85
	iC ₄ / C ₄ tot	0,54	0,46	0,49	0,43	0,46	0,43
	iC ₅ / C ₅ ⁻	3,74	2,35	1,93	1,22	1,52	1,34
	LPG	0,23	0,22	0,16	0,15	0,14	0,18
	Gasolina	0,39	0,37	0,46	0,48	0,48	0,46

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	81,1 %	79,1 %	75,6 %	72,3 %	67,1 %	54,6 %
	% Recuperado:	103,6 %	93,2 %	92,4 %	94,3 %	98,5 %	100,9 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	1,48	2,08	0,94	0,99	1,41	0,70
	LPG	13,67	15,75	8,90	6,67	7,49	4,47
	Gasolina	25,87	29,89	35,50	36,49	33,70	26,40
	LCO	12,64	8,64	11,95	12,26	10,70	9,75
	VGO	18,88	20,90	24,36	27,75	32,85	45,37
	Coque	27,46	22,75	18,36	15,84	13,84	13,29
	RON	96,41	94,55	92,75	94,02	97,88	94,17
Producciones individuales (%)	C1	0,39	0,64	0,26	0,32	0,51	0,23
	C2	0,49	0,68	0,34	0,33	0,45	0,23
	C3	1,85	2,30	1,45	1,08	1,36	0,74
	C4	1,19	1,48	0,82	0,59	0,91	0,46
	C5	0,36	0,45	0,26	0,18	0,27	0,18
	C6	0,10	0,16	0,14	0,15	0,10	0,17
	C7	0,08	0,17	0,34	0,30	0,20	0,28
	C8	0,13	0,19	0,41	0,36	0,22	0,26
	C9	0,07	0,08	0,10	0,16	0,10	0,09
	C10	0,09	0,08	0,12	0,21	0,11	0,10
	C11-12	0,38	0,26	0,43	0,66	0,30	0,33
	n-Parafinas totales	4,75	5,86	4,40	4,02	4,02	2,85
	iC4	4,83	5,59	3,35	2,17	2,69	1,50
	iC5	4,47	5,10	2,82	1,75	2,45	1,50
	iC6s	1,65	2,09	1,61	1,32	0,94	1,43
	iC7s	0,55	1,28	1,95	1,59	0,90	1,23
	iC8s	0,66	1,19	2,07	1,73	1,11	1,11
	iC9s	0,50	0,69	1,09	1,06	0,66	0,63
	iC10s	0,14	0,38	0,23	0,26	0,17	0,19
	i-Parafinas totales	12,80	16,33	13,13	9,86	8,92	7,60
	Nafténicos totales	1,47	2,58	3,76	3,66	1,94	2,70
	C2=	0,60	0,77	0,34	0,33	0,45	0,23
	C3=	2,72	3,12	1,45	1,38	1,36	0,86
	C4=	3,56	3,96	2,22	1,73	1,81	1,15
	C5=	1,33	1,16	0,95	0,68	0,48	0,66
	C6=	0,39	0,52	2,30	0,80	0,33	0,74
	C7=	0,13	0,19	0,60	0,50	0,19	0,47
C8=	0,12	0,11	0,54	0,36	0,15	0,26	
C9=	0,23	0,24	0,55	0,47	0,25	0,28	
C10=	0,21	0,14	0,16	0,22	0,16	0,18	
Olefinas Totales	9,29	10,21	9,11	6,48	5,17	4,85	
Benceno	0,04	0,09	0,18	0,13	0,13	0,15	
Tolueno	0,69	1,33	1,69	1,55	3,48	1,47	
Aromáticos C8	2,80	3,36	3,52	4,22	7,05	3,36	
Aromáticos C9	3,94	3,53	3,95	5,42	6,11	3,76	
Aromáticos C10-C11	4,82	3,92	4,57	7,39	5,37	3,99	
Aromáticos totales	12,30	12,22	13,91	18,71	22,13	12,73	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,59	0,56	0,53	0,63	0,50	0,58
	iC ₄ / C ₄ tot	0,53	0,54	0,56	0,51	0,56	0,52
	iC ₅ / C ₅ ⁼	3,36	4,39	2,97	2,57	5,12	2,28
	LPG	0,17	0,20	0,12	0,09	0,11	0,08
	Gasolina	0,32	0,38	0,47	0,51	0,50	0,48

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	
	Conversión	85,9 %	83,4 %	81,9 %	77,6 %	71,3 %	
	% Recuperado:	108,5 %	92,5 %	87,8 %	96,4 %	86,7 %	
Producciones de grupo (%)	Gases secos	4,77	3,65	3,63	2,76	2,58	
	LPG	19,85	16,10	17,03	14,38	12,25	
	Gasolina	19,57	24,81	24,87	31,57	29,55	
	LCO	10,94	11,68	14,10	12,85	11,58	
	VGO	14,11	16,65	18,12	22,36	28,71	
	Coque	30,75	27,11	22,24	16,08	15,34	
	RON	95,62	97,23	96,89	96,94	96,12	
Producciones individuales (%)	C1	1,96	1,50	1,49	1,06	1,02	
	C2	1,41	1,07	1,07	0,85	0,78	
	C3	3,59	2,81	2,85	2,35	1,96	
	C4	2,04	1,60	1,57	1,26	1,08	
	C5	0,70	0,50	0,47	0,40	0,31	
	C6	0,20	0,16	0,14	0,17	0,16	
	C7	0,08	0,15	0,13	0,25	0,29	
	C8	0,05	0,11	0,12	0,20	0,22	
	C9	0,02	0,05	0,06	0,08	0,08	
	C10	0,03	0,06	0,07	0,10	0,10	
	C11-12	0,13	0,22	0,28	0,32	0,34	
	n-Parafinas totales	8,23	6,73	6,76	5,98	5,34	
	iC4	6,06	4,81	4,88	4,04	3,45	
	iC5	5,42	3,95	3,71	3,32	2,47	
	iC6s	2,03	1,44	1,26	1,39	1,14	
	iC7s	0,48	0,59	0,66	0,92	0,88	
	iC8s	0,26	0,45	0,57	0,84	0,83	
	iC9s	0,14	0,26	0,33	0,48	0,51	
	iC10s	0,04	0,08	0,10	0,14	0,16	
	i-Parafinas totales	14,42	11,58	11,52	11,14	9,45	
Nafténicos totales	0,95	1,18	1,41	1,97	2,18		
C2=	1,41	1,07	1,07	0,85	0,78		
C3=	4,19	3,48	3,76	3,14	2,87		
C4=	5,16	4,28	4,71	4,10	3,40		
C5=	1,83	1,52	1,57	1,65	1,31		
C6=	0,59	0,67	0,59	0,89	0,99		
C7=	0,11	0,24	0,21	0,45	0,59		
C8=	0,05	0,18	0,09	0,33	0,34		
C9=	0,05	0,12	0,15	0,23	0,28		
C10=	0,03	0,08	0,09	0,14	0,69		
Olefinas Totales	13,43	11,65	12,23	11,77	11,26		
Benceno	0,10	0,14	0,11	0,19	0,21		
Tolueno	0,87	1,87	1,40	2,35	2,09		
Aromáticos C8	1,59	3,49	3,10	4,68	4,12		
Aromáticos C9	1,49	3,23	3,37	4,49	3,67		
Aromáticos C10-C11	2,12	3,67	4,47	4,06	4,66		
Aromáticos totales	6,18	12,41	12,45	15,78	14,75		
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,64	0,67	0,73	0,77	0,75	
	iC ₄ / C ₄ tot	0,50	0,49	0,46	0,45	0,46	
	iC ₅ / C ₅ ⁼	2,96	2,60	2,37	2,01	1,88	
	LPG	0,23	0,19	0,21	0,19	0,17	
	Gasolina	0,23	0,30	0,30	0,41	0,41	

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)				
		15	25	30	35	40
	C/O	6,20	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	82,2 %	69,7 %	57,7 %	48,8 %	45,1 %
	% Recuperado:	93,0 %	94,3 %	99,9 %	90,5 %	91,1 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	3,99	2,77	3,25	1,50	1,87
	LPG	19,10	11,81	11,75	7,23	7,27
	Gasolina	27,78	28,95	25,39	23,24	21,64
	LCO	11,39	14,92	8,23	7,89	6,67
	VGO	17,80	30,27	42,32	51,16	54,92
	Coque	19,94	11,28	9,06	8,99	7,63
	RON	99,96	98,51	96,80	95,45	96,46
Producciones individuales (%)	C1	1,47	1,03	1,17	0,59	0,67
	C2	1,26	0,87	1,06	0,48	0,61
	C3	3,96	2,57	2,63	1,47	1,55
	C4	1,07	0,65	0,67	0,49	0,47
	C5	0,45	0,23	0,30	0,28	0,25
	C6	0,19	0,13	0,22	0,22	0,20
	C7	0,24	0,30	0,45	0,40	0,40
	C8	0,13	0,18	0,22	0,23	0,19
	C9	0,06	0,08	0,10	0,11	0,10
	C10	0,07	0,10	0,12	0,12	0,11
	C11-12	0,29	0,38	0,33	0,32	0,27
	n-Parafinas totales	7,72	5,50	6,10	4,11	4,15
	iC4	3,30	1,93	1,47	1,20	0,97
	iC5	2,96	1,47	1,21	1,18	0,92
	iC6s	1,26	0,63	0,76	0,95	0,68
	iC7s	0,55	0,59	0,60	0,68	0,51
	iC8s	0,43	0,59	0,43	0,50	0,36
	iC9s	0,20	0,29	0,39	0,41	0,35
	iC10s	0,06	0,08	0,13	0,13	0,12
	i-Parafinas totales	8,77	5,58	4,98	5,05	3,91
	Nafténicos totales	1,52	1,69	1,97	2,04	1,62
	C2=	1,26	0,87	1,01	0,43	0,59
	C3=	3,96	2,57	2,63	1,47	1,55
	C4=	6,53	3,98	4,22	2,59	2,68
	C5=	3,82	1,99	2,80	2,20	2,29
	C6=	1,44	1,17	2,00	1,74	1,79
	C7=	0,41	0,54	0,89	0,72	0,78
C8=	0,23	0,32	0,51	0,39	0,47	
C9=	0,13	0,15	0,27	0,30	0,24	
C10=	0,06	0,08	0,13	0,12	0,39	
Olefinas Totales	17,85	11,67	14,47	9,97	10,77	
Benceno	0,20	0,22	0,28	0,23	0,24	
Tolueno	1,72	2,37	1,24	1,02	0,99	
Aromáticos C8	3,34	4,60	2,56	2,22	2,21	
Aromáticos C9	3,50	4,74	2,93	2,63	2,31	
Aromáticos C10-C11	4,11	5,48	3,37	3,15	2,82	
Aromáticos totales	12,86	17,41	10,38	9,24	8,57	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,49	1,54	1,97	1,54	1,86
	iC ₄ / C ₄ tot	0,29	0,28	0,22	0,27	0,23
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,77	0,74	0,43	0,54	0,40
	LPG	0,23	0,17	0,20	0,15	0,16
	Gasolina	0,34	0,42	0,44	0,48	0,48

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	68,9 %	61,9 %	53,4 %	70,0 %	49,8 %	67,4 %
	% Recuperado:	90,0 %	92,3 %	92,3 %	98,2 %	92,9 %	92,7 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,34	2,61	1,91	2,03	1,61	3,53
	LPG	10,80	9,21	7,00	5,77	6,54	10,49
	Gasolina	20,91	21,97	22,07	33,69	24,26	31,65
	LCO	14,73	11,97	9,21	18,05	8,03	13,86
	VGO	31,11	38,07	46,61	30,02	50,21	32,55
	Coque	20,11	16,18	13,19	10,45	9,36	7,92
	RON	98,24	99,02	97,90	98,40	97,06	98,46
Producciones individuales (%)	C1	0,93	1,00	0,76	0,81	0,62	1,32
	C2	0,71	0,82	0,58	0,63	0,49	1,14
	C3	2,31	2,07	1,56	1,34	1,39	2,39
	C4	0,62	0,49	0,40	0,38	0,39	0,60
	C5	0,23	0,18	0,17	0,14	0,20	0,23
	C6	0,10	0,10	0,13	0,12	0,17	0,13
	C7	0,16	0,25	0,27	0,37	0,35	0,36
	C8	0,13	0,14	0,15	0,22	0,18	0,24
	C9	0,06	0,06	0,07	0,10	0,08	0,13
	C10	0,07	0,08	0,08	0,16	0,09	0,16
	C11-12	0,32	0,30	0,27	0,45	0,28	0,49
	n-Parafinas totales	4,71	4,48	3,67	3,91	3,61	5,87
	iC4	1,95	1,20	1,08	0,82	1,03	1,21
	iC5	1,54	0,89	0,88	0,64	0,95	0,98
	iC6s	0,61	0,41	0,54	0,35	0,75	0,48
	iC7s	0,44	0,34	0,45	0,52	0,63	0,45
	iC8s	0,48	0,31	0,35	0,50	0,44	0,47
	iC9s	0,29	0,27	0,30	0,34	0,36	0,46
	iC10s	0,08	0,07	0,09	0,08	0,12	0,15
	i-Parafinas totales	5,38	3,48	3,70	3,26	4,28	4,22
	Nafténicos totales	1,21	1,17	1,34	1,52	1,76	1,68
	C2=	0,71	0,79	0,58	0,59	0,49	1,07
C3=	2,31	2,07	1,56	1,34	1,39	2,39	
C4=	3,53	3,27	2,36	1,90	2,29	3,78	
C5=	1,58	1,76	1,42	0,91	1,79	2,05	
C6=	0,66	1,03	1,10	1,04	1,57	1,19	
C7=	0,29	0,56	0,57	0,69	0,76	0,79	
C8=	0,13	0,38	0,37	0,44	0,46	0,62	
C9=	0,17	0,20	0,24	0,25	0,28	0,33	
C10=	0,07	0,10	0,11	0,12	0,12	0,20	
Olefinas Totales	9,46	10,16	8,29	7,29	9,15	12,41	
Benceno	0,10	0,19	0,21	0,31	0,27	0,21	
Tolueno	1,25	1,59	1,67	3,56	1,64	1,83	
Aromáticos C8	2,85	3,12	3,30	6,45	3,12	4,68	
Aromáticos C9	3,25	3,38	3,38	6,22	3,28	5,52	
Aromáticos C10-C11	4,37	4,18	3,75	7,20	3,58	6,32	
Aromáticos totales	11,82	12,46	12,31	23,74	11,88	18,56	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,37	1,93	1,60	1,58	1,61	2,09
	iC ₄ / C ₄ tot	0,31	0,23	0,27	0,26	0,27	0,21
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,97	0,50	0,62	0,71	0,53	0,48
	LPG	0,16	0,15	0,13	0,08	0,13	0,15
	Gasolina	0,30	0,35	0,41	0,48	0,49	0,47

Alimentación: VGO-B / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	83,1 %	76,0 %	70,0 %	66,2 %	61,4 %	57,2 %
	% Recuperado:	100,7 %	96,8 %	95,6 %	90,3 %	105,4 %	102,0 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	5,29	4,58	4,20	3,84	3,52	2,77
	LPG	19,69	13,14	12,71	14,16	10,48	10,23
	Gasolina	24,34	25,81	25,53	22,56	24,88	25,59
	LCO	7,44	11,99	11,64	11,23	11,07	8,27
	VGO	16,89	24,01	30,04	33,78	38,56	42,79
	Coque	26,36	20,47	15,87	14,43	11,49	10,35
	RON	100,81	100,40	98,98	97,64	97,59	96,89
Producciones individuales (%)	C1	2,19	1,81	1,96	1,49	1,48	1,04
	C2	1,55	1,39	1,18	1,18	1,02	0,87
	C3	4,13	2,88	2,74	3,07	2,36	2,22
	C4	1,23	0,65	0,95	0,83	0,62	0,67
	C5	0,60	0,24	0,43	0,36	0,27	0,27
	C6	0,24	0,10	0,19	0,20	0,15	0,18
	C7	0,16	0,20	0,20	0,31	0,32	0,36
	C8	0,08	0,14	0,13	0,15	0,18	0,19
	C9	0,04	0,07	0,06	0,06	0,08	0,08
	C10	0,06	0,10	0,08	0,07	0,10	0,12
	C11-12	0,17	0,36	0,34	0,23	0,36	0,28
	n-Parafinas totales	8,26	6,15	6,30	6,44	5,46	5,25
	iC4	3,32	2,16	2,16	2,24	1,50	1,76
	iC5	3,14	0,97	1,81	1,90	1,12	1,49
	iC6s	1,58	0,40	0,93	1,03	0,57	0,80
	iC7s	0,50	0,27	0,51	0,63	0,47	0,66
	iC8s	0,27	0,30	0,46	0,42	0,41	0,54
	iC9s	0,15	0,28	0,24	0,30	0,37	0,36
	iC10s	0,04	0,08	0,07	0,09	0,12	0,11
	i-Parafinas totales	9,01	4,46	6,18	6,62	4,56	5,71
	Nafténicos totales	1,15	1,07	1,28	1,62	1,47	1,82
	C2=	1,55	1,39	1,06	1,18	1,02	0,87
	C3=	4,13	2,88	2,74	3,07	2,36	2,22
C4=	6,74	4,42	4,26	4,84	3,60	3,38	
C5=	4,20	2,24	2,57	2,88	1,87	1,84	
C6=	1,49	0,96	1,15	1,67	1,29	1,37	
C7=	0,29	0,50	0,36	0,65	0,72	0,72	
C8=	0,15	0,39	0,13	0,29	0,47	0,39	
C9=	0,09	0,24	0,11	0,20	0,26	0,24	
C10=	0,05	0,13	0,07	0,10	0,14	0,12	
Olefinas Totales	18,69	13,16	12,44	14,87	11,74	11,15	
Benceno	0,16	0,16	0,20	0,22	0,22	0,23	
Tolueno	1,34	1,77	1,98	1,10	1,59	1,71	
Aromáticos C8	2,61	4,08	3,41	2,19	3,25	3,40	
Aromáticos C9	2,57	4,39	3,50	2,43	3,54	3,66	
Aromáticos C10-C11	2,81	5,19	4,82	2,73	4,31	3,84	
Aromáticos totales	9,49	15,59	13,91	8,66	12,91	12,85	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,48	1,58	1,37	1,58	1,70	1,40
	iC ₄ / C ₄ tot	0,29	0,29	0,29	0,27	0,26	0,30
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,75	0,43	0,70	0,66	0,60	0,81
	LPG	0,24	0,17	0,18	0,21	0,17	0,18
	Gasolina	0,29	0,34	0,36	0,34	0,41	0,45

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	81,8 %	75,2 %	73,9 %	66,9 %	64,1 %	52,3 %
	% Recuperado:	96,9 %	98,8 %	96,4 %	93,5 %	97,7 %	96,3 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	1,98	1,82	2,19	1,19	1,16	0,62
	LPG	15,51	14,93	14,69	12,27	9,47	6,99
	Gasolina	37,09	33,70	36,86	34,33	34,50	28,25
	LCO	11,57	12,97	10,14	11,00	12,23	10,45
	VGO	18,23	24,77	26,08	33,05	35,92	47,75
	Coque	15,62	11,82	10,04	8,16	6,72	5,94
	RON	93,23	94,82	94,85	93,37	94,33	93,01
Producciones individuales (%)	C1	0,50	0,45	0,66	0,24	0,29	0,12
	C2	0,59	0,53	0,62	0,36	0,33	0,19
	C3	2,04	1,86	2,04	1,53	1,27	0,85
	C4	1,44	1,32	1,13	1,00	0,78	0,57
	C5	0,47	0,39	0,37	0,33	0,26	0,21
	C6	0,30	0,16	0,26	0,23	0,20	0,17
	C7	0,31	0,18	0,35	0,28	0,32	0,26
	C8	0,22	0,20	0,28	0,16	0,18	0,15
	C9	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09	0,08
	C10	0,09	0,10	0,12	0,12	0,14	0,12
	C11-12	0,27	0,27	0,29	0,31	0,35	0,32
	n-Parafinas totales	5,79	5,11	5,55	4,42	3,94	2,91
	iC4	5,99	5,51	4,61	4,46	3,31	2,57
	iC5	5,68	5,00	3,88	4,23	3,01	2,72
	iC6s	3,81	2,39	2,56	3,03	2,30	2,22
	iC7s	2,65	1,42	1,90	2,24	1,99	1,83
	iC8s	1,47	1,34	1,44	1,68	1,55	1,50
	iC9s	0,68	0,83	0,82	0,95	0,95	0,88
	iC10s	0,14	0,19	0,18	0,24	0,23	0,22
	i-Parafinas totales	20,41	16,68	15,39	16,82	13,33	11,95
	Nafténicos totales	2,98	2,15	2,88	3,29	3,13	2,83
	C2=	0,89	0,83	0,90	0,59	0,53	0,31
	C3=	3,25	3,33	3,48	2,64	2,08	1,43
	C4=	3,58	3,55	3,82	3,03	2,36	1,71
	C5=	1,29	1,17	1,70	1,45	1,16	1,02
	C6=	0,99	0,54	1,39	1,12	1,12	0,92
	C7=	0,45	0,25	0,73	0,60	0,73	0,52
	C8=	0,13	0,11	0,26	0,25	0,29	0,26
	C9=	0,21	0,23	0,31	0,36	0,37	0,38
	C10=	0,27	0,34	0,37	0,43	0,44	0,25
	Olefinas Totales	11,06	10,36	12,96	10,45	9,07	6,79
	Benceno	0,20	0,09	0,21	0,15	0,18	0,13
Tolueno	2,24	1,72	2,37	1,33	1,80	1,07	
Aromáticos C8	4,12	4,27	4,70	3,10	3,95	2,56	
Aromáticos C9	3,63	4,04	4,21	3,33	4,13	2,80	
Aromáticos C10-C11	3,97	4,12	4,32	3,84	4,65	3,38	
Aromáticos totales	14,15	14,25	15,81	11,75	14,70	9,94	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,48	0,52	0,67	0,55	0,58	0,54
	iC ₄ / C ₄ tot	0,58	0,56	0,50	0,55	0,54	0,54
	iC ₅ / C ₅ ⁼	4,40	4,25	2,28	2,92	2,60	2,66
	LPG	0,19	0,20	0,20	0,18	0,15	0,13
	Gasolina	0,45	0,45	0,50	0,51	0,54	0,54

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat D / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	78,6 %	74,1 %	72,1 %	68,2 %	66,6 %	59,0 %
	% Recuperado:	94,1 %	90,5 %	94,8 %	96,1 %	98,4 %	97,3 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	3,46	3,19	2,98	2,79	2,20	1,96
	LPG	18,30	18,32	17,46	15,76	15,09	12,20
	Gasolina	30,72	29,33	32,04	31,57	32,78	28,82
	LCO	9,63	9,75	9,37	9,88	9,44	9,01
	VGO	21,41	25,94	27,91	31,77	33,36	40,96
	Coque	16,48	13,47	10,24	8,22	7,13	7,05
	RON	96,40	96,77	96,44	96,31	94,93	95,40
Producciones individuales (%)	C1	1,21	1,05	0,98	0,95	0,66	0,65
	C2	0,90	0,89	0,87	0,78	0,64	0,55
	C3	2,67	2,44	2,43	2,12	1,87	1,52
	C4	1,62	1,50	1,30	1,19	1,17	0,94
	C5	0,54	0,51	0,47	0,42	0,39	0,37
	C6	0,25	0,21	0,26	0,23	0,24	0,24
	C7	0,17	0,17	0,27	0,27	0,28	0,27
	C8	0,13	0,14	0,19	0,20	0,22	0,18
	C9	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,07
	C10	0,07	0,07	0,09	0,10	0,11	0,08
	C11-12	0,17	0,19	0,23	0,22	0,27	0,22
	n-Parafinas totales	6,59	6,17	6,17	5,60	5,27	4,44
	iC4	6,05	5,65	4,79	4,49	4,73	3,58
	iC5	5,16	4,90	4,10	3,79	4,17	3,37
	iC6s	2,66	2,26	2,29	2,12	2,48	2,26
	iC7s	1,12	0,99	1,29	1,28	1,61	1,37
	iC8s	0,77	0,74	0,84	0,99	1,09	0,89
	iC9s	0,38	0,44	0,50	0,54	0,65	0,50
	iC10s	0,08	0,09	0,10	0,11	0,15	0,15
	i-Parafinas totales	16,22	15,06	13,91	13,32	14,86	12,11
	Nafténicos totales	1,35	1,45	1,92	1,84	2,42	2,08
	C2=	1,36	1,26	1,13	1,06	0,91	0,76
	C3=	4,37	4,59	4,39	4,05	3,73	3,07
	C4=	4,42	4,74	4,92	4,28	3,93	3,36
	C5=	1,58	1,93	2,41	2,01	1,78	1,74
	C6=	0,83	0,87	1,45	1,27	1,24	1,37
	C7=	0,22	0,29	0,58	0,54	0,61	0,59
	C8=	0,11	0,10	0,27	0,29	0,22	0,21
	C9=	0,10	0,13	0,22	0,24	0,27	0,20
	C10=	0,17	0,19	0,23	0,25	0,30	0,14
	Olefinas Totales	13,16	14,09	15,59	13,98	12,99	11,44
	Benceno	0,19	0,13	0,21	0,21	0,19	0,21
	Tolueno	2,65	2,05	2,20	2,36	1,82	1,88
Aromáticos C8	4,61	4,18	3,98	4,37	3,73	3,41	
Aromáticos C9	3,57	3,45	3,46	3,62	3,64	3,04	
Aromáticos C10-C11	3,38	3,35	3,63	3,51	3,92	3,13	
Aromáticos totales	14,40	13,17	13,49	14,06	13,30	11,67	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,58	0,66	0,81	0,75	0,67	0,74
	iC ₄ / C ₄ tot	0,53	0,50	0,44	0,46	0,49	0,47
	iC ₅ / C ₅ ⁻	3,26	2,53	1,70	1,89	2,34	1,94
	LPG	0,23	0,25	0,24	0,23	0,23	0,21
	Gasolina	0,39	0,40	0,44	0,46	0,49	0,49

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	84,5 %	77,3 %	75,3 %	71,0 %	66,3 %	62,3 %
	% Recuperado:	95,3 %	93,0 %	91,7 %	92,3 %	92,9 %	92,0 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,10	1,50	1,34	1,42	0,92	1,23
	LPG	16,40	12,13	11,58	11,93	9,88	10,41
	Gasolina	37,32	37,67	37,86	36,25	35,16	33,76
	LCO	11,01	12,24	12,37	11,39	11,88	9,57
	VGO	15,54	22,71	24,68	29,00	33,70	37,66
	Coque	17,63	13,75	12,17	10,01	8,47	7,38
	RON	94,09	94,13	93,67	93,97	93,20	93,78
Producciones individuales (%)	C1	0,53	0,35	0,30	0,32	0,17	0,30
	C2	0,63	0,46	0,44	0,46	0,31	0,38
	C3	2,32	1,67	1,55	1,61	1,26	1,33
	C4	1,56	1,14	0,95	0,98	0,80	0,81
	C5	0,47	0,34	0,28	0,29	0,30	0,31
	C6	0,26	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24
	C7	0,28	0,30	0,36	0,34	0,33	0,32
	C8	0,17	0,21	0,22	0,20	0,18	0,18
	C9	0,10	0,12	0,12	0,11	0,10	0,10
	C10	0,10	0,14	0,15	0,14	0,12	0,14
	C11-12	0,24	0,31	0,35	0,33	0,36	0,33
	n-Parafinas totales	6,15	4,90	4,64	4,71	3,99	4,13
	iC4	5,88	4,41	3,81	3,89	3,37	3,30
	iC5	5,42	3,99	3,28	3,27	3,53	3,34
	iC6s	3,00	2,67	2,44	2,36	2,80	2,62
	iC7s	2,39	2,32	2,40	2,21	2,30	1,99
	iC8s	1,64	1,93	1,99	1,78	1,82	1,53
	iC9s	0,84	1,09	1,12	1,02	1,06	0,91
	iC10s	0,17	0,24	0,25	0,23	0,26	0,22
	i-Parafinas totales	19,33	16,65	15,30	14,77	15,16	13,91
	Nafténicos totales	2,89	3,22	3,58	3,31	3,63	3,18
	C2=	0,94	0,69	0,60	0,64	0,43	0,55
	C3=	3,45	2,67	2,71	2,84	2,08	2,42
	C4=	3,98	2,86	2,94	3,01	2,61	2,78
	C5=	1,15	0,93	1,15	1,15	1,44	1,56
	C6=	0,74	0,74	1,09	1,08	1,21	1,25
	C7=	0,29	0,42	0,67	0,65	0,68	0,67
C8=	0,10	0,19	0,25	0,24	0,28	0,25	
C9=	0,18	0,30	0,39	0,37	0,42	0,32	
C10=	0,31	0,45	0,48	0,45	0,49	0,44	
Olefinas Totales	11,13	9,23	10,28	10,43	9,63	10,24	
Benceno	0,15	0,15	0,17	0,17	0,16	0,16	
Tolueno	2,18	2,22	1,87	1,83	1,31	1,34	
Aromáticos C8	4,71	4,96	4,32	4,17	3,12	3,22	
Aromáticos C9	4,44	4,67	4,46	4,32	3,43	3,56	
Aromáticos C10-C11	4,22	4,55	4,94	4,79	4,12	4,25	
Aromáticos totales	15,71	16,54	15,75	15,29	12,14	12,53	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,53	0,51	0,62	0,62	0,62	0,68
	iC ₄ / C ₄ tot	0,55	0,56	0,52	0,52	0,51	0,49
	iC ₅ / C ₅ ⁼	4,71	4,31	2,86	2,83	2,46	2,14
	LPG	0,19	0,16	0,15	0,17	0,15	0,17
	Gasolina	0,44	0,49	0,50	0,51	0,53	0,54

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	88,4 %	83,5 %	79,1 %	72,7 %	68,6 %	64,3 %
	% Recuperado:	93,4 %	91,4 %	93,5 %	92,5 %	88,7 %	91,5 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	5,05	4,10	3,22	2,03	1,65	1,46
	LPG	21,64	17,30	14,67	11,59	10,41	9,60
	Gasolina	29,74	33,63	36,39	34,90	34,35	34,08
	LCO	12,87	13,56	13,36	14,38	13,12	11,46
	VGO	11,58	16,50	20,91	27,35	31,42	35,70
	Coque	19,12	14,91	11,46	9,75	9,04	7,70
	RON	98,36	96,79	95,95	95,38	94,96	94,74
Producciones individuales (%)	C1	1,95	1,53	1,14	0,65	0,50	0,45
	C2	1,42	1,14	1,04	0,63	0,48	0,43
	C3	3,58	2,71	3,15	1,79	1,40	1,27
	C4	1,99	1,47	1,17	0,94	0,82	0,77
	C5	0,67	0,50	0,40	0,34	0,33	0,35
	C6	0,21	0,22	0,33	0,27	0,26	0,29
	C7	0,14	0,21	0,39	0,35	0,35	0,37
	C8	0,12	0,15	0,26	0,25	0,26	0,26
	C9	0,08	0,07	0,12	0,10	0,10	0,09
	C10	0,09	0,07	0,13	0,13	0,13	0,13
	C11-12	0,17	0,14	0,26	0,28	0,29	0,29
	n-Parafinas totales	8,46	6,67	7,25	5,08	4,44	4,25
	iC4	6,13	4,54	3,56	3,31	2,93	2,67
	iC5	5,06	3,51	2,71	2,91	2,68	2,87
	iC6s	1,94	1,61	2,03	2,23	2,14	2,44
	iC7s	0,61	0,85	1,65	1,70	1,65	1,75
	iC8s	0,54	0,66	1,27	1,24	1,25	1,22
	iC9s	0,23	0,34	0,65	0,72	0,73	0,70
	iC10s	0,10	0,09	0,12	0,16	0,15	0,15
	i-Parafinas totales	14,61	11,59	11,99	12,27	11,53	11,81
	Nafténicos totales	0,93	1,22	2,46	2,58	2,65	2,77
	C2=	1,68	1,43	1,04	0,76	0,67	0,58
	C3=	5,35	4,66	3,15	2,83	2,66	2,34
	C4=	5,63	4,59	4,07	3,08	2,87	1,78
	C5=	1,95	1,72	1,79	1,56	1,49	1,90
	C6=	0,71	1,12	1,62	1,38	1,37	1,65
	C7=	0,17	0,29	0,64	0,67	0,71	0,78
C8=	0,10	0,11	0,19	0,23	0,25	0,27	
C9=	0,12	0,11	0,23	0,28	0,30	0,29	
C10=	0,10	0,09	0,28	0,34	0,35	0,34	
Olefinas Totales	15,80	14,12	13,02	11,13	10,67	9,91	
Benceno	0,18	0,23	0,28	0,23	0,22	0,24	
Tolueno	3,01	3,26	3,20	2,49	2,32	2,06	
Aromáticos C8	5,27	5,03	5,57	4,79	4,57	3,98	
Aromáticos C9	3,59	3,30	4,58	4,30	4,28	3,75	
Aromáticos C10-C11	3,20	2,94	4,44	4,23	4,43	4,10	
Aromáticos totales	15,26	14,78	18,08	16,04	15,82	14,13	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,69	0,76	0,86	0,72	0,76	0,52
	iC ₄ / C ₄ tot	0,48	0,45	0,42	0,47	0,46	0,44
	iC ₅ / C ₅ ⁻	2,60	2,04	1,51	1,86	1,80	1,51
	LPG	0,24	0,21	0,19	0,16	0,15	0,15
	Gasolina	0,34	0,40	0,46	0,48	0,50	0,53

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	75,8 %	69,8 %	62,1 %	58,1 %	54,5 %	48,8 %
	% Recuperado:	95,9 %	91,9 %	91,6 %	90,4 %	92,5 %	91,8 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	1,67	1,82	1,38	2,14	1,51	1,77
	LPG	16,33	14,92	13,90	13,55	12,49	11,89
	Gasolina	37,63	32,92	29,55	27,14	26,42	23,30
	LCO	11,47	12,43	10,20	9,08	8,51	7,25
	VGO	24,16	30,16	37,91	41,91	45,55	51,16
	Coque	8,73	7,74	7,07	6,18	5,51	4,64
	RON	95,54	96,87	96,28	96,76	96,16	97,70
Producciones individuales (%)	C1	0,51	0,60	0,41	0,72	0,47	0,61
	C2	0,55	0,61	0,49	0,71	0,52	0,58
	C3	3,25	3,02	2,76	2,87	2,47	2,40
	C4	0,70	0,67	0,55	0,62	0,59	0,57
	C5	0,32	0,30	0,25	0,27	0,28	0,29
	C6	0,30	0,26	0,24	0,23	0,24	0,24
	C7	0,48	0,40	0,45	0,38	0,37	0,32
	C8	0,32	0,26	0,28	0,23	0,23	0,20
	C9	0,11	0,11	0,11	0,09	0,08	0,08
	C10	0,13	0,14	0,13	0,11	0,10	0,09
	C11-12	0,36	0,38	0,35	0,28	0,27	0,22
	n-Parafinas totales	6,52	6,15	5,60	5,78	5,15	4,98
	iC4	3,19	2,63	2,16	2,28	2,26	1,79
	iC5	2,91	2,34	1,79	1,88	2,09	1,72
	iC6s	2,34	1,66	1,28	1,34	1,52	1,28
	iC7s	1,65	1,12	0,95	0,97	1,02	0,80
	iC8s	1,32	0,85	0,78	0,71	0,72	0,51
	iC9s	0,74	0,62	0,62	0,50	0,52	0,39
	iC10s	0,22	0,19	0,20	0,14	0,15	0,11
	i-Parafinas totales	12,37	9,41	7,78	7,81	8,29	6,60
	Nafténicos totales	3,29	2,43	2,37	2,05	2,11	1,78
	C2=	0,61	0,61	0,49	0,71	0,52	0,58
	C3=	3,25	3,02	2,76	2,87	2,47	2,40
	C4=	5,46	5,05	5,08	4,60	4,36	4,37
	C5=	3,83	3,56	3,71	3,09	3,27	3,39
	C6=	2,78	2,36	2,64	2,15	2,23	2,18
	C7=	1,14	0,93	1,16	0,89	0,90	0,72
C8=	0,53	0,48	0,62	0,43	0,44	0,25	
C9=	0,38	0,36	0,43	0,31	0,33	0,24	
C10=	0,21	0,19	0,20	0,15	0,16	0,11	
Olefinas Totales	18,20	16,56	17,08	15,19	14,68	14,23	
Benceno	0,27	0,24	0,25	0,22	0,21	0,20	
Tolueno	1,49	1,33	0,92	1,21	0,91	0,92	
Aromáticos C8	3,24	3,13	2,20	2,58	2,01	1,95	
Aromáticos C9	3,70	3,73	2,71	2,79	2,38	2,10	
Aromáticos C10-C11	4,31	4,41	3,51	3,19	2,83	2,45	
Aromáticos totales	13,01	12,85	9,58	9,98	8,33	7,62	
Selecti-vidades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,40	1,53	1,88	1,59	1,53	1,85
	iC ₄ / C ₄ tot	0,32	0,29	0,25	0,29	0,29	0,25
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,76	0,66	0,48	0,61	0,64	0,51
	LPG	0,22	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24
	Gasolina	0,50	0,47	0,48	0,47	0,49	0,48

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat O / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	83,1 %	75,0 %	68,6 %	63,2 %	57,8 %	50,7 %
	% Recuperado:	90,8 %	96,9 %	95,0 %	93,6 %	94,0 %	92,8 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,63	2,55	2,08	2,40	2,15	1,57
	LPG	17,97	16,89	15,40	14,73	13,94	11,04
	Gasolina	34,29	30,74	30,86	29,24	26,36	23,90
	LCO	14,52	14,27	11,76	9,77	9,38	8,99
	VGO	16,92	25,00	31,40	36,77	42,23	49,26
	Coque	13,67	10,56	8,50	7,09	5,94	5,24
	RON	97,93	97,34	96,99	97,30	97,12	96,87
Producciones individuales (%)	C1	0,91	0,89	0,70	0,84	0,76	0,52
	C2	0,79	0,78	0,69	0,78	0,70	0,52
	C3	3,73	3,54	3,16	3,10	2,90	2,24
	C4	0,92	0,79	0,68	0,70	0,69	0,56
	C5	0,35	0,31	0,28	0,32	0,31	0,27
	C6	0,18	0,22	0,21	0,26	0,24	0,23
	C7	0,30	0,39	0,41	0,40	0,36	0,34
	C8	0,26	0,26	0,28	0,23	0,21	0,20
	C9	0,12	0,10	0,11	0,09	0,08	0,08
	C10	0,16	0,14	0,14	0,12	0,10	0,10
	C11-12	0,36	0,28	0,36	0,29	0,28	0,27
	n-Parafinas totales	7,16	6,81	6,32	6,29	5,86	4,81
	iC4	3,70	2,88	2,47	2,35	2,29	1,77
	iC5	3,10	2,34	2,03	2,05	2,02	1,60
	iC6s	1,49	1,35	1,20	1,42	1,35	1,16
	iC7s	0,90	0,99	0,95	0,96	0,88	0,81
	iC8s	0,89	0,87	0,80	0,67	0,61	0,57
	iC9s	0,60	0,53	0,62	0,48	0,43	0,41
	iC10s	0,17	0,15	0,18	0,14	0,13	0,13
	i-Parafinas totales	10,85	9,11	8,24	8,09	7,70	6,44
	Nafténicos totales	2,07	2,34	2,27	2,03	1,84	1,76
	C2=	0,93	0,88	0,69	0,78	0,70	0,52
	C3=	3,73	3,54	3,16	3,10	2,90	2,24
	C4=	5,63	5,74	5,48	5,11	4,85	3,70
	C5=	2,97	3,33	3,28	3,57	3,38	3,02
	C6=	1,33	2,00	2,09	2,39	2,21	2,09
	C7=	0,62	0,93	1,01	0,93	0,85	0,78
C8=	0,38	0,34	0,55	0,46	0,42	0,37	
C9=	0,30	0,32	0,40	0,32	0,29	0,27	
C10=	0,17	0,15	0,18	0,15	0,13	0,12	
Olefinas Totales	16,06	17,23	16,85	16,80	15,71	13,11	
Benceno	0,17	0,23	0,23	0,26	0,23	0,20	
Tolueno	2,08	1,71	1,37	1,40	1,14	0,94	
Aromáticos C8	4,67	3,43	3,10	2,83	2,31	2,04	
Aromáticos C9	4,71	3,42	3,48	3,00	2,53	2,34	
Aromáticos C10-C11	5,05	3,71	4,19	3,41	3,11	2,95	
Aromáticos totales	16,67	12,50	12,36	10,90	9,32	8,48	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,22	1,56	1,74	1,67	1,63	1,59
	iC ₄ / C ₄ tot	0,35	0,29	0,27	0,27	0,28	0,26
	iC ₅ / C ₅ ⁻	1,04	0,70	0,62	0,58	0,60	0,53
	LPG	0,22	0,23	0,22	0,23	0,24	0,22
	Gasolina	0,41	0,41	0,45	0,46	0,46	0,47

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	75,1 %	67,9 %	64,0 %	59,5 %	55,5 %	51,8 %
	% Recuperado:	93,2 %	92,2 %	92,1 %	92,6 %	93,8 %	93,7 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	1,29	1,25	1,00	1,11	1,18	1,10
	LPG	12,18	9,62	8,05	8,45	7,66	7,57
	Gasolina	36,16	35,66	32,87	31,84	30,26	28,05
	LCO	16,05	14,27	14,06	12,00	11,51	10,52
	VGO	24,87	32,14	36,02	40,47	44,49	48,22
	Coque	9,45	7,06	8,00	6,13	4,90	4,54
	RON	95,41	94,60	94,25	94,54	94,77	94,76
Producciones individuales (%)	C1	0,40	0,40	0,32	0,35	0,39	0,36
	C2	0,44	0,43	0,34	0,39	0,40	0,37
	C3	2,28	2,03	1,71	1,78	1,59	1,55
	C4	0,61	0,41	0,33	0,34	0,37	0,34
	C5	0,25	0,18	0,15	0,19	0,22	0,20
	C6	0,16	0,23	0,19	0,24	0,26	0,23
	C7	0,36	0,49	0,47	0,50	0,47	0,47
	C8	0,35	0,37	0,37	0,34	0,30	0,30
	C9	0,14	0,14	0,14	0,12	0,12	0,11
	C10	0,20	0,21	0,18	0,05	0,15	0,14
	C11-12	0,51	0,48	0,48	0,42	0,40	0,38
	n-Parafinas totales	5,31	4,98	4,37	4,38	4,29	4,10
	iC4	2,65	1,64	1,30	1,24	1,19	1,09
	iC5	2,48	1,37	1,02	1,16	1,28	1,11
	iC6s	1,30	1,36	1,02	1,24	1,37	1,09
	iC7s	1,38	1,51	1,28	1,29	1,25	1,06
	iC8s	1,59	1,46	1,28	1,13	1,00	0,89
	iC9s	1,02	0,93	0,95	0,82	0,72	0,68
	iC10s	0,25	0,21	0,22	0,18	0,16	0,14
	i-Parafinas totales	10,67	8,48	7,07	7,07	6,97	6,06
	Nafténicos totales	3,06	3,39	3,21	2,90	2,64	2,44
	C2=	0,44	0,43	0,34	0,37	0,38	0,37
	C3=	2,28	2,03	1,71	1,78	1,59	1,55
	C4=	4,05	3,24	2,76	3,00	2,41	2,78
	C5=	2,15	2,15	1,80	2,59	2,57	2,61
	C6=	1,21	2,04	1,83	2,48	2,35	2,35
	C7=	0,81	1,14	1,14	1,29	1,13	1,22
C8=	0,32	0,42	0,45	0,65	0,56	0,61	
C9=	0,52	0,49	0,53	0,50	0,43	0,42	
C10=	0,51	0,47	0,49	0,34	0,37	0,36	
Olefinas Totales	12,30	12,40	11,05	13,00	11,80	12,27	
Benceno	0,14	0,24	0,22	0,25	0,24	0,24	
Tolueno	1,47	1,55	1,29	1,15	1,10	0,97	
Aromáticos C8	3,80	3,56	3,20	2,62	2,51	2,20	
Aromáticos C9	4,66	4,23	4,00	3,30	3,13	2,80	
Aromáticos C10-C11	6,22	5,48	5,32	4,30	4,15	3,72	
Aromáticos totales	16,29	15,06	14,02	11,62	11,14	9,94	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,24	1,58	1,70	1,89	1,55	1,94
	iC ₄ / C ₄ tot	0,34	0,29	0,27	0,25	0,26	0,24
	iC ₅ / C ₅ ⁻	1,16	0,64	0,57	0,45	0,50	0,42
	LPG	0,16	0,14	0,13	0,14	0,14	0,15
	Gasolina	0,48	0,53	0,51	0,53	0,55	0,54

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	78,8 %	73,9 %	70,6 %	66,2 %	61,3 %	52,8 %
	% Recuperado:	93,0 %	93,3 %	95,0 %	94,4 %	89,6 %	89,2 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,76	2,22	2,04	1,56	1,69	1,53
	LPG	14,29	16,02	11,59	11,76	10,92	9,36
	Gasolina	35,38	33,96	35,89	35,14	32,56	27,64
	LCO	14,15	11,90	13,29	11,72	11,01	9,50
	VGO	21,15	26,07	29,43	33,80	38,69	47,19
	Coque	12,27	9,82	7,76	6,01	5,13	4,77
	RON	97,94	96,69	96,34	95,53	95,77	95,51
Producciones individuales (%)	C1	1,02	0,81	0,75	0,54	0,62	0,57
	C2	0,87	0,70	0,65	0,51	0,54	0,47
	C3	3,04	3,17	2,44	2,38	2,20	1,86
	C4	0,71	0,87	0,60	0,60	0,58	0,52
	C5	0,34	0,40	0,26	0,26	0,30	0,27
	C6	0,22	0,27	0,26	0,24	0,29	0,24
	C7	0,41	0,34	0,50	0,27	0,45	0,39
	C8	0,27	0,24	0,31	0,33	0,28	0,24
	C9	0,12	0,10	0,12	0,12	0,10	0,09
	C10	0,17	0,15	0,15	0,16	0,13	0,11
	C11-12	0,38	0,34	0,37	0,46	0,35	0,29
	n-Parafinas totales	6,54	6,58	5,67	5,35	5,22	4,47
	iC4	1,95	3,24	1,89	2,31	1,95	1,73
	iC5	1,80	3,26	1,65	2,12	2,03	1,79
	iC6s	1,12	2,17	1,28	1,64	1,74	1,47
	iC7s	0,96	1,30	1,21	1,38	1,32	1,10
	iC8s	0,90	0,98	1,02	1,19	0,96	0,80
	iC9s	0,57	0,63	0,69	0,88	0,68	0,57
	iC10s	0,16	0,14	0,21	0,19	0,14	0,11
	i-Parafinas totales	7,47	11,71	7,94	9,73	8,81	7,57
	Nafténicos totales	2,20	2,50	2,55	2,98	2,66	2,09
	C2=	0,87	0,70	0,65	0,51	0,54	0,49
	C3=	3,04	3,17	2,44	2,38	2,20	1,86
	C4=	5,17	5,29	3,99	3,79	3,76	3,21
	C5=	3,20	3,35	2,57	2,35	3,05	2,54
	C6=	1,88	1,94	2,21	2,04	2,40	2,00
	C7=	0,91	0,76	1,19	1,20	1,08	0,93
C8=	0,43	0,29	0,62	0,58	0,48	0,53	
C9=	0,31	0,32	0,42	0,47	0,37	0,32	
C10=	0,17	0,30	0,23	0,43	0,34	0,29	
Olefinas Totales	15,97	16,11	14,32	13,76	14,20	12,17	
Benceno	0,27	0,20	0,30	0,23	0,27	0,23	
Tolueno	2,54	1,49	2,17	1,44	1,46	1,29	
Aromáticos C8	4,73	3,35	4,39	3,35	3,03	2,60	
Aromáticos C9	4,68	3,72	4,65	4,00	3,32	2,81	
Aromáticos C10-C11	5,57	4,45	5,27	5,11	4,08	3,44	
Aromáticos totales	17,79	13,21	16,78	14,14	12,15	10,36	
Selecti-vidades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,94	1,29	1,60	1,30	1,49	1,43
	iC ₄ / C ₄ tot	0,23	0,33	0,28	0,33	0,29	0,30
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,56	0,97	0,64	0,90	0,67	0,71
	LPG	0,18	0,22	0,16	0,18	0,18	0,18
	Gasolina	0,45	0,46	0,51	0,53	0,53	0,52

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	76,4 %	73,5 %	67,7 %	62,4 %	56,3 %	52,5 %
	% Recuperado:	99,1 %	91,7 %	101,8 %	92,2 %	94,2 %	94,4 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	1,25	1,89	1,49	1,78	1,44	2,03
	LPG	11,91	12,65	12,02	10,06	9,38	9,23
	Gasolina	30,03	29,81	29,68	27,46	25,72	24,01
	LCO	11,31	10,63	11,39	10,56	9,57	8,34
	VGO	23,61	26,52	32,27	37,60	43,73	47,52
	Coque	21,89	18,52	13,16	12,55	10,16	8,87
	RON	95,27	95,61	95,11	95,58	95,50	96,41
Producciones individuales (%)	C1	0,36	0,60	0,48	0,59	0,47	0,69
	C2	0,45	0,65	0,48	0,60	0,48	0,67
	C3	2,29	2,56	2,36	2,16	1,90	2,00
	C4	0,59	0,68	0,64	0,51	0,60	0,46
	C5	0,26	0,29	0,28	0,23	0,25	0,25
	C6	0,17	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22
	C7	0,32	0,34	0,35	0,39	0,36	0,40
	C8	0,29	0,26	0,28	0,26	0,23	0,22
	C9	0,10	0,10	0,10	0,11	0,09	0,09
	C10	0,15	0,14	0,12	0,13	0,12	0,11
	C11-12	0,37	0,33	0,36	0,35	0,32	0,30
	n-Parafinas totales	4,99	5,55	5,18	4,96	4,58	4,73
	iC4	2,51	2,58	2,51	1,57	1,56	1,08
	iC5	2,19	2,14	2,14	1,32	1,46	0,98
	iC6s	1,33	1,36	1,39	1,04	1,17	0,81
	iC7s	1,23	1,26	1,26	1,04	1,02	0,76
	iC8s	1,31	1,07	1,13	0,87	0,79	0,53
	iC9s	0,82	0,68	0,75	0,63	0,56	0,44
	iC10s	0,20	0,20	0,17	0,19	0,12	0,11
	i-Parafinas totales	9,59	9,29	9,33	6,66	6,68	4,71
	Nafténicos totales	2,52	2,28	2,43	2,05	1,95	1,65
	C2=	0,45	0,65	0,53	0,60	0,48	0,67
	C3=	2,29	2,56	2,36	2,16	1,90	2,00
	C4=	3,94	4,09	3,94	3,46	3,32	3,44
	C5=	2,35	2,22	2,33	2,28	2,47	2,72
	C6=	1,39	1,53	1,58	1,83	1,89	2,13
	C7=	0,83	0,83	0,90	1,00	0,91	1,03
C8=	0,44	0,42	0,49	0,53	0,47	0,53	
C9=	0,37	0,33	0,39	0,40	0,31	0,29	
C10=	0,41	0,20	0,38	0,20	0,29	0,17	
Olefinas Totales	12,45	12,83	12,90	12,45	12,04	12,98	
Benceno	0,14	0,16	0,16	0,19	0,19	0,22	
Tolueno	1,13	1,42	1,19	1,22	1,01	1,01	
Aromáticos C8	2,77	3,25	2,80	2,72	2,27	2,11	
Aromáticos C9	3,38	3,66	3,24	3,24	2,74	2,54	
Aromáticos C10-C11	4,39	4,11	4,08	3,88	3,45	3,11	
Aromáticos totales	11,81	12,60	11,46	11,26	9,65	8,99	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,27	1,26	1,25	1,66	1,53	2,24
	iC ₄ / C ₄ tot	0,34	0,34	0,34	0,27	0,28	0,20
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,93	0,96	0,91	0,58	0,59	0,36
	LPG	0,16	0,17	0,18	0,16	0,17	0,18
	Gasolina	0,39	0,41	0,44	0,44	0,46	0,46

Alimentación: VGO-M / Catalizador: E-Cat R / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	84,8 %	80,1 %	74,6 %	69,7 %	65,7 %	59,8 %
	% Recuperado:	96,4 %	95,9 %	91,1 %	92,8 %	93,9 %	97,0 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	3,51	3,27	3,33	3,02	2,76	2,42
	LPG	15,78	14,67	14,01	12,18	10,59	9,74
	Gasolina	30,23	32,48	30,71	30,36	30,14	28,08
	LCO	11,37	11,51	11,01	11,48	11,08	10,16
	VGO	15,18	19,88	25,39	30,33	34,34	40,19
	Coque	23,93	18,18	15,56	12,63	11,10	9,40
	RON	98,33	97,75	97,25	96,74	96,58	96,62
Producciones individuales (%)	C1	1,27	1,23	1,24	1,06	0,92	0,86
	C2	1,07	0,96	1,04	0,98	0,92	0,78
	C3	3,42	3,15	3,07	2,79	2,42	2,16
	C4	0,80	0,79	0,76	0,60	0,51	0,47
	C5	0,36	0,35	0,35	0,25	0,26	0,25
	C6	0,26	0,26	0,27	0,22	0,26	0,25
	C7	0,36	0,39	0,44	0,45	0,50	0,48
	C8	0,21	0,23	0,25	0,27	0,28	0,26
	C9	0,09	0,10	0,10	0,12	0,12	0,11
	C10	0,13	0,13	0,12	0,15	0,15	0,14
	C11-12	0,27	0,28	0,29	0,39	0,38	0,36
	n-Parafinas totales	6,98	6,63	6,68	6,22	5,79	5,25
	iC4	2,15	2,26	1,91	1,48	1,06	1,01
	iC5	1,85	1,92	1,60	1,15	0,92	0,87
	iC6s	1,22	1,25	1,07	0,82	0,78	0,75
	iC7s	0,91	1,09	0,93	0,86	0,82	0,89
	iC8s	0,73	0,90	0,78	0,69	0,63	0,58
	iC9s	0,42	0,49	0,47	0,57	0,52	0,50
	iC10s	0,10	0,14	0,11	0,14	0,13	0,12
	i-Parafinas totales	7,37	8,05	6,87	5,72	4,85	4,73
	Nafténicos totales	1,70	1,83	1,86	2,00	2,00	1,96
	C2=	1,16	1,08	1,04	0,98	0,92	0,78
	C3=	3,42	3,15	3,07	2,79	2,42	2,16
	C4=	5,64	5,05	4,96	4,28	3,91	3,48
	C5=	3,48	2,92	3,06	2,56	2,90	2,86
	C6=	2,15	1,98	2,24	2,03	2,51	2,18
	C7=	0,88	0,88	1,06	1,16	1,31	1,24
C8=	0,41	0,38	0,50	0,64	0,67	0,63	
C9=	0,25	0,25	0,31	0,41	0,36	0,34	
C10=	0,14	0,14	0,16	0,21	0,20	0,19	
Olefinas Totales	17,53	15,83	16,41	15,05	15,19	13,86	
Benceno	0,24	0,25	0,26	0,25	0,28	0,27	
Tolueno	1,88	2,35	2,02	1,75	1,60	1,41	
Aromáticos C8	3,55	4,36	3,66	3,55	3,12	2,79	
Aromáticos C9	3,65	4,23	3,57	3,80	3,48	3,18	
Aromáticos C10-C11	4,00	4,46	4,00	4,46	4,32	3,90	
Aromáticos totales	13,32	15,65	13,51	13,81	12,80	11,55	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,91	1,65	1,86	2,05	2,48	2,35
	iC ₄ / C ₄ tot	0,24	0,27	0,24	0,22	0,18	0,18
	iC ₅ / C ₅ ⁼	0,53	0,66	0,52	0,45	0,32	0,31
	LPG	0,19	0,18	0,19	0,17	0,16	0,16
	Gasolina	0,36	0,41	0,41	0,44	0,46	0,47

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	90,6 %	87,6 %	83,5 %	80,6 %	75,6 %	70,9 %
	% Recuperado:	107,8 %	100,2 %	96,0 %	98,6 %	93,0 %	91,5 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,29	2,23	2,35	1,95	1,41	1,00
	LPG	18,81	18,51	16,21	14,39	11,59	10,68
	Gasolina	36,60	36,37	36,72	36,99	38,20	37,69
	LCO	8,77	9,35	9,58	11,00	10,80	9,83
	VGO	9,36	12,41	16,52	19,43	24,45	29,06
	Coque	24,17	21,13	18,61	16,23	13,55	11,74
	RON	94,45	94,08	94,55	94,17	94,37	93,28
Producciones individuales (%)	C1	0,66	0,64	0,71	0,55	0,41	0,24
	C2	0,73	0,69	0,75	0,64	0,48	0,33
	C3	2,29	2,38	2,28	2,12	1,56	1,35
	C4	1,64	1,67	1,40	1,13	1,00	0,86
	C5	0,56	0,50	0,45	0,36	0,29	0,28
	C6	0,26	0,27	0,30	0,27	0,23	0,21
	C7	0,28	0,29	0,34	0,37	0,40	0,35
	C8	0,23	0,17	0,26	0,20	0,23	0,18
	C9	0,09	0,09	0,10	0,10	0,12	0,11
	C10	0,11	0,10	0,12	0,13	0,16	0,16
	C11-12	0,25	0,24	0,26	0,31	0,37	0,41
	n-Parafinas totales	6,43	6,41	6,26	5,63	4,84	4,25
	iC4	6,01	6,24	4,96	4,45	3,55	3,70
	iC5	6,04	5,64	4,14	3,57	2,97	3,45
	iC6s	2,96	2,98	2,82	2,67	1,97	2,53
	iC7s	1,98	2,23	2,03	2,14	2,04	2,27
	iC8s	1,46	1,59	1,44	1,66	1,78	2,03
	iC9s	0,74	0,78	0,76	0,91	1,01	1,20
	iC10s	0,17	0,17	0,16	0,20	0,22	0,29
	i-Parafinas totales	19,36	19,63	16,32	15,60	13,53	15,48
	Nafténicos totales	2,96	3,13	3,08	3,45	3,56	4,17
	C2=	0,90	0,90	0,89	0,77	0,53	0,43
	C3=	4,27	4,05	3,89	3,45	2,63	2,21
	C4=	5,16	4,86	4,28	3,66	3,24	2,83
	C5=	2,02	1,61	1,72	1,68	1,31	1,30
	C6=	1,01	0,97	1,29	1,38	1,24	1,10
	C7=	0,39	0,39	0,54	0,69	0,78	0,72
	C8=	0,12	0,18	0,17	0,32	0,38	0,49
	C9=	0,24	0,24	0,30	0,38	0,48	0,56
	C10=	0,31	0,31	0,32	0,40	0,47	0,33
	Olefinas Totales	14,43	13,51	13,40	12,74	11,06	9,97
	Benceno	0,16	0,17	0,21	0,21	0,20	0,17
	Tolueno	1,82	1,97	2,22	1,89	2,00	1,35
Aromáticos C8	3,79	3,93	4,43	4,03	4,51	3,38	
Aromáticos C9	3,93	3,83	4,23	4,04	4,87	3,95	
Aromáticos C10-C11	4,07	3,91	4,20	4,43	5,27	4,97	
Aromáticos totales	13,76	13,81	15,29	14,59	16,86	13,82	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,68	0,61	0,67	0,66	0,71	0,62
	iC ₄ / C ₄ tot	0,49	0,51	0,49	0,50	0,48	0,52
	iC ₅ / C ₅ ⁻	2,99	3,51	2,41	2,12	2,27	2,65
	LPG	0,21	0,21	0,19	0,18	0,15	0,15
	Gasolina	0,40	0,42	0,44	0,46	0,51	0,53

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat M / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	98,12	2,66	2,33
	Conversión	91,5 %	88,4 %	85,1 %	82,5 %	79,8 %	77,1 %
	% Recuperado:	121,7 %	110,2 %	94,0 %	98,1 %	95,4 %	91,7 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	5,27	5,05	4,48	3,98	4,95	3,70
	LPG	19,96	20,12	19,25	18,86	18,06	16,88
	Gasolina	30,33	30,87	31,89	34,16	32,20	32,21
	LCO	7,70	7,65	8,53	8,75	9,25	10,05
	VGO	8,45	11,61	14,88	17,50	20,21	22,86
	Coque	28,29	24,69	20,98	16,75	15,32	14,30
	RON	96,42	96,97	96,68	96,36	96,77	95,47
Producciones individuales (%)	C1	1,78	1,92	1,67	1,44	1,83	1,33
	C2	1,59	1,57	1,34	1,27	1,56	1,18
	C3	3,06	4,38	3,31	3,91	4,10	3,71
	C4	1,91	1,69	1,67	1,53	1,40	1,26
	C5	0,65	0,56	0,49	0,52	0,45	0,40
	C6	0,22	0,32	0,28	0,33	0,29	0,28
	C7	0,19	0,29	0,29	0,37	0,36	0,36
	C8	0,14	0,17	0,19	0,22	0,22	0,24
	C9	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09
	C10	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,10
	C11-12	0,13	0,15	0,18	0,20	0,22	0,29
	n-Parafinas totales	8,03	9,28	7,93	8,53	8,81	7,91
	iC4	6,13	4,81	5,13	4,45	3,86	4,09
	iC5	5,80	3,57	3,59	3,57	2,70	2,90
	iC6s	2,22	2,03	1,97	2,05	1,59	1,91
	iC7s	1,06	1,16	1,24	1,44	1,16	1,39
	iC8s	0,82	0,79	0,89	1,06	0,82	1,01
	iC9s	0,43	0,37	0,43	0,51	0,49	0,57
	iC10s	0,07	0,10	0,12	0,13	0,13	0,17
	i-Parafinas totales	16,53	12,83	13,36	13,22	10,75	12,04
	Nafténicos totales	1,54	1,76	1,85	2,26	2,10	2,43
	C2=	1,90	1,57	1,46	1,27	1,56	1,18
	C3=	4,53	4,38	4,93	3,91	4,10	3,71
	C4=	5,25	5,57	5,03	5,55	5,11	4,56
	C5=	1,77	2,19	1,81	2,47	2,21	2,12
	C6=	0,68	1,45	1,26	1,73	1,65	1,65
	C7=	0,17	0,43	0,45	0,64	0,68	0,73
C8=	0,07	0,19	0,20	0,28	0,29	0,34	
C9=	0,11	0,14	0,18	0,21	0,23	0,28	
C10=	0,15	0,09	0,11	0,13	0,13	0,16	
Olefinas Totales	14,63	16,03	15,43	16,19	15,97	14,73	
Benceno	0,16	0,28	0,26	0,32	0,30	0,25	
Tolueno	2,58	2,90	2,91	2,79	2,76	2,12	
Aromáticos C8	4,43	4,58	4,96	4,58	4,64	3,87	
Aromáticos C9	3,44	3,49	3,90	3,82	3,87	3,62	
Aromáticos C10-C11	3,08	3,18	3,59	3,66	3,88	4,06	
Aromáticos totales	13,68	14,43	15,61	15,17	15,44	13,93	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	0,65	0,86	0,74	0,93	0,97	0,85
	iC ₄ / C ₄ tot	0,49	0,42	0,46	0,40	0,39	0,43
	iC ₅ / C ₅ ⁼	3,27	1,63	1,99	1,45	1,22	1,37
	LPG	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,22
	Gasolina	0,33	0,35	0,37	0,41	0,40	0,42

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 500 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	79,7 %	73,7 %	68,1 %	62,2 %	56,1 %	52,3 %
	% Recuperado:	99,5 %	97,2 %	94,0 %	92,9 %	90,4 %	95,1 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	2,01	1,61	1,50	1,10	1,40	1,38
	LPG	16,26	13,19	11,26	8,78	8,89	8,59
	Gasolina	26,44	27,05	27,81	26,35	25,45	23,43
	LCO	14,34	15,02	14,24	13,39	9,76	9,15
	VGO	20,31	26,28	31,93	37,82	43,91	47,66
	Coque	20,64	16,85	13,26	12,56	10,59	9,79
	RON	96,19	95,77	95,30	95,36	95,57	94,46
Producciones individuales (%)	C1	0,64	0,55	0,49	0,35	0,47	0,45
	C2	0,69	0,54	0,50	0,40	0,47	0,46
	C3	3,24	2,72	2,36	1,83	1,91	1,82
	C4	0,81	0,55	0,50	0,36	0,39	0,55
	C5	0,33	0,24	0,20	0,17	0,20	0,30
	C6	0,21	0,19	0,17	0,17	0,19	0,18
	C7	0,27	0,31	0,34	0,35	0,38	0,33
	C8	0,19	0,23	0,18	0,17	0,25	0,22
	C9	0,06	0,08	0,10	0,10	0,09	0,08
	C10	0,09	0,11	0,13	0,14	0,11	0,11
	C11-12	0,30	0,50	0,39	0,46	0,34	0,33
	n-Parafinas totales	6,18	5,48	4,86	4,16	4,32	4,39
	iC4	3,25	2,15	2,03	1,31	1,30	1,26
	iC5	2,80	1,78	1,54	1,09	1,12	1,14
	iC6s	1,76	1,29	1,16	0,92	1,00	0,99
	iC7s	1,07	1,05	1,10	0,88	0,93	0,87
	iC8s	0,85	0,92	1,04	0,90	0,80	0,76
	iC9s	0,45	0,62	0,77	0,70	0,60	0,55
	iC10s	0,11	0,15	0,17	0,16	0,18	0,12
	i-Parafinas totales	10,28	7,96	7,81	5,95	5,93	5,70
	Nafténicos totales	2,07	2,34	2,47	2,39	2,17	2,17
	C2=	0,69	0,51	0,50	0,35	0,47	0,46
	C3=	3,24	2,72	2,36	1,83	1,91	1,82
	C4=	5,36	4,63	3,74	3,16	3,12	3,07
	C5=	2,95	2,91	2,24	2,30	2,44	1,93
	C6=	1,61	1,83	1,58	1,77	1,94	1,78
	C7=	0,61	0,70	0,84	0,88	0,94	0,82
C8=	0,28	0,38	0,43	0,38	0,51	0,31	
C9=	0,25	0,32	0,41	0,42	0,35	0,35	
C10=	0,14	0,32	0,23	0,23	0,19	0,30	
Olefinas Totales	15,13	14,33	12,33	11,32	11,86	10,84	
Benceno	0,16	0,16	0,16	0,18	0,21	0,18	
Tolueno	0,96	0,66	0,88	0,71	0,90	0,67	
Aromáticos C8	2,11	1,80	2,35	1,99	2,12	1,77	
Aromáticos C9	2,57	2,60	3,06	2,82	2,71	2,44	
Aromáticos C10-C11	3,61	4,48	4,23	4,42	3,62	3,44	
Aromáticos totales	9,41	9,71	10,68	10,12	9,55	8,51	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,32	1,71	1,48	1,89	1,85	1,69
	iC ₄ / C ₄ tot	0,33	0,27	0,31	0,25	0,25	0,25
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,95	0,61	0,69	0,47	0,46	0,59
	LPG	0,20	0,18	0,17	0,14	0,16	0,16
	Gasolina	0,33	0,37	0,41	0,42	0,45	0,45

Alimentación: VGO-P / Catalizador: E-Cat P / Temperatura: 550 °C / Caudal alimentación: 2,58 gr min⁻¹,

		Tiempo (s)					
		15	20	25	30	35	40
	C/O	6,20	4,65	3,72	3,10	2,66	2,33
	Conversión	85,8 %	79,7 %	73,4 %	71,3 %	64,4 %	57,5 %
	% Recuperado:	98,7 %	97,5 %	90,6 %	92,8 %	93,9 %	96,6 %
Producciones de grupo (%)	Gases secos	4,62	4,36	2,75	3,17	2,26	2,05
	LPG	20,08	17,79	14,27	12,30	10,74	9,36
	Gasolina	28,21	30,03	30,49	31,51	30,17	26,63
	LCO	8,95	8,28	9,89	10,82	10,78	9,68
	VGO	14,25	20,26	26,62	28,74	35,64	42,50
	Coque	23,88	19,28	15,98	13,47	10,41	9,78
	RON	98,62	98,34	95,98	96,65	96,06	94,79
Producciones individuales (%)	C1	1,72	1,50	0,99	1,18	0,79	0,72
	C2	1,45	1,43	0,88	1,06	0,73	0,66
	C3	4,49	3,95	3,19	2,84	2,45	2,13
	C4	1,12	0,86	0,72	0,78	0,52	0,49
	C5	0,41	0,36	0,27	0,33	0,22	0,32
	C6	0,22	0,26	0,25	0,29	0,22	0,22
	C7	0,29	0,44	0,42	0,44	0,45	0,43
	C8	0,18	0,24	0,26	0,25	0,28	0,25
	C9	0,08	0,10	0,10	0,11	0,11	0,10
	C10	0,11	0,14	0,12	0,15	0,14	0,12
	C11-12	0,24	0,27	0,32	0,30	0,37	0,33
	n-Parafinas totales	8,61	8,06	6,54	6,54	5,51	5,04
	iC4	3,12	1,88	2,28	1,85	1,45	1,30
	iC5	2,47	1,56	1,70	1,48	1,13	1,05
	iC6s	1,20	0,97	1,30	1,24	0,98	0,91
	iC7s	0,80	0,83	1,18	1,05	0,98	0,87
	iC8s	0,63	0,63	0,96	0,78	0,83	0,69
	iC9s	0,37	0,48	0,61	0,47	0,62	0,54
	iC10s	0,11	0,10	0,17	0,14	0,19	0,16
	i-Parafinas totales	8,70	6,45	8,21	7,01	6,19	5,52
	Nafténicos totales	1,70	2,16	2,63	2,22	2,40	2,19
	C2=	1,45	1,43	0,88	0,93	0,73	0,66
	C3=	4,49	3,95	3,19	2,84	2,45	2,13
	C4=	6,64	6,68	4,67	4,00	3,66	3,17
	C5=	3,21	3,96	2,62	2,48	2,33	2,12
	C6=	1,47	2,33	2,04	2,05	2,00	2,04
C7=	0,57	1,04	0,92	0,86	1,03	0,93	
C8=	0,28	0,46	0,34	0,39	0,50	0,47	
C9=	0,21	0,32	0,31	0,26	0,39	0,35	
C10=	0,12	0,15	0,18	0,15	0,20	0,18	
Olefinas Totales	18,44	20,30	15,15	13,95	13,30	12,04	
Benceno	0,21	0,27	0,25	0,31	0,26	0,25	
Tolueno	1,84	1,68	1,53	2,20	1,53	1,23	
Aromáticos C8	3,46	3,25	3,16	4,06	3,28	2,55	
Aromáticos C9	3,52	3,25	3,57	4,07	3,82	3,04	
Aromáticos C10-C11	3,85	3,69	4,23	4,48	4,61	3,90	
Aromáticos totales	12,87	12,14	12,74	15,12	13,51	10,96	
Selectividades	C ₄ ⁻ / parafC ₄	1,56	2,44	1,55	1,52	1,86	1,77
	iC ₄ / C ₄ tot	0,28	0,19	0,29	0,28	0,24	0,25
	iC ₅ / C ₅ ⁻	0,77	0,39	0,65	0,60	0,49	0,50
	LPG	0,23	0,22	0,19	0,17	0,17	0,16
	Gasolina	0,33	0,38	0,42	0,44	0,47	0,46

Anexo III:

**CÁLCULO DEL NÚMERO
DE OCTANOS (RON)**

Planilla base para el cálculo del número de octanos (RON) a partir de datos cromatográficos, según lo establecido en el método de Anderson y col. (1972).

CALCULO DE RON A PARTIR DE DATOS CROMATOGRAFICOS				
Anderson, P.C., Sharkey, J.M. y Walsh, R.P.; <i>Journal of the Institute of Petroleum</i> , 58(560) (1972) 83.				
N°Grupo	Compuestos	w_i (%)	RON_i	W_i(%)*RON_i
1	iC ₄ y olefC ₄	0.0000	103.9	0.00
2	nC ₄	0.0000	88.1	0.00
3	olefC ₄	0.3134	144.3	45.22
4	iC ₅	20.8678	88.2	1840.54
5	olefC ₅	1.3154	208.1	273.76
6	nC ₅	1.5162	71.3	108.10
7	parafC ₅ , olefC ₅ , naftC ₅ , olefC ₆ e iC ₆	5.4697	100.0	546.75
8	iC ₆	9.9370	88.0	874.53
9	olefC ₆	0.4215	100.7	42.45
10	nC ₆	0.9996	21.9	21.94
11	olefC ₆ , naftC ₆ , olefC ₇ e iC ₇	5.2415	99.6	522.29
12	Benceno	0.5114	99.9	51.11
13	naftC ₆ , olefC ₇ , iC ₇ y naftC ₇	0.3639	119.3	43.41
14	iC ₇	6.3107	76.0	479.61
15	olefC ₇ , naftC ₇ , iC ₇ e iC ₈	1.8970	102.7	194.81
16	nC ₇	0.7267	-45.4	-33.00
17	olefC ₇ , naftC ₇ e iC ₈	3.4904	65.4	228.33
18	Tolueno	3.3099	108.2	358.15
19	iC ₈	0.4865	120.9	58.79
20	iC ₈	3.1950	83.5	266.78
21	naftC ₇ , naftC ₈ , iC ₉	1.5281	115.2	176.01
22	nC ₈	0.1792	11.0	1.98
23	olefC ₉ , naftC ₈ , naftC ₉ e iC ₉	1.4663	100.9	147.96
24	Etil-Benceno	1.1080	116.5	129.05
25	naftC ₉ e iC ₉	0.1038	45.4	4.71
26	m + p-xileno	4.9916	96.9	483.68
27	iC ₉ y naft C ₉	1.8555	77.0	142.81
28	o-xileno	1.8619	117.4	218.63
29	naftC ₉ y nC ₉	0.4765	36.8	17.51
30	aromC ₉ , iC ₁₀ y naftC ₁₀	9.7934	117.6	1151.70
31	aromC ₉ , aromC ₁₀ , parafC ₁₀ y parafC ₁₁	10.2618	89.9	922.33
		100.0000	RON	93.20

En la tabla se presenta, a modo de ejemplo, el cálculo del octanaje de la gasolina obtenida en una de las experiencias de la Tesis (Simulador de Riser CREC, VGO-M, E-Cat M, 500 °C, 15 s).