

EVALUACION DE CATALIZADORES DE CRACKING*

"FCC catalysts evaluation"

Ings. Quím. Ruben W. Martres, Nilda Medina, Silvy Gians, Alicia Bontá, Oscar Pellizza, Mariela Fresia, ANCAP, Centro de Investigaciones Tecnológicas, Pando, URUGUAY

RESUMEN

El presente informe describe la metodología aplicada a los estudios de evaluación de catalizadores de cracking en el Centro de Investigaciones Tecnológicas de la Div. Investigación y Desarrollo de ANCAP, la que se ha instrumentado en coordinación con el Dpto. Operaciones de la Div. Combustibles. Esta implementación responde a la necesidad, reconocida a nivel de las empresas petroleras, de que las decisiones en lo que respecta a la evaluación y selección de catalizadores de cracking dependan de la información proveniente de sus propios laboratorios.

En la remodelación de la refinería de La Teja, el cracking catalítico cambia totalmente, incorporándose el proceso R2R de tecnología francesa, que implica no solo un aumento de productos obtenidos sino también de catalizador utilizado.

La metodología aplicada incluye el microensayo de actividad (MAT), la determinación de propiedades físicas y características cristalinas del catalizador como el tamaño de unidad de celda, el área superficial específica y de zeolita, la distribución de tamaño de partícula y el análisis químico.

Los mismos ensayos aplicados al seguimiento del catalizador de equilibrio, permiten detectar fallas en el proceso.

Se describen los cambios que ha sufrido el ensayo MAT a medida que las unidades comerciales fueron tendiendo a mayor temperatura y menor tiempo de contacto, junto con el procesamiento de cargas más pesadas, los que han sido incorporados al ensayo que se realiza en ANCAP.

Se anuncia finalmente la futura incorporación del Ensayo de simulación en microescala (Micro-scale simulation test: MST) que permitiría una mejor correlación, tanto en rendimiento como en propiedades de productos, con el cracking catalítico comercial.

* Versión abreviada del trabajo "Método de evaluación de catalizadores de cracking", Informe de investigación 1069/1994, que fuera presentado al 1er Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Foz do Iguazú, Brasil, 17 a 19 de agosto de 1994.

ABSTRACT

The cracking catalysts evaluation method that is applied at the Technological Research Center, Research and Development Division of ANCAP, is presented in this paper. It has been developed in coordination with the Operations Department, Fuels Division.

This implementation is an answer to the necessity, recognized among the petroleum refiners companies, that the decisions about cracking catalysts evaluation and selection must depend on information arising from their own laboratories.

At the La Teja Refinery updating, the Fluid Catalytic Cracking Unit is being replaced by the R2R french technology process, which implies not only an increase in final products but also a larger catalyst consumption.

The method applied includes Microactivity Test (MAT), physical properties and crystal characteristics of the catalyst (unit cell dimension, surface area -matrix and zeolite- and fineness) and chemical analysis.

Monitoring of the equilibrium catalyst by the same tests allows detecting process failures.

Changes introduced in the Microactivity Test as the commercial units have been going into higher temperature and shorter contact time, along with the processing of heavier feed stock, are described. These changes have been included in the MAT applied by ANCAP.

Finally the future adoption of the micro-scale simulation test (MST), that will allow a better correlation both in yield and properties of products with the commercial unit, is announced.

INTRODUCCION

Dentro del esquema actual de la refinación de petróleo, la unidad de cracking catalítico cumple un papel de reconocida importancia por sus características de flexibilidad tanto en el tipo de productos obtenidos como en el de cargas procesadas.

Existe en el mercado una gran variedad de catalizadores de cracking cuyos desempeños tienden a adaptarse a los más diversos requerimientos que exigen las nuevas tecnologías de refinación de petróleo.

Estos requerimientos plantean a los fabricantes desafíos orientados actualmente hacia dos metas principales.

Por un lado, al desarrollo de catalizadores que permitan obtener productos finales de alta calidad, aún cuando se procesen cortes pesados con porcentajes importantes de residuos.

A la vez, se plantea el desafío de cumplir con exigentes normas ambientales (por ejemplo: Enmiendas del Acta de Aire Limpio de 1990 en EE.UU.) que establecen contenidos máximos de diversos contaminantes de la atmósfera provenientes de la combustión de los motores. Esto se relaciona en forma directa con la composición de las gasolinas utilizadas, las que en su actual reformulación presentan un aporte importante de los cortes correspondientes al cracking (1,2,3,4).

ANCAP con motivo de la remodelación de la refinería La Teja incorpora el nuevo proceso "R2R" de cracking de residuos desarrollado por las empresas Institut Français du Pétrole y TOTAL (5), lo que permitirá la transformación de cortes de bajo valor en productos de alta calidad.

Esta nueva tecnología implica la utilización de catalizadores que sean capaces de soportar altos grados de contaminación aportados por este tipo de cargas, sin disminuir sus rendimientos.

Estas características, así como las dimensiones de la nueva unidad, traen como consecuencia que el consumo de catalizador aumente considerablemente (pasa de alrededor de 300 a 1200 toneladas anuales) lo cual está indicando la importancia de contar con un adecuado método de selección en el momento de encarar su compra.

A nivel de las empresas petroleras existe una tendencia marcada a que, en lo que respecta a la evaluación y selección de catalizadores de cracking, las decisiones dependan de la información obtenida en ensayos de sus propios laboratorios, lo que permite verificar la información técnica aportada por el fabricante y realizar proyecciones de rendimientos futuros previendo de manera confiable el posterior desempeño en la unidad comercial. De esa manera ante ofertas con mayor tecnicismo se trata de responder con una demanda que tenga fuerte base técnico-científica.

Es importante señalar, que la misma metodología permite luego el seguimiento de la operación de la unidad de cracking, a través de la evolución observada en los distintos parámetros, lo que facilita el diagnóstico de su funcionamiento.

ANCAP resolvió hace unos años que el Centro de Investigaciones Tecnológicas de la Div. Investigación y Desarrollo, en coordinación con el Depto. Operaciones de la Div. Combustibles, desarrollara un servicio de esas características, para lo que fue necesario disponer de una infraestructura adecuada mediante la incorporación de modernas tecnologías de ensayo así como la adaptación de otros ya existentes.

La metodología desarrollada es similar a la que se aplica en otros centros de investigación de la región, como el Centro de Tecnología Aplicada de refinería La

Plata de YPF S.A. (Argentina) y el Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES) de Petrobras (Brasil).

El mismo está centrado en el microensayo de actividad (MAT) complementado con otros de pretratamiento del catalizador, así como determinaciones de propiedades físicas y características cristalinas de sus componentes.

Ha sido aplicado al seguimiento periódico del catalizador de equilibrio de la unidad de cracking antes de la remodelación, siendo esta información complementaria de la que suministra una empresa estadounidense fabricante de catalizadores (6).

La comparación entre los resultados de ambos informes permite verificar el desempeño de los laboratorios propios y optimizar los métodos aplicados. Es necesario señalar que debido a las características de los ensayos involucrados no es posible igualar resultados pero la información obtenida deberá mostrar la misma tendencia (4).

Esta metodología de ensayo ha permitido, en oportunidad de las licitaciones correspondientes, realizar la evaluación y selección del catalizador de cracking a ser utilizado en la unidad con proceso R2R y someter al control de calidad a las correspondientes partidas (7).

Las consecuencias financieras de una elección incorrecta pueden alcanzar cifras muy grandes, en las que el peso mayor no está en el precio del catalizador sino en una producción inadecuada, puesto que pequeñas diferencias en su selectividad representan significativas diferencias en beneficios globales en la planta.

Características de un catalizador de cracking

El diseño de estos productos, luego del importante avance que significó la incorporación de zeolitas sintéticas en su formulación, ha continuado en permanente proceso de innovación lo que se refleja en la variedad de ofertas del mercado.

En la actualidad incluyen generalmente los siguientes componentes:

1)- *La zeolita* (aluminosilicatos cristalinos con redes tridimensionales cuyas cavidades permiten el ingreso de ciertas moléculas) que es el componente activo principal y proporciona las características en cuanto a *actividad y selectividad* del catalizador.

Generalmente se trata de faujasita sintética sódica tipo Y sometida a intercambio iónico con amonio o tierras raras, en algunos casos con un proceso de ultraestabilización para aumentar su resistencia a la alta temperatura.

2)- *La matriz* que sirve de soporte a la zeolita y suministra ciertas propiedades físicas necesarias, está formada por los siguientes componentes: *alúmina* que constituye la matriz activa y actúa catalizando el cracking de las moléculas mayores, *caolín* que es la matriz inerte y *silice* que tiene una función aglutinante.

3)- *Componentes menores* que se incorporan en algunos casos con la finalidad de cumplir con requisitos especiales como por ejemplo trampas para vanadio, mejoradores de número de octano y otros (8,9).

El catalizador se presenta en forma de partículas

de un sólido cristalino microporoso, aproximadamente esféricas, con un tamaño promedio de $50\mu\text{m}$ estando su granulometría en el rango de 10 a $150\mu\text{m}$, lo que les confiere características especiales de fluidez para circular dentro de la unidad.

La estructura tanto física como química que presenta un catalizador de cracking es siempre una solución de compromiso a la que se llega en su proceso de desarrollo de forma de impartirle propiedades adecuadas en lo que se refiere a estructura, tamaño de partícula y textura que lo hagan apropiado para su uso práctico (10).

PARTE EXPERIMENTAL

Con distintas variables y dependiendo de la capacidad operativa, un esquema de la metodología de evaluación de catalizadores de cracking, tanto nuevos como en uso, incluye las siguientes etapas:

1- Caracterización física.

2- Análisis químico.

3- Pretratamiento: Calcinación (catalizadores de equilibrio) o Impregnación con metales y Desactivación (catalizadores nuevos).

4- Determinación de la actividad mediante el microensayo de actividad (MAT).

5- Determinación de la selectividad, elaboración de curvas y tratamiento de la información para la evaluación final de los catalizadores (catalizadores nuevos).

La figura 1 presenta el esquema de trabajo aplicado a catalizadores sin uso.

1- Caracterización física.

Incluye las siguientes determinaciones:

- **área superficial específica total y el área de zeolita** utilizando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) de adsorción de gases y la curva-t.

- **distribución de tamaño de partícula**, por tamizado de las fracciones mayores a $45\mu\text{m}$ y sedimentación y absorción de rayos X para las fracciones comprendidas entre 0 y $45\mu\text{m}$.

- **tamaño de celda unitaria de la zeolita** mediante difracción de rayos X.

Los métodos estándar utilizados corresponden al

capítulo de catalizadores del anuario de la ASTM (11).

2- Análisis químico.

En el caso de catalizadores nuevos se determina aluminio, sodio y hierro. Cuando se trata del seguimiento de catalizadores de equilibrio se determina también carbono, vanadio, níquel, cobre y antimonio.

La determinación de carbono se realiza por combustión en horno de inducción y detección por conductividad térmica según el método estándar ASTM E 350-80, utilizando un equipo automático Leco WR-12.

El sodio se determina por fotometría de emisión de llama.

La determinación de níquel, vanadio, aluminio, hierro, cobre y antimonio se realiza por espectrometría de rayos X.

Las muestra se prepara por fusión a 1200°C con una mezcla de metaborato y tetraborato de litio y los resultados se obtienen más rápidamente que por otros métodos como la espectrometría de emisión de plasma.

3- Pretratamiento.

En el caso de los catalizadores nuevos, la determinación de su actividad tal cual son recibidos no es conveniente debido a que la acción del vapor de agua y las altas temperaturas de la unidad comercial la reducen rápidamente.

Se procede entonces en primer lugar a la impregnación química del catalizador con níquel y vanadio, mediante el método de Mitchel modificado por Chester (12,13), y luego se somete a desactivación por acción del vapor a temperatura elevada.

Se trata de conseguir que el catalizador tratado reproduzca las propiedades típicas de un catalizador de equilibrio tanto en lo que refiere a su actividad como a sus características físicas como son la unidad de celda elemental y la superficie específica (14,15,16).

En nuestro caso se tomó como referencia el método utilizado en la Div. Catalizadores del Cenpes (17). El mismo consiste en mezclar partes iguales de:

- Catalizador desactivado 5h a 760°C con vapor 100%.

PASAPORTE

**+ BANCO
PAN DE AZUCAR
M.I.T.**

DIPLOMA

LA FORMULA DEL EXITO

Combinando estos elementos, tendrás acceso a un POST-GRADO en el MIT o la Universidad que tú prefieras.

El BANCO PAN DE AZUCAR te lo hace posible con la CUENTA POST-GRADO para universitarios.

Y lo más importante:

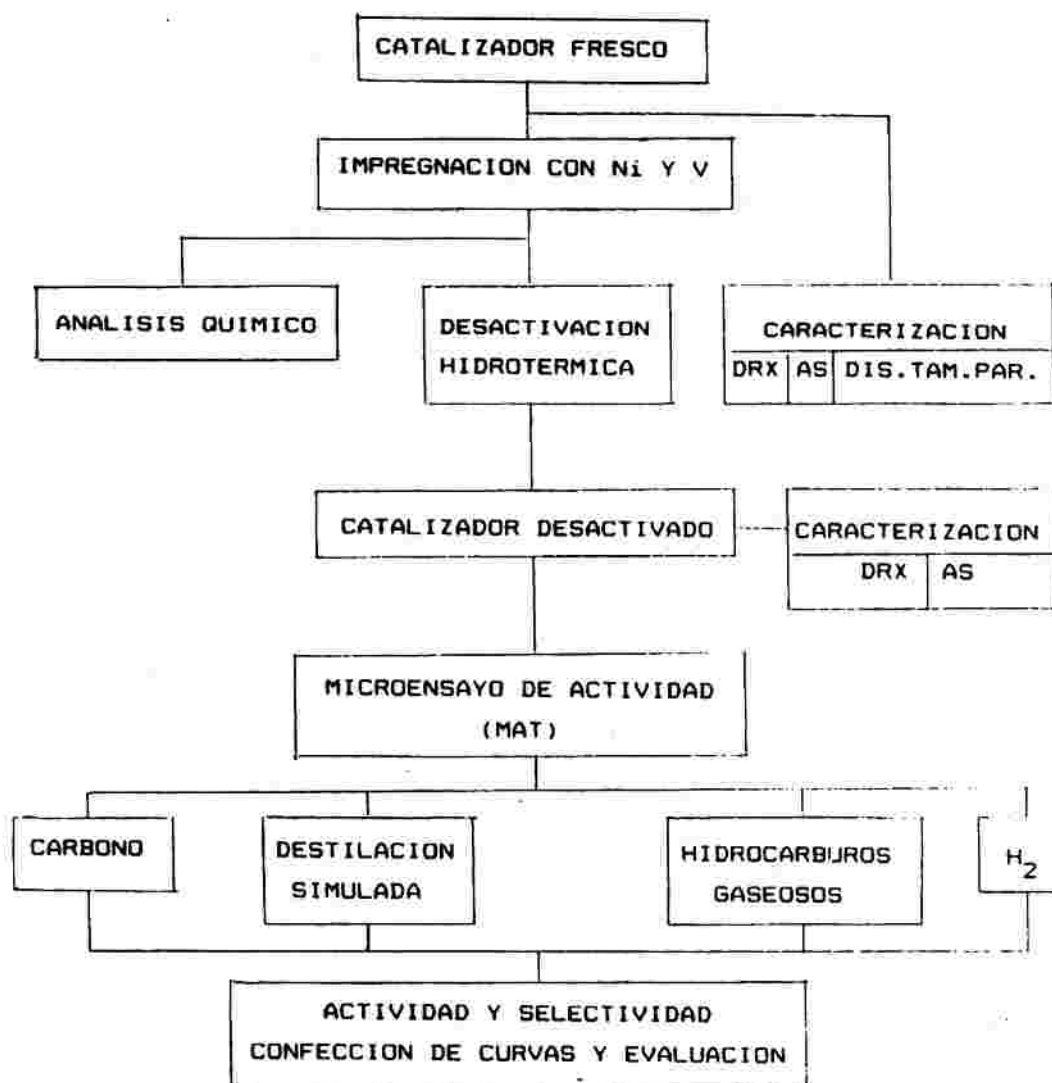
Empiezas a pagar al año de tu regreso, ya diplomado. Infórmate ya... y prepara las valijas.

Apoyando a la Gente

BPA
BANCO PAN DE AZUCAR

PARA ESO ESTAMOS

FIG. 1
EVALUACION DE CATALIZADORES



bilpa s.a

NUESTRA LINEA DE PRODUCTOS

- * Mangueras Industriales y para el Agro
- * Terminales para prensar, reutilizables y flejados
- * Acoples rápidos para uso hidráulico, vapor, combustibles
- * Sellos mecánicos y Empaquetaduras para Bombas
- * Sellos hidráulicos: O'Ring, Polypak, Fluoropak
- * Juntas Industriales
- * Cintas transportadoras; Goma y tela, PVC y Especiales
- * Sistema de flejado "BAND-IT"
- * Equipos de lubricación y engrase
- * Válvulas, esclusa, globo, esféricas, extrachatas, de seguridad

NUESTROS SERVICIOS

- * MANGUERAS: Relevamiento - Diseño - Montaje
 - * CINTAS TRANSPORTADORAS:
Diseño del transportador
Empalmes - Reparaciones
 - * VALVULAS: Reacondicionamiento integral
 - * SELLOS MECANICOS: Selección - Montaje
Reparación
 - * CILINDROS HIDRAULICOS: Repuestos
Reparación
- SANTA FE 1131 - Tels.: 20 72 11 - 29 23 43 - 29 95 71
Fax: 29 06 87 - Montevideo

-Catalizador desactivado 5h a 830°C con vapor 100%.

En la tabla I se observa la variación que sufren estas propiedades físicas en cuatro muestras de catalizadores comerciales sometidos al proceso de desactivación.

TABLA I

Catalizador:	Celda Elemental (Angstroms)		Superficie específica (m ² /g)	
	fresco	desactivado	fresco	desactivado
A	24,55	24,28	355	186
B	24,53	24,28	317	207
C	24,58	24,26	304	207
D	24,58	24,26	240	207

Para una correcta evaluación del proceso de desactivación aplicado, es necesario comparar estos valores con los correspondientes al del catalizador de equilibrio correspondiente.

En el caso del seguimiento del catalizador de equilibrio el pretratamiento consiste únicamente en un proceso de descoquizado por calcinación a 600°C, 3h.

4-Microensayo de Actividad (MAT):

La actividad de un catalizador de cracking tanto sea nuevo como de equilibrio en la unidad comercial, se mide por la conversión sufrida por una carga tipo durante el microensayo de actividad desarrollado por Ciapetta y Henderson, e incluido en el método estándar ASTM D 3907-92 "Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test" (18).

En este método una determinada cantidad de catalizador (4,00g) es puesta en contacto en un reactor de lecho fijo con gasoil (1,33g de carga estándar ASTM) en condiciones prefijadas de temperatura y tiempo de contacto. Se analiza el producto líquido obtenido para determinar cantidad de material no convertido, por el método de destilación simulada por cromatografía gaseosa, ASTM D 2887-89 "Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography".

Se considera fracción no convertida la constituida por los componentes con punto de ebullición mayor a 216°C.

La conversión se expresa por:

$$\text{Conversión, (\%)} = 100 - (\text{LCO} + \text{Residuo})$$

LCO : fracción que destila entre 216°C y 345°C.

Residuo : fracción que destila por encima de 345°C.
(expresadas como porcentaje de carga)

Esta versión inicial del ensayo MAT tuvo amplia aceptación, fundamentalmente porque no obstante sus dimensiones a escala de laboratorio y su rapidez, los resultados obtenidos reflejan con gran aproximación la influencia de las distintas variables en los productos finales.

Fue sufriendo luego modificaciones a medida que las unidades comerciales fueron cambiando sus

condiciones de trabajo hacia mayor temperatura y menor tiempo de contacto, principalmente cuando se procesan cargas pesadas. Es posible incluso predecir mediante análisis adecuados la calidad de la nafta obtenida (RON, MON y otros) (19,20).

Algunos de los cambios que ha sufrido el ensayo y que además han sido incorporados al que se realiza en ANCAP se refieren fundamentalmente a los siguientes puntos:

-1°)-La carga de alimentación indicada originalmente en el método era un gasoil estándar suministrado por ASTM.

La tendencia actual es utilizar cargas de referencia propias.

En el caso particular de ANCAP se seleccionó como carga de referencia inicial un aceite pesado de vacío.

Con posterioridad y considerando los próximos cambios a ser introducidos en la refinería, se optó por un aceite pesado de vacío con diez por ciento de residuo atmosférico.

En la tabla II se indican las características de ambas.

-2°) Las condiciones experimentales fueron modificadas de manera de reflejar los cambios introducidos en las unidades comerciales y permitir el procesamiento de cargas más pesadas.

La temperatura del horno fue elevada de 482°C a alrededor de 520°C (526°C en nuestro caso) y el tiempo de contacto se redujo de 75s a 30s (21,22,23).

-3°) Se introdujeron modificaciones en el diseño del reactor incorporando una pieza central de manera de que el catalizador quedara ubicado en un espacio anular entre este núcleo y la pared del reactor.

TABLA II
CARGAS DE REFERENCIA ANCAP
PARA EL ENSAYO MAT

	Carga 1 (Jul./90)	Carga 2 (Nov./92)
	Aceite pesado de vacío	Aceite pesado de vacío - 10% residuo atmosférico
Crudo de origen:	Iranio pesado	Iranio pesado
Densidad a 15°C:	0,9181	0,9195
Grados API a 60°F:	22,5	22,3
Punto de anilina:	185 ⁹ (85°C)	--
Índice de refracción:	1,5220	--
Residuo carbonoso:	0,23%	1,1%
Cenizas:	1,5ppm	37,3ppm
Vanadio:	0,4ppm	11ppm
Níquel:	0,07ppm	3ppm
Azufre:	1,88%	1,85%
Nitrógeno básico:	0,35%	0,013%
Nitrógeno total:	0,39%	0,23%

los que presentan mejores características. Sin embargo las partículas finas son pasibles de ser arrastradas por los gases por lo que es preciso mantener un equilibrio.

El seguimiento de la evolución de esta propiedad en el catalizador de equilibrio permite realizar diagnósticos sobre fallas de la circulación dentro de la unidad. Los valores obtenidos dependen no solo de los correspondientes al catalizador sin uso, sino también de su resistencia a la abrasión y de la eficiencia de los ciclones.

Contenido en carbono.-

El contenido en carbono del catalizador de equilibrio tiene una influencia muy grande tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador dentro de la unidad, aunque no influye en el resultado del ensayo MAT puesto que es calcinado previamente. Altos niveles de carbono provocan baja conversión.

Su valor depende de la temperatura del regenerador, la concentración de oxígeno, del tiempo de permanencia en el regenerador y de la relación CO₂/CO (21).

Esto se agudiza en el caso de que se procesen cargas pesadas con residuos, debido a su alto residuo carbonoso (carbono Conradson).

Contenido en níquel y vanadio.-

Altos niveles de estos metales en el catalizador de equilibrio se relacionan con aumento de producción de coque y gas.

El efecto global de estos metales, incorporados con la carga, es de disminución de la actividad y la selectividad.

El vanadio provoca destrucción de la estructura cristalina de la zeolita durante la etapa de regeneración del catalizador en presencia de vapor de agua, aire y altas temperaturas, con la consiguiente disminución de la actividad (28).

Por otro lado la presencia de níquel además de disminuir la actividad del catalizador provoca un aumento en la producción de coque e hidrógeno debido al efecto deshidrogenador sobre la carga.

El efecto del vanadio y del níquel puede ser reducido mediante la utilización de catalizadores que en su diseño incluyan ingredientes que reaccionen con dichos metales, fijándolos bajo la forma de productos estables, que actúan como verdaderas trampas (29,30).

En el caso del níquel, su efecto desactivante puede ser controlado mediante la incorporación de agentes pasivadores tales como los productos en base a antimonio o bismuto (29).

En el caso de la refinería de ANCAP el proceso de cracking catalítico anterior presentaba, en el último período de operación, niveles de metales en el catalizador de equilibrio del orden de 800 ppm (Ni+V).

En la nueva unidad se prevé que, según sus características y el procesamiento de cargas con residuos, los niveles podrían alcanzar valores del orden de 5000 ppm (Ni+V).

Contenido en hierro y cobre.-

El aumento en contenido en estos metales tiene un efecto similar al del níquel, es decir promueven la formación de hidrógeno y coque.

Contenido en sodio.-

Niveles elevados de sodio en el catalizador de equilibrio indican problemas en el desalador del crudo. El sodio desactiva el catalizador por neutralización de sus sitios ácidos y disminuye su estabilidad hidrotérmica. El aumento en contenido de sodio va acompañado de la disminución de la actividad MAT.

Contenido en aluminio.-

Se expresa generalmente como Al₂O₃ y es una de las características del catalizador fresco. En los períodos en que se produce un cambio en el catalizador en la unidad, su seguimiento permite visualizar el proceso de sustitución.

ENSAYO DE SIMULACION EN MICROESCALA (MST)

El ensayo de microactividad (MAT) tradicional tal como lo describe la ASTM (31) es considerado la herramienta básica en lo que se refiere a investigación en catalizadores, cargas y el seguimiento de la producción. Sin embargo su aplicación tiene solo carácter comparativo y no es apropiado para simular la verdadera operación de cracking catalítico.

Ya se mencionó que el ensayo tal como se realiza actualmente incluye cambios que refieren a mejor distribución de la carga, menores tiempos de contacto, mayor temperatura y cargas más pesadas.

Con el objetivo de lograr que el ensayo permitiera obtener resultados, tanto en rendimientos como en propiedades de productos, que realmente correspondieran con el cracking catalítico comercial, un grupo de investigadores han presentado un microensayo mejorado denominado Ensayo de simulación en microescala (Micro-scale simulation test: MST)(32).

El equipo es esencialmente el mismo que el anterior y las condiciones experimentales se corresponden con los tiempos de contacto más cortos que aplican las actuales tecnologías de cracking catalítico en "riser", mientras que la temperatura del reactor es aproximadamente la correspondiente a la temperatura de mezcla catalizador-carga.

En la tabla IV se indica la evolución que han tenido las condiciones experimentales.

La ventaja del nuevo ensayo es que permite una predicción mucho mejor de las propiedades de los productos tanto gases como gasolina y además su temperatura más alta hace posible procesar cargas con mayores residuos carbonosos, todo lo cual lo transforma en una herramienta muy importante en estudios de evaluación tanto de catalizadores como de cargas.

El equipo con que cuenta ANCAP permite trabajar en las condiciones experimentales del MST.

Esto permite una mejor distribución de la carga y mayor uniformidad de la temperatura del lecho (20).

-4°) El análisis de los productos de la reacción se realiza por cromatografía gaseosa (24). La fracción líquida se caracteriza por su curva de destilación simulada y en la fracción gaseosa se determinan hidrógeno e hidrocarburos livianos de C1 (metano) a C4 (butanos) y C5+.

La conversión puede también expresarse entonces por la suma de los % en peso del.

gas : $H_2 + (C1 \text{ a } C4)$
gasolina : fracción que destila hasta 216°C.
coque : determinado luego de la reacción.

Algunas de estas modificaciones fueron incorporadas por el Comité D-32 de la ASTM en su método de ensayo estándar D 5154-91 (25), el que permite determinar no solo la actividad de un catalizador de cracking sino también su selectividad, es decir el rendimiento porcentual de los distintos productos resultantes de la reacción en relación con la conversión.

El equipo que se utiliza actualmente en nuestro Centro es MAT KETJEN fabricado por CTE Technisch Bureau de Holanda y permite realizar el ensayo con todas las modificaciones mencionadas.

En el caso del seguimiento de los catalizadores de equilibrio el ensayo se realiza con 4 g de catalizador y 1 g de carga.

5-Curvas de selectividad y tablas de isoconversión.-

Los resultados del ensayo MAT si se trata de evaluar catalizadores nuevos, adquieren real significación cuando se representan en las curvas de selectividad.

Como ya se indicó anteriormente la selectividad del catalizador con respecto a uno de los productos de la reacción representa la tendencia del mismo a su producción y se evalúa en base a la relación entre el rendimiento porcentual en peso y la conversión (25).

Cuando nos enfrentamos a un estudio comparativo de catalizadores nuevos las curvas de selectividad son una buena herramienta para distinguirlos.

Para la elaboración de dichas curvas, es necesario realizar el microensayo de actividad variando algunas condiciones experimentales de manera de obtener distintos grados de conversión, lo que se consigue mediante diferentes relaciones catalizador/carga, prefiriéndose mantener constante el tiempo de contacto.

A partir de la información obtenida en el párrafo anterior se construyen las **tablas de isoconversión**, las que indican para los catalizadores estudiados, los rendimientos correspondientes a cada uno de los productos de la reacción para una conversión específica fijada (Tabla III). En algunos casos, dependiendo de las limitaciones que presente la unidad comercial, se elaboran también las **tablas de isocoque**.

TABLA III
COMPARACION A CONVERSION CONSTANTE

CATALIZADOR	A	B	C
Conversión	70	70	70
Rel. Cat./Carga	3,6	3,5	3,0
% peso:			
Coque	3,19	2,77	3,06
Hidrógeno	0,041	0,035	0,045
Gasolina	43,14	44,68	42,79
LCO	17,73	16,46	16,90
Residuo	14,43	15,01	15,41
C1	0,87	0,91	0,95
C2	1,77	1,79	1,93
C3	7,24	7,26	7,68
C4	11,59	11,13	11,22
H2+C1+C2	2,68	2,74	2,93
C3+C4	18,83	18,39	18,90

RESULTADOS Y DISCUSION

La información obtenida a partir de los ensayos realizados permite predecir tendencias de comportamiento futuro de los distintos catalizadores.

Mediante la aplicación de los mismos ensayos al catalizador de equilibrio es posible realizar el seguimiento del proceso e incluso realizar diagnósticos acerca de la causa de diferentes problemas aún los no detectados en la unidad.

El procesamiento de cargas de alimentación que contienen residuos, como en el caso particular de la refinería de ANCAP, lleva a la producción de altas concentraciones de metales pesados contaminantes y a un mayor residuo de coque sobre el catalizador.

El aumento en el contenido de metales como níquel y vanadio influyen negativamente sobre la actividad y selectividad.

Por otro lado el carbono depositado interfiere en el balance térmico de la unidad e incrementa la temperatura del regenerador (26).

Veamos como influyen, en el caso del catalizador de equilibrio, las distintas características estudiadas en el control de estos fenómenos y en su rendimiento.

Actividad

La actividad de un determinado catalizador indica la expectativa acerca de su poder de conversión sobre las moléculas pesadas, siendo en el caso del catalizador de equilibrio una indicación directa de la eficacia del proceso. La actividad de un catalizador de equilibrio se relaciona no solo con su calidad inicial sino con la tasa de reposición,

las características de desactivación a las que es sometido en la unidad y al efecto de diversos contaminantes como el carbono y los metales pesados.

La evolución o tendencia de esta propiedad en el tiempo son indicativas de la correcta marcha de la unidad, más que su valor puntual. Una brusca tendencia a la baja indica una disminución en el rendimiento y por lo tanto la necesidad de un estudio de la evolución de otras variables para detectar la causa del problema.

Area específica y área de zeolita.-

El área específica de un catalizador y el área de zeolita, o más aún, la relación zeolita/matriz (Z/M) se relacionan directamente con la actividad y selectividad. Se puede decir que la actividad de un catalizador disminuye a medida que disminuye su relación Z/M (26).

Por otra parte a menores relaciones Z/M la contribución de la matriz en la selectividad aumenta, lo que se traduce en mayor producción de coque y gas seco y menor producción de gasolina.

Sin embargo, es importante señalar que cuando se encara el procesamiento de cargas con residuos, la matriz activa cumple la función de descomposición de las moléculas mayores que por sus dimensiones no acceden a la estructura porosa del catalizador, convirtiéndolas en componentes del LCO o más livianos.

El ajuste por parte del fabricante de la relación zeolita-matriz así como el tipo de matriz utilizada en un catalizador permite optimizar su selectividad.

La desactivación hidrotérmica que sufre el catalizador produce una disminución de su área superficial de manera importante. En ese caso interesa observar la evolución que sufre la relación zeolita-matriz (Fig. 2, 3, y 4).

Tamaño de celda unitaria.-

Esta magnitud suministra información acerca de la tendencia del catalizador a la formación de productos con altos índices de octano así como de mejor selectividad al coque.

Luego que el catalizador fresco se incorpora a la unidad de cracking el valor disminuye, por efecto del vapor y la elevada temperatura, hasta el correspondiente al catalizador de equilibrio.

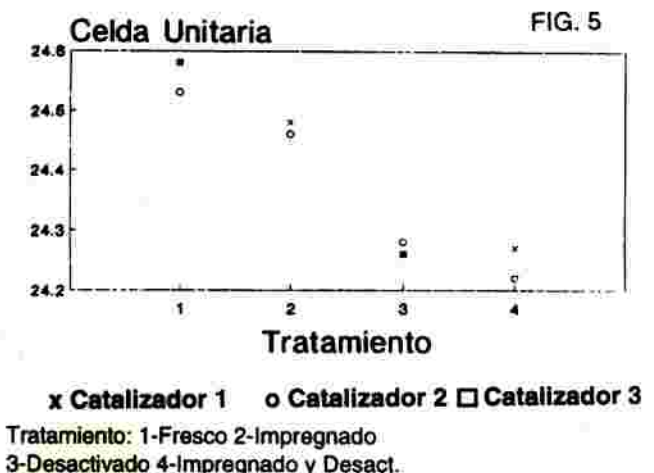
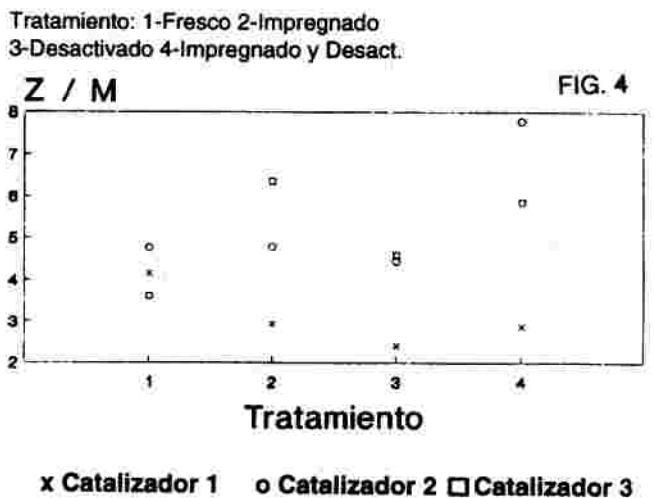
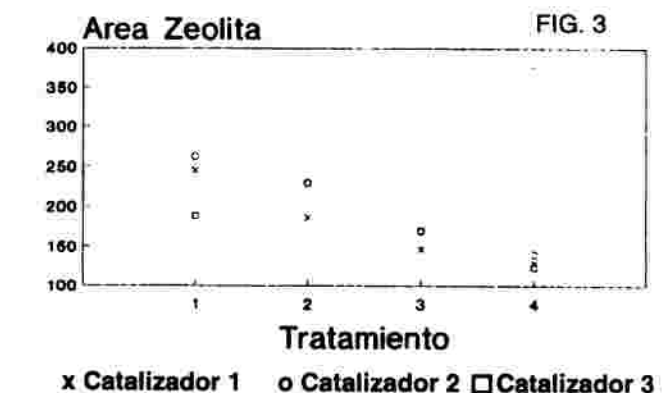
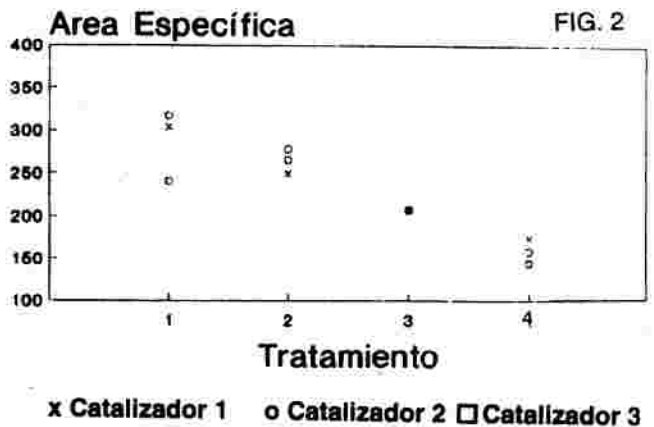
Los valores típicos van de 24,24Å a 24,40Å para lograr los mejores resultados mencionados.

En general se observa que, menores valores del tamaño de celda unitaria se relacionan directamente con un creciente potencial de octanos, mayor olefinicidad y mejor selectividad al coque (27).

En la Fig. 5 se observa la evolución que sufre esta propiedad luego de los tratamientos de impregnación artificial con metales y desactivación hidrotérmica

Distribución de tamaño de partícula.-

Proporciona una indicación importante de las características de fluidez del catalizador dentro de la unidad. En general los catalizadores que presentan mayores proporciones de fracciones entre 0 y 40µm son



Sin embargo se considera que el momento adecuado para realizar dichas modificaciones será luego de la puesta en marcha de la nueva unidad de cracking.

TABLA IV
CONDICIONES EXPERIMENTALES
ENSAYO MAT Y MST

	ASTM	Actual	MST
Temperatura del reactor(°C):	482	526	560
Tiempo de contacto(s):	75	30	15
Masa de catalizador(g):	4	4	4
Masa de carga(g):	1,33	1	1
WHSV(h ⁻¹):	-16	30	60

(WHSV: Weight hourly space velocity)(24).

Recién entonces se podrá encarar el estudio comparativo para optimizar tanto las condiciones del ensayo como el pretratamiento del catalizador, ajustándolos a las características de la nueva unidad, con el objetivo de lograr una buena predicción de la composición de los productos obtenidos y sus rendimientos.

BIBLIOGRAFIA

- (1)-Stokes G. M., Wear C. C., Suarez W., Young G. W., "Reformulated gasoline will change FCC operations and catalysts" Oil & Gas Journal, 1990, 88 (27), 58-63.
- (2)-Gilman R. H., "Capital outlays for reformulation can be minimized" Oil & Gas Journal, 1990, 88 (36), 44-49.
- (3)-Davis B.C., "Adventures in Clean Air Act amendments implementation" Hydrocarbon Processing, 1992, 71 (5), 91-94.
- (4)-Botta E. R., "Evaluación de Catalizadores de Craqueo Catalítico interpretación de los resultados". Boletín Técnico ARPEL 16 (2) p.165-171, junio 1987.
- (5)-Institut Francais du Pétrole, Rapport Annuel 1988, p32.
- (6)-Medina N., Martres R. W., Burastero J. J., "Microensayo de actividad de catalizador de cracking en equilibrio y determinación de carbono, níquel y vanadio" Centro de Investigaciones Tecnológicas-ANCAP, Informe interno, 1991.
- (7)-Medina N., Martres R. W., Burastero J. J. "Caracterización y evaluación de catalizadores de cracking - Lic. 0/1248 - Refinería La Teja" Centro de Investigaciones Tecnológicas-ANCAP, Informe interno 1993.
- (8)-Avidan A. A., Edwards M., Owen H., "Innovative improvements highlight FCC's past and future" Oil & Gas Journal, 1990, 88 (2), 33-58.
- (9)-Becerra de Almeida, M. B., Falabella Sousa-Aguar E., "Interacao entre a zeólita e a sílica em catalisadores de craqueamento". Anales del 7° Seminario Brasileño de Catálisis, Gramado, 1993, p.001. Ed. Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro.
- (10)-Decroocq, Daniel "Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions" Ed. Technip, 1984.
- (11)-1993 Annual Book of ASTM Standards V. 05.03 "Petroleum Products and Lubricants (III): D4636-latest, Catalysts".
- (12)-Mitchel, Bruce R., "Metal Contamination of Cracking Catalysts. 1. Synthetic Metals Deposition on Fresh Catalysts" Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development, 1908, 19, (2) pp.209-213.
- (13)-Chester, Arthur W., "Studies on the Metal Poisoning and Metal Resistance of Zeolitic Cracking Catalysts" Industrial Engineering Chemical Research, 1987, 26, pp.863-869.
- (14)-Martinez N.P., Quesada A.M., "A New Approach on Catalytic Cracking Catalyst Deactivation" Catalysis Letters, 1992, 13 (4), 383-387.
- (15)-McLean J.B. "Catalyst Deactivation Model Used to Select Laboratory Procedures for FCC Catalyst Testing" The Catalyst Report, Engelhard Corp., TCR 12,1990.
- (16) Keyworth D.A., Turner W.J., Reid T.A., "Catalyst aging procedure simulates FCC conditions" Oil & Gas Journal, 1988, 86 (11), 65-68.
- (17)- Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo C. Miguez de Mello-PETROBRAS- Sistema de evaluación de catalizadores de FCC, Curso 26 al 30 de julio de 1992, Rio de Janeiro.
- (18) Ciapetta F.G., Henderson D.S., "Microactivity tests for cracking catalysts" The Oil and Gas Journal, 1967, 65 (42), 88-93.
- (19)-Denmar M., Triki A., Franck J.P. "Advanced analyses improve delta coke prediction for resids" The Oil & Gas Journal, 1986, 84 (37), 95-99.
- (20) Yatsu C. A., Keyworth D. A., "Modified MAT and GC help predict FCC gasoline quality" Oil & Gas Journal, 1990, 88 (13), 64-73.
- (21) GRACE, Seminario sobre Diseño experimental de evaluación de catalizadores de FCC, Buenos Aires, julio-1991.
- (22) Manual de operación, Ketjen MAT, AKZO CTE (Catalysts Test Equipment) Technish Bureau (Holanda).
- (23) Mendiondo, Carlos, Yacimientos Petrolíferos Fiscales, Actvovs Tecnológicos, Depto. Catálisis, Florencio Varela, Pcia. de Buenos Aires, Comunicación personal.
- (24) Kalamar C., de Lucia P., Medina N., "Cromatografía gaseosa de los productos del microensayo de actividad de catalizadores de cracking". Informe de investigación N°1065/93. Centro de Investigaciones Tecnológicas-ANCAP Pando-Uruguay.
- (25) "Determining the Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test" ASTM D 5154-91.
- (26)-Mott R. W. "Tecnologías novedosas para el procesamiento de residuos en la unidad FCC" Ed. W.R.Grace & Co.-Conn., División Química Davison.
- (27)-Wear C. C., Mott R. W., "FCC catalysts can be designed and selected for optimum performance", Oil & Gas Journal, 1988, 86 (30), 71.
- (28)-Martínez N. P., Quesada A., Torrealba M., "Nuevo enfoque sobre la desactivación de catalizadores de craqueo catalítico. II". Actas del XII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia 6-10 julio 1992. Vol.II.
- (29)-O'Connor R., Gerritsen L.A., Pearce J.R., Desai P.H., Yanik S., Humphries A. "Improve resid processing" Hydrocarbon Processing, 1991, 70 (11), 76-84.
- (30)-Coelho Pinto R., André Torem M., Capitani M., Felix R., "Desenvolvimento de catalisadores de FCC formulados para processamento de resíduo: Estudo de caso". Anales de la Conexpo Arpel'92, Rio de Janeiro, 1992, Ref. TT-38. Ed. Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro.
- (31)-"Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test" ASTM D 3907-92.
- (32)-"The micro-scale simulation test (MST) for FCC evaluation". Akzo Chemical Division. Symposium Book 1988. Amsterdam. Holanda.