

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PROPUESTA DE UN PLAN EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE EN NAFTAS DE FCC

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Huatuco V., María A.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PROPUESTA DE UN PLAN EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE EN NAFTAS DE FCC

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Andrés Rosales.

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Yira Aponte.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Huatuco V., María A.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

VEREDICTO

Caracas, Julio de 2010

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller María A. Huatuco V., titulado:

“PROPUESTA DE UN PLAN EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE EN NAFTAS DE FCC”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Humberto Kum
(Jurado)



Prof. Francisco Yáñez
(Jurado)



Prof. Andrés Rosales
(Tutor Académico)



Ing. Yira Aponte.
(Tutor Industrial)

DEDICATORIA

A mis padres, Julia y Walter, ayer, hoy, mañana y siempre.

*“Enseñarás a volar,
pero no volarán tu vuelo.*

*Enseñarás a soñar,
pero no soñarán tu sueño.*

*Enseñarás a vivir,
pero no vivirán tu vida.*

*Sin embargo,
en cada vuelo,
en cada vida,
en cada sueño,
perdurará por siempre
la huella del camino enseñado”*

Madre Teresa de Calcuta.

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por abrirme sus puertas y darme paso hacia una formación académica y personal única. A mi tutor académico Andrés Rosales, por ser un gran docente en todo el sentido de la palabra. A mi tutora industrial Yira Aponte, por su visión técnica sobre este trabajo. Al equipo de trabajo y apoyo logístico de PDVSA Intevep, especialmente a Giuseppe Di Sarli, Ana Granados, Pastor Manrique y Roberto Guzmán. A la Escuela de Ingeniería Química, por permitirme desarrollar el ingenio más allá de las materias y las aulas de clases. A la Sociedad de Estudiantes de Ingeniería Química, la institución, por afianzar en mí los valores del trabajo duro y el compromiso de cumplir siempre con lo planificado, por darme la madurez necesaria de asumir mis pensamientos y acciones y ser fiel a ellas, por enseñarme tanto en las victorias como en los desaciertos, y por darme las herramientas básicas para desenvolverme como profesional.

A mis padres, Julia y Walter, por ser mis constantes educadores, por su infinito apoyo, comprensión y amor. A mi esposo, Luís Alberto, por estar de la mano conmigo en el momento más importante de mi carrera universitaria, por ser mi apoyo técnico y emocional, las veinticuatro horas del día. A mis hermanos, Juan, Cecilia y Gianni, y mi sobrina, Marcela Sofía, que me brindaron momentos de alegría cuando más hacía falta. A mi amado Bruno Eduardo, la bendición más grande de Dios, mi mejor logro, y mi mayor motivación para triunfar en esta vida. Mis más sinceras gracias.

Huatuco V., María A.

**PROPUESTA DE UN PLAN EXPERIMENTAL PARA EL
DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN
DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE EN NAFTAS DE
FCC**

**Tutor Académico: Andrés Rosales. Tutor Industrial: Ing. Yira Aponte. Tesis.
Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2010, 96 p.**

**Palabras Claves: Aditivos. Naftas. Compuestos de Azufre. Microactividad FMT.
Craqueo Catalítico Fluidizado. FCC.**

Resumen. Los aditivos reductores de azufre, son materiales catalíticos que reducen el azufre en la nafta producto de FCC. Estos surgen como una nueva alternativa en los procesos de desulfurización de las gasolinas, y es poco lo que se conoce sobre sus mecanismos de acción y su alcance, aspectos que se estudian mediante la aplicación de pruebas de actividad a nivel de laboratorio. Es por esto que se hace necesario establecer un plan experimental que permita evaluar estos aditivos para su aplicación futura. Este Trabajo Especial de Grado propone un plan experimental para la evaluación de aditivos comerciales, con pruebas de caracterización físico-química, desactivación hidrotérmica y microactividad FMT, para dos cargas de alimentación de gasóleo de vacío, con diferentes contenidos de azufre. Los resultados obtenidos corroboraron que la Carga-A contiene más azufre que la Carga-B; a mayores temperaturas de desactivación, disminuye el área de superficie activa; la presencia de níquel y vanadio favorece la desulfurización; el desempeño de los aditivos se ve favorecido a bajos porcentajes de estos en el inventario; el contenido de azufre en los grupos de compuestos azufrados pesados se reduce con el uso de los aditivos AD1-A y AD1-B. Se recomienda seguir el plan experimental con los cuatro aditivos caracterizados restantes, y al menos cinco porcentajes de aditivo para cada temperatura de desactivación utilizada. Finalmente, se recomienda la continuación de este estudio a nivel computacional.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO II FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN	6
2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
2.2. OBJETIVOS	8
2.2.1. <i>Objetivo General</i>	8
2.2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	8
2.3. ANTECEDENTES	9
CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO	12
3.1. TECNOLOGÍAS DE REDUCCIÓN DE AZUFRE.....	12
3.1.1. <i>Opciones en FCC (in situ)</i>	15
3.1.1.1. Aditivos para la reducción de azufre in situ.....	15
3.2. MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA DESULFURIZACIÓN EN FCC.....	18
3.2.1. <i>Craqueo de Mercaptanos</i>	18
3.2.2. <i>Craqueo de tiofenos y alquiltiofenos</i>	19
3.2.3. <i>Craqueo de benzotiofenos, alquilbenzotiofenos y dibenzotiofenos</i>	20
3.3. ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DEL NIQUEL Y EL VANADIO EN LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN LA NAFTA DE FCC.....	22
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CARGAS, CATALIZADORES Y ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE	25
3.5. UNIDADES DE DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD PARA CATALIZADORES Y SÓLIDOS EN FCC	29
3.5.1. <i>Test de Microactividad en Lecho Fijo, MAT</i>	29
3.5.2. <i>Test de Microactividad en Lecho Fluidizado, FMT</i>	30
3.6. TÉCNICAS PARA MEDICIÓN DE AZUFRE	32
3.6.1. <i>Muestras gaseosas</i>	32
3.6.1.1. Cromatografía de gases	32
3.6.1.2. Tubo colorimétrico.....	32
3.6.2. <i>Muestras líquidas</i>	33
3.6.2.1. Quimioluminiscencia	33
3.6.2.2. Fluorescencia RX.....	34
3.6.2.3. Fluorescencia Ultravioleta	35
3.6.3. <i>Muestras sólidas</i>	35
3.6.3.1. Combustión de azufre sobre catalizador	35
3.6.3.2. Inducción de Plasma Acoplada.....	36
3.7. DEFINICIÓN DE CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE AZUFRE	37
3.7.1. <i>Conversión</i>	37
3.7.2. <i>Rendimiento</i>	37
3.7.3. <i>Porcentaje de reducción de azufre</i>	38
CAPÍTULO IV MARCO METODOLÓGICO.....	39
4.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO	41
4.2.1. Caracterización fisicoquímica de las cargas	41
4.2.2. Caracterización fisicoquímica del Catalizador Fresco y el Catalizador de Equilibrio	42
4.2.3. Caracterización fisicoquímica de los aditivos	42
4.3. SELECCIÓN DEL CATALIZADOR BASE A UTILIZAR EN LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS	43
4.3.1. Desactivación hidrotérmica y con metales del catalizador fresco	43
4.3.2. Regeneración del catalizador de equilibrio	44
4.3.3. Aplicación de FMT y análisis de los productos	44
4.3.4. Balances de masa, globales y en azufre	44
4.3.5. Selección del catalizador base a utilizar	47
4.4. EFECTO DE LA DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE	48
4.4.1. Desactivación hidrotérmica de los aditivos	48
4.5. DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE, BAJO DESACTIVACIÓN CON METALES Y CPS	48
4.6. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS BAJO DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA A DIFERENTES PROPORCIONES VARIABLES DE ADITIVO EN EL INVENTARIO	49
4.7. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL ADITIVO EN LA REDUCCIÓN DEL AZUFRE EN LA GASOLINA POR ESPECIE AZUFRADE	50
4.8. PROPUESTA DEL PLAN EXPERIMENTAL	51
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	52
5.1. EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO	52
5.1.1. Caracterización fisicoquímica de las Cargas	52
5.1.2. Caracterización de los Catalizadores	54
5.1.3. Caracterización de los aditivos reductores de azufre	58
5.2. SELECCIÓN DEL CATALIZADOR BASE PARA LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS	60
5.3. EFECTO DE LA DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE	66
5.4. DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE BAJO DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA Y BAJO DIFERENTES PORCENTAJES DE ADITIVO EN EL REACTOR	70
5.5. DETERMINACION DEL EFECTO DE LOS ADITIVOS AD1-A Y AD1-B EN LA REDUCCION DE AZUFRE EN LA GASOLINA POR ESPECIE AZUFRADE	81
5.6. PLAN EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE	85
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES	88
CAPÍTULO VII RECOMENDACIONES	90
BIBLIOGRAFÍA.....	92

ANEXOS.....	95
[ANEXO 1]. AZUFRES DISCRIMINADOS DE LAS NAFTAS PRODUCTOS DE LA CARGA-A CON 1,260% EN PESO DE AZUFRE.....	95
[ANEXO 2]. AZUFRES DISCRIMINADOS DE LAS NAFTAS PRODUCTOS DE LA CARGA-A CON 1,260% EN PESO DE AZUFRE.....	96

TABLA DE FIGURAS

Contenido	Pág.
Figura N° 1.1: Representación del sistema de reacción de las pruebas de actividad de catalizador de FCC.	1
Figura N° 1.2. Composición típica de una mezcla de gasolinas.	3
Figura N° 1.3. Regulaciones para el contenido de azufre a nivel mundial.	4
Figura N° 1.4. Ubicación de los procesos de reducción de azufre dentro de la refinería.	5
Figura N° 2.1. Especiación de azufre en la gasolina.	7
Figura N° 3.1. Características de los aditivos reductores de azufre.	15
Figura N° 3.2. Distribución de los compuestos azufrados en naftas de FCC.	16
Figura N° 3.3. Azufre en gasolina, según pruebas comerciales.	17
Figura N° 3.4. Mecanismo de reacción de craqueo de mercaptanos en dos pasos.	19
Figura N° 3.5. Diagrama de la formación de mercaptanos en el proceso de FCC.	19
Figura N° 3.6. (a) Mecanismo de reacción de craqueo de tiofenos. (b) Mecanismos de reacción de craqueo de alquiltiofenos.	20
Figura N° 3.7. Mecanismo de craqueo de benzotiofenos.	20
Figura N° 3.8. Relación entre las reacciones de craqueo de los benzotiofenos y alquilbenzotiofenos.	21
Figura N° 3.9. Relación entre las reacciones de craqueo de los compuestos azufrados presentes en la nafta de FCC.	21
Figura N° 3.10. Concentración de azufre en nafta vs. Conversión MAT para catalizadores impregnados con metales.	23
Figura N° 3.11. Concentración de azufre en nafta vs. Conversión MAT para catalizadores impregnados con metales, mezclados con 10 %p de Zn/Al ₂ O ₃ .	24
Figura N° 3.12. Representación de un Reactor para FMT.	30
Figura N° 3.13. Esquema que sigue el Test de Microactividad en Lecho Fluidizado, FMT.	31
Figura N° 3.14. Reacción entre el elemento activo que adsorbe el H ₂ S en el tubo colorimétrico.	32
Figura N° 3.15. Reacción química de la quimioluminiscencia.	33
Figura N° 3.16. Reacción química del SO ₂ por quimioluminiscencia.	33
Figura N° 3.17. Ley de Bragg.	34
Figura N° 3.18. Haz difractado por fluorescencia RX.	34
Figura N° 3.19. Equipo de ICP.	36
Figura N° 4.1. Esquema general del procedimiento experimental.	39
Figura N° 4.2. Procedimientos de CPS.	43
Figura N° 4.3. Fragmento de la hoja de datos de las pruebas FMT.	45
Figura N° 4.4. Fragmentos de la hoja de cálculo del balance de masa.	46
Figura N° 4.5. Hoja de balance de masa en azufre.	47

TABLA DE FIGURAS (CONT.)

Contenido	Pág.
Figura N° 4.6. Matriz de pruebas FMT para la evaluación del desempeño del aditivo AD1-A, bajo desactivación hidrotérmica. Caso-A.	49
Figura N° 4.7. Matriz de pruebas FMT para la evaluación del desempeño del aditivo AD1-B, bajo desactivación hidrotérmica. Caso-B.	50
Figura N° 5.1. Área de zeolita del catalizador vs. Condición de desactivación.	61
Figura N° 5.2. Área de matriz del catalizador vs. Condición de desactivación.	61
Figura N° 5.3. (a) Porcentaje de conversión en las pruebas de FMT vs. Condición de desactivación. Sin metales.	62
Figura N° 5.3. (b) Porcentaje de conversión en las pruebas de FMT vs. Condición de desactivación. Con metales.	63
Figura N° 5.4. Rendimientos de gasolina, en las pruebas FMT.	63
Figura N° 5.5. Rendimientos de gas seco y coque, en las pruebas FMT.	64
Figura N° 5.6. Contenido de azufre acumulado en la gasolina.	64
Figura N° 5.7. Área de superficie porosa total de los aditivos. Caso-A.	66
Figura N° 5.8. Área de superficie porosa total de los aditivos. Caso-B.	67
Figura N° 5.9. Área de superficie de zeolita de los aditivos. Caso-A.	68
Figura N° 5.10. Área de superficie de zeolita de los aditivos. Caso-B.	68
Figura N° 5.11. Área de superficie de matriz de los aditivos. Caso-A.	69
Figura N° 5.12. Área de superficie de matriz de los aditivos. Caso-B.	69
Figura N° 5.13. Conversión vs. Porcentaje de aditivo AD1-A en el inventario, a diferentes temperaturas de desactivación. Caso-A.	70
Figura N° 5.14. Rendimiento de gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A	71
Figura N° 5.15. Rendimiento de aceites catalíticos (liviano y pesado) vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A	72
Figura N° 5.16. Rendimiento de olefinas en LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.	72
Figura N° 5.17. Rendimiento de LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.	73
Figura N° 5.18. Rendimiento de coque vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.	73
Figura N° 5.19. Contenido de azufre en la gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.	74
Figura N° 5.20. Conversión vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	76
Figura N° 5.21. Rendimiento de gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	76
Figura N° 5.22. Rendimiento de aceites catalíticos (liviano y pesado) vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	77

TABLA DE FIGURAS (CONT.)

Contenido	Pág.
Figura N° 5.23. Rendimiento de olefinas en LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	77
Figura N° 5.24. Rendimiento de LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	78
Figura N° 5.25. Rendimiento de coque vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	78
Figura N° 5.26. Contenido de azufre en la gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.	79
Figura N° 5.27. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1400 °F.	81
Figura N° 5.28. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1450 °F.	82
Figura N° 5.29. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1500 °F.	82
Figura N° 5.30. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-B desactivado a 1400 °F.	83
Figura N° 5.31. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-B desactivado a 1500 °F.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Pág.
Tabla N° 3.1. Composición típica del pool de gasolina en EEUU y Europa Occidental.	12
Tabla 3.2. Diferentes alternativas para reducir azufre en la nafta de FCC.	14
Tabla 3.3. Matriz de pruebas del estudio de Myrstad et al.	23
Tabla 3.4. Concentración de especies azufradas (ppm) al 70% de conversión en experimentos MAT con diferentes niveles de níquel y vanadio (ppm).	24
Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica de las cargas utilizadas en el estudio.	52
Tabla 5.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores frescos.	55
Tabla 5.3. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores de equilibrio.	56
Tabla 5.4. Caracterización fisicoquímica de los aditivos frescos.	58
Tabla 5.5. Reducción de azufre de los aditivos del Caso-A de estudio.	75
Tabla 5.6. Reducción de azufre de los aditivos del Caso-B de estudio.	80

ÍNDICE DE ECUACIONES

	Contenido	Pág.
Ec.1. Conversión.		37
Ec. 2. Rendimiento instantáneo,		37
Ec. 3. Rendimiento global.		37
Ec. Porcentaje de reducción de azufre.		38

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Las refinerías son los espacios físicos en donde se ubican los procesos necesarios para la transformación de hidrocarburos en productos refinados (combustibles y/o especialidades) (Aquino, 2003). El tipo y número de procesos depende del tipo y calidad de productos requeridos por el mercado y deben estar integrados para obtener los productos de manera efectiva y rentable. Por ello, la operación de una refinería supone una actividad muy compleja y dinámica. Uno de los principales productos a obtenerse en los procesos de refinación es la gasolina, combustible que pone en movimiento los motores que poseen los medios de transporte terrestres, tales como automóviles, motocicletas y camiones. Al mismo tiempo que estos vehículos se ponen en marcha, se generan varios gases de combustión, los cuales son liberados al ambiente.

Entre los procesos mediante los cuales se obtiene la gasolina, o la nafta (como se le conoce cuando se encuentra en proceso de producción en refinería), dentro de la larga cadena que conforma el proceso de refinación, se tienen los procesos de separación física, como la destilación para obtener fracciones más livianas como naftas y gasóleos, y luego la conversión química, como el craqueo catalítico (Aquino, 2003). En este último proceso, se utiliza un reactor, al cual se alimenta una carga de gasóleo obtenido en condiciones de destilación al vacío, y mediante el uso de catalizadores específicos y el favorecimiento de altas temperaturas en el sistema, en este sistema se llevan a cabo una reacciones donde se rompen las cadenas de hidrocarburos en otras más pequeñas, es decir, con menor cantidad de átomos de carbono, y se obtienen los productos, principalmente la gasolina (Sadeghbeigi, 1995). Este proceso se denomina craqueo catalítico fluidizado, y los espacios donde son llevados a cabo estos procesos se denominan unidades de craqueo catalítico fluidizado o unidades FCC. Aquí se controla la calidad de producto, al controlar propiedades tales como su volatilidad, octanaje, calidad antidetonante, la estabilidad de dichas propiedades en el tiempo, y su contenido de azufre, entre otras.

Para controlar estas propiedades, se recurre a pruebas de laboratorio de la carga alimentada de gasóleo, del catalizador requerido para la reacción y de los productos obtenidos del proceso de FCC. Específicamente, en relación con el catalizador, se hace diferencia entre el catalizador nuevo proveniente de la fábrica que se inyecta al reactor, denominado catalizador fresco, y el catalizador que se encuentra circulando en la unidad, como parte del proceso continuo bajo el cual opera una refinería, denominado catalizador de equilibrio (Barrios, 2007), también conocido como *E-cat*. Una de estas pruebas denominada prueba de actividad, simula el proceso que ocurre en las unidades de FCC, evaluando las muestras de catalizadores, mediante el uso de un reactor a pequeña escala, el cual es cargado con el catalizador y luego fluidizado con gas inerte. Se alimenta la carga de gasóleo de muestra, previo calentamiento del reactor a temperatura de operación para lograr la vaporización de la carga y así favorecer la reacción de craqueo catalítico (Revetti, s. f.) La cantidad de carga inyectada y de catalizador suministrado, corresponden a valores que se determinan por la razón matemática entre ellos, denominado relación catalizador-carga, o *cat-oil*. En la figura N° 1.1, se muestra una representación del reactor utilizado en las pruebas de actividad, y la disposición de las muestras a evaluar.

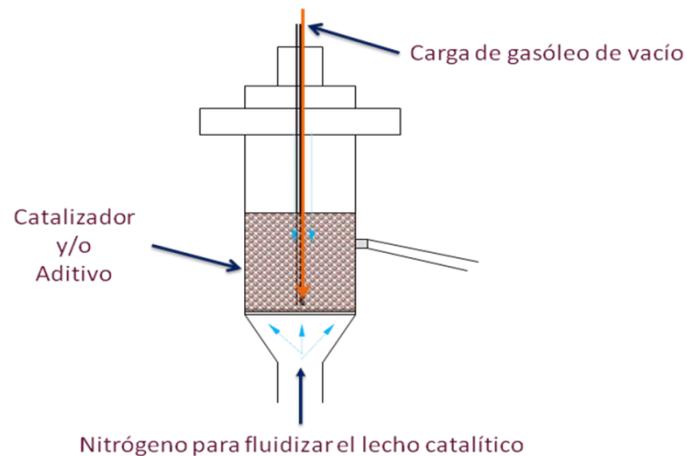


Figura N° 1.1. Representación del sistema de reacción de las pruebas de actividad de catalizador de FCC.

En estas pruebas se desea determinar las causas de alguna falla o mejora operacional debido a la alimentación de gasóleo, o las condiciones de desactivación del catalizador fresco. Esta desactivación ocurre debido a procesos de oxido-reducción

por el sometimiento de los catalizadores frescos a atmósfera de vapor de agua a altas temperaturas durante determinados lapsos de tiempo, o a procesos de oxidoreducción debidos al sometimiento a determinadas mezclas de gases y la aplicación de metales como níquel y vanadio en los catalizadores, para lograr características similares a las de un catalizador de equilibrio. Los productos obtenidos, gases, líquidos y sólidos, son pesados y sometidos a posteriores pruebas analíticas, y los resultados son estudiados y discutidos, mediante el uso de balances de masa, tablas y gráficas de rendimiento y selectividad, contenido de metales en catalizador, entre otras herramientas.

Debido a que los cortes de naftas que se obtienen en las unidades de FCC, representan un porcentaje entre 35 y 45 % de lo que se conoce como la mezcla total de gasolinas o *pool* de gasolinas (Sadeghbeigi, 1995), se debe mantener una continua revisión sobre la producción de estas naftas, para así lograr una mezcla de alta calidad para su posterior comercialización, sobre todo a nivel internacional, como se muestra en la figura N° 1.2.

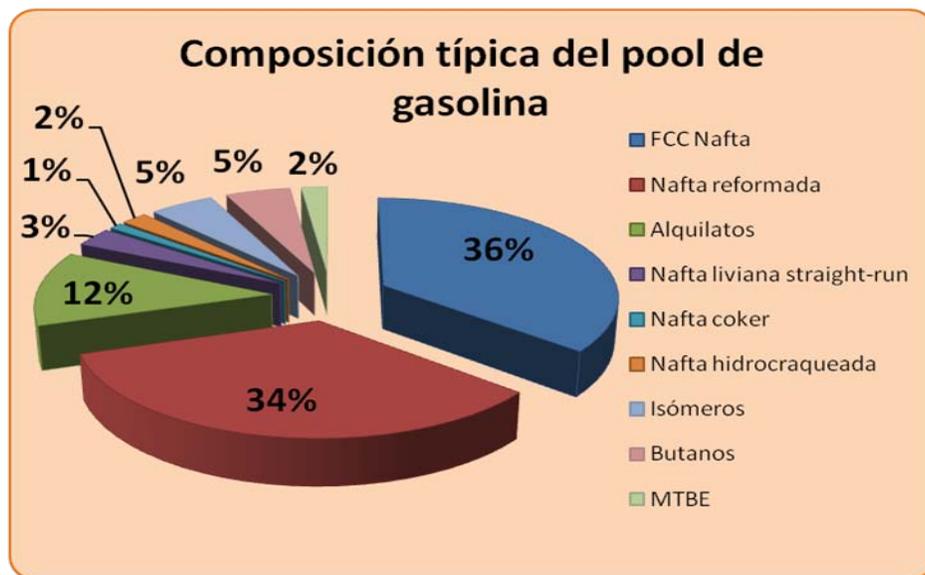


Figura N° 1.2. Composición típica de una mezcla de gasolinas.

En las últimas décadas, los niveles de contaminación del aire debido a los gases de la combustión de la gasolina que generan los vehículos, se han elevado a tal punto que se han tomado medidas más estrictas en cuanto a las legislaciones ambientales,

siendo uno de los principales contaminantes del aire el monóxido de azufre, proveniente de una conversión no eficiente de la gasolina en los convertidores catalíticos de los vehículos (Sadeghbeigi, 1995). La mayoría de estas disposiciones ambientales han sido canalizadas por organismos encargados de diseñar y vigilar la aplicación de las mismas, como la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés.) Estas medidas influyen de forma limitante sobre la colocación en el mercado de la gasolina, de modo que se han venido realizando cambios cada vez más drásticos en los procesos de refinación, específicamente en todos aquellos orientados directa o indirectamente a la manufactura de gasolina.

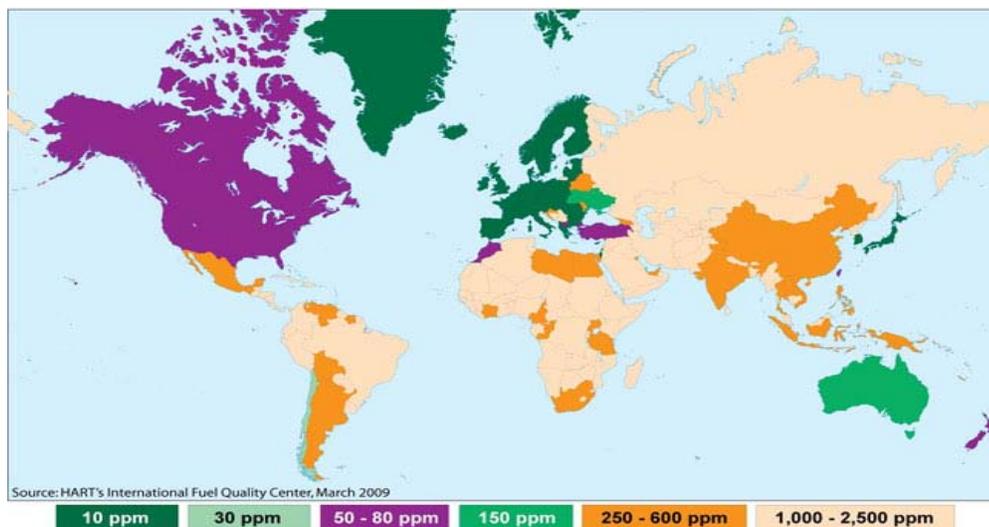


Figura N° 1.3. Regulaciones para el contenido de azufre a nivel mundial. IFCQ, (2009).

En la figura N° 1.3, se puede observar cómo se tienen regulaciones bajas para el contenido de azufre en la gasolina en el estado de California de los Estados Unidos de Norteamérica, y otros más flexibles como en la mayoría de los países de Asia. Estas regulaciones se asignan dependiendo del nivel de contaminación de la zona a regular. Actualmente, la regulación para Venezuela se encuentra entre los 200 y 600 ppm de azufre en la gasolina.

Considerando que, aproximadamente el 90% del azufre presente en el pool de gasolinas que se comercializa, proviene de los cortes de nafta de FCC, se ha dedicado especial atención a reducir los niveles de dicho contaminante en las mismas. En este sentido cabe señalar que actualmente existen varios procesos de pretratamiento y

postratamiento a escala comercial, y el uso de tecnologías in situ a escala experimental, como el uso de aditivos que reducen el contenido de azufre en la gasolina, durante el proceso de FCC. En la Figura N° 1.4, se muestra la ubicación dentro del proceso de refinación, de los procesos de pretratamiento, postratamiento e in situ.

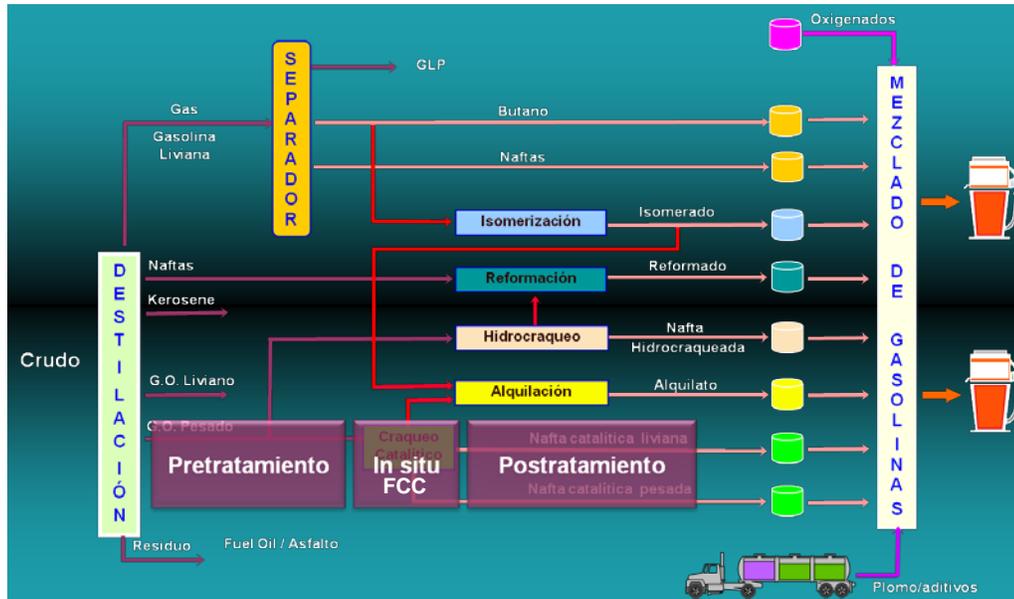


Figura N° 1.4. Ubicación de los procesos de reducción de azufre dentro de la refinería. Aquino, (2003). En particular, la tecnología de aditivos consiste en la aplicación de estos aditivos en el lecho del reactor, mezclados con el catalizador en determinados porcentajes, en un esquema muy similar a la figura N° 1.1. Los aditivos son materiales similares a los catalizadores, tanto en su composición, basada en zeolitas y matriz, como en su actividad catalítica. Como se mencionó anteriormente, estos se adicionan al lecho catalítico fluidizado para lograr la reducción de azufre durante la reacción y por tanto deben suplir adicionalmente la actividad que genera el porcentaje de catalizador sustituido. Estos aditivos deben cumplir con las siguientes condiciones en la medida de lo posible: deben mantener la conversión de la reacción, y el rendimiento y la selectividad en los productos deseados.

CAPÍTULO II FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Como se mencionó anteriormente, existen alternativas a escala comercial para lograr la reducción del contenido de azufre en los cortes de naftas de FCC. Estas alternativas, tanto en pretratamiento como en postratamiento, incluyen la desulfurización tanto de la carga de gasóleo de alimentación como de las naftas productos, generalmente mediante la hidrodesulfurización (remoción de azufre con suministro de H₂ a elevadas temperaturas y presiones), con la cual se logra llegar hasta niveles deseables de desulfurización, pero al mismo tiempo genera altos costos de operación, lo cual se desea minimizar.

Sin embargo, el bajo costo de inversión, relativo al costo de operación de los procesos de hidrodesulfurización, hace de los aditivos reductores de azufre una alternativa de sinergia con aquellos que logran niveles deseables de azufre en la gasolina, de modo de poder reducir los niveles de severidad de los procesos de desulfurización. Esto ocurre cuando se selecciona el aditivo adecuado según la carga a tratar, y cuando se seleccionan las condiciones óptimas bajo las cuales se adicionara al reactor de FCC.

Actualmente en PDVSA Intevep, que brinda asistencia técnica al circuito de refinerías del país, no se cuenta con un protocolo para evaluar y seleccionar entre varios aditivos el más adecuado para una determinada unidad.

Los centros de investigación petroleros de las grandes compañías como Grace Davison, BASF, FCC SA, y los institutos internacionales como el Instituto Mexicano del Petróleo, el Instituto Francés del Petróleo y el Instituto Griego, han generado y propuesto sus metodologías para llevar a cabo estas pruebas, pero éstas sólo son aplicables a los aditivos comerciales de forma específica, es decir, cada metodología de evaluación sólo aplica a una familia comercial de aditivos. Cabe destacar que estas metodologías son similares a las de evaluación de catalizadores.

Por otro lado, el mecanismo de reacción mediante el cual se produce la reducción de azufre, se encuentra bajo teorías formuladas por diferentes experimentadores, debido

a la variedad de compuestos azufrados que se encuentran en los cortes de naftas de FCC. En la figura 2.1, se pueden visualizar algunos de estos compuestos, en orden de sus puntos de ebullición.

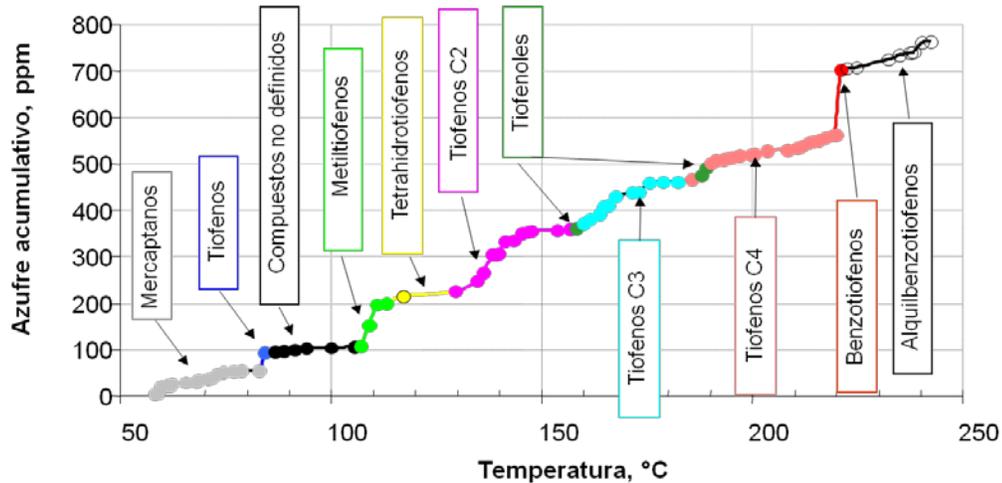


Figura N° 2.1. Puntos de ebullición de los compuestos azufrados en la gasolina. Wagner, (2007.)

Corma, Martínez y Blair, en sus estudios de craqueo en gasóleos, realizados en el año 2001, predicen que el mecanismo de reacción más esperado es el craqueo de compuestos livianos de azufre, como los mercaptanos, mas no es un hecho confirmado, lo cual no permite anticipar por sí solo sobre cuales compuestos puede activar un aditivo reductor de azufre y cómo se refleja su presencia en los contenidos finales de azufre en la gasolina.

Por lo expuesto anteriormente, se hace necesario contar con una herramienta que permita evaluar el desempeño de estos aditivos para su mejor puesta en marcha, desde el punto de vista de ampliar el rango de evaluación, no sólo a un fabricante comercial de aditivos, sino a varias simultáneamente, y de la condición bajo las cuales deben aplicarse los aditivos, desde el punto de vista de desactivación de los mismos y de los porcentajes con los cuales se va a trabajar.

En el presente Trabajo Especial de Grado se plantea un plan experimental para el desarrollo de una metodología de evaluación de aditivos reductores de azufre, que permita al refinador disponer de una herramienta de evaluación técnica adecuada para definir o seleccionar el aditivo reductor de azufre en los cortes de nafta de FCC que más se ajuste a sus necesidades, determinando su dosificación y condiciones de

desactivación óptimas, basándose en los cambios en la conversión, en el rendimiento de los productos y en el contenido de azufre de la gasolina producto, para así definir el número óptimo de análisis que le permitan reducir costos y contar con una mayor confiabilidad en la ejecución de estas evaluaciones.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo General

Proponer un plan experimental para el desarrollo de una metodología de evaluación de aditivos reductores de azufre en los cortes de naftas de las unidades de FCC, con el propósito de proporcionar un avance inicial en la búsqueda de la herramienta adecuada para la evaluación del desempeño y la selección de dichos aditivos.

2.2.2. Objetivos Específicos

- Llevar a cabo la caracterización fisico-química de las cargas, los catalizadores y los aditivos reductores de azufre.
- Seleccionar el catalizador base para la evaluación de aditivos reductores de azufre.
- Evaluar el efecto de la desactivación hidrotérmica a diferentes temperaturas, en las propiedades superficiales de los aditivos de reducción de azufre.
- Evaluar el desempeño de los aditivos reductores de azufre durante las pruebas de actividad, bajo desactivación con metales, en combinación con ciclos de vapor de agua y propileno.
- Evaluar el desempeño de los aditivos reductores de azufre durante las pruebas de actividad, bajo desactivación hidrotérmica a diferentes porcentajes en el inventario de catalizador de FCC.
- Determinar el efecto del aditivo reductor de azufre en la reducción del contenido de azufre en la gasolina, por especie azufrada ubicadas según los rangos de ebullición.

- Proponer un plan experimental para el desarrollo de una metodología de evaluación de aditivos reductores de azufre en naftas de FCC.

2.3. ANTECEDENTES

Como se dijo anteriormente, en relación a la evaluación de aditivos reductores de azufre, en PDVSA Intevep no se dispone de una metodología de evaluación de amplio alcance, que sirva de apoyo a este trabajo de investigación, lo cual plantea el problema del mismo.

Sin embargo, diversos investigadores, en el estudio de las características o del comportamiento de estos aditivos han seguido una serie de pasos que les han permitido cumplir un procedimiento experimental, y la posterior obtención de los resultados a analizar. Hernández-Beltrán, Moreno-Mayorga, Quintana-Solórzano, Sánchez Valente, Pedraza-Archila y Pérez-Luna, en 2001, estudiaron el efecto de un aditivo comercial reductor de azufre en nafta de FCC, siguiendo los pasos de caracterización fisico-química de los catalizadores de equilibrio y de las cargas de gasóleo a estudiar. Realizaron pruebas de actividad, calcinando los catalizadores de equilibrio para eliminar rastros de coque, y utilizaron el aditivo fresco de Grace Davison. Determinaron mediante análisis las características de los productos obtenidos de la reacción; en este trabajo sólo emplearon un aditivo. Andersson, Pirjamali, Järås y Boutonnet-Kizling, en 1999, en sus estudios sobre la producción de aditivos catalíticos reductores de azufre, también siguieron un patrón de caracterización de estos aditivos, realizaron pruebas de actividad, y caracterizaron los productos obtenidos, gas, líquido y sólido. Myrstad, Seljestokken, Engan y Rytter, en 1999 siguieron un procedimiento de evaluación para un aditivo que fue manufacturado por ellos para estudiar sus propiedades y comportamiento.

En PDVSA Intevep, se sigue una metodología que permite evaluar tanto catalizadores de equilibrio, como catalizadores frescos que han pasado previamente por algún proceso de desactivación, en cargas de distintas características, sometiénolas a diferentes relaciones cat-oil y diferentes temperaturas de reacción. Esta metodología sirvió de base para una evaluación técnica de dos aditivos comerciales de reducción

de azufre, que se realizó como parte de los objetivos del Proyecto de Evaluación Continua de Catalizadores y Aditivos, financiado por PDVSA RSC y llevado a cabo en julio de 2001. En detalle, se señalan a continuación los pasos de dicha metodología, la cual sirvió de base para la estructura del plan experimental de este trabajo, los aditivos propuestos fueron ambos sometidos al mismo protocolo de evaluación para determinar su eficiencia, selectividad y calidad de productos:

- Se utilizó como catalizador base el catalizador utilizado en la Refinería El Palito, desactivado a 1500 °F y con 100 % de vapor durante 5 horas; como carga se usó para este estudio la alimentación combinada de la unidad de FCC de la Refinería El Palito del 7/7/2000. Se realizó la caracterización físico-química de los aditivos de estudio, del catalizador base y la carga.
- Como parte de la metodología utilizada, los aditivos fueron desactivados a 1450 °F, con aplicación de 100 % de vapor durante 5 horas en una unidad de desactivación de lecho fluidizado, con el fin de llevarlos a condiciones que simulen el equilibrio.
- Se realizaron pruebas de actividad para determinar actividad, selectividad a productos y calidad de las naftas obtenidas por cada aditivo, utilizándose una concentración de 10 % en peso de aditivo en el inventario de catalizador, valor óptimo recomendado por los suplidores de estos aditivos. Para estimar los cambios en octanaje y olefinicidad de las naftas se utilizó cromatografía de gases (PIANO). Así mismo, mediante cromatografía, se identificó la variación en concentración de compuestos azufrados en los cortes de nafta y aceites.
- Para cada aditivo se realizó la correspondiente curva de actividad y selectividad a tres relaciones de cat / oil, lo cual permitió determinar su desempeño a diferentes condiciones de severidad, y poder compararlos inicialmente a conversión constante.

De forma general, estos estudios señalan una base a partir de la cual se puede proponer un plan de experimentos, tomando en cuenta una caracterización de las muestras de estudio, la aplicación de pruebas de actividad y la caracterización de los

productos obtenidos, y finalmente corroborando que es factible aplicar a los aditivos reductores de azufre, un plan experimental ideado para catalizadores.

CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO

3.1. TECNOLOGÍAS DE REDUCCIÓN DE AZUFRE

Como es bien conocido, entre un 25 y un 40% en volumen de la mezcla de naftas que conforman el pool de gasolinas (36% promedio en EEUU), está constituido por nafta de FCC (Song, 2003), como se puede observar en la tabla N° 3.1. Así mismo, se observa que más del 90% del contenido de azufre del pool de gasolina lo aporta dicha nafta. Por tanto, la clave para la desulfurización de la gasolina comercial está en la remoción del azufre de la nafta de FCC.

Tabla N° 3.1. Composición típica del pool de gasolina en EEUU y Europa Occidental.
Song, (2003).

Sistemas de Mezcla de Gasolinas	Porcentaje de nafta en EEUU, vol%	Porcentaje de azufre en el pool en EEUU, vol%	Porcentaje en el pool en Europa Occidental, vol%
FCC Nafta	36	98	27
Nafta reformada	34	-	40
Alquilatos	12	-	9
Nafta liviana straight-run	3	1	7.5
Nafta coker	1	1	~0
Nafta hidrocraqueada	2	-	~0
Isómeros	5	-	10
Butanos	5	-	5.5
MTBE	2	-	1.0
TOTAL (%)	100	100	100

Por otro lado, se conoce que esta remoción de azufre de la nafta de FCC se puede lograr con pretratamiento de la carga de FCC o postratamiento de la nafta. No obstante, con el postratamiento vía hidrotratamiento convencional, se obtiene una disminución significativa del número de octano, debido a la saturación de las olefinas, ya que la nafta de FCC tiene un alto contenido de olefinas, (alrededor del 20% en volumen) (Song, 2003). Sin embargo, se han desarrollado tecnologías alternativas, como es el hidrotratamiento selectivo de la nafta de FCC, que minimizan las pérdidas de octano, al minimizar la saturación de olefinas durante el hidrotratamiento o restaurando el número de octano después del hidrotratamiento.

El pretratamiento, por otro lado presenta diferentes ventajas como se puede observar en la Tabla 3.2. No obstante, no logra disminuir los niveles de olefinas en la gasolina de FCC a los niveles establecidos para la gasolina reformulada, así como tampoco en muchos casos logra llegar al nivel de azufre deseado en la nafta de FCC final.

Otras alternativas que han surgido tanto para resolver el problema como para hacer sinergia con los procesos de pretratamiento y postratamiento, son la de utilización de aditivos reductores de azufre, los cuales ofrecen reducciones de hasta 25% del azufre en la nafta (Davison Catalagram, 2003). Esto le permite al refinador flexibilidad en las operaciones del postratador y pretratador, a fin de lograr los niveles de azufre necesarios en la nafta final.

En resumen, existen diferentes alternativas para la reducción de azufre en la nafta de FCC, las cuales se resumen en la tabla 3.2. Estas incluyen: postratamiento del producto para remover azufre de la nafta de FCC, pretratamiento de la carga de alimentación a FCC para remover azufre, y el incremento de conversión de azufre hacia sulfuro de hidrógeno durante la operación de FCC. Los principios de estos métodos están basados en uno o más de los siguientes procesos: hidrodeshulfurización catalítica, hidrodeshulfurización selectiva, adsorción reactiva utilizando adsorbente sólido y H_2 a elevadas temperaturas, adsorción selectiva sin utilizar H_2 y a temperatura ambiente, destilación o extracción acoplada con hidrodeshulfurización, membrana y procesos bioquímicos.

El reto de las refinerías para desulfurizar profundamente la gasolina, es cumplir con las nuevas regulaciones Tier II de la EPA sobre los contenidos de azufre como lo es alcanzar un nivel de 30 ppm de azufre en la gasolina de Estados Unidos de Norteamérica para el 2004, ya que este nivel era de 300 ppm para 1999. Cómo máximo se aceptará un tope de 80 ppm de azufre en esta gasolina para el 2007, (EPA, 1999), y todavía seguir produciendo gasolina de alto octanaje, de forma rentable.

Tabla 3.2. Diferentes alternativas para reducir azufre en la nafta de FCC. Peluso et al., (1999.)

	Ventajas	Desventajas
OPCIONES EN FCC		
1.) Disminución del punto de ebullición de la gasolina	<ul style="list-style-type: none"> • Significativa reducción de azufre. • Se logran especificaciones de T₉₀. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción importante del volumen de gasolina.
2.) Uso de catalizadores de alta transferencia de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • No afecta los volúmenes de gasolina. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduce el octanaje de la gasolina y la producción de isoamilenos. • Gasolina no entra en especificaciones.
3.) Catalizadores-aditivos para reducir azufre	<ul style="list-style-type: none"> • De bajo capital de inversión y de costos operativos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca experiencia comercial. • Incremento en la producción de coque. • Pérdida de octanaje.
4.) Disminución de la temperatura del reactor	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de 22 °C en la temperatura de reactor reduce el contenido de azufre en 7 %. 	<ul style="list-style-type: none"> • La unidad no puede operar en el modo de sobre-craqueo para producir más olefinas. • Pérdida de octanaje. • Disminuye la circulación de catalizador por los problemas de coquificación.
5.) Incremento de C/O	<ul style="list-style-type: none"> • Alta conversión. • Alta producción de gasolina. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de la producción de olefinas. • Gasolina fuera de especificaciones.
PRE-TRATAMIENTO		
1.) Hidrotratamiento de la alimentación de FCC	<ul style="list-style-type: none"> • No hay pérdida de octano. • Mejoras en la conversión de FCC. • Disminución de las emisiones de SOx. • Reduce contenido de azufre en destilados y la fracción fuel-oil. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificulta regular los niveles de bajo aromático en diesel. • Consume hidrógeno. • Alto costo.
2.) Hidrocraqueo moderado de la alimentación de FCC	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de destilados de alta calidad. • Mejora la conversión de la fracción 650 °F, y de olefinas C₃-C₄. • Incremento en la producción de nafta. • Incrementa MON. • No hay pérdida de octano. 	<ul style="list-style-type: none"> • 5 a 10 veces más costoso que el hidrotratamiento convencional. • Consume hidrógeno.
3.) Hidrocraqueo de la alimentación de FCC	<ul style="list-style-type: none"> • Incrementa la producción de destilados de alta calidad y jet-fuel. • Mejora la conversión de FCC. • No hay pérdida de octanaje. • Incremento en la producción de nafta. 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy alto costo de inversión. • Alto consumo de hidrógeno. • Baja producción de VGO desulfurados con respecto a HDS.
POST-TRATAMIENTO		
1.) Hidrotratamiento de la gasolina de FCC (corriente completa)	<ul style="list-style-type: none"> • Buena reducción de azufre. • Se procesa un menor volumen que en el pre-tratamiento de la carga a FCC. • Saturación de olefinas y aromáticas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de octanaje. • Consumo de hidrógeno.
2.) Nuevas tecnologías (OCTGain, ISAL, Synsat)	<ul style="list-style-type: none"> • Buena reducción de azufre. • No hay pérdida de octanaje. • Poca pérdida del volumen de nafta. 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de hidrógeno moderado. • Monto de inversión moderado
3.) Tecnologías de destilación (CDTECH)	<ul style="list-style-type: none"> • Buena reducción de azufre. • Baja presión de trabajo. • Bajo monto de inversión. 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca experiencia comercial. • Consumo de hidrógeno bajo. • Alto riesgo tecnológico
4.) Tecnologías de adsorción (IRVAD, S-ZORB)	<ul style="list-style-type: none"> • Buena reducción de azufre. • Baja presión y consumo de hidrógeno. • Proceso de muy baja inversión. 	<ul style="list-style-type: none"> • No existe experiencia comercial. • Alto riesgo tecnológico. • Manejo de sólidos.

3.1.1. Opciones en FCC (*in situ*)

3.1.1.1. Aditivos para la reducción de azufre *in situ*

El desarrollo de aditivos para disminuir los niveles de azufre en la nafta catalítica es una de las alternativas que más han sido exploradas en las últimas décadas por las empresas fabricantes de catalizadores. Esto se debe a la flexibilidad de manejo de estos aditivos dentro de la unidad de FCC, ya que se pueden adicionar y/o retirar bajo el criterio del refinador sin que ello involucre una parada temporal de la planta.

Básicamente, estos aditivos son catalizadores que promueven una alta transferencia de hidrógeno, donde la concentración de tierras raras y de zeolita/matriz cumplen un papel importante, siendo la matriz comúnmente la que presenta actividad para convertir los mercaptanos, disulfuros y alquitiofenos en H_2S y olefinas, y que producen un incremento en la conversión (Peluso, Spinelli, Rodríguez, 1999). Según Peluso et al. (1999), la clave de estos aditivos parece estar centrada en el número de sitios activos y su disponibilidad. En la figura N° 2.1, se resumen estas características.



Figura N° 3.1. Características de los aditivos reductores de azufre.

Actualmente se plantean dos vías por medio de las cuales se logra la desulfurización de las naftas con el uso de aditivos: mediante el craqueo de los compuestos azufrados durante la reacción, y por medio de la adsorción sobre la superficie porosa de los aditivos (Song, 2003).

Los niveles de reducción del contenido de azufre en nafta con el uso de estos aditivos se han reportado por los proveedores entre un 10 y un 30 %. El alcance de esta reducción depende fuertemente de las características de la carga (contenido de azufre, temperatura final de ebullición, entre otras.)

¿Qué tipos de compuestos azufrados son los que se desea remover? En teoría se desea remover todos los tipos de azufre presentes en la nafta, entre los cuales se tienen cadenas lineales y cadenas aromáticas. Algunos de estos se muestran en la figura N° 3.2, al mismo tiempo que se muestra su presencia a lo largo de los cortes de nafta.

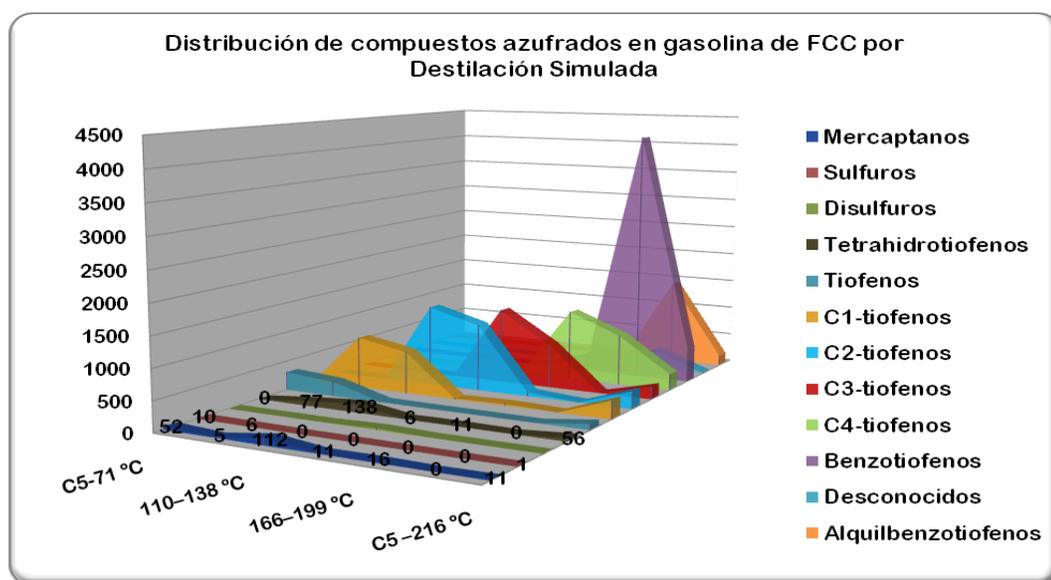


Figura N° 3.2. Distribución de los compuestos azufrados en naftas de FCC.

Es así como podemos observar en la figura N° 2.2, como los mercaptanos se encuentran en mayor cantidad en un corte de 110 a 138 °C, y aún esto es bastante poco en comparación con la cantidad que se encuentra de Benzotiofenos en cortes superiores a 199 °C. Cabe resaltar que esto impone un reto en el desempeño del aditivo porque demuestra la dificultad de poder reducir el contenido de ciertos compuestos azufrados en las fracciones más pesadas de las naftas.

La empresa Grace Davison ha desarrollado una tecnología denominada “Gasolina Sulfur Reduction” (GSR), que aún se encuentra en demostración comercial para reducir los niveles de azufre en nafta catalítica. Sin embargo, de acuerdo con los resultados que han presentado en relación a evaluaciones a escala piloto de esta

tecnología se puede observar una reducción de los niveles de azufre entre un 15-25%, también se aprecia que la reducción de azufre es más efectiva cuando la alimentación excede de 500 ppm de azufre, esto quizás se deba a un fenómeno de adsorción física o al tipo de azufre que pueden remover estos aditivos. Este aditivo parece ser bastante efectivo para remover la mayoría de las especies de azufre contenidas en la fracción liviana de la gasolina, tales como mercaptanos, tiofenos y C₂-alquitiofenos, lo cuales no pueden ser removidos al disminuir el punto final de ebullición de la gasolina (Hernández-Beltrán et al., 2001.)

La tecnología RESOLVE FCC ofrecida por la compañía Akzo Nobel (ahora Albemarle) ha encontrado en pruebas comerciales que el uso del aditivo puede lograr hasta un 25 % de reducción, cómo se puede observar en la figura N° 3.3. El elemento clave de esta tecnología es la presencia de una matriz altamente selectiva (altamente acídica) con una arquitectura de poros bastante específica que optimiza la accesibilidad a estos sitios ácidos.

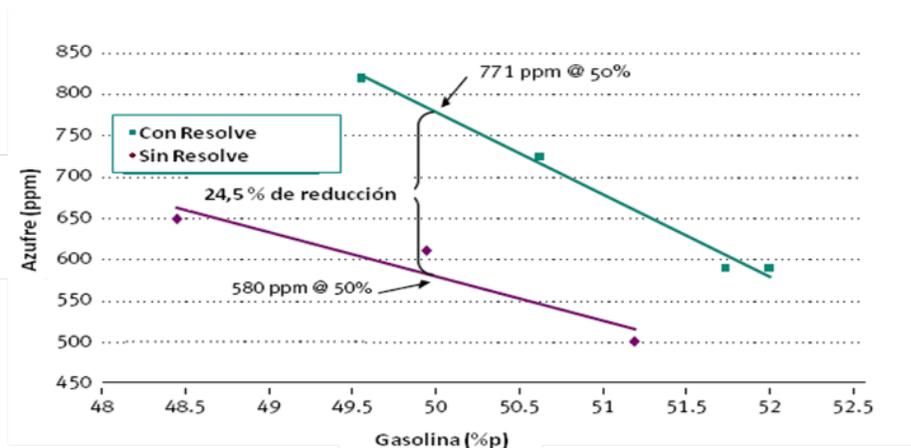


Figura N° 3.3. Azufre en gasolina, según pruebas comerciales. Albemarle, (2002).

De igual manera algunas casas comerciales fabricantes de catalizadores, como INTERCAT, han reportado que se pueden alcanzar valores de desulfurización alrededor de 20-30 % (Peluso et al., 1999.)

En términos generales la mayoría de la información revisada en relación al uso de la tecnología de aditivos para reducir azufre, confirman valores entre un 20 al 30 % de desulfurización, señalándose algunas desventajas que se pueden presentar

dependiendo del tipo de carga alimentada y las condiciones de operación utilizadas, estas desventajas se resumen a continuación:

- Disminución de un 3 % de la conversión en las unidades de FCC.
- Disminución de un 1,5 % en el rendimiento de la nafta liviana, sin cambio en el rendimiento de la nafta pesada.
- Incremento en la producción de coque en un 0,5 % p/p.
- Reducción en el número de octano, llegando a valores de 0,6 RON y 0,4 MON.
- Aunque el azufre de la carga es atrapado por el aditivo y posteriormente reacciona con el vapor en el despojador para producir H_2S , en algunos casos éste llega hasta el regenerador incrementando las emisiones de SO_x .

3.2. MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA DESULFURIZACIÓN EN FCC

Corma, Martínez, Ketley y Blair (2001), en su estudio sobre el mecanismo de remoción de azufre durante en craqueo catalítico, opinan que, a pesar de que los resultados obtenidos de las pruebas comerciales realizadas a los aditivos reductores de azufre son algo exitosos, estos están todavía lejos de ser óptimos. Por ello, creen conveniente conocer más sobre el comportamiento de los compuestos azufrados bajo condiciones de reacción de craqueo catalítico.

3.2.1. Craqueo de Mercaptanos

Corma, et al. (2001), observaron durante sus pruebas de craqueo catalítico, la formación de mercaptanos como productos primarios, probablemente provenientes de largas cadenas que contienen grupos R-S-R que están unidas a compuestos poliaromáticos en la alimentación. Sin embargo los mercaptanos detectados en los productos reaccionan muy rápidamente mostrando un claro carácter inestable. El mecanismo de reacción más esperado es el craqueo dando como productos olefinas y H_2S , en dos pasos. Un ejemplo se presenta a continuación en la figura N° 3.4, para el Sulfuro de Dibutilo (DBS):

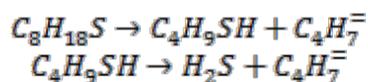


Figura N° 3.4. Mecanismo de reacción de craqueo de mercaptanos en dos pasos.

La mayoría de los mercaptanos deben craquearse cuando las condiciones de severidad aumentan durante la reacción, como la temperatura, formando gases y H₂S. Por esto, son relativamente fáciles de remover de la nafta de FCC. Resumiendo el posible camino de reacción que siguen los mercaptanos durante el craqueo, se muestra la figura N° 3.5.

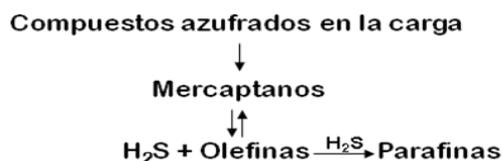


Figura N° 3.5. Formación de mercaptanos en el proceso de FCC. Corma et al., (2001.)

3.2.2. Craqueo de tiofenos y alquiltiofenos

Un importante grupo de compuestos azufrados en la gasolina, que contribuyen con más de un 60 % en peso del azufre total en la gasolina, son los tiofenos y alquiltiofenos. Estos no son tan fáciles de convertirse en H₂S y olefinas durante el craqueo, como es el caso de los mercaptanos, debido al carácter “aromático” del anillo tiofénico. En las mismas pruebas realizadas por Corma et al. (2001), para el estudio del craqueo de los mercaptanos, se observó que casi todo el tiofeno se convierte en coque, y el resto en gases y gasolina. Como aparentemente ambos, tiofenos y alquiltiofenos, necesitan una previa saturación parcial vía transferencia de hidrógeno para poder craquearse, parece lógico que los alquiltiofenos, que pueden formar carbocationes terciarios sobre la protonación deban transferir hidrógeno mucho más rápido que los tiofenos. Por lo tanto, se espera que el paso que controla el craqueo de los tiofenos y alquiltiofenos sea la transferencia de hidrógeno desde una molécula dadora de hidrógeno hacia la molécula que contiene azufre.

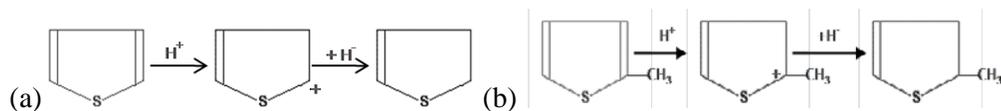


Figura N° 3.6. (a) Mecanismo de reacción de craqueo de tiofenos.
(b) Mecanismos de reacción de craqueo de alquiltiofenos.

En la figura N° 3.6, se puede observar como al agregar una molécula dadora de hidrógeno, se disminuye la conversión del gasóleo de alimentación a FCC, siendo que al reducir la longitud de la cadena, se reduce de igual manera el número de craqueos durante la reacción. Corma et al. (2001.), también se señalan cómo afecta la saturación de olefinas, disminuyendo la relación de olefinas a parafinas.

Por otro lado, la concentración final de azufre en gasolina disminuye, al favorecer el craqueo de los alquiltiofenos hacia H_2S y olefinas, disminuyendo así las reacciones competitivas de producción de tiofenos y alquiltiofenos. Es decir, se propicia la desaparición de azufre y se detiene la producción del mismo

Así mismo, se puede ver que la ciclación de cadenas alquílicas de moléculas de tiofenos conlleva a una producción de alquilbenzotiofenos como productos finales, demostrando así que el carácter secundario de los benzotiofenos se debe a la conversión de alquiltiofenos con cadenas alquílicas de más de tres átomos de carbono, hacia benzotiofenos y alquiltiofenos.

3.2.3. Craqueo de benzotiofenos, alquilbenzotiofenos y dibenzotiofenos

Una pequeña cantidad de benzotiofeno se puede hidrogenar con un anillo saturado abierto en un paso consecutivo de craqueo. Más aún, el benzotiofeno se puede alquilar produciendo alquilbenzotiofenos, los cuales hacen una parte importante del total. Siendo que la cadena alquílica lateral se puede craquear o ciclar, se puede asumir que se puede dar por un mecanismo protolítico, como se muestra en la figura N° 3.7.

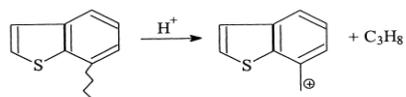


Figura N° 3.7. Mecanismo de craqueo de benzotiofenos.

En esta reacción, Corma et al. (2001), muestran como el carbocatión formado está altamente estabilizado por resonancia y puede tener un período de vida promedio bastante largo en la superficie del catalizador, con una alta tendencia a alquilar otras moléculas aromáticas y a formar coque. De modo que, tanto la reacción y la evolución del ión carbenium que queda, pueden explicar los dos productos principales observados durante la reacción de los alquilbenzotiofenos, como lo son el propano y el coque. Se hace evidente que si el craqueo protolítico se da en otros puntos de la cadena alquílica, se producirán gases con la correspondiente formación de alquilbenzotiofenos y benzotiofenos.

La última reacción a ser considerada es la ciclación de la cadena alquílica para formar dibenzotiofenos. Desafortunadamente, no se obtuvieron resultados que predigan algún mecanismo de reacción para la formación de los dibenzotiofenos.

Sin embargo, se puede decir que los benzotiofenos y los alquilbenzotiofenos siguen el esquema de reacción, según la figura N° 3.8:

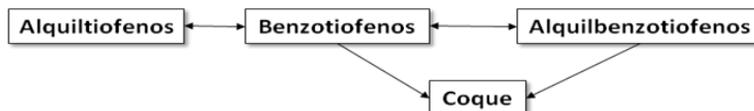


Figura N° 3.8. Relación entre las reacciones de craqueo de los benzotiofenos y alquilbenzotiofenos.

De forma general, en la figura N° 3.9, muestra el esquema de reacción concerniente a los compuestos azufrados presentes en la gasolina durante el craqueo catalítico es el siguiente:

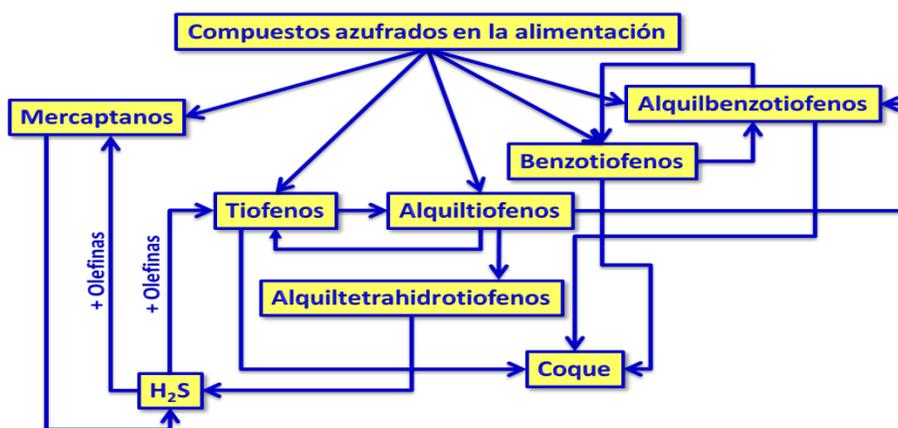


Figura N° 3.9. Relación entre las reacciones de craqueo de los compuestos azufrados presentes en la nafta de FCC.

En resumen:

- Los alquiltiofenos de cadenas cortas, pasan por reacciones de desalquilación, e isomerización, donde si las cadenas son lo suficientemente largas, las reacciones de ciclación y deshidrogenación se hacen importantes.
- Los alquiltiofenos de cadenas largas son más fáciles de remover del corte de gasolina que los de cadenas cortas.
- El benzotiofeno no es muy reactivo bajo condiciones de FCC, son difíciles de craquear, y por tanto, difíciles de eliminar de la gasolina. Más aún, además de contribuir a la formación de coque, pasa mayormente por reacciones de alquilación, produciendo compuestos azufrados que no pertenecen al corte de gasolina, y no son convertidos en otros compuestos azufrados de menor punto de ebullición dentro del corte de gasolina.
- Sin embargo, el craqueo de las cadenas alquílicas de los benzotiofenos alquilados, compuestos que no pertenecen al corte de gasolina, incrementan el contenido de azufre en gasolina y terminan convirtiéndose en benzotiofenos y alquilbenzotiofenos de cadenas cortas por medio del craqueo protolítico de las cadenas alquílicas.
- Cuando la cadena lateral es capaz de craquearse dejando un ión carbenium benzotiofénico, altamente estabilizado por resonancia, entonces este se convierte en un importante precursor de coque.

3.3. ESTUDIO SOBRE EL EFECTO DEL NIQUEL Y EL VANADIO EN LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN LA NAFTA DE FCC

Myrstad et al. (1999), realizaron pruebas sobre cargas residuales, catalizadores previamente desactivados con diferentes niveles de níquel y vanadio, y aditivos reductores de azufre, mediante la aplicación de pruebas MAT.

El aditivo utilizado, es un aditivo reductor de azufre comercial preparado por la compañía Engelhard, Zn/Al_2O_3 , y se utilizó en un porcentaje convencional de aditivos reductores de azufre de 10 % en peso.

La matriz de pruebas se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Matriz de pruebas del estudio de Myrstad et al. (1999).

N° Prueba	Catalizadores		Aditivos
	Vanadio, ppm	Níquel, ppm	
1	0	0	Sí
2	0	0	No
3	1000	0	Sí
4	1000	0	No
5	1000	500	Sí
6	1000	500	No
7	3000	0	Sí
8	3000	0	No
9	3000	1500	Sí
10	3000	1500	No

En estas pruebas se determinó que el nivel de azufre disminuye con la presencia de metales, como se muestra en la figura N° 3.10. De igual manera, se evidencia que a medida que se aumenta el contenido de metales, disminuye el contenido de azufre en nafta, pero este hecho sólo se evidencia de una forma pronunciada cuando se pasa de un catalizador sin metales a un catalizador impregnado con niveles bajos de metales.

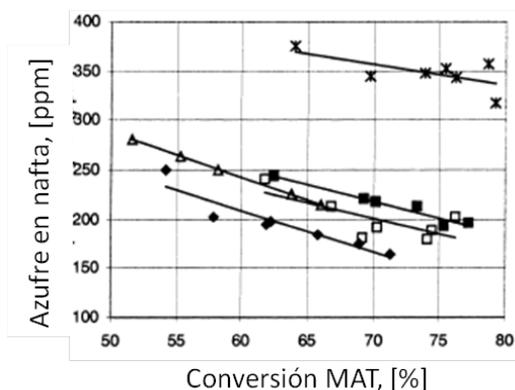


Figura N° 3.10. Concentración de azufre en nafta vs. Conversión MAT para catalizadores impregnados con metales. *: sin metales, ■: 1000 ppm V, □: 1000 ppm V, 500 ppm Ni, ◆: 3000 ppm V, △: 3000 ppm V, 1500 ppm Ni. Myrstad et al. (1999).

También se demostró que el efecto del aditivo Zn/Al_2O_3 , prácticamente se anula cuando se mezcla con catalizadores impregnados con metales. A niveles bajos de metales, quizás se pueda ver un pequeño efecto de los aditivos, pero este efecto es mucho menos apreciable que si se utilizarán catalizadores sin ser impregnados con metales.

Esto se muestra en la figura N° 3.11.

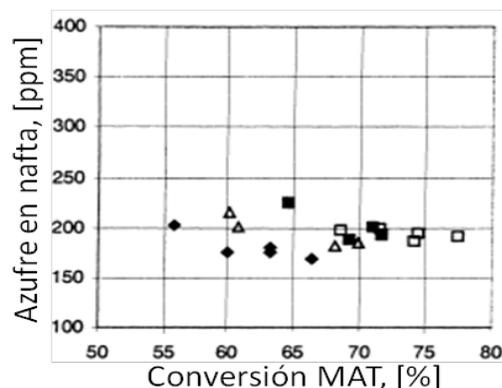


Figura N° 3.11. Concentración de azufre en nafta vs. Conversión MAT para catalizadores impregnados con metales, mezclados con 10 %p de Zn/Al₂O₃. ■: 1000 ppm V, □: 1000 ppm V, 500 ppm Ni, ◆: 3000 ppm V, △: 3000 ppm V, 1500 ppm Ni. Myrstad et al. (1999).

La causa probable de que el efecto de los aditivos reductores de azufre se vea reducido ante la presencia de catalizadores impregnados con diferentes niveles de metales, es que estos cuando se encuentran presentes tanto en los catalizadores de FCC como en los aditivos, reaccionan con las mismas especies azufradas. La presencia del níquel y el vanadio en los catalizadores es suficiente para desulfurizar las especies azufradas más reactivas, dejando las que son más difíciles de remover, como los tiofenos y los benzotiofenos, y haciendo que el uso adicional de los aditivos reductores de azufre sea despreciable. En la tabla 3.4, se puede observar cómo la disminución del contenido de ciertas especies se ve favorecido y cómo otras no son afectadas apreciablemente.

Tabla 3.4. Concentración de especies azufradas (ppm) al 70% de conversión en experimentos MAT con diferentes niveles de níquel y vanadio (ppm). Myrstad et al. (1999).

	0 V/ 0 Ni	1000 V/ 0 Ni	1000 V/ 500 Ni	3000 V/ 0 Ni	3000 V/ 1500 Ni
Azufre total	357	218	201	167	197
Mercaptanos	34	25	3	0	0
Tiofenos	31	29	27	28	36
C1-Tiofenos	68	38	72	32	44
Tetrahidrotiofenos	17	0	0	1	0
C2- Tiofenos	64	24	30	25	26
C3- Tiofenos	36	17	15	11	16
C4-Tiofenos	26	9	5	1	2
Benzotiofenos	81	77	78	68	76

Myrstad et al. (1999), señalan con este trabajo que la presencia de metales en los catalizadores de FCC logran remover algunas especies azufradas livianas, sin ayuda de los aditivos reductores de azufre, y que se requiere un aditivo que sea capaz de

remover las especies azufradas difíciles de remover como los tiofenos y los benzotiofenos, cuya existencia no ha sido reportado ni comprobado en ninguna bibliografía hasta los momentos.

Por lo antes expuesto y dado que los aditivos son similares a los catalizadores de FCC en cuanto a sus características y composición fisico-química, se puede concluir que la adición de metales, como el níquel y el vanadio, a los aditivos reductores de azufre favorecen la remoción de compuestos azufrados en las reacciones de craqueo durante las pruebas FMT, por lo que no se puede evaluar correctamente el desempeño del los aditivos como agentes reductores de azufre en las naftas de FCC, desde el punto de vista de que no se puede cuantificar la reducción de azufre debido a los aditivos y la debida a la presencia de níquel de vanadio. Es por esto que no se realizaron las desactivaciones con metales de los aditivos reductores de azufre.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CARGAS, CATALIZADORES Y ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE

La caracterización fisico-química es una de las actividades más importantes en el monitoreo de la operación de craqueo catalítico; permite entender las propiedades de la alimentación y conocer el impacto de estas en el desempeño de la unidad.

Entre las técnicas utilizadas para caracterizar cargas de hidrocarburos, se tienen las siguientes:

- Gravedad API. Es una forma de medir la densidad del hidrocarburo líquido: mientras más alto sea su valor, más liviano es el hidrocarburo analizado. Según Sadeghbeigi (1999), para un mismo rango de destilación, una carga con 26° API se craquea más fácilmente que una carga de 24° API, debido a que la primera posee más moléculas parafínicas de cadena larga.
- Factor K de caracterización. Es un valor comúnmente calculado que indica la craqueabilidad del hidrocarburo, midiendo la aromaticidad respecto a la parafinidad. Acorde con Sadeghbeigi (1999), cuando $K \geq 12,0$ se considera que la carga estudiada es parafínica, mientras que para valores de $K \leq 11,5$ se considera que es aromática

- Punto de anilina. Determina la aromaticidad de un hidrocarburo, midiendo la mínima temperatura de solubilidad entre la anilina y el hidrocarburo analizado, en una base de 50%.
- Carbón Conradson. Es un indicador del residuo de carbón que se forma luego de destruir térmicamente una muestra de hidrocarburo. Altos niveles de este residuo producen más coque y disminuyen el rendimiento de los productos deseado de FCC. En gasóleos de alimentación convencionales, el contenido de este residuo está por debajo del 5% en peso.
- Índice de refracción. Este parámetro indica la tendencia que tiene una muestra de hidrocarburo analizada, a ser refractaria o aromática. Acorde con Sadeghbeigi (1999), mientras más aromática, menos craqueable la muestra analizada.
- Viscosidad cinemática. Es un indicador de la condición parafínica o aromática de la mezcla. Mientras sea mayor este valor, es más parafínica y menos aromática la muestra analizada.
- Destilación Simulada ASTM-D1160. Consiste en una caracterización cuantitativa del intervalo de ebullición de destilados medios y ligeros, como los gasóleos de vacío entre otros. La muestra de hidrocarburo, en este caso el gasóleo de vacío se destila al vacío, para evitar el craqueo térmico con temperaturas mayores a los 538 °C, y luego es transformada a condiciones atmosféricas. El resultado son un conjunto de valores de fracciones volumétricas, en las cuales se van tomando los puntos de ebullición, desde el inicial, pasando por los obtenidos en las fracciones entre 5 y 95 % en volumen, hasta el último punto de ebullición obtenido. Este análisis no sólo permite obtener datos para ser utilizados en correlaciones como el factor K de caracterización, sino también como actúa como un indicador de la producción de aceite catalítico liviano, coque, altos niveles de metales contaminantes, y bajas conversiones.
- Determinación de nitrógeno básico. Se refiere al contenido de compuestos orgánicos nitrogenados, y se denomina *básico* debido a que puede reaccionar con ácidos. Así, estos compuestos neutralizan los sitios ácidos del catalizador,

ocasionando una pérdida temporal de la actividad del mismo y una caída en la conversión de la unidad.

- Determinación de azufre, hierro, níquel, vanadio y sodio. Su presencia contamina los catalizadores de forma temporal o permanente, e incide directamente sobre la actividad del mismo. La presencia de metales es un factor contaminante en la carga, lo cual afecta el desempeño de la unidad de craqueo catalítico. En particular, el níquel, el vanadio y el hierro, son promotores de la deshidrogenación. Su presencia acarrea problemas en el catalizador de equilibrio circulante, y causan aumentos de rendimiento en el hidrógeno y el coque, y disminución en el rendimiento de gasolina. La deshidrogenación, por otro lado, favorece el craqueo de los compuestos azufrados presentes en la carga. La presencia de sodio causa el mismo efecto dañino en el catalizador, debido a que pueden causar que las partículas de catalizador sintericen o colapsen, mediante la formación de eutécticos al unirse a los catalizadores, los cuales funden a las temperaturas que prevalecen en el regenerador

De igual forma, algunas de las técnicas para caracterizar los catalizadores y aditivos son las siguientes:

- Prueba T-Plot. Esta prueba determina las áreas superficiales totales, de zeolita y de matriz, en el catalizador y el aditivo. Permiten inferir sobre la actividad del catalizador, rendimiento de los productos y los cambios en la conversión de las pruebas FMT.
- Distribución de tamaño de partículas o particulado. Son indicadores de las propiedades de fluidización de los catalizadores y los aditivos, en especial en el particulado, la fracción de 0-40 μm . Se tienen varias fracciones de tamaño de partículas, medidas en micrones, e indican el porcentaje del catalizador o aditivo se encuentra en cada fracción. En general, la fluidización mejora a medida que se incrementa la fracción de 0-40 μm hasta cierto límite, puesto que si esta fracción es mayor a un 20% en peso, se producen problemas de fluidización, como circulación errática y taponamiento, y se producen pérdidas del material catalítico por los ciclones y el regenerador de la unidad.

- Densidad lecho aireada y densidad de lecho compacto. Las densidades de lecho, tanto aireado como compacto, también son indicadores de la fluidización del catalizador. Valores muy bajos infieren una restricción en la circulación del catalizador, y valores muy altos pueden ocasionar una pérdida excesiva del mismo.
- Pruebas de índice de atrición. El índice de atrición es una medida del desgaste del catalizador, por lo que el análisis es realizado al catalizador fresco y se basa en una gran agitación mecánica del catalizador en una especie de tolva, y luego se miden los valores de particulado para evaluar los cambios en las fracciones, específicamente la fracción 0-20 μ m respecto al valor inicial.
- Pruebas de inducción de plasma acoplada, y fluorescencia por rayos X. Estas pruebas permitieron identificar y cuantificar los compuestos químicos, como las alúminas y tierras raras, presentes en la composición de los catalizadores y aditivos. Las tierras raras sirven como puente estabilizador entre las moléculas de alúmina que conforman la estructura de las zeolitas, previniendo que estas se separen cuando el catalizador alcanza las elevadas temperaturas de FCC, mejorando así su estabilidad hidrotérmica. Incrementan la actividad de la zeolita y el rendimiento de gasolina.

Es importante señalar que los catalizadores están compuestos por material zeolítico (microporos) y matriz (mesoporos). La zeolita, o de forma apropiada, faujasita, es el principal ingrediente del catalizador de FCC. Provee selectividad hacia el producto y mucha de la actividad catalítica. Está conformada básicamente por tetraedros de sílica y alúmina. La matriz contribuye a un mejor desempeño del catalizador de FCC: provee los primeros sitios activos para el craqueo de largas cadenas de moléculas que no pueden acceder a los pequeños poros de las zeolitas (diámetro de poros de 8 Å aproximadamente). Luego de ser pre-craqueadas, estas cadenas ahora más cortas, pueden volver a ser craqueadas por los sitios activos de las zeolitas. Por otro lado, la matriz sirve de trampa para capturar algo del vanadio y del nitrógeno básico presente en la carga, lo que evita el envenenamiento de la zeolita. Es por esto que se hace importante la medición de sus respectivas áreas, de modo de establecer cuanto de

cada parte, zeolita y matriz, está en contacto físico con las moléculas de hidrocarburo de la carga, y así poder inferir sobre los posibles resultados en cuanto a conversión de FCC y rendimiento de los productos.

Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores de equilibrio permiten obtener información sobre las condiciones en las cuales opera la unidad, debido a que sus propiedades físicas y químicas proveen datos sobre el ambiente al cual han sido expuestos.

3.5. UNIDADES DE DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD PARA CATALIZADORES Y SÓLIDOS EN FCC

Dos de las pruebas más utilizadas en la industria de refinación, y específicamente en Intevep, son las conocidas como Test de Microactividad en Lecho Fijo, MAT, y Test de Microactividad en Lecho Fluidizado, FMT. La microactividad del catalizador es una medida de la capacidad del catalizador a convertir un gasóleo de carga a productos livianos (<221 °C) y coque (Revetti, s.f.) Para la elaboración de los procedimientos a seguir en estas pruebas de microactividad realizadas por Intevep, Revetti se basó en la norma ASTM D3907: Método de Prueba Estándar para evaluar Catalizadores de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) mediante Pruebas de Microactividad. La diferencia entre las pruebas MAT y FMT radica en la fluidización del lecho catalítico de reacción en las pruebas FMT, el cual se logra mediante la aplicación de un flujo de gas. Explicaremos con más detalle el esquema que define el test de microactividad en lecho fluidizado, dado que este será el que se utilizara en este estudio.

3.5.1. Test de Microactividad en Lecho Fijo, MAT

Básicamente se toma una cantidad de catalizador se somete a condiciones de temperatura y flujo transversal de nitrógeno, y le es inyectado una cantidad de gasóleo de carga a un flujo controlado por un tiempo determinado, el gasóleo reacciona con el catalizador y los productos que se obtienen, que son gas de refinería, producto líquido, el cual es una mezcla de gasolina y aceites livianos y

pesados, y coque, se cuantifican, y se identifican los compuestos que los conforman, mediante la cromatografía gaseosa, destilación simulada, y análisis de carbón sobre catalizador, respectivamente, con esta data se calcula cuanto del gasóleo se convirtió en gasolina y se presenta como un % en peso del gasóleo.

3.5.2. Test de Microactividad en Lecho Fluidizado, FMT

Esta prueba busca cuantificar la microactividad de los catalizadores de craqueo catalítico fluidizado o FCC en lecho fluidizado. El equipo está formado por un reactor de cuarzo, donde se lleva a cabo la reacción de craqueo catalítico, y que tiene un disco poroso en la parte inferior sobre el que se coloca el catalizador, una corriente de nitrógeno lo mantiene en forma de un lecho fluidizado cautivo, el gasóleo de alimentación es inyectado justamente en la base de este lecho para que el gasóleo entre en contacto con la columna completa de catalizador. En la Figura N° 3.10, se pueden observar estas características. La diferencia entre esta técnica y el MAT, es que en el FMT, lecho donde se aloja el catalizador se encuentra fluidizado por una corriente de gas inerte, N_2 , la cual se encuentra representada por flechas azules en la figura N° 3.12.

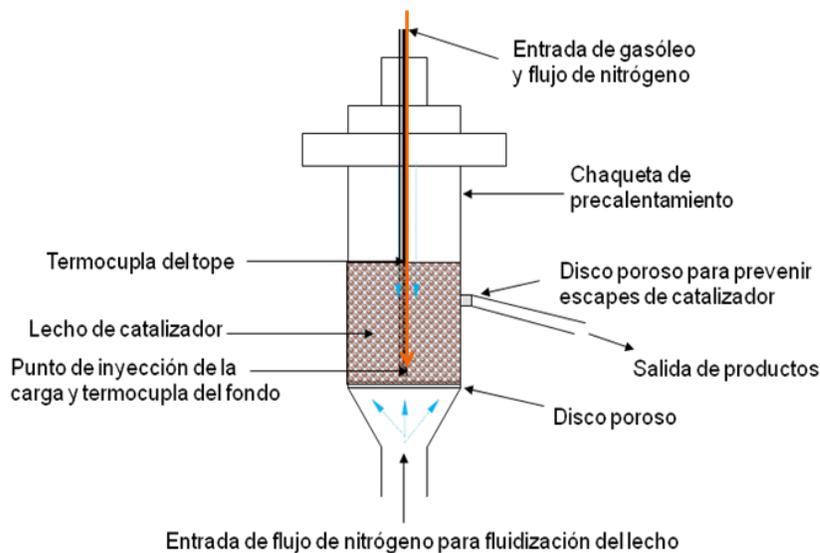


Figura N° 3.12. Representación de un Reactor para FMT.

Los productos líquidos y gaseosos son despojados con nitrógeno y se arrastra a una trampa fría, para atrapar el producto líquido y el producto gaseoso es cuantificado por desplazamiento de líquido en una trampa de agua salada.

Al llevarse a cabo la reacción, se obtiene el producto sólido (coque) depositado sobre el catalizador, el producto líquido que es recolectado en una trampa sumergida en un baño de enfriamiento, y el producto gaseoso, el cual es recolectado en un sistema de dos colectores, uno con solución salina y otro vacío. A medida que se va recolectando el gas en el colector de solución salina, por desplazamiento del fluido debido al principio de vaso comunicante, se va recolectando su equivalente en volumen de solución salina en el colector vacío que reposa en una balanza, para determinar su peso y así poder determinar, mediante cálculos estequiométricos, el peso del gas producto. Una vez determinados los pesos de todos los productos recolectados, se someten a análisis para poder determinar sus características, entre ellas el contenido de azufre. Estos son los análisis que deben ser realizados por el analista que realiza las pruebas FMT, y se muestran en etiquetas de bordes punteados color naranja en la figura N° 3.13. Existen otros análisis que son requeridos para determinar otras propiedades de los productos o para confirmar los resultados obtenidos por el analista.

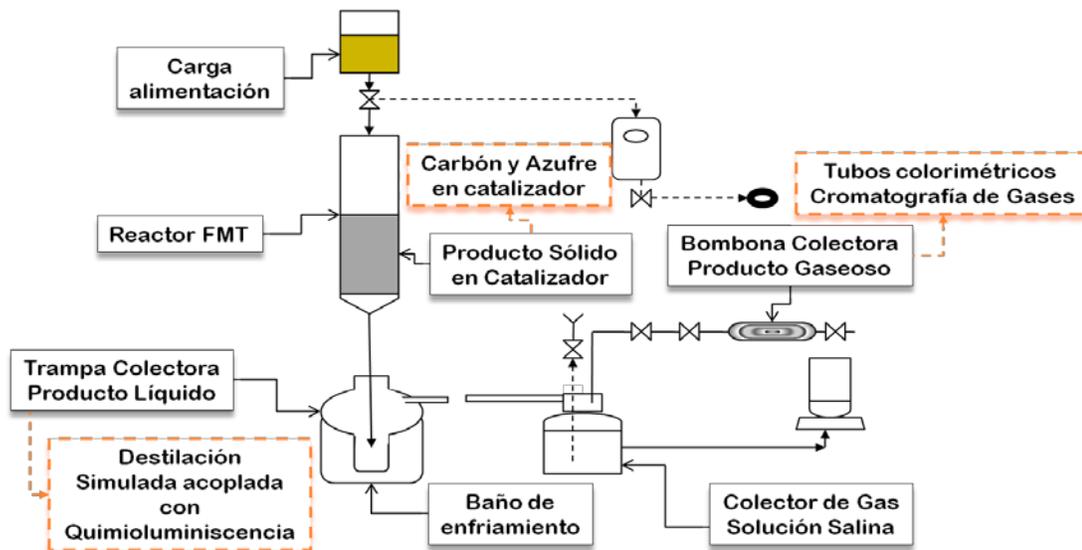


Figura N° 3.13. Esquema que sigue el Test de Microactividad en Lecho Fluidizado, FMT.

3.6. TÉCNICAS PARA MEDICIÓN DE AZUFRE

3.6.1. Muestras gaseosas

3.6.1.1. Cromatografía de gases

La cromatografía gas-líquido se basa en la distribución de una muestra conocida como analito, entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica (Skoog, 2001). Entre los componentes básicos de un instrumento para la cromatografía de gases se tiene, un gas detector, un sistema de inyección de muestra, una columna cromatográfica, un horno y un sistema de detección. Los gases portadores deben ser químicamente inertes. En cuanto a los detectores, se tienen los de ionización de llama (FID) y los de conductividad térmica (TCD), entre otros. En particular, el FID detecta el compuesto azufrado al pasar la muestra gaseosa por la columna, y es esta detección la que permite determinar la cantidad de azufre en una muestra gaseosa, producto de una reacción de craqueo catalítico.

3.6.1.2. Tubo colorimétrico

Son tubos detectores de H₂S, que contienen un material sólido que adsorbe el gas al mismo tiempo que señala la cantidad en peso que lograr absorber. El material sólido cambia de color blanco al color marrón a medida que va absorbiendo H₂S. Para esto hace uso de una bomba de succión manual.

El principio de reacción es el siguiente se muestra en la figura N° 3.14:

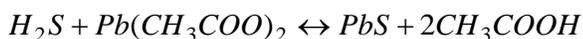


Figura N° 3.14. Reacción entre el elemento activo que adsorbe el H₂S en el tubo colorimétrico.

3.6.2. Muestras líquidas

3.6.2.1. Quimioluminiscencia

La aplicación de la quimioluminiscencia a la química analítica es de desarrollo relativamente reciente. Las reacciones químicas que producen quimioluminiscencia son pocas, limitando así, el procedimiento a un número relativamente pequeño de especies. No obstante, algunos de los compuestos que reaccionan dando quimioluminiscencia son componentes importantes del medio ambiente. Para estos casos, la alta selectividad, la sencillez y la extrema sensibilidad del método son la causa de su creciente utilización (Skoog, 2001).

La quimioluminiscencia se produce cuando una reacción química genera una especie electrónicamente excitada, que emite luz cuando vuelve al estado fundamental o que transfiere su energía a otra especie que, posteriormente, da lugar a una emisión. La figura N° 3.15, representa las reacciones químicas que explican el fenómeno de la quimioluminiscencia.

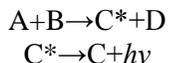


Figura N° 3.15. Reacción química de la quimioluminiscencia.

Aquí, C* representa a la especie C en el estado excitado, el espectro de luminiscencia es el del producto de reacción C. La mayoría de las reacciones quimioluminiscentes son considerablemente más complicadas de lo que sugieren las reacciones anteriores. Los métodos quimioluminiscentes tienen, generalmente, una elevada sensibilidad, ya que, en ausencia de ruido, se miden bajos niveles de radiación. De estos métodos, uno de los más importantes, en fase gaseosa, se utiliza para la determinación de compuestos azufrados de la atmósfera, como el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de azufre y los mercaptanos. En estos casos la muestra se quema en una llama de hidrógeno para dar un dímero de azufre, que posteriormente se descompone emitiendo luz. Por ejemplo, en la figura N° 3.16, se muestran las reacciones con el dióxido de azufre,

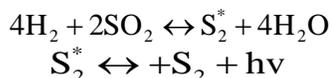


Figura N° 3.16. Reacción química del SO₂ por quimioluminiscencia.

Su intensidad es proporcional al dímerno de azufre excitado. Esta técnica de quimioluminiscencia en llama se emplea para la detección de especies azufradas o fosforadas en el eluyente de las columnas de cromatografía de gases.

3.6.2.2. Fluorescencia RX

La técnica que se encarga de esta tarea recibe el nombre de espectrometría de fluorescencia de rayos X. Los equipos instrumentales que se utilizan para este fin son los espectrómetros de fluorescencia de rayos X. Para aplicar esta técnica, se recurre al uso de las normas ASTM D2622-08 y ASMT D4294-08a. Es llamada así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos. El estudio sigue la ley de Bragg, que se expresa en la figura N° 3.17:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Figura N° 3.17. Ley de Bragg.

En la figura N° 3.18, se muestra un haz difractado por fluorescencia RX. Midiendo el valor del ángulo θ al que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, como el espaciado d del cristal analizador es conocido, se puede calcular lado de onda λ de cada una.

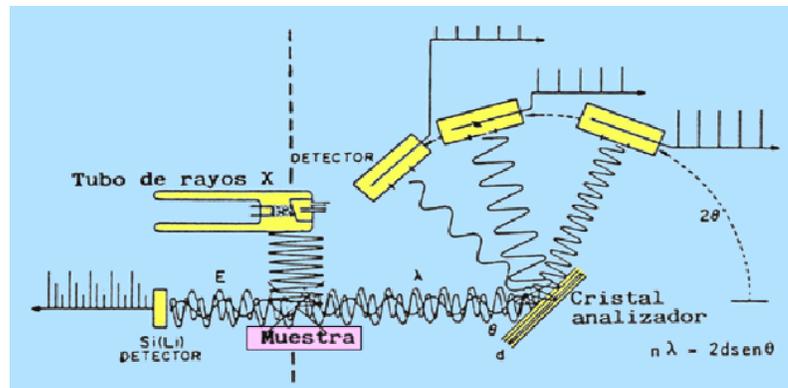


Figura N° 3.18. Haz difractado por fluorescencia RX.

Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de su intensidad nos da la composición cuantitativa.

3.6.2.3. Fluorescencia Ultravioleta

Otro estándar para la determinación de azufre en las muestras de gasolina, se encuentra en la norma ASTM D 5453-06, por fluorescencia ultravioleta. Este método cubre la determinación de azufre total en la muestra analizada, con un contenido menor al 0,35 % de halógenos. Las muestras son inyectadas en la bota del equipo, la cual es insertada en el tubo de combustión de alta temperatura donde el azufre se oxida a dióxido de azufre (SO_2) en una atmósfera rica en oxígeno. El agua producida durante la combustión es removida y los gases de combustión son inmediatamente expuestos a luz ultravioleta (UV.) El SO_2 absorbe la energía de la luz UV y se convierte en una forma excitada del mismo, SO_2^* . La fluorescencia emitida por el SO_2^* a medida que retorna a su estado estable, SO_2 , es detectada por un tubo fotomultiplicador y la señal resultante es una medida del azufre contenido en la muestra.

3.6.3. Muestras sólidas

3.6.3.1. Combustión de azufre sobre catalizador

En este método el azufre se determina pesando una pequeña porción de la muestra en un crisol de cerámica, adicionando hierro metálico y el LECOCEL como catalizadores. El LECOCEL está constituido por una aleación de hierro en forma de aros. La muestra es colocada en un pedestal que se introduce en un horno calentado por inducción. Dentro del horno, la muestra es purgada con oxígeno para obtener una atmósfera libre de gases atmosféricos. Al iniciarse el calentamiento por inducción se produce la combustión de la muestra y los gases de la misma son liberados. Estos gases son arrastrados por una corriente de helio por unas series de trampas en donde es removido el vapor de agua y el dióxido de carbón, finalmente el dióxido de azufre

es llevado a la celda de detección infrarrojo. El microprocesador hace la conversión del dióxido de azufre a azufre total. Es el mismo procedimiento que se realiza para determinar el contenido de carbón en el catalizador luego de llevarse a cabo la reacción.

3.6.3.2. Inducción de Plasma Acoplada

El método analítico de Inducción de Plasma Acoplada (ICP) es una técnica usada para detectar las trazas de metales en muestras provenientes del medio ambiente. La meta del ICP es hacer que los elementos emitan su onda específica de luz la cual puede ser medida.

El hardware del ICP está diseñado para generar plasma, el cual es un gas en el que hay átomos presentes en estado ionizado. El ICP necesita estrictamente que las muestras a analizar estén en solución, se puede literalmente tapar la instrumentación si se meten cuerpos sólidos.

En la figura N° 3.19., se muestra la estructura del plasma, y el equipo de ICP.



Figura N° 3.19. Equipo de ICP.

La luz emitida por los iones o los átomos en el ICP, es convertida a señales eléctricas por el fotomultímetro en el espectrómetro. La intensidad de la señal de electrón es luego comparada con intensidades medidas previamente de una concentración conocida del elemento y una concentración es archivada. Cada elemento puede tener muchas ondas en el espectro que es usado para su análisis.

3.7. DEFINICIÓN DE CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y PORCENTAJE DE REDUCCIÓN DE AZUFRE

3.7.1. Conversión

Se conoce como el grado de avance de una reacción y permite conocer cuántos moles de un producto se han formado por cada mol de reactante alimentado. Se define X_A como:

$$X_A = \frac{\text{moles de A que reaccionaron}}{\text{moles de A alimentados}}, \quad \text{Ec. 1}$$

siendo A el reactante alimentado.

En el caso del presente estudio, la conversión estará referida a la carga de alimentación gasóleo de vacío de cada caso de estudio.

3.7.2. Rendimiento

Se conocen dos definiciones, una basada en el cociente de las velocidades de reacción y otra en el cociente de las velocidades de flujo molar.

En el primer caso, el rendimiento en un punto se puede definir como el cociente de la velocidad de reacción de un producto dado entre la velocidad de reacción del reactivo clave A. Se conoce como rendimiento instantáneo, Y_D :

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}, \quad \text{Ec. 2}$$

siendo D el producto deseado, r_D la velocidad de reacción de D, y r_A la velocidad de reacción de A.

En el caso del rendimiento de una reacción basado en las velocidades de flujo molar, el rendimiento global, \tilde{Y}_D , se define como el cociente de los moles de producto formados al final de la reacción entre el número de moles del reactivo clave a que se consumieron.

$$\tilde{Y}_D = \frac{F_D}{F_{A_0} - F_A}, \quad \text{Ec. 3}$$

siendo F_D el flujo de moles de D, F_{A0} el flujo de moles iniciales de A, y F_A el flujo de moles final de A.

3.7.3. Porcentaje de reducción de azufre

Se define como la fracción del contenido de azufre en nafta que se ha reducido luego de realizadas las pruebas FMT con aditivo, con respecto al contenido de azufre en nafta medido sin haber aplicado aditivo a la prueba FMT.

$$\% \text{ Reducción } S = \frac{S}{S_0} \times 100, \quad \text{Ec. 4}$$

siendo S el contenido de azufre en nafta con aditivo, y S_0 el contenido de azufre en nafta sin aditivo.

CAPÍTULO IV

MARCO METODOLÓGICO

4.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El esquema resume de manera más concisa y explicativa, los pasos generales y detallados para llevar a cabo este estudio, que se presenta en la figura N° 4.1.



Figura N° 4.1. Esquema general del procedimiento experimental.

Antes de realizar la caracterización, se identificó inequívocamente cada muestra, dado que estas no podrán ser llamadas por su nombre comercial, por acuerdos de confidencialidad entre los fabricantes proveedores y PDVSA Intevep.

Es así como se plantearon dos casos de estudio:

- Caso-A: corresponde al caso de estudio de la carga con mayor contenido de azufre.
- Caso-B: corresponde al caso de estudio de la carga con menor contenido de azufre.

Con base en esto, se identificaron las cargas de esta manera:

- Carga-A: es una carga de gasóleo de vacío que se alimenta a la unidad de FCC de la Refinería de Cardón, de la cual el 50% en volumen es previamente hidrotratada a las condiciones de severidad con las que se realiza el hidrotratamiento para desulfurizar, y por tanto posee un mediano contenido de azufre, lo cual representa para el presente estudio el caso más desfavorable entre las cargas que se pueden desulfurizar con aditivos reductores de azufre.
- Carga-B: es una carga de gasóleo de vacío que se alimenta a la unidad de FCC de la Refinería de Amuay, la cual es en su totalidad previamente hidrotratada a las condiciones de severidad con las que se realiza el hidrotratamiento para desulfurizar. El gasóleo de vacío en esta refinería posee un menor contenido de azufre, el cual modela un caso de bajo azufre de las cargas que se pueden desulfurizar con aditivos reductores de azufre.

Los catalizadores se identificaron de la siguiente manera, considerando que para cada caso de estudio se utilizó el catalizador correspondiente a su operación en planta, y se tiene bajo dos condiciones, ya usado o de equilibrio, y fresco, que todavía no ha sido usado:

- Ecat-A: es el catalizador de equilibrio que corresponde a la Refinería de Cardón, y que fue tomado como muestra directamente de la tolva de catalizador circulante de la unidad de FCC.
- Ecat-B: es el catalizador de equilibrio que corresponde a la Refinería de Amuay, y que fue tomado como muestra directamente de la tolva de catalizador circulante de la unidad de FCC, en las fechas de inicio de la evaluación.
- Fcat-A: es el catalizador fresco que corresponde a la Refinería de Cardón, y que fue tomado directamente del empaque de fábrica, en las fechas de inicio de la evaluación.

- Fcat-B: es el catalizador fresco que corresponde a la Refinería de Amuay, y que fue tomado directamente del empaque de fábrica, en las fechas de inicio de la evaluación.

Y en cuanto a los aditivos reductores de azufre, se identificaron considerando el caso de estudio y el número de la casa comercial. Se pidieron muestras de aditivos de tres casas comerciales, según la especiación de azufre de las naftas obtenidas de la unidad de FCC de cada caso de estudio (véase anexo 8.1 y anexo 8.2), dando un total de seis aditivos:

- AD1-A: es el aditivo de la casa comercial 1, para ser utilizado en el Caso-A, para desulfurizar la Carga-A.
- AD2-A: es el aditivo de la casa comercial 2, para ser utilizado en el Caso-A, para desulfurizar la Carga-A.
- AD3-A: es el aditivo de la casa comercial 3, para ser utilizado en el Caso-A, para desulfurizar la Carga-A.
- AD1-B: es el aditivo de la casa comercial 1, para ser utilizado en el Caso-B, para desulfurizar la Carga-B.
- AD2-B: es el aditivo de la casa comercial 2, para ser utilizado en el Caso-B, para desulfurizar la Carga-B.
- AD3-B: es el aditivo de la casa comercial 3, para ser utilizado en el Caso-B, para desulfurizar la Carga-B.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO

4.2.1. Caracterización fisicoquímica de las cargas

Esta caracterización comprendió la determinación de los siguientes parámetros:

- Gravedad API.
- Factor K de Caracterización.
- Punto de Anilina.
- Carbón Conradson.
- Índice de Refracción.

- Viscosidad Cinemática.
- Destilación Simulada ASTM-D1160.
- Determinación de nitrógeno básico, azufre, níquel, vanadio y sodio.

4.2.2. Caracterización fisicoquímica del Catalizador Fresco y el Catalizador de Equilibrio

Esta caracterización comprendió la determinación de los siguientes parámetros:

- Prueba T-Plot.
- Distribución de tamaño de partículas o particulado.
- Tamaño promedio de partícula.
- Densidad lecho aireado.
- Densidad de lecho aparente.
- Índice de atrición.
- Pruebas de inducción de plasma acoplada, ICP
- Fluorescencia por rayos X.

4.2.3. Caracterización fisicoquímica de los aditivos

De igual forma que para los catalizadores, en esta caracterización se determinaron los siguientes parámetros:

- Prueba T-Plot.
- Distribución de tamaño de partículas o particulado.
- Tamaño promedio de partícula.
- Densidad lecho aireado.
- Densidad de lecho aparente.
- Índice de atrición.
- Pruebas de inducción de plasma acoplada, ICP
- Fluorescencia por rayos X.

4.3. SELECCIÓN DEL CATALIZADOR BASE A UTILIZAR EN LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS

A continuación se presenta con detalle los pasos seguidos para definir el catalizador base.

4.3.1. Desactivación hidrotérmica y con metales del catalizador fresco

Una vez realizada la caracterización fisico-química, se desactivaron los catalizadores hidrotérmicamente a 1400 °F, 1450 °F y a 1500 °F, con inyección continua de vapor de agua durante 7 horas. La desactivación del catalizador simula el efecto de los procesos de reacción y regeneración a los cuales son sometidos los catalizadores en la operación en refinería. Esto permitió determinar si el catalizador pierde actividad bajo estas condiciones, y como repercute sobre el rendimiento de los productos de la reacción de craqueo en el reactor.

La desactivación con metales se realizó sometiendo primero los catalizadores a una impregnación previa con naftenato de níquel y tereftalato de vanadio, y luego calcinando las muestras para lograr la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. Finalmente estos catalizadores fueron sometidos a Ciclos de Vapor y Propileno (CPS), durante 8 horas, como se muestra en la figura N° 4.2.



Figura N° 4.2. Procedimientos de CPS.

Esto permitió estudiar el efecto de la presencia de los metales en el proceso de craqueo de cada una de las cargas de estudio

4.3.2. Regeneración del catalizador de equilibrio

El catalizador de equilibrio, tal como es tomado de la tolva de catalizador circulante, es de un color grisáceo ya que se encuentra impregnado de restos de coque, producto del continuo uso en las unidades de FCC, y en algunos casos, del tipo de combustión de la unidad. Es por esto que se sometió a un ciclo de calcinamiento para ser regenerado. Se colocó la muestra en una estufa, a cuatro horas de calentamiento continuo hasta llegar a los 600 °C, y luego de alcanzada esta temperatura, se dejó fija para calcinar durante 4 horas más. Al finalizar del proceso de regeneración, se obtiene un catalizador de color crema.

4.3.3. Aplicación de FMT y análisis de los productos

Como se mencionó con anterioridad, esta prueba busca cuantificar la microactividad de los catalizadores de Craqueo Catalítico Fluidizado o FCC pero en reactores de lecho fluidizado.

Al llevarse a cabo la reacción, se obtuvo el producto sólido depositado (coque) sobre el catalizador, el producto líquido fue recolectado en una trampa sumergida en un baño de enfriamiento, y el producto gaseoso, fue recolectado en un sistema de dos colectores con solución salina, como fue descrito en la revisión bibliográfica.

Una vez determinados los pesos de todos los productos recolectados, se sometieron a análisis. El producto líquido fue envasado en un vial para su análisis por destilación simulada. Al producto gaseoso se le realizó una cromatografía de gases. Al catalizador se le realizó una prueba de combustión de carbón sobre catalizador.

4.3.4. Balances de masa, globales y en azufre

Seguidamente, los productos fueron cuantificados en un balance de masa global, para lo cual se utilizaron hojas de balance en Excel proporcionadas por Intevp, en la que se suministran los siguientes datos:

- Masas de las muestras de estudio: carga, catalizador y aditivo.
- Masas de los productos: líquidos, gases y sólidos.
- Valores obtenidos en la destilación de productos líquidos.

- Valores obtenidos en la cromatografía de gases.
- Masa del coque producto depositado sobre el catalizador.

La hoja calcula el balance de masa comparando la masa de carga que entra al reactor con la masa total de productos obtenidos. Adicionalmente se calculó la conversión, rendimientos, selectividades, entre otros datos, de los productos y la comprobación de que la prueba fue exitosa, con el cierre de balance de masa cercano al 100%, con un error asociado de $\pm 5\%$, consecuencia de la inclusión de todos los posibles errores de pesada, equipos e instrumentos, y errores humanos.

En principio los datos de los productos fueron registrados en una hoja como la que se presenta en la figura N° 4.3, donde se lleva un registro de la prueba FMT aplicada en el laboratorio.

EXPERIENCIA F1008	FECHA 21/04/08	CATALIZADOR Ecat-B	ADITIVO AD3-B 1450 °F- 20%	REACTOR VACÍO 103,915 g	TRAMPA VACÍA 160,283 g	PESO LÍQUIDO 986 g
		CARGA Carga-B	CONDICIÓN C/O:6,5 Adit:1,612 g	REC+PROD 103,922 g	TRAMP+PROD 161,314 g	DRAGGER 220 ppm
EXPERIENCIA F1009	FECHA 21/04/08	CATALIZADOR Ecat-B	ADITIVO AD3-B 1450 °F- 30%	REACTOR VACÍO 103,917 g	TRAMPA VACÍA 160,323 g	PESO LÍQUIDO 1052 g
		CARGA Carga-B	CONDICIÓN C/O:6,5 Adit:2,418 g	REC+PROD 103,924 g	TRAMP+PROD 161,319 g	DRAGGER 300 ppm

Figura N° 4.3. Fragmento de la hoja de datos de las pruebas FMT.

En la figura N° 4.4, se muestra un fragmento importante de la hoja de cálculo que contiene el balance de masa de toda la reacción llevada a cabo.

DATOS DE OPERACION DEL FMT				
Temperatura de reacción, C	530			
Peso total de carga inyectado, g	1,240			
Peso de aditivo, g	0,806			
Peso de catalizador cargado al reactor, g	0,000			
Volumen de gases de craqueo y purga recogidos, cc	879,31	1020		
Peso del producto líquido recuperado, g	0,85	161,359		
Peso del producto recuperado en la 2 trampa, g	0,000	160,507		
Peso del residuo no desalojado, g	0,024	106,475		
Carbón en catalizador gastado (LECO). %p	0,482	106,451		
ANALISIS DE GASES DE CRAQUEO Y PURGA.		DESTILACION SIMULADA	0,112	
%Molar de Dióxido de carbono, CO ₂	0,101	Gases disueltos (IBP-16 C), %P	1,270	
%Molar de Monóxido de carbono, CO	0,001	Rend. de gasolina (IBP-221 C), %P	53,800	53,80
%Molar de Nitrógeno, N	81,097	Rend. de LCO ó ACL (221-345 C), %P	24,400	24,40
%Molar de Sulfuro de hidrógeno, H ₂ S	0,000	Rend. de HCO ó ACP (345 C+), %P	20,530	
% Molar de Oxígeno, O ₂	0,295	CARACTERISTICAS DE LA CARGA		
%Molar de Hidrogeno, H ₂	1,799	Gravedad especifica a 60 F	0,916	
%Molar de Metano, CH ₄	1,176	Carbón Conradson , %P	0,260	
%Molar de Etano, C ₂ H ₆	0,383			
%Molar de Etileno, C ₂ H ₄	0,607	BALANCE DE MASA, %P	95,652	

Figura N° 4.4. Fragmento de la hoja de cálculo del balance de masa.

Para realizar el balance en azufre, se utilizó de igual forma una hoja de cálculo en Excel. Se siguió el modelo de la hoja del balance global y se generó una hoja de cálculo donde se pueda obtener el contenido de azufre por cada producto obtenido. Los datos suministrados en esta hoja, en la figura N° 4.5, la mayoría provienen de la hoja de balance de masa global, a excepción de los valores de H₂S en el gas, y de las destilaciones simuladas en azufre líquido, estos se obtuvieron mediante análisis directos de los productos.

	Masa de carga (g)	1,24		
Carga	Azufre en carga (%p)	1,25		
	Masa de Azufre Carga (g)	0,0155	15,5	mg
	Masa de catalizador (g)	7,657		
Catalizador	Azufre en catalizador (% p)	0,42%		
	Masa de Azufre Catalizador (g)	0,03208283	32,08	mg
	Rendimiento Total gas (C1-C4)(%p)			
Gas	H2S en Gas (%peso)	0,39%		
	Masa de gas (g)	0,30		
	Masa Azufre Gas (g)	0,00118446	1,2	mg
	Rendimiento líquido Total(%p)	81,0		
	Rendimiento Gasolina(%p)	48,7		
	Rendimiento LCO(%p)	17,5		
	Rendimiento HCO(%p)	14,7		
	Rendimiento Coque(%p)	3,5		
	Masa de líquido Total(g)	1,005		
Líquidos	Masa Gasolina(g)	0,604		
	Masa LCO(g)	0,217		
	Masa HCO(g)	0,183		
	Masa de Coque (g)	0,035		
	Azufre en gasolina (%p)	0,08%		
	Azufre en LCO (%p)	0,78%		
	Azufre en HCO (%p)	0,70%		
	Azufre en gasolina (g)	0,00048452		
	Azufre en LCO (g)	0,00170138		
	Azufre en HCO (g)	0,0012748		
	Masa Azufre Líquido (g)	0,0034607	3,46	mg
	Azufre Total en productos (g)	0,03672799	36,7	mg

Figura N° 4.5. Hoja de balance de masa en azufre.

Todos los resultados obtenidos fueron tabulados y graficados, para así poder ser analizados en base a números y tendencias, principalmente.

4.3.5. Selección del catalizador base a utilizar

Luego de analizar los resultados obtenidos de las pruebas, se determinó el catalizador que representa mejor las condiciones de operación de los reactores de FCC de las plantas escogidas para este estudio, y que sirve como base para la posterior

evaluación de aditivos, mediante la comparación entre los resultados obtenidos a las diferentes condiciones de desactivación. Específicamente, los parámetros para elegir dicho catalizador fueron los valores de conversión y rendimiento de los productos, y el efecto sobre el contenido de azufre principalmente en el producto líquido. Cabe destacar que los aditivos se usan con el catalizador en las pruebas de actividad, y está sometido a las condiciones de desactivación planteadas para los aditivos.

4.4. EFECTO DE LA DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE

A continuación se presenta con detalle los pasos a seguir para evaluar el efecto de la desactivación hidrotérmica en las áreas superficiales de los aditivos.

4.4.1. Desactivación hidrotérmica de los aditivos

A fin de establecer si es necesario para la evaluación de estos sólidos el estudio de desactivación se realizarán los siguientes ensayos: se desactivarán los aditivos, hidrotérmicamente a 1400 °F, 1450 °F y a 1500 °F, con inyección continua de vapor de agua al 100% durante 7 horas. Cabe destacar que el aditivo AD3-B, fue desactivado en mezcla con el Ecat-B, a 10%, 20% y 30% en peso, debido a sugerencias del fabricante proveedor.

Estas pruebas permitieron determinar si el aditivo pierde actividad bajo estas condiciones, y como influyo sobre la obtención de los productos de la reacción de craqueo en el reactor.

4.5. DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE, BAJO DESACTIVACIÓN CON METALES Y CPS

Como se vio en la revisión bibliográfica, existen estudios que describen detalladamente cómo la impregnación de material catalítico, catalizadores y aditivos, favorecen la desulfurización de la gasolina. Inclusive, este efecto se pudo observar y concluir en la selección del catalizador base, lo que será discutido más adelante. Es

por esta razón que se decidió no estudiar el desempeño de los aditivos reductores de azufre, bajo impregnación con metales, principalmente porque la reducción de azufre se ve ayudado por la presencia de estos metales, y no se podría ver el estudio de los aditivos por si solos.

4.6. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS BAJO DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA A DIFERENTES PROPORCIONES VARIABLES DE ADITIVO EN EL INVENTARIO

Durante la evaluación del desempeño de los aditivos bajo desactivación hidrotérmica se utilizaron porcentajes en peso en el inventario que van desde el 5 % en peso hasta el 20 % en peso, según las recomendaciones de los fabricantes proveedores para cada uno de los aditivos, en base al porcentaje de reducción predicho por los mismos. En la figura N° 4.6, se muestra la matriz de pruebas para el caso de desactivación hidrotérmica de los aditivos del Caso-A.

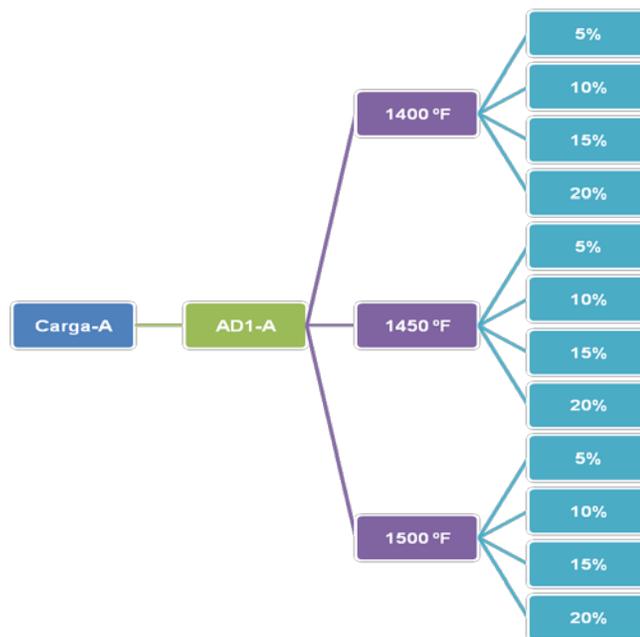


Figura 4.6. Matriz de pruebas FMT para la evaluación del desempeño del aditivo AD1-A, bajo desactivación hidrotérmica. Caso-A.

En la figura N° 4.7, se muestra la matriz de pruebas para el caso de desactivación hidrotérmica de los aditivos del Caso-B.

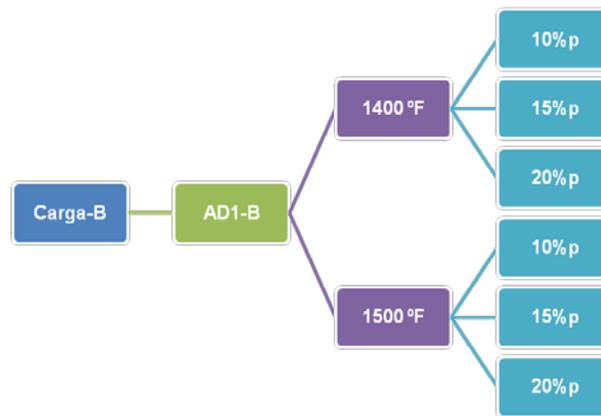


Figura 4.7. Matriz de pruebas FMT para la evaluación del desempeño del aditivo AD1-B, bajo desactivación hidrotérmica. Caso-B.

Para validar la repetibilidad de los resultados se utilizará un factor de dos repeticiones por experiencia, lo cual da un total aproximado de 36 experiencias para esta evaluación.

Los criterios utilizados para determinar las mejores condiciones de desactivación hidrotérmica y las proporciones más óptimas de aditivo, serán los que representen mejor la realidad operacional en las pruebas de actividad FMT, en cuanto a la conversión, el rendimiento de productos, y al porcentaje de desulfurización obtenido en cada experiencia.

4.7. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL ADITIVO EN LA REDUCCIÓN DEL AZUFRE EN LA GASOLINA POR ESPECIE AZUFRADA

Una vez estudiado el desempeño de los aditivos reductores de azufre, bajo desactivación hidrotérmica y bajo diferentes porcentajes de aditivo en el inventario, se estudio el efecto en la reducción de azufre según los grupos de compuestos azufrados que se redujeron, como se ve en la figura N° 2.1.

Para esto, se realizaron destilaciones simuladas en azufre al producto líquido, de modo de obtener el contenido de azufre por cortes de gasolina según su punto de ebullición. Luego, se graficaron los contenidos de azufre acumulados, a las diferentes temperaturas de desactivación hidrotérmica y los diferentes porcentajes de aditivo en el inventario y se compararon con los resultados obtenidos en cortes de azufre de la destilación simulada de la nafta producto de la Carga-A. Las zonas marcadas de

colores, identifican grupos de los principales compuestos azufrados encontrados en la gasolina. En los cortes de baja temperatura se tienen los mercaptanos y también se cuentan ahí los sulfuros y disulfuros. En los cortes intermedios se cuentan todas las especies azufradas tiofénicas y en los cortes de temperatura altos, se encuentran las especies azufradas benzotiofénicas.

4.8. PROPUESTA DEL PLAN EXPERIMENTAL

Con la caracterización previa de las cargas, catalizadores y aditivos, se pudo establecer patrones referenciales en cuanto al universo de aditivos que pueden ser evaluados con el plan experimental.

La selección del catalizador de equilibrio como base, permitió determinar el catalizador que será utilizado dentro de la metodología para la evaluación de aditivos.

Las pruebas con los aditivos, permitieron establecer las condiciones bajo las cuales debe realizarse una evaluación comercial de aditivos, con características distintas tanto para las cargas como para los catalizadores y los aditivos comerciales. Con estas condiciones, se establecerá una metodología de pasos a seguir para llevar a cabo dicha evaluación, habiendo descartado aquellas condiciones que se hayan comprobado no ofrecen resultados concluyentes, o que presenten resultados redundantes, para así poder optimizar dichas evaluaciones y proveer economía tanto en el material de muestras utilizados, en los costos de los análisis de productos, como en las horas-hombre invertidas.

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. EVALUACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ESTUDIO

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el primer objetivo del desarrollo experimental, donde se caracterizaron todas las muestras de estudio, cargas, catalizadores y aditivos.

5.1.1. Caracterización fisicoquímica de las Cargas

En la tabla 5.1, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las cargas utilizadas en este estudio.

Tabla 5.1. Caracterización fisicoquímica de las cargas utilizadas en el estudio.

<i>Propiedades</i>	<i>Carga A</i>	<i>Carga B</i>
Azufre, % peso.	1,260	0,225
Carbón Conradson, % peso.	0,22	0,04
Gravedad API a 60°F, °API.	20,9	25,1
Índice de Refracción a 70 °C.	1,4909	1,4838
Factor K_{TOP}, adim.	11,6	11,9
Punto de Anilina, °C.	84,4	74,7
Visc. Cinem. a 140°F, cSt.	23,52	38,35
Níquel, % peso.	0,120	0,073
Vanadio, % peso.	0,643	0,222
Nitrógeno Básico, % peso.	-	0,049
Sodio, % peso.	0,830	0,001
Destilación ASTM D1160, °C.		
Punto inicial.	171,6	186,1
5 % V.	265,7	-
10 % V.	303,2	323,3
20 % V.	349,2	351,1
30 % V.	-	371,7
50 % V.	433,3	403,3
70 % V.	-	431,7
90 % V.	563,1	467,8
95 % V.	592,2	497,2
Punto Final.	664,7	-

En primer lugar, se analizaron los valores de gravedad API, el punto de anilina, el índice de refracción, la viscosidad cinemática y el factor de caracterización K.

La Carga-A tiene 20,9° API y la Carga-B tiene 25,1° API. De aquí se pudo deducir que la Carga-B es más liviana que la Carga-A. En base a esto, se puede

deducir que la Carga-B presenta una mayor tendencia de parafinidad con respecto a la Carga-A, y por ende, mayor craqueabilidad que la Carga-A.

En cuanto al punto de anilina, este valor es de 84,4 °C para la Carga-A y 74,4 °C para la Carga-B. Ambas se encuentran en un rango donde se definen como hidrocarburos nafténicos, siendo que para temperaturas >90 °C se definen como parafínicos, y para temperaturas <65 °C se definen como aromáticos. Sin embargo, la cercanía del punto de anilina para la Carga-A con el límite superior de 90 °C, le da una característica de mezcla nafténica-parafínica, y la de la Carga-B con el límite inferior de 65 °C, le da una característica de mezcla nafténica-aromática. Estos valores tienden a indicar una mayor craqueabilidad en la Carga-A debido a su mayor carácter parafínico.

La Carga-A presenta un índice de refracción de 1,4909 y la Carga-B un valor de 1,4848. Esto le otorga una mayor condición aromática a la Carga-A que a la Carga-B, por lo que la Carga-B presenta una mayor craqueabilidad que la Carga-A.

Debido a que la Carga-A presenta un valor para la viscosidad cinemática de 23,52 cSt, y la Carga-B presenta un valor de 38,35 cSt, se puede decir que la Carga-B muestra mayor parafinidad que la Carga-A y por tanto mayor craqueabilidad.

Para la Carga-A el factor K de caracterización es de 11,575; mientras que para la Carga-B se tiene un valor de 11,894. Estos resultados, de forma aproximada, infieren que la Carga-A presenta una tendencia a la aromaticidad, y la Carga-B una tendencia a la parafinidad, apuntando esta última a una mayor craqueabilidad.

En cuanto a la destilación simulada ASTM D-1160, según Sadeghbeigi (1999), estos valores ofrecen información sobre las fracciones que ebulen a menos de 343 °C y por encima de los 482 °C. Siendo este último valor, el caso de las cargas estudiadas, Carga-A y Carga-B, se puede señalar en ambas una tendencia a formar coque y gas, altos niveles de contaminantes, y bajos rendimientos en el producto líquido.

Para el carbón Conradson el contenido de este residuo está por debajo del 5% en tanto en la Carga-A como en la Carga-B, lo cual lo identifica como un gasóleo de alimentación convencional (Sadeghbeigi, 1999).

Debido a que no se tienen valores de nitrógeno básico para la Carga-A, no se pueden establecer comparaciones entre las cargas. Sin embargo, para la Carga-B, se puede

decir que por cada 100ppm de nitrógeno básico presente, se pierde aproximadamente un 1% de la producción de gasolina, acorde con Sadeghbeigi (1999), por lo que siendo su contenido de nitrógeno básico de 490ppm, se apunta a que este valor contribuya a obtener rendimientos medianamente bajos de gasolina.

Sobre el contenido de azufre, la Carga-A, presenta mayor contenido de azufre, 1,260% en peso, mientras, que la Carga-B, 0,225% en peso. Esto se corresponde con la naturaleza de las cargas, debido a que la Carga-A presenta un menor grado de hidrotratamiento que la Carga-B.

En resumen, se puede decir que los resultados corroboran la naturaleza diferente de ambas cargas, una proviene en su totalidad de un proceso de hidrotratamiento, y la otra compuesta sólo por una fracción de VGO presenta en su composición un VGO hidrotratado.

De igual forma, con los resultados obtenidos como en el factor K de caracterización y la viscosidad cinemática permiten decirse que la Carga-B presenta una mayor tendencia a la parafinidad y por ende a una mayor craqueabilidad que la Carga-A.

Adicionalmente, el bajo nivel de metales contaminantes en la Carga-B, proyecta cierta tendencia a un mayor rendimiento de productos líquidos, específicamente gasolina, menos producción de coque y gas, y mayores conversiones, que la Carga-A.

5.1.2. Caracterización de los Catalizadores

En esta sección se presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores utilizados en el estudio.

En la tabla 5.2, se presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores frescos utilizados para cada carga en este estudio.

Tabla 5.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores frescos.

Propiedades Físicas	Fcat-A	Fcat-B
Área total, m ² /g.	315	404
Área zeolita, m ² /g.	254	316
Área matriz, m ² /g.	61	88
Relación Zeolita/Matriz, adim.	4,2	3,6
Particulado, % p.		
0-20 micrones.	3	4
0-40 micrones.	17	15
0-60 micrones.	37	34
0-80 micrones.	59	56
0-100 micrones.	75	73
Densidad de lecho aireado, g/cc.	0,9050	0,8411
Densidad de lecho compacto, g/cc.	0,9727	0,9974
Índice de Atrición Davison, adim.	2,028	0,624
Propiedades Químicas.		
Re ₂ O ₃ , %p.	8,28	3,25

El catalizador Fcat-A, muestra un valor de área de zeolita de 254 m²/g, mientras que el catalizador Fcat-B muestra un valor de 316 m²/g. En cuanto al área de matriz, el catalizador Fcat-A muestra un valor de 61 m²/g, mientras que el catalizador Fcat-B muestra un valor de 88 m²/g. En cuanto las relaciones zeolita/matriz, se tienen una razón de 4,2 para el catalizador Fcat-A y una razón de 3,6 para el catalizador Fcat-B. Con estos resultados, se puede observar que en ambos catalizadores las áreas de zeolita son mayores que las áreas de matriz, lo cual implica que la condición activa del catalizador fue centrada en la zeolita, y que para el catalizador Fcat-B la razón entre estas áreas es mayor que para el catalizador Fcat-A. Siendo esto así, se puede decir que el catalizador Fcat-B tiene una mayor actividad que el catalizador Fcat-A, por tener mayor área de zeolita con respecto a la matriz y con respecto al catalizador Fcat-A.

En la distribución de tamaño de partículas o particulado, en la fracción 0-40µm, se tiene para el catalizador Fcat-A un valor de 17 % en peso y para el catalizador Fcat-B un valor de 15% en peso, lo cual predice una buena circulación en ambos catalizadores, siendo ligeramente más favorable el resultado para el catalizador Fcat-A.

Para ambos catalizadores, Fcat-A y Fcat-B, los valores de densidad de lecho aireado son menores que para el lecho compacto, como se puede ver en la tabla 5.2, puesto que la diferencia en la determinación de ambas densidades se basa en una previa

compactación de la muestra de catalizador a analizar, lo cual reduce el volumen de la muestra, dando como resultados un mayor valor de densidad en el caso del lecho compacto. Sin embargo, los valores obtenidos en ambas densidades son bastante similares, y por ello se puede inferir que el efecto de compactación durante la fluidización del lecho en las pruebas FMT es poco apreciable.

El valor del índice de atrición para catalizador Fcat-A es de 2,028 y para el catalizador Fcat-B es de 0,624, lo cual indica un mayor desgaste del catalizador Fcat-A durante los análisis, que el catalizador Fcat-B. De aquí se puede deducir que durante las pruebas de FMT, el catalizador Fcat-A presentará mayor desgaste que el catalizador Fcat-B. Esto sin mencionar el hecho de que la desactivación hidrotérmica, afecta aún más su desempeño, lo cual será discutido más adelante.

El contenido de tierras raras, las cuales tienen la siguiente denotación, Re_2O_3 , en el catalizador Fcat-A es de 8,28% en peso y para el catalizador Fcat-B es de 3,25% en peso. De aquí se anticipa una mayor resistencia a la desactivación hidrotérmica para el catalizador Fcat-A que para el Fcat-B.

De estos resultados, se puede visualizar un mejor desempeño para el catalizador Fcat-B que para el catalizador Fcat-A, en cuanto a su actividad y desempeño durante las pruebas FMT.

En la tabla 5.3, se presenta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores de equilibrio utilizados en cada unidad.

Tabla 5.3. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores de equilibrio.

Propiedades Físicas	Ecat-A	Ecat-B
Área total, m²/g.	164	197
Área zeolita, m²/g.	125	140
Área matriz, m²/g.	39	57
Relación Zeolita/Matriz, adim.	3,2	2,5
Particulado, % p.		
0-20 micrones.	0	0
0-40 micrones.	4	7
0-60 micrones.	18	29
0-80 micrones.	43	55
0-100 micrones.	68	75
Propiedades Químicas		
Re₂O₃, %p.	5,57	2,93

En cuanto a las áreas de zeolita y matriz, se evidencia en los resultados reportados en la tabla 4.3, el previo desgaste del catalizador de equilibrio, debido a que sus valores se han reducido casi a la mitad de los valores reportados para los catalizadores frescos. Sin embargo, la tendencia de mayor actividad para el catalizador Ecat-B que para el catalizador Ecat-A, se mantiene igual que en los catalizadores frescos.

En los valores del particulado, se observa igualmente una disminución de la fracción 0-40 μ m, a un valor de 4% en peso en el catalizador Ecat-A y a un valor de 7% en el catalizador Ecat-B, respecto a los catalizadores frescos, lo cual se explica por el desgaste al que son sujetos los catalizadores de equilibrio tanto en el reactor como en el regenerador de FCC. Para esta fracción de particulado, cabe señalar que el que muestra mayor valor es el catalizador de equilibrio del Caso-B, Ecat-B, y no el catalizador de equilibrio del Caso-A, Ecat-B, lo cual mantiene la tendencia observada en los catalizadores frescos.

De igual forma, se puede señalar que los valores de contenidos de tierras raras, se ven disminuidos en ambos catalizadores de equilibrio, debido al desgaste que han experimentado durante su operación comercial. Sin embargo, la tendencia observada en los catalizadores frescos se mantiene, siendo el contenido de tierras raras mayor en el catalizador de equilibrio Ecat-A que en el catalizador de equilibrio Ecat-B, como puede verse en la tabla 5.3.

De forma general, se puede inferir que los catalizadores de equilibrio mantienen similares tendencias que los catalizadores frescos, en cuanto a los resultados de su caracterización. Principalmente en los valores que indican actividad, como las áreas de zeolita y matriz.

Entre ellos, se observa como las áreas totales, de zeolita y de matriz, son mayores para el Ecat-B que para el Ecat-A, indicando así mayor actividad para el Ecat-B. El contenido de tierras raras es mayor en el Ecat-A que en el Ecat-B, lo que funciona mejor para la Carga-A donde hay más contaminantes que atrapar, que en la Carga-B. Por esto se establece que las diferencias entre el Ecat-A y Ecat-B, que están asociadas al tipo de carga que van a catalizar, son convenientes para evaluar el comportamiento de los aditivos reductores de azufre. Más adelante, cuando se realice el análisis de los

resultados de la selección del catalizador base, se podrá definir con más detalle el desempeño de estos catalizadores.

5.1.3. Caracterización de los aditivos reductores de azufre

En la tabla 5.4., se presenta la caracterización fisicoquímica de los aditivos frescos estudiados.

Tabla 5.4. Caracterización fisicoquímica de los aditivos frescos.

<i>Propiedades Físicas</i>	<i>Fresco AD1-A</i>	<i>Fresco AD2-A</i>	<i>Fresco AD3-A</i>	<i>Fresco AD1-B</i>	<i>Fresco AD2-B</i>	<i>Fresco AD3-B</i>
Área Total, m ² /g	214	371	161	157	482	320
Área Zeolita, m ² /g	13	254	3	4	392	234
Área Matriz, m ² /g	201	118	158	152	90	86
Relación Z/M, adim	0,1	2,2	0,0	0,0	4,3	2,7
<i>Particulado, % p</i>						
0-20 micrones	1,8	2,3	1,6	4,4	1,9	1,9
0-40 micrones	15,5	12,2	6,0	18,5	8,9	16,6
0-60 micrones	39,0	32,2	23,3	40,9	27,3	43,0
0-80 micrones	62,1	55,3	51,0	63,7	49,8	70,1
0-100 micrones	78,3	73,2	75,9	80,7	68,9	86,4
Densidad de lecho aireado, g/cc	1,0649	0,9566	1,0720	1,0895	0,8892	0,7938
Densidad de lecho compacto, g/cc	1,2291	1,0329	1,1754	1,1714	0,9546	0,8670
Índice de Atrición Davison, adim	0,130	2,886	0,026	-0,312	1,430	1,716
<i>Propiedades Químicas</i>						
Re ₂ O ₃ , %p	0,50	5,10	-	1,06	8,33	1,70
Na ₂ O, ppm	<200	1342	470	<200	1019	3100
Fe ₂ O ₃ , %p	<0,05	0,88	-	0,38	0,41	0,55
Ni, ppm	<200	<200	<200	<200	<200	<200
V, ppm	<200	<200	<200	<200	2549	5600

Respecto al área de zeolitas y matriz, cuando se tienen valores menores a 20 m²/g, se considera que el contenido de zeolita es tan bajo, que se establece que no tienen zeolita. En base a esto, se puede señalar que los aditivos AD1-A y AD1-B no presentan zeolita, el AD2-B presenta más zeolita que el AD2-A, y el AD3-B presenta zeolita y el aditivo AD3-A no presenta zeolita. Es decir, existe una tendencia a que el componente activo en los aditivos del Caso-A sea la matriz y en el Caso-B sea la zeolita. Esto se puede justificar con la presencia de mayor contenido de azufre en la Carga-A, y según la figura N° 2.1, mayormente son compuestos azufrados pesados,

por lo que la matriz funciona mejor para lograr craquear estos compuestos. En el caso de la Carga-B, al ser más hidrotratada, presenta menor contenido de azufre que puede ser craqueado más adecuadamente por la zeolita.

En cuanto al particulado, específicamente en la fracción 0-40 μ m, todos los aditivos estudiados presentan valores menores que 20%, valores similares al particulado de catalizadores frescos, lo cual prevé una retención de finos del aditivo en la unidad similar a la retención de F-cat. Por otro lado, los aditivos AD1-A, AD2-A, AD1-B y AD3-B, donde la fracción 0-40 μ m son las más altas, indican además una tendencia hacia una mejor fluidización en el reactor FMT.

Para las densidades de lecho obtenidas, tanto aireado como compacto, se espera que los aditivos del Caso-B de estudio, se compacten menos que los del Caso-A de estudio. Por otro lado, el aditivo AD3-B puede presentar problemas de retención de finos debido a que la fracción de finos es mayor y presenta menor densidad que el catalizador base, (véase tabla 5.2.)

Sobre el índice de atrición, se observa que los aditivos AD1-A y AD3-A presentan una tendencia a un mejor desempeño mecánico, que el resto de los aditivos, dado que presentan menor desgaste durante las pruebas de atrición.

Respecto al contenido de tierras raras, como éstas influyen mayormente sobre la zeolita, se puede decir que los aditivos AD1-A, AD3-A y AD1-B, no se ven apreciablemente afectados por el contenido de tierras. Mientras que los aditivos AD2-A y AD2-B, al presentar mayores contenidos de tierras raras que el AD3-A, proyectan una mejor actividad catalítica, mejor estabilidad hidrotérmica y mayor rendimiento de gasolina, durante las pruebas FMT. A su vez, se puede observar una tendencia a un mayor contenido de tierras raras para los aditivos estudiados en el Caso-B.

De igual forma, se puede decir que los aditivos AD1-A, AD3-A y AD1-B no se ven mayormente afectados por la presencia de sodio, debido a que se relacionan más con la zeolita, al reaccionar con los sitios ácidos de la misma, disminuyendo así la estabilidad hidrotérmica y la actividad catalítica de los aditivos. Mientras que para los

aditivos AD2-A, AD2-B y AD3-B, los niveles de sodio, reportados como Na_2O , reducen la actividad catalítica del aditivo.

La similitud en los valores de níquel obtenidos no permite diferenciarlos en cuanto a su rendimiento. Por otro lado, los aditivos AD2-A, AD2-B y AD3-B, presentan mayores contenidos de vanadio y hierro que el resto de los aditivos. La presencia de éstos elementos generalmente reduce la actividad catalítica de la zeolita, actuando como agentes catalíticos de reacciones de deshidrogenación, disminuyendo el rendimiento de gasolina lo cual conlleva a bajas conversiones.

En particular, los contenidos de níquel en los aditivos, no parecen coincidir o estar relacionados con los que se encuentran presentes en las cargas de estudio. Sin embargo, para el AD3-A, los niveles de vanadio son similares a los que se encuentran en las cargas, los cuales son bastante altos.

5.2. SELECCIÓN DEL CATALIZADOR BASE PARA LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS

Antes de realizar cualquier evaluación de aditivos, se hace necesario escoger un catalizador que se utilice como base durante las pruebas a realizar, debido a que los aditivos son parte del inventario total del catalizador. En el caso de FCC, la selección de un catalizador base es requerida para tener un punto de referencia con respecto a los valores de conversión y rendimiento de los productos en FCC, donde estos sean lo más parecidos a los reales en la operación comercial, y en las que no se favorezca o desfavorezca el desempeño de los aditivos a estudiar.

En la figura N° 5.1, se muestra graficado el cambio en las áreas de zeolita, tanto para el Caso-A como el Caso-B de estudio, a medida que se incrementa la severidad de la desactivación. Cabe resaltar que la desactivación hidrotérmica sólo aplica a los catalizadores frescos debido a que los catalizadores de equilibrio de por sí presentan cierto grado de desactivación por su previo uso. De forma general se puede ver como los valores de área de zeolita en los catalizadores frescos se ven disminuidos a medida que se intensifica la severidad de la condición de desactivación. Como se señaló anteriormente, una disminución del contenido de zeolita se relaciona con la

pérdida de la actividad del catalizador, y por tanto disminución en los rendimientos en los productos de FCC.

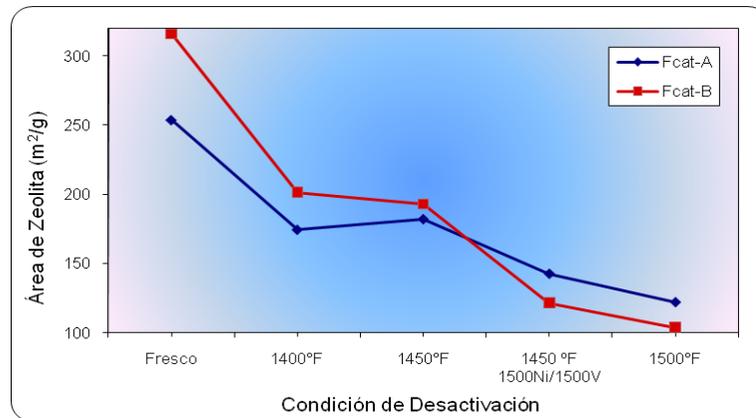


Figura N° 5.1. Área de zeolita del catalizador vs. Condición de desactivación.

Para ambos catalizadores se observa una disminución de área con el incremento del nivel de desactivación, siendo mayor la tendencia a disminución para el catalizador Fcat-B, a partir de 1450 °F.

En cuanto a las áreas de matriz, los resultados graficados se presentan en la figura N° 5.2.

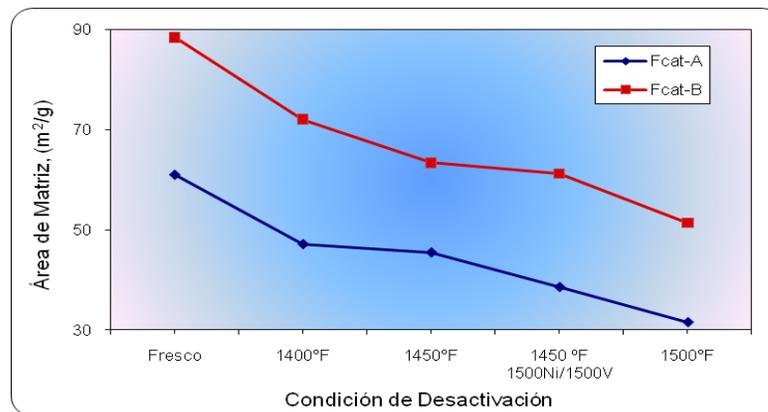


Figura N° 5.2. Área de matriz del catalizador vs. Condición de desactivación.

Estas áreas también siguen una tendencia de disminución. En este caso, los valores de las áreas de matriz del catalizador Fcat-B siempre se mantienen superiores a los valores de las áreas de matriz del catalizador Fcat-A, para todas las condiciones de desactivación. Como ya se estableció anteriormente, el área de matriz contribuye a atrapar contaminantes como el níquel y vanadio, por lo cual se puede decir que mientras mayor sea la severidad de las condiciones de desactivación, menor será la

capacidad de la matriz de atrapar contaminantes, y mayor será su influencia en los productos de las pruebas FMT, como la disminución en el rendimiento de gasolina.

Una vez que se establece que el aumento en la severidad de las condiciones de desactivación, disminuye la actividad de los catalizadores, es coherente esperar una disminución en la conversión de las reacciones de craqueo catalítico que ocurren en las pruebas FMT. En la figura N° 5.3, se muestran los valores graficados de conversión obtenidos una vez que se realizaron las pruebas FMT con cada catalizador desactivado, para el Caso-A. Se dividen en (a) y (b), debido que se discuten por separado las desactivaciones que no involucran impregnación de metales y las que si lo incluyen.

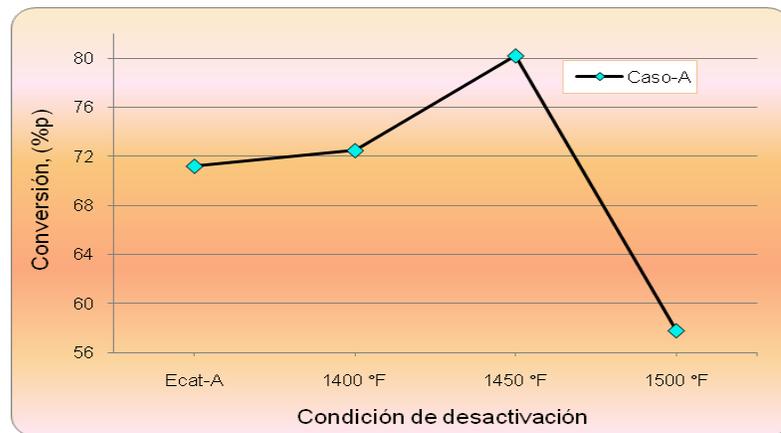


Figura N° 5.3(a). Porcentaje de conversión en las pruebas de FMT vs. Condición de desactivación. Sin metales.

En la figura N° 5.3(a), se puede observar la tendencia de disminución de conversión esperada, a partir de la condición de desactivación de 1450 °F. El único valor que pareciera no estar acorde con la tendencia mostrada es la condición de 1400 °F, el cual presenta una conversión más baja, 72, que el de la condición de 1450 °F. Basado en su caracterización y datos de desactivación (áreas de zeolita y matriz), se espera que este haya sido un resultado producto de alguna desviación dentro de las pruebas, dado que se repitió en varias oportunidades, mostrando siempre la misma tendencia hacia el valor finalmente reportado. Por esta razón se concluye que este resultado no es confiable y se sugiere que sea repetido para ser corroborado.

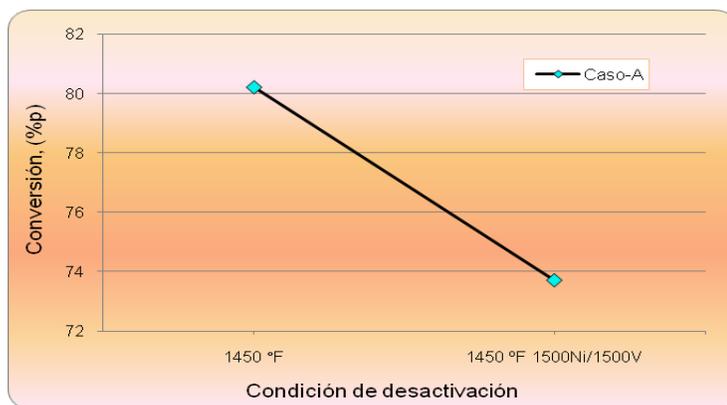


Figura N° 5.3(b). Porcentaje de conversión en las pruebas de FMT vs. Condición de desactivación. Con metales.

En la figura N° 5.3(b), se puede verificar como a una misma temperatura de desactivación, los metales influyen negativamente en la conversión. Como ya se ha establecido anteriormente, los catalizadores de equilibrio presentan cierto desgaste o desactivación, así como también cierto contenido de metales como el vanadio y el níquel en su composición, producto de su uso previo a este estudio. Esto último puede explicar el por qué de la cercanía de los valores de conversión entre el Ecat-A, mostrado en la figura N° 5.3.(a), y la condición de desactivación 1500ppm de níquel-1500ppm de vanadio, a 1450 °F, 74.

Ahora, desde el punto de vista de rendimientos, se analizan a continuación los más importantes para este estudio, como lo son el rendimiento de gasolina, gas seco y de coque.

Los valores graficados para la gasolina se muestran en la figura N° 5.4.

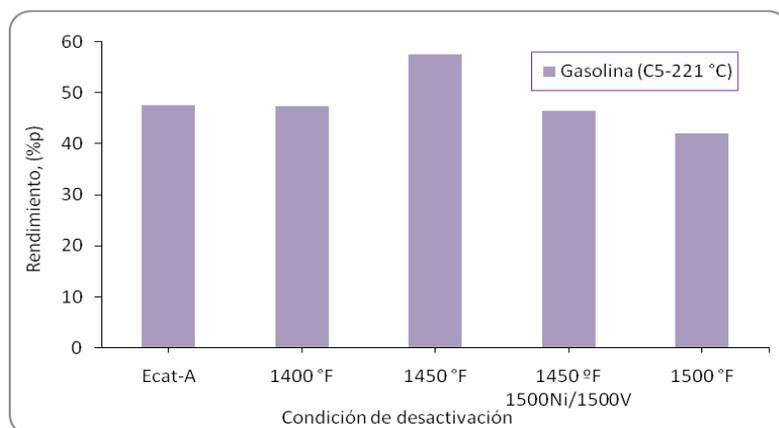


Figura N° 5.4. Rendimientos de gasolina, en las pruebas FMT.

En la figura N° 5.4, se puede observar como disminuye el rendimiento de gasolina a medida que se incrementa la severidad de desactivación. De igual forma se observa la irregularidad en el rendimiento a 1400 °F, lo que corrobora la poca confiabilidad de este punto de evaluación.

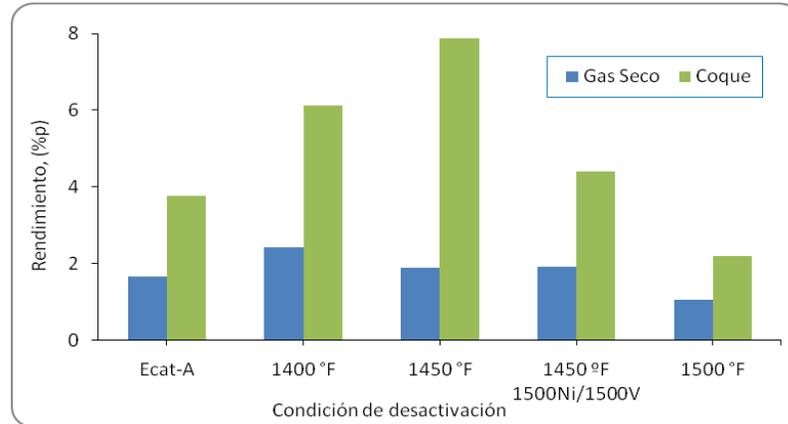


Figura N° 5.5. Rendimientos de gas seco y coque, en las pruebas FMT.

De igual forma, se puede ver en la figura N° 4.5, el mismo valor fuera de lugar a 1400 °F para los rendimientos de coque. Para el gas seco, si se puede observar una tendencia de disminución a partir de 1400 °F, lo que se espera a medida que se incrementan las condiciones de severidad en las desactivaciones.

En cuanto a los contenidos de azufre que se obtuvieron de las pruebas FMT, los resultados se graficaron y se muestran en la figura N° 5.6.

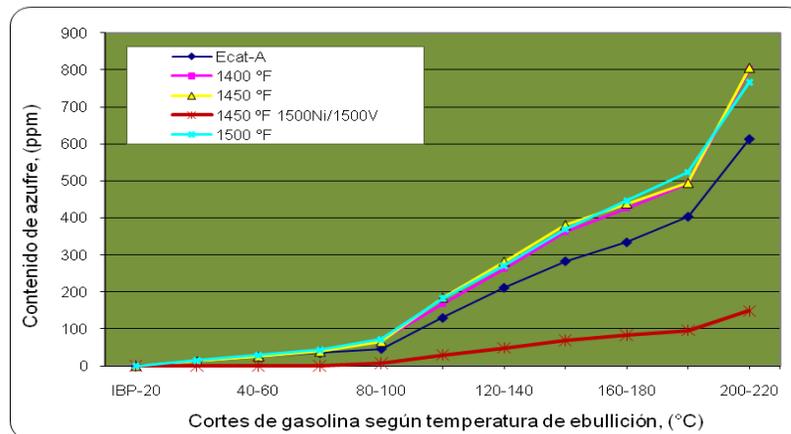


Figura N° 5.6. Contenido de azufre acumulado en la gasolina.

Como se observa, las condiciones de desactivación hidrotérmica 1400 °F, 1450 °F y 1500 °F, proporcionan tendencias similares entre sí en sus contenidos de azufre, y

siendo los más altos entre todas las demás condiciones. Las temperaturas de desactivación ocasionan una disminución en la actividad del catalizador, como se observo en las figuras N° 5.1 y 5.2, lo que a su vez afecta el craqueo de los productos disminuyendo la conversión y el rendimiento hacia los productos deseados, como se presentó en las figuras N° 5.3, 5.4 y 5.5, y dando paso a la formación de compuestos azufrados mediante el craqueo.

La condición de desactivación 1500ppm de níquel-1500ppm de vanadio, es la que proporciona el contenido más bajo de azufre. El contenido de los metales en el catalizador, visto desde el punto de vista de la deshidrogenación, contribuye con la disminución del contenido de azufre en las naftas, ya que la saturación de los compuestos aromáticos azufrados requiere de moléculas de hidrógeno, (Myrstad et al., 1999.)

En todas las figuras discutidas, los valores proporcionados por el Ecat-A ofrecen una referencia en relación a la realidad operacional, debido a que es una muestra tomada directamente de la unidad de FCC del Caso-A de estudio. Se analizaron los valores obtenidos en el resto de las condiciones de desactivación para identificar cuál de estos provee valores similares a los obtenidos con el Ecat-A, de modo de poder seleccionar una condición de desactivación similar a la que presenta naturalmente el Ecat-A. Específicamente se quiere obtener valores similares en cuanto a áreas de superficie de zeolita y matriz, conversiones, rendimientos y contenidos de azufre en la gasolina.

Sin embargo, no se logra obtener de forma unánime una condición de desactivación que simule la realidad operacional tal como lo hace el Ecat. Si bien son similares algunos en cuanto a rendimientos, no presentan similitud en el contenido de azufre en la gasolina, como es el caso de la condición de desactivación de 1450 °F e impregnado con 1500 ppm de níquel y 1500 ppm de vanadio. El caso de 1400 °F es poco confiable y no se puede concluir sobre sus resultados. Es por esto que se escoge para las pruebas con los aditivos, el Ecat-A como catalizador base.

Por otro lado, se puede ver como la impregnación de metales en el catalizador induce a una disminución en el contenido de azufre, lo cual se puede extender por igual a los aditivos al ser estos también materiales catalíticos de composición similar y predice

una interferencia con el estudio del desempeño de los aditivos. Esto permite concluir con veracidad sobre por qué no se realizó el estudio del efecto de la impregnación con metales sobre los aditivos reductores de azufre.

En relación al Caso-B, no se hizo necesario realizar un estudio detallado del efecto de las desactivaciones sobre el catalizador, debido a que los resultados a obtener apuntarían a similares conclusiones sobre el catalizador de equilibrio como la base más adecuada para realizar la evaluación de los aditivos reductores de azufre, sobre la Carga-B.

En resumen, los catalizadores base escogidos para realizar este estudio fueron los catalizadores de equilibrio, Ecat-A y Ecat-B, ya que son los que provienen directamente de la unidad de FCC y reproducen la realidad operacional.

5.3. EFECTO DE LA DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA SOBRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE

Una vez que fueron desactivados los aditivos y se estudiaron sus características físicas, se pudo observar como todos los aditivos muestran tendencias de disminución uniformes en sus áreas de superficie porosa total, en referencia a la condición de catalizador fresco de cada uno de ellos. Estas tendencias se muestran para el Caso-A, en la figura N° 5.7.

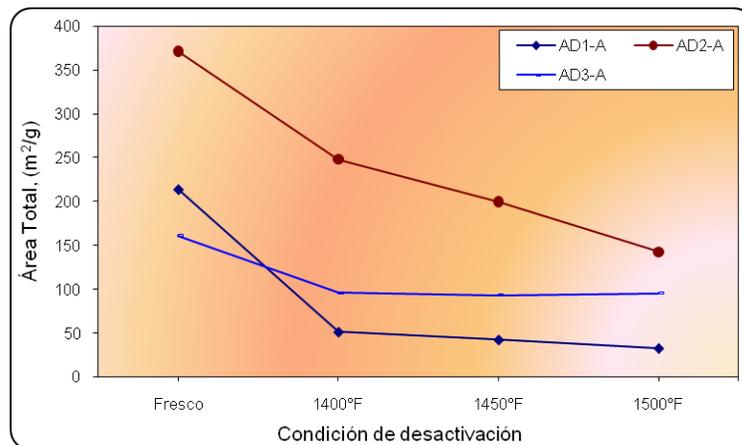


Figura N° 5.7. Área de superficie porosa total de los aditivos. Caso-A.

Para el Caso-A, se observa en todos los aditivos la tendencia a disminuir su área de superficie a medida que se incrementa la temperatura de desactivación. Además, se observa como el AD2-A disminuye su área de forma más pronunciada con cada condición de desactivación, que el resto de los aditivos, los cuales se mantienen casi constantes después de su primera desactivación a 1400 °F. Sin embargo, se puede decir que el aditivo AD1-A y AD2-A, presentan poca estabilidad hidrotérmica, ya que al final de las desactivaciones han disminuido su área en gran proporción.

Las áreas de superficie porosa total se muestran para el Caso-B, en la figura N° 5.8.

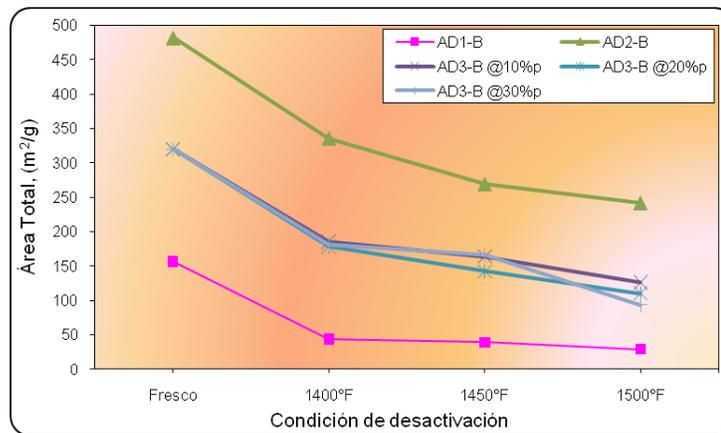


Figura N° 5.8. Área de superficie porosa total de los aditivos. Caso-B.

De igual forma, para el Caso-B se observa mayor tendencia a disminuir el área de superficie a medida que se incrementa la severidad de desactivación. Todos los aditivos mostrados muestran similares tendencias de disminución en cada condición de desactivación. En particular, se observa que la disminución de área de superficie es independiente de la proporción en que se mezcla el aditivo AD3-B con el Ecat-B, mostrando casi la misma tendencia de disminución en las tres mezclas. El aditivo AD1-B es el que muestra menor estabilidad hidrotérmica de entre todos los aditivos, ya que reduce su área casi por completo.

Para determinar mejor cuales condiciones de desactivación pueden ser determinantes, se prosiguió a estudiar los valores de área de zeolita y matriz, los cuales se graficaron y se muestran a continuación en las figuras que siguen a continuación.

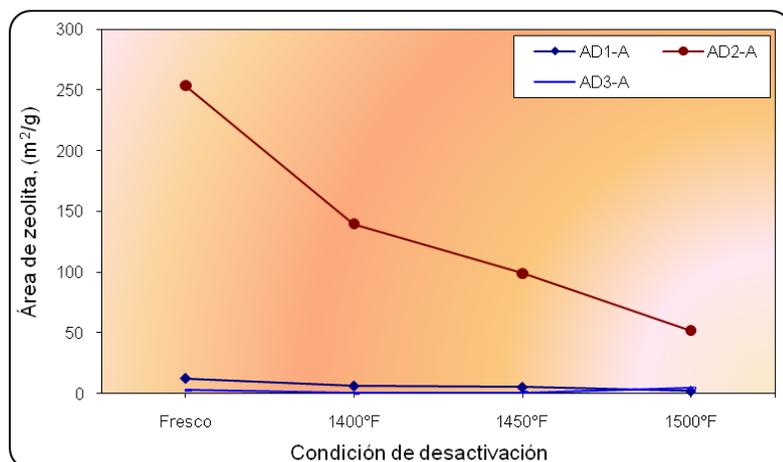


Figura N° 5.9. Área de superficie de zeolita de los aditivos. Caso-A.

Para el Caso-A, en el aditivo AD2-A el área de superficie de zeolita disminuye cuando aumenta la severidad de la desactivación, la misma tendencia de disminución que se muestra para el área total de este aditivo. Los demás aditivos no presentan área de zeolita que analizar, como se observa en la figura N° 5.9.

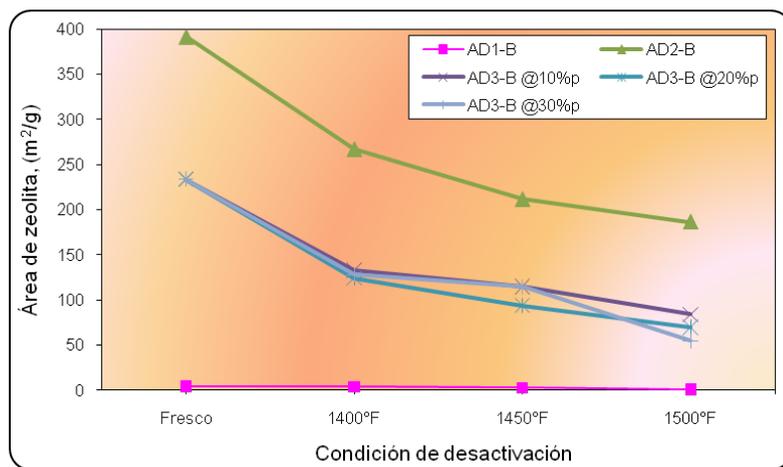


Figura N° 5.10. Área de superficie de zeolita de los aditivos. Caso-B.

En cuanto al Caso-B, se observa en la figura N° 5.10, que el aditivo AD2-B también presenta una tendencia uniforme de disminución del área de zeolita en cada condición de desactivación. El aditivo AD3-B, no obstante por haber sido separado y mezclado previamente con el catalizador Ecat-B en diferentes porcentajes en peso, no muestra valores de área de zeolita muy diferentes entre sí durante las desactivaciones hidrotérmicas. Esto último indica poca influencia del porcentaje de aditivo en el inventario, en la desactivación hidrotérmica.

De la figura N° 5.11, se puede discutir sobre los valores de área de matriz de todos los aditivos estudiados para el Caso-A.

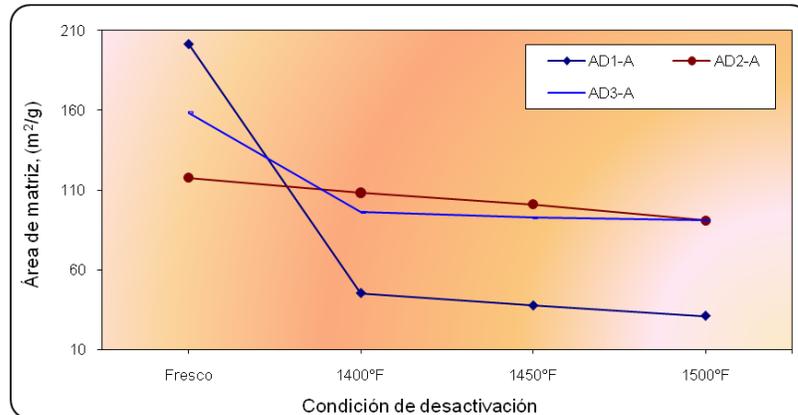


Figura N° 5.11. Área de superficie de matriz de los aditivos. Caso-A.

Para el aditivo que contiene zeolita, y siendo esta área mayor que la de matriz, no se observan grandes cambios en sus valores, respecto al aditivo fresco.

En el Caso-A, se puede ver como el área de matriz sólo se ve afectado apreciablemente en el aditivo AD1-A y en el AD3-A a una condición de 1400 °F, y a partir de ahí se mantiene prácticamente, independientemente de la severidad de desactivación en el rango abarcado en este estudio. Es decir, el área de matriz cae sólo respecto al valor inicial del aditivo fresco, lo que se explica principalmente por ser las matrices más resistentes a las desactivaciones, en comparación con las zeolitas.

Para el Caso-B, se presentan las áreas de matriz en la figura N° 5.12.

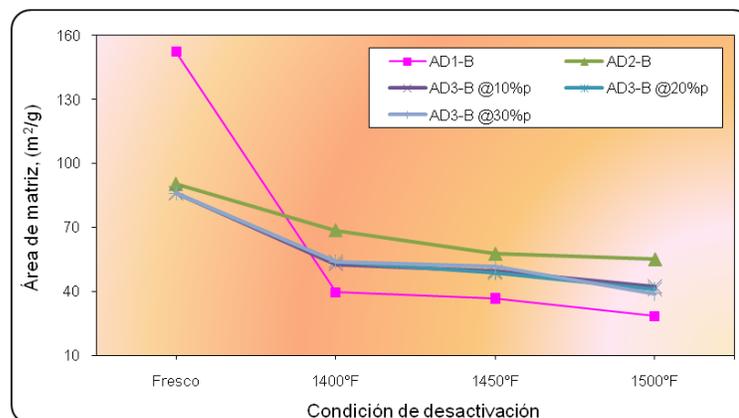


Figura N° 5.12. Área de superficie de matriz de los aditivos. Caso-B.

Nuevamente se corrobora la tendencia de disminución del área de matriz a medida que se incrementa de severidad de desactivación. Sin embargo, para el AD1-A el área disminuye en gran proporción con respecto al valor del aditivo fresco, y luego se mantiene casi constante en el resto de las condiciones de desactivación, y es aquí donde son similares las tendencias de disminución de área para los tres aditivos del Caso-B.

De forma general, se puede ver como a 1450 °F y a 1500 °F, los aditivos tanto del Caso-A como del Caso-B, presentan tendencias similares de disminución, por lo que estas condiciones de desactivación no van a afectar el desempeño de los aditivos, y se consideran válidas para evaluar los aditivos.

5.4. DESEMPEÑO DE LOS ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE BAJO DESACTIVACIÓN HIDROTÉRMICA Y BAJO DIFERENTES PORCENTAJES DE ADITIVO EN EL REACTOR

Las gráficas que se muestran a continuación presentan los resultados obtenidos en los análisis realizados al producto líquido, por cada aditivo de cada caso de estudio.

Para el Caso-A de estudio, se muestra la figura N° 5.13, con los valores de conversión obtenidos en las pruebas FMT que se aplicaron al aditivo AD1-A.

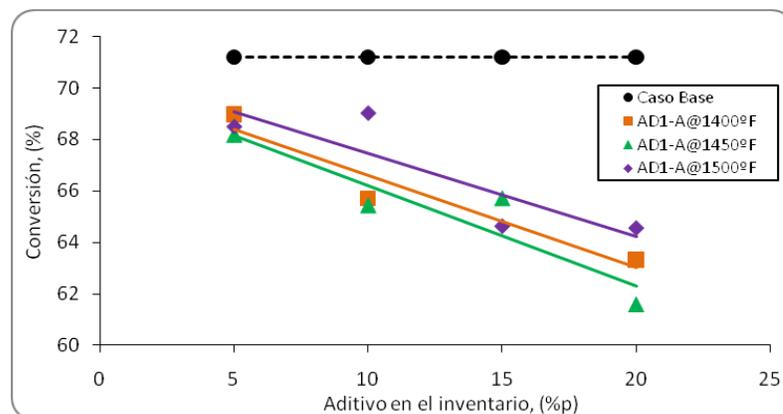


Figura N° 5.13. Conversión vs. Porcentaje de aditivo AD1-A en el inventario, a diferentes temperaturas de desactivación. Caso-A.

Como se puede observar, independientemente de la condición de desactivación, la conversión disminuye a medida que se van aumentando los porcentajes de aditivo en el inventario de catalizador. De esta forma se considera que el uso de aditivos es

perjudicial para la unidad cuando se encuentra en altos porcentajes en el inventario. Valores bajos de conversión no son deseables debido a la cantidad de carga de alimentación al reactor FMT que deja de convertirse y que puede terminar en el producto líquido pesado como el HCO.

Para discutir los rendimientos de productos, se presentan las figuras N° 5.14 hasta la figura N° 5.18, donde se muestran los valores graficados para los rendimientos obtenidos de gasolina, aceites catalíticos, olefinas, LPG (gas petróleo licuado) y coque, presentando así los resultados para los productos más resaltantes en las reacciones de FCC y por ende en las pruebas FMT. Es importante mencionar que estos valores se obtuvieron del balance de masa de las pruebas FMT.

En la figura N° 5.14, se muestran los rendimientos de gasolina del aditivo AD1-A.

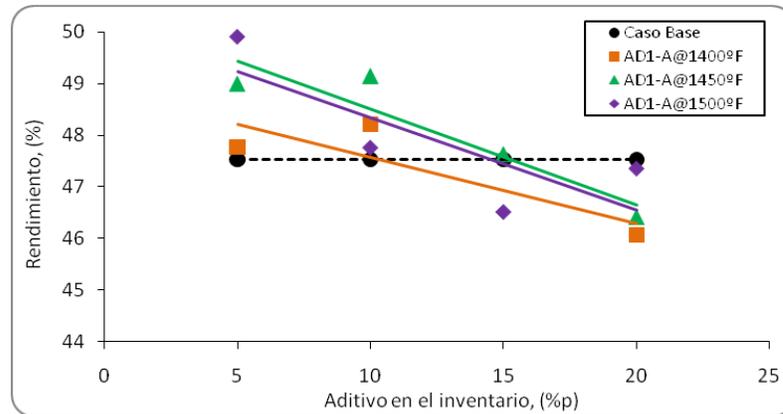


Figura N° 5.14. Rendimiento de gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

Al observar las tendencias obtenidas, estas parecen indicar que a menor porcentaje de aditivo adicionado en el inventario, se obtienen mayores rendimientos de gasolina con respecto a los obtenidos en el caso base. Estos resultados son favorables para bajos porcentajes de aditivo, debido a que la gasolina es el principal producto a obtener en FCC.

En la figura N° 5.15, se muestran los rendimientos de aceites catalítico, liviano y pesado, para el aditivo AD1-A.

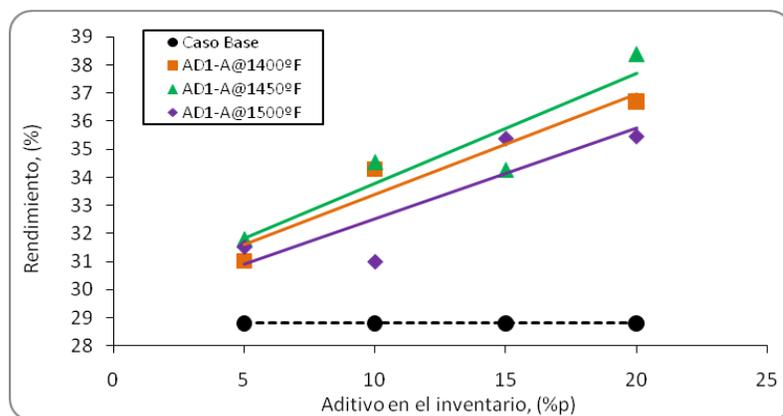


Figura N° 5.15. Rendimiento de aceites catalíticos (liviano y pesado) vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

De forma similar a las gráficas anteriores, las tendencias muestran valores cercanos a los del caso base, a bajos porcentajes de aditivo en el inventario. A medida que se incrementa el porcentaje de aditivo, los rendimientos de aceites aumentan, con tendencias similares en las tres condiciones de desactivación estudiadas.

En la figura N° 5.16, se muestran los rendimientos de olefinas para el aditivo AD1-A.

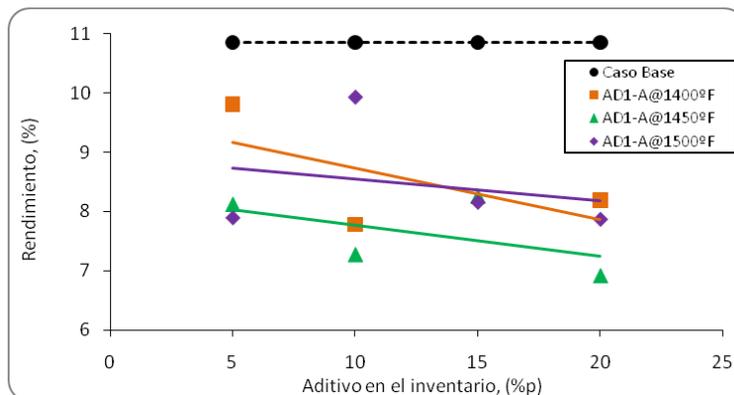


Figura N° 5.16. Rendimiento de olefinas en LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

De igual forma, se encuentran tendencias poco pronunciadas de disminución en los rendimientos de olefinas, a medida que se incrementa el porcentaje de aditivo en el inventario. Las olefinas constituyen un producto interno importante, ya que en su mayoría van dirigidas como carga de alimentación a los procesos de alquilación, lo que permite obtener gasolinas de alto valor comercial.

Idénticas tendencias son observadas en la figura N° 5.17, donde se muestran los rendimientos de LPG para el aditivo AD1-A.

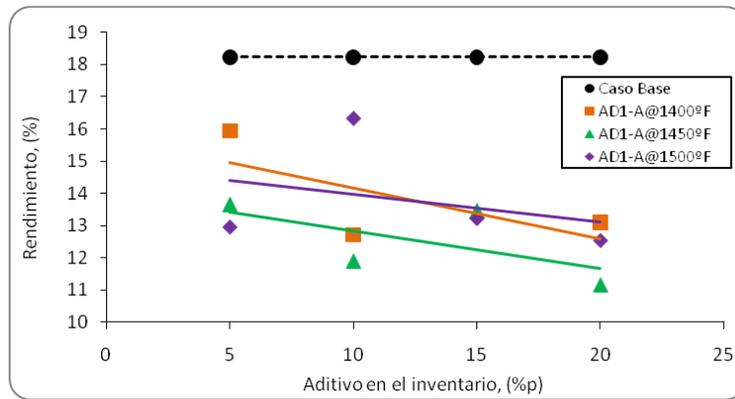


Figura N° 5.17. Rendimiento de LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

Esto debido a que dentro del producto LPG está cuantificado el producto olefinas obtenido en la prueba FMT.

En la figura N° 5.18, se observan los rendimientos de coque producto para el aditivo AD1-A.

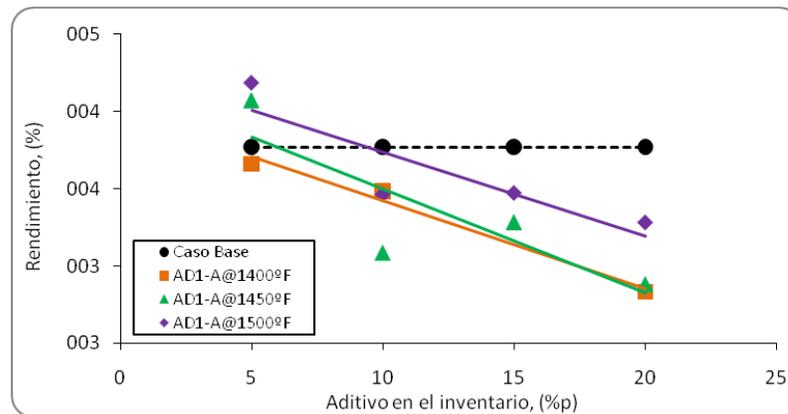


Figura N° 5.18. Rendimiento de coque vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

Se puede observar como a medida que va aumentando el porcentaje de dilución del inventario, es decir, mayor cantidad de aditivo en el reactor de FMT, se obtiene menor rendimiento de coque. Se quiere que el coque presente un valor óptimo, ni muy alto porque esto compromete la regeneración del catalizador ni muy bajo porque compromete el balance de energía de la unidad de FCC.

El último parámetro importante para estudiar el efecto de las desactivaciones hidrotérmicas y los diferentes porcentajes de aditivo en el reactor FMT, desde el

punto de vista del objetivo de los aditivos reductores de azufre, es la reducción de azufre en el corte de gasolina del producto líquido obtenido en las pruebas FMT.

Estos resultados se muestran en las figura N° 5.19, a continuación.

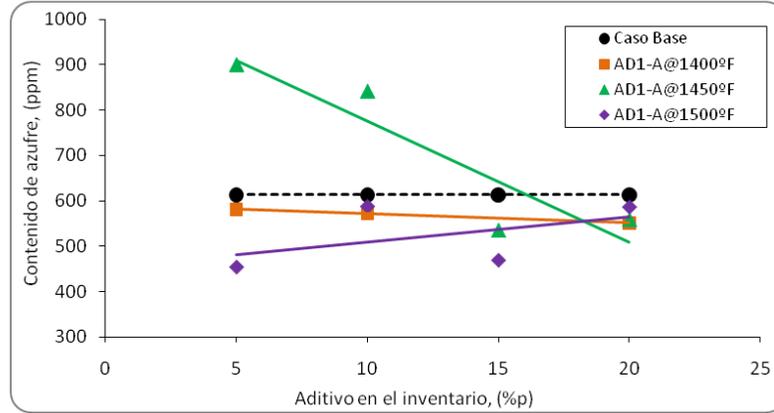


Figura N° 5.19. Contenido de azufre en la gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-A.

Para el aditivo AD1-A, se puede observar como a la condición de desactivación hidrotérmica de 1400 °F el contenido de azufre en la gasolina no cambia con el incremento de aditivo en el inventario, y no presenta una reducción apreciable de azufre, respecto al caso base, posiblemente debido a que a esa temperatura el aditivo se comporta de forma similar al Ecat-A. A 1450 °F, se obtiene una tendencia esperada, el contenido de azufre disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de aditivo en el inventario, pero su mejor desempeño ocurre a los más altos porcentajes de aditivo utilizados. A 1500 °F la tendencia obtenida no es lógica, infiere que el uso del aditivo incrementa el contenido de azufre en la gasolina. Este resultado podría deberse a que según el mecanismo de acción sugerido para los aditivos, el craqueo de algunas especies azufradas pesadas conlleva a la formación de otras más livianas en el rango de la gasolina.

La reducción del contenido de azufre por cada aditivo a cada una de las condiciones de estudio, se cuantificó en porcentajes de reducción, y los resultados se presentan en la tabla 5.5, resaltando los valores más favorables y menos favorables de reducción de azufre.

Tabla 5.5. Reducción de azufre de los aditivos del Caso-A de estudio.

Reducción de Azufre en Gasolina, (%)			
AD1-A	1400 °F	1450 °F	1500 °F
5	5,36	-46,93	26,08
10	6,70	-37,39	4,29
15	-	12,76	23,64
20	10,18	8,92	4,50

Estos resultados apuntan a que los aditivos presentan mejores porcentajes de reducción a medida que se incrementan las condiciones de desactivación hidrotérmica al mismo tiempo que se disminuye el porcentaje de aditivo en el inventario.

En general se puede concluir que, respecto a las condiciones de desactivación hidrotérmica y los porcentajes de aditivo en el inventario, los aditivos se desempeñan siguiendo estas tendencias:

- A mayor temperatura de desactivación, 1500 °F, se obtienen bajas conversiones y rendimientos, independientemente del porcentaje de aditivo adicionado. El contenido de azufre se reduce en grandes porcentajes con poca cantidad de aditivo.
- A una temperatura intermedia, 1450 °F, se obtienen tendencias esperadas respecto a la disminución del contenido de azufre, para valores altos de porcentaje de aditivo.
- La condición de desactivación 1400 °F presenta muchos valores desfavorables en cuanto a bajas conversiones, bajos rendimientos de gasolina, y no se justifica el sacrificio de estos valores para utilizar un 20% de aditivo, que es cuando alcanza su mayor porcentaje de reducción de entre todos los porcentajes de aditivo, siendo el más bajo de entre todas las condiciones de estudio.

Para el Caso-B de estudio, se muestra a continuación, la figura N° 5.20, con los valores de conversión obtenidos en las pruebas FMT que se aplicaron al aditivo AD1-B. Así mismo, no se tienen valores de conversión ni de rendimientos de referencia respecto al caso base, debido a que no se realizaron las pruebas FMT para la selección del catalizador base Ecat-B. De modo que se analizaran estos resultados en función de las tendencias para cada uno de los parámetros obtenidos, conversión, rendimiento de gasolinas y rendimiento de coque.

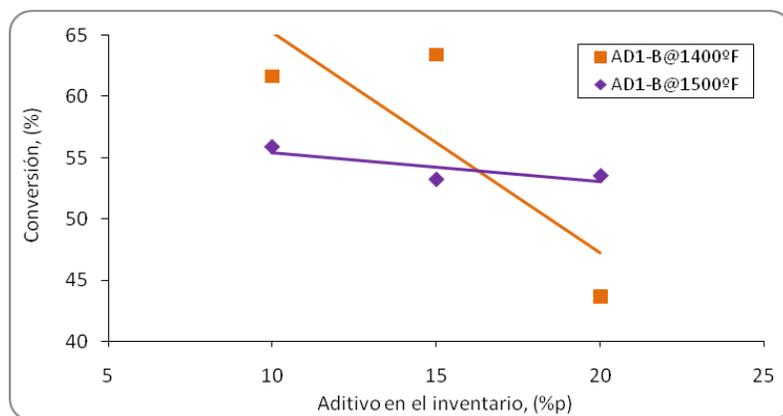


Figura N° 5.20. Conversión vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

Para el aditivo AD1-B, se puede ver que las tendencias son a disminuir los valores de conversión a medida que se aumenta el porcentaje de aditivo en el inventario, siendo mas pronunciada la tendencia a 1400 °F que a 1500 °F. Es posible que a 1400 °F el punto de conversión con 20 % de aditivo, este fuera de orden, y se hace necesario obtener mas puntos para corroborar esta tendencia de 1400 °F.

En la figura N° 5.21, se muestran los rendimientos de gasolina para el aditivo AD1-B.

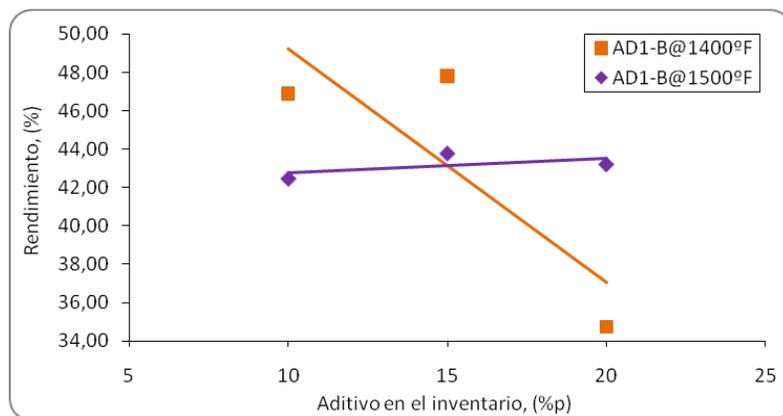


Figura N° 5.21. Rendimiento de gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

En estos valores se observan tendencias similares a las de conversión, siendo mas pronunciada la tendencia a disminución a 1400 °F que a 1500 °F, donde casi permanece constante a medida que se aumentan los porcentajes de aditivo en el inventario. Al igual que para la conversión, pudiera decirse que el resultado obtenido a 1400 °F y a 20% de aditivo, esta fuera de orden.

A continuación se muestran en la figura N° 5.22, los rendimientos de aceites catalíticos (liviano y pesado), para el aditivo AD1-B.

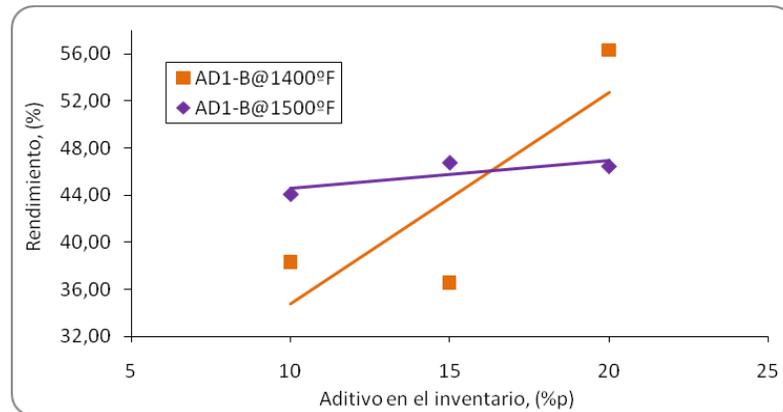


Figura N° 5.22. Rendimiento de aceites catalíticos (liviano y pesado) vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

Aquí, las tendencias se diferencian de las anteriores, mostrando incremento en los rendimientos a medida que se incrementa el porcentaje de aditivo en el inventario, debido a la disminución de la conversión. Sin embargo, nuevamente se observa el punto a 1400 °F y a 20% de aditivo, como fuera de orden.

A continuación se muestran en la figura N° 5.23 y la figura N° 5.24, los rendimientos de olefinas en LPG y de LPG, para el aditivo AD1-B.

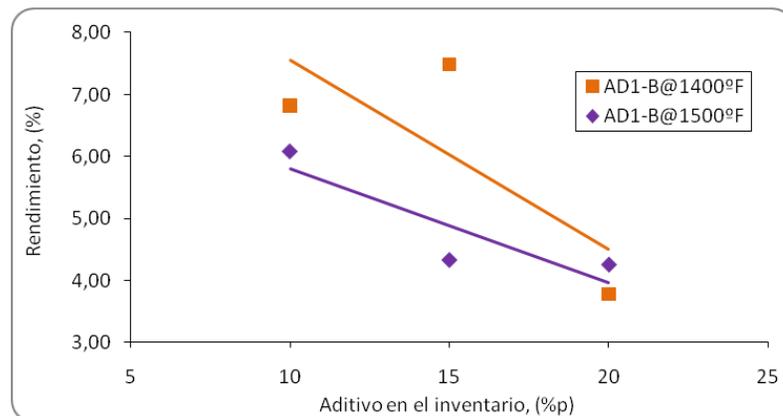


Figura N° 5.23. Rendimiento de olefinas en LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

En ambas graficas se puede ver como las tendencias son casi idénticas, con diferentes valores, los rendimientos disminuyen con el aumento del porcentaje de aditivo en el inventario. De igual forma que en el Caso-A de estudio, se ve como en el producto LPG, las olefinas son las que marcan la pauta en las tendencias.

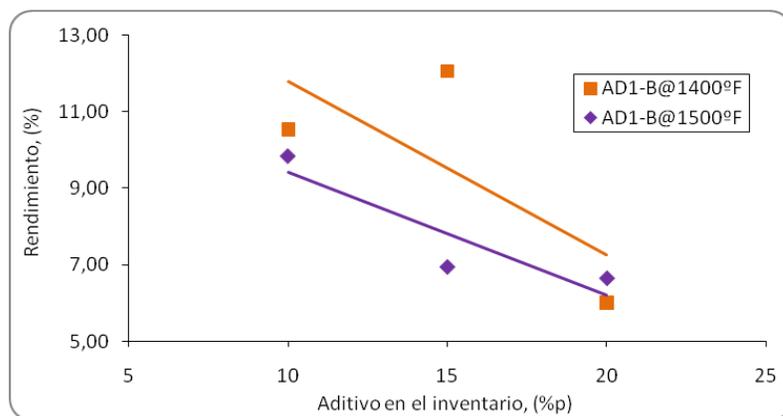


Figura N° 5.24. Rendimiento de LPG vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

En la figura N° 5.25 se observan los resultados obtenidos para el rendimiento de coque, en el aditivo AD1-B.

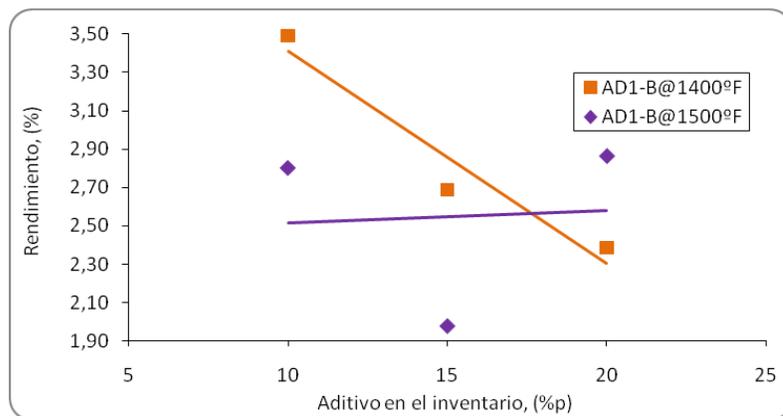


Figura N° 5.25. Rendimiento de coque vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

Para el aditivo AD1-B, se puede ver como a la condición de desactivación de 1400 °F, se obtienen mayores rendimientos de coque, respecto al resto de las condiciones de desactivación. Sin embargo, a medida que se va aumentando el porcentaje de aditivo en el inventario, se va reduciendo el rendimiento de coque. Esto se debe a la disminución de la conversión. En particular, se puede señalar que el punto a 1500 °F con un porcentaje de 15% de aditivo, representa un valor fuera de lo esperado según los valores obtenidos anteriormente tanto para la conversión como para el nivel de gasolina, donde la tendencia de valores a esta condición de desactivación permanece constante. Mas aún, de no existir este resultado, estas tendencias no se verían afectadas y la tendencia en el rendimiento de coque se tornaría constante.

Por último, se presenta el efecto de las desactivaciones hidrotérmicas y los diferentes porcentajes de aditivo en el reactor FMT, desde el punto de vista de la reducción de azufre en el corte de gasolina del producto líquido obtenido en las pruebas FMT, debido al uso de aditivos reductores de azufre. Los resultados obtenidos en relación al contenido de azufre determinado en el corte de gasolina, en las pruebas FMT, se presentan a continuación en la figura N° 5.26.

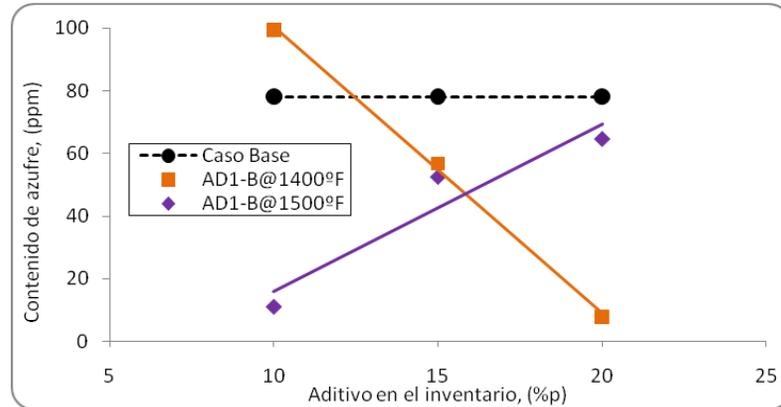


Figura N° 5.26. Contenido de azufre en la gasolina vs. Porcentaje de aditivo en el inventario, a diferentes condiciones de desactivación. Caso-B.

En principio, las tendencias observadas son opuestas. A 1400 °F, el contenido de azufre va disminuyendo a medida que se incrementan los porcentajes de aditivo en el inventario, mientras que a 1500 °F, se puede ver como la tendencia es hacia el aumento en el contenido de azufre, a medida que se aumentan los porcentajes de aditivo en el inventario; sin embargo, estos valores no llegan siquiera a alcanzar el valor de referencia del caso base, 78,14ppm. Se sugiere validar estas tendencias con los otros aditivos que caracterizaron, emplear la condición de desactivación de 1450 °F, así como también emplear otros porcentajes de aditivos, dentro del rango estudiado para verificar estas tendencias, ya que con tres se dificulta saber cual se puede o no descartar.

Al igual que en el Caso-A de estudio, la reducción en el contenido de azufre se cuantificó en porcentajes de reducción, y los resultados se presentan en la tabla 5.6, resaltando los valores más favorables y menos favorables de reducción de azufre.

Tabla 5.6. Reducción de azufre de los aditivos del Caso-B de estudio.

Reducción de Azufre en Gasolina, (%)		
AD1-B	1400 °F	1500 °F
10	-27,25	85,69
15	27,24	32,76
20	89,93	17,32

En general, para el Caso-B de estudio, los porcentajes de reducción de azufre fueron más favorables que para el Caso-A, debido a que la Carga-B posee menor contenido de azufre, por ende la gasolina producto del craqueo de esta carga durante las pruebas FMT también presenta un bajo contenido de azufre, siendo más fácil para los aditivos realizar su función y presentar altos porcentajes de reducción de azufre.

También se puede observar que a mayores condiciones de desactivación, 1500 °F, se obtienen mayores porcentajes de reducción en el contenido de azufre, mientras los porcentajes de aditivos sean los más bajos posibles.

De esta forma, se puede concluir que, a las condiciones de desactivación hidrotérmica y los porcentajes estudiados de aditivo en el inventario, los aditivos se desempeñan siguiendo estas tendencias:

- A mayor temperatura de desactivación, 1500 °F, se obtienen tendencias prácticamente constantes en todos los porcentajes estudiados, para la conversión y el rendimiento de gasolina, aceites catalíticos y coque. Mientras que para los rendimientos de LPG y olefinas en LPG, se observa una disminución a medida que aumenta el porcentaje de aditivo. Para el contenido de azufre, se obtienen mayores porcentajes de reducción con poco aditivo en el inventario.
- Para la condición de desactivación de 1400 °F, con porcentaje de aditivo en el inventario 20% en peso, se obtiene el porcentaje de reducción más alto, tanto para este aditivo, como para el resto de los aditivos de este caso de estudio. Sin embargo, esta condición compromete notablemente los valores de conversión y rendimiento de gasolina, siendo estos bastante bajos, por lo cual esta condición no se señala como favorable para el estudio de este aditivo.

Se sugiere realizar las pruebas FMT para las siguientes condiciones: a 1450 °F con 10%, 15% y 20% en peso de aditivo.

5.5. DETERMINACION DEL EFECTO DE LOS ADITIVOS AD1-A Y AD1-B EN LA REDUCCION DE AZUFRE EN LA GASOLINA POR ESPECIE AZUFRADA

Un criterio importante para estudiar el desempeño de los aditivos es observando las especies azufradas que logran reducir dentro de los cortes de gasolina. Esto se ve con las destilaciones simuladas en azufre de cada producto líquido obtenido en las pruebas de FMT.

En la figura N° 5.27, se presenta el contenido de azufre puntual por corte de gasolina, para el aditivo AD1-A desactivado a 1400 °F.

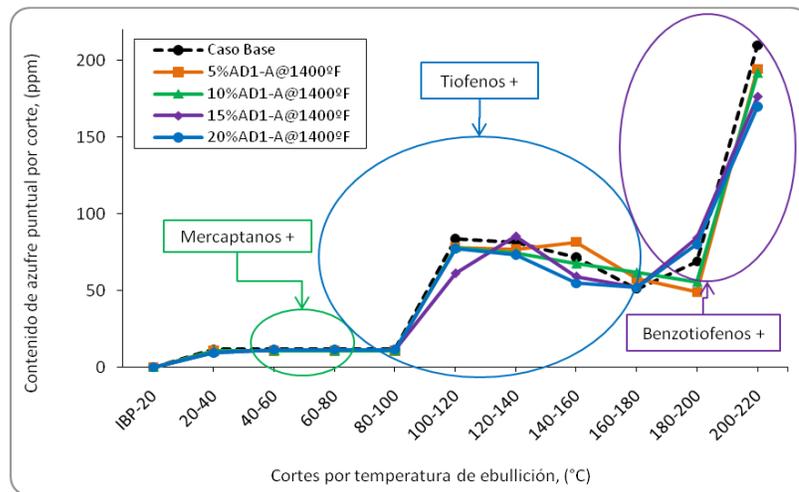


Figura N° 5.27. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1400 °F.

Se puede observar como a 1400 °F, las tendencias no muestran diferencias entre sí ni respecto al caso base, y se puede ver como la reducción de azufre es poca, lo que se corrobora con los resultado obtenidos en el punto anterior. Ligeramente se puede observar un menor contenido de azufre, por reducción del grupo de benzotiofenos.

Para 1450 °F, se muestra en la figura N° 5.28, el contenido de azufre acumulado por corte de gasolina, para el aditivo AD1-A.

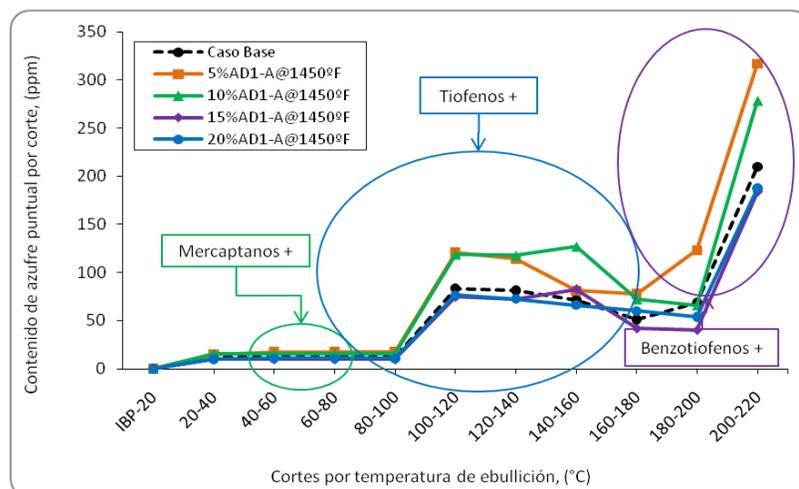


Figura N° 5.28. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1450 °F.

Aquí se puede apreciar que para 5% y 10%, el contenido de azufre sufre incremento, a medida que aumentan la temperatura de ebullición. Esto se podría explicar por la propia naturaleza de las reacciones de craqueo de los compuestos azufrados. Como se vio en la bibliografía, compuestos tiofénicos se craquean y producen más compuestos azufrados del tipo benzotiofénico y viceversa (véase figura N° 3.9.) Es por esto que se podría observar esta tendencia en la figura N° 5.26. Los porcentajes a 15% y 20%, muestran una tendencia tenue a la reducción de azufre, observándose mayor reducción en los compuestos benzotiofénicos, con respecto al caso base. Para 1500 °F, se muestra el contenido de azufre acumulado por corte de gasolina, para el aditivo AD1-A, en la figura N° 5.29.

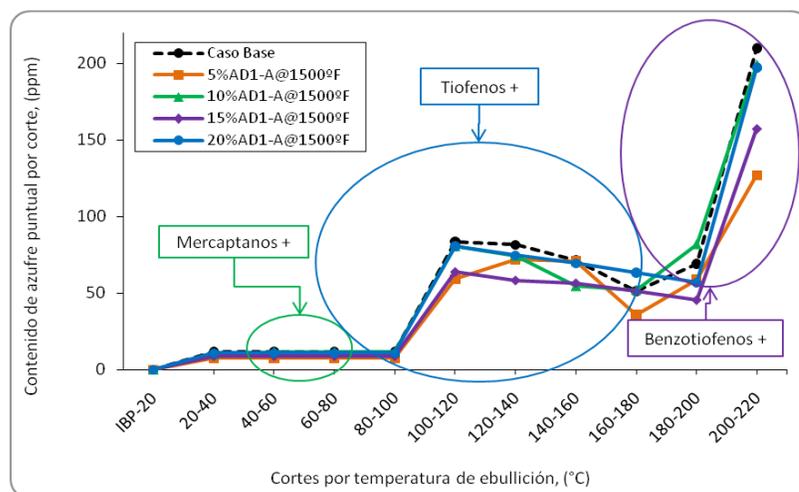


Figura N° 5.29. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-A desactivado a 1500 °F.

En general, las tendencias que se observan a 10%, 15% y 20% de aditivo, indican poca reducción, siendo más favorable para el grupo de los benzotiofenos. Para 5% de aditivo, se observan claramente una reducción de azufre, a lo largo de toda la destilación, respecto al caso base. Es decir, el aditivo es adecuado para reducir los grupos de azufre tanto de mercaptanos como de tiofenos y benzotiofenos. Esto es un indicador, y como ya se vio en los puntos anteriores, de que el aditivo se desempeña mejor a 5% de aditivo, desactivado a 1500 °F.

Estos resultados obtenidos, muestran como los cambios en el contenido de azufre se observan en su mayoría en los compuestos pesados como los tiofenos y benzotiofenos, y que es probable que la reducción de uno esté ligada al aumento del otro.

Para el Caso-B de estudio, se trabajo con valores de referencia obtenidos por la destilación simulada en azufre para la nafta producto de la Carga-B (véase Anexo 8.1), enviada directamente de la planta. Esto es así, debido a que no se realizo un estudio para la selección del catalizador base.

En la figura N° 5.30, se muestra el contenido de azufre acumulado por cortes de gasolina, para el aditivo AD1-B desactivado a 1400 °F.

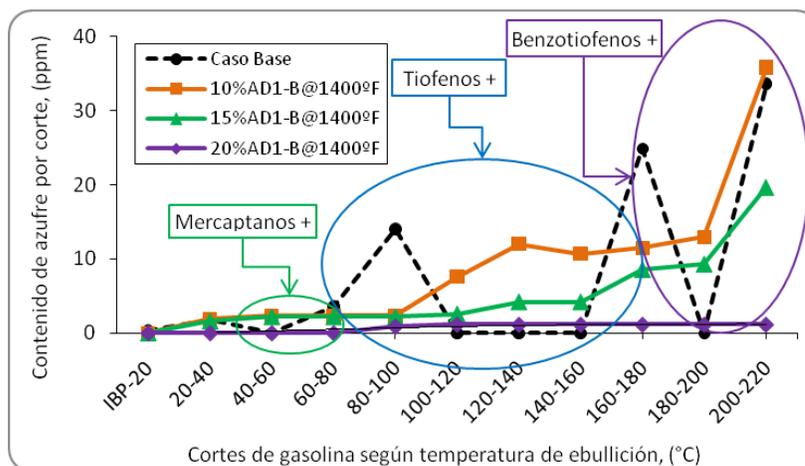


Figura N° 5.30. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-B desactivado a 1400 °F.

Con respecto al grupo de mercaptanos, las tendencias no muestran cambios apreciables respecto al contenido de azufre, entre sí y respecto a la línea de referencia. En el grupo de los tiofenos y los benzotiofenos, se puede ver la tendencia

de desaparición de uno mientras aparece el otro. Específicamente en el grupo de tiofenos tiende a desaparecer los C1 y C2 tiofenos mientras se producen C3 y C4 tiofenos. Y en el grupo de los benzotiofenos ocurre lo mismo, los C1 y C2 benzotiofenos tienden a reducirse mientras se generan más C3 y C4 benzotiofenos. Por otro lado, se observa que mientras mayor es el porcentaje de aditivo mayor es la reducción de todos los compuestos azufrados presentes en la gasolina, todos por igual, y prácticamente hasta su desaparición total.

En la figura N° 5.31, se muestra el contenido de azufre acumulado por cortes de gasolina, para el aditivo AD1-B desactivado a 1500 °F.

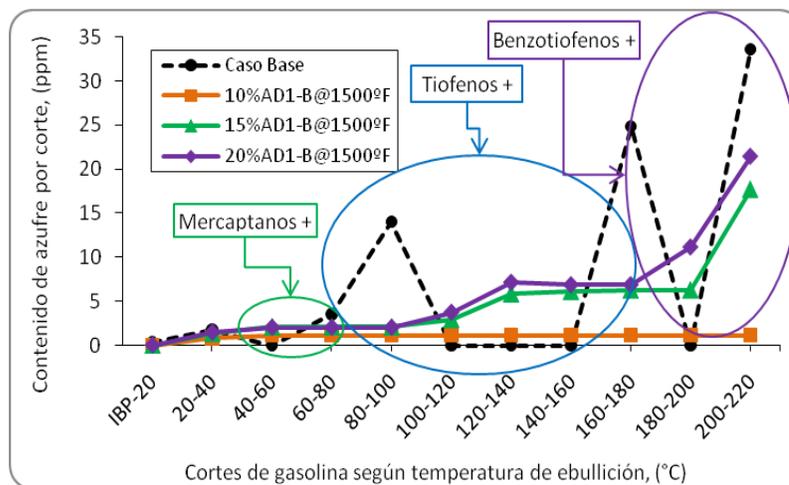


Figura N° 5.31. Destilación simulada en azufre del aditivo AD1-B desactivado a 1500 °F.

Haciendo un análisis similar al AD1-A, se puede ver como el aditivo reduce en mayor grado los grupos de compuestos tiofénicos y benzotiofénicos, que los de mercaptanos, para los cuales no se observa una reducción clara a ningún porcentaje en el inventario. De igual forma, se observa la formación de compuestos tiofénicos mas pesados mientras los más livianos se reducen, y lo mismo ocurre en el grupo de benzotiofenos.

En resumen, se puede concluir que los aditivos AD1-B y AD1-B, funcionan positivamente en la reducción de los grupos de compuestos azufrados más pesados en el rango de gasolina como los tiofenos y especialmente los benzotiofenos. Estos resultados son más favorables para cargas de alimentación con características

similares a las de la Carga-B, donde el contenido de azufre es bajo y es más fácil remover los compuestos azufrados en la gasolina producto.

5.6. PLAN EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE

Una vez realizado el análisis de los resultados experimentales, se propone el siguiente plan experimental que sirva de punto de partida para el desarrollo de una metodología adecuada y generalizada para las futuras evaluaciones de aditivos reductores de azufre.

PLAN EXPERIMENTAL PARA EL DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE ADITIVOS REDUCTORES DE AZUFRE EN NAFTAS DE FCC

- I) Seleccionar las cargas de gasóleo de vacío, provenientes de las plantas de FCC de las refinerías a ser sometidas a la evaluación.
- II) Realizar una caracterización fisicoquímica de las cargas seleccionadas en el punto I. Esto, aparte de también ser un requerimiento de las casas comerciales para la entrega de los aditivos, permite predecir el comportamiento de las cargas de gasóleo de vacío frente a los aditivos (contenidos de azufre, particularmente).
- III) Utilizar como caso base, el catalizador de equilibrio correspondiente a cada carga de gasóleo de vacío seleccionada en el punto I.
- IV) Realizar un estudio de azufres discriminados de las naftas de FCC correspondientes a cada carga de la evaluación. Por lo general, todas las casas comerciales de aditivos solicitan un estudio de las naftas producto, para así poder determinar cuál de sus aditivos es el apropiado para los tipos de compuestos azufrados encontrados en el estudio de azufres discriminados (ver Anexo 8.1., y Anexo 8.2.)
- V) Fijar el número de aditivos que participaran en la evaluación, en base al punto II y al punto IV.
- VI) Realizar una caracterización fisicoquímica de todos los aditivos que participaran en la evaluación, según los convenios de confidencialidad lo permitan.

- a) Las áreas de superficie total, de zeolita y de matriz son altamente importantes porque permiten anticipar cambios en la actividad de los aditivos, y de ahí su desempeño en la desulfurización de los cortes de gasolina.
 - b) La composición química de los aditivos, sirven para determinar la presencia de metales claves, como el níquel y el vanadio, la cantidad de tierras raras, que influyen en la actividad del aditivo, el contenido de azufre, para determinar si es influyente o descartable, entre otros.
- VII) Fijar las variables de temperatura y relación catalizador/carga, en base a la operación comercial de cada carga seleccionada en el punto I, con las cuales se realizarán las pruebas FMT.
- VIII) Desactivar hidrotérmicamente los aditivos a 1400 °F, 1450 °F y 1500 °F. A 1400 °F los resultados obtenidos no fueron lo suficientemente confiables como para descartar esta condición para el plan experimental, por lo que deben repetirse. A 1450 °F y 1500 °F, las áreas de superficie porosa no se vieron disminuidas en gran cantidad bajo estas condiciones de desactivación, así como tampoco los rendimientos de los productos, y además dieron buenos porcentajes de reducción de azufre.
- IX) En referencia al punto VIII, plantear una matriz de pruebas para los aditivos AD2-A, AD3-A, AD2-B y AD3-B, que incluya al menos cinco porcentajes de aditivo en el inventario, dentro el rango estudiado (5% - 20%) que giren en torno a las condiciones recomendadas por los fabricantes proveedores de los aditivos. De ser posible, evitar altos porcentajes porque ya se determino se pueden obtener mejores porcentajes de reducción a bajos porcentajes de aditivo.
- X) Realizar pruebas de microactividad en lecho fluidizado, FMT, con las cargas, los catalizadores y los aditivos seleccionados en los puntos I, III y V.
- XI) Realizar los balances de masa, globales y en azufre, que determinan la validez de las pruebas, con la data recolectada en las hojas de datos de FMT.
- XII) Realizar los análisis correspondientes a los productos obtenidos en las pruebas FMT.

- a) Para los productos líquidos, realizar destilaciones simuladas que determinen, la distribución del contenido de hidrocarburos y de azufre, principalmente en la gasolina. Trabajar con un patrón de azufre calibrado diariamente.
 - b) Para los productos gaseosos, utilizar tubos colorimétricos, que permitan recoger las trazas de H_2S formado durante la reacción, y que no pueden ser captados por cromatografía de gases.
- XIII) Con los datos obtenidos en XI, completar los balances de masa, y realizar las correspondientes discusiones sobre los resultados obtenidos, mediante el uso de tablas y gráficos de tendencias.
- XIV) Concluir sobre la evaluación reportando cuales aditivos son los más adecuados en cada caso de estudio.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

- La caracterización de las cargas corrobora la naturaleza diferente y el nivel de hidrotratamiento de ambas, la Carga-A presenta un mayor contenido de azufre que la Carga-B.
- Las cargas estudiadas representan casos extremos con respecto al contenido de azufre presente en ellas, por lo que comprende un amplio rango de condiciones.
- La caracterización de las cargas verifica que la Carga-B presenta una mayor tendencia a la parafinidad y por ende a una mayor craqueabilidad que la Carga-A.
- La caracterización de las cargas determinó que la Carga-B presenta menor contenido de metales en comparación con la Carga-A, lo que le confiere la tendencia a un mayor rendimiento de productos líquidos, específicamente gasolina, menos producción de coque y gas, y mayores conversiones.
- La caracterización de los aditivos determinó que los que están formados en su mayoría por matriz o carecen de zeolita, fueron destinados a la Carga-A.
- La caracterización de los catalizadores y la selección del catalizador de equilibrio como caso base, permitió establecer valores de referencia de la realidad operacional y poder compararlos con los catalizadores frescos desactivados en laboratorio.
- Los catalizadores desactivados a 1400 °F, 1450 °F y 1500 °F, no representan la realidad operacional ofrecida por el Ecat; sin embargo, de ser necesario utilizar alguno de estos, se comprobó que las condiciones de desactivación no ofrecen contenidos de azufre en la gasolina diferentes entre sí, por lo que se puede utilizar cualquier condición de desactivación.
- La desactivación hidrotérmica de los aditivos reductores de azufre, determinó que a mayores temperaturas de desactivación, mayores son las pérdidas de áreas de superficie de la parte activa de los catalizadores y aditivos desactivados, ya sea la zeolita o la matriz.

- Las mezclas propuestas para el AD3-A, no presentan diferencias notables durante la desactivación hidrotérmica, por lo que se debe utilizar la mezcla con la cantidad de aditivo más baja.
- La desactivación de los aditivos reductores de azufre, con los metales níquel y vanadio favorece la desulfurización en FCC, cuando son impregnados en los catalizadores.
- El número de porcentajes escogidos para evaluar el desempeño de los aditivos no fue suficiente para determinar una tendencia clara de reducción de azufre por la dispersión de los resultados.
- Las tres temperaturas escogidas para el estudio del desempeño de los aditivos bajo desactivación hidrotérmica, no son perjudiciales para el desempeño de los aditivos, por lo que se puede establecer como condiciones de desactivación.
- El desempeño de los aditivos se ve favorecido a bajos porcentajes de estos en el inventario.
- Los grupos de compuestos azufrados pesados, como los tiofenos y benzotiofenos, se ven favorecidos en la reducción de azufre, con el uso de los aditivos AD1-A y AD1-B.
- El plan experimental debe incluir mayor número de experiencias, empezando por evaluar el desempeño de los cuatro aditivos caracterizados restantes, y al menos cinco porcentajes de aditivo para cada temperatura de desactivación utilizada.

CAPÍTULO VII RECOMENDACIONES

- Seguir el plan experimental con los cuatro aditivos caracterizados restantes, y al menos cinco porcentajes de aditivo para cada temperatura de desactivación utilizada, de modo de poder corroborar las tendencias obtenidas y extender los resultados a una metodología que sea aplicable para todos los tipos de aditivos existentes en la actualidad.
- Desactivar el aditivo AD3-B, sin el catalizador Ecat-B, de modo de poder estudiar sus propiedades por sí sólo, tanto en la caracterización fisico-química como en la desactivación hidrotérmica y verificar las predicciones del fabricante proveedor.
- Realizar la especiación de compuestos azufrados a los productos líquidos obtenidos en los FMT, de modo de poder discutir mejor las tendencias sobre el efecto de los aditivos en la reducción de azufre.
- Considerar todos los cuidados a la hora de la toma de los productos de FMT y de sus análisis, ya que estos datos son los que van a la hoja de balance de masa y producen los resultados a ser estudiados.
- Realizar las destilaciones simuladas y las cromatografías de gases lo más pronto posible al terminar la prueba FMT, para evitar que se fuguen compuestos livianos en ambos productos.
- Realizar el FMT con el Ecat de cada evaluación de aditivos, de modo de poder obtener parámetros de comparación acordes con la realidad operacional y saber que valores y tendencias esperar.
- Evaluar el efecto de los aditivos bajo impregnación con metales y ciclos de CPS, de forma experimental, en pro de corroborar lo investigado a nivel teórico y lo observado en los catalizadores, que la impregnación de los aditivos con metales favorece la reducción de azufre.
- Continuar este estudio a nivel computacional, en vías de elaborar los modelos matemáticos que corrijan los errores asociados a la metodología de evaluación de aditivos reductores de azufre propuestas, y así poder ser escalados los resultados

obtenidos en laboratorio para ser utilizados en plantas piloto, mediante el uso de paquetes de simulación.

BIBLIOGRAFÍA

- Andersson, P-O. F., Pirjamali, M., Järås, S. G. y Boutonnet-Kizling, M. (1999). Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline. *Catalyst Today*, 53, 565-573.
- ASTM Standard D2622, 2008. "Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D2622-08.
- ASTM Standard D1160, 2006. "Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/D1160-06.
- ASTM Standard D1552, 2003. "Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D1552-03.
- ASTM Standard D86, 2008. "Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D0086-08.
- ASTM Standard D5453, 2006. "Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, DOI: 10.1520/D5453-06.
- ASTM Standard D5623, 1994 (2004), "Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, DOI: 10.1520/D5623-94R04.
- ASTM Standard D3907, 2003 (2008), "Test Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, DOI: 10.1520/D3907-03R08.

- ASTM Standard D2887, 2004a, "Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004, DOI: 10.1520/D2887-04A.
- Bari, M. A., Ahmed, S., Aitani, A. M. y Dean, C. F. (2006). Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives. *Applied Catalysis A: General*, 303, 116–120.
- Can, F., Travert, A., Ruaux, V., Gilson, J. P., Maugé, F., Hu, R., et al. (2007) FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites. *Journal of Catalysis*, 249, 79–92.
- Corma, A., Martínez, C., Ketley, G. y Blair, G. (2001). On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 208, 135–152.
- Environmental Protection Agency. (1999). *Regulatory announcement: Proposed tier 2 emission standards for vehicle and gasoline sulfur standards for refineries*. (EPA420-F-99-010). Estados Unidos de Norteamérica: Autor.
- Environmental Protection Agency. (2002). *Second Amendment to the Tier 2/Gasoline Sulfur Regulations*. (EPA420-F-99-010). Estados Unidos de Norteamérica: Autor.
- Hernández-Beltrán, F., Moreno-Mayorga, J. C., Quintana-Solórzano, R., Sánchez-Valente, J., Pedraza-Archila, F. y Pérez-Luna, M. (2001). Sulfur reduction in cracked naphtha by a commercial additive: effect of feed and catalyst properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34, 137–148.
- Lappas, A. A., Valla, J. A., Vasalos, I. A., Kuehler, C., Francis, J., O'Connor, P., et al. (2004). The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 262, 31–41.
- Myrstad, T., Engan, H., Seljestokken, B. y Rytte, E. (1999). Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg(Al)O FCC additive. *Applied Catalysis A: General*, 187, 207–212.

- Myrstad, T., Seljestokken, B., Engan, H. y Rytte, E. (1999). Effect of nickel and vanadium on sulphur reduction of FCC naphtha. *Applied Catalysis A: General*, 192, 299–305.
- Peluso Catania, E., Spinelli C., G., Rodríguez, E. (1999). *Nuevas Tecnologías para reducir azufre en gasolina de FCC*. (RIPPET INT-6619,1999). Los Teques: PDVSA Intevep.
- Purnell, S. K. (2002) *Catalytic reduction of sulfur and olefins in the FCCu: Commercial performance of Davison catalysts and additives for clean fuels*. Ponencia presentada en el 2002 NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX. Estados Unidos de Norteamérica.
- Revetti G., Frank A. (s. f.) *Manual de análisis relacionados con los catalizadores y gasóleos de alimentación a las unidades de FCC del circuito PDVSA*. (STE Asistencia Técnica a FCC). Los Teques: PDVSA Intevep.
- Sadeghbeigi, R. (1995). *Fluid catalytic cracking handbook: Design, operation, and troubleshooting of FCC facilities* (2^{da} edición). Houston, Estados Unidos de Norteamérica: Gulf Publishing Company.
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211–263.
- Valla, J. A., Lappas, A. A., Vasalos, I. A. (2006). Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 297, 90–101.
- Valla J. A., Lappas A. A., Vasalos I. A., Kuehler C., Gudde N. (2004). Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 276, 75–87.
- Wagner, K. (2007) *Exploring Gasoline Sulfur Reduction Opportunities*. Ponencia presentada en el Segundo Seminario Latinoamericano y de Caribe de FCC, Lima, Perú.
- Wormsbecher R. (s.f.) *Catalytic Reduction of Sulfur in Fluid Catalytic Cracking*. Grace Davison Refining Technologies. Estados Unidos de Norteamérica.

ANEXOS

[ANEXO 1]. Azufres Discriminados de las naftas productos de la Carga-A con 1,260% en peso de azufre

Análisis	LCC	HOUK
Sulfuros	29,27	30,93
Disulfuros	3,33	2,3
Tiofenos	59,56	19,65
Mercaptanos	18,2	7,94
C1-Tiofenos	137,11	120,09
C2-Tiofenos	132,93	266,82
C3-Tiofenos	55,36	184,87
C4-Tiofenos	16,94	109,07
Benzotiofeno	36,56	330,98
C1- Benzotiofenos	55,24	1053,99
C2- Benzotiofenos	20,43	546,55
C3- Benzotiofenos	0,68	17,72
C4- Benzotiofenos	0	0
Dibenzotiofenos	0	1,38
C1- Dibenzotiofenos	0	17,16
C2- Dibenzotiofenos	0	24,15
C3- Dibenzotiofenos	0	5,57
C4- Dibenzotiofenos	0	0
Azufres Elementales	0,27	18,06
No Identificados	73	781,86
Azufre Discriminado (ppm)	638,88	3539,09

[ANEXO 2]. Azufres Discriminados de las naftas productos de la Carga-A con 1,260% en peso de azufre

Análisis	LCCN	HCCN
Sulfuros	0,0	1,07
Disulfuros	2,61	0,0
Tiofenos	5,17	0,0
Mercaptanos	0,0	0,0
C1-Tiofenos	20,4	0,0
C2-Tiofenos	0,0	0,0
C3-Tiofenos	0,0	0,0
C4-Tiofenos	0,0	0,0
Benzotiofeno	0,0	37,16
C1-Benzotiofenos	0,0	41,19
C2-Benzotiofenos	0,0	0,9
C3-Benzotiofenos	0,0	0,0
C4-Benzotiofenos	0,0	0,0
Dibenzotiofeno	0,0	0,0
C1-Dibenzotiofeno	0,0	0,0
C2-Dibenzotiofeno	0,0	0,0
C3-Dibenzotiofeno	0,0	0,0
C4-Dibenzotiofeno	0,0	0,0
No Identificados	24,37	53,88
Azufre Discriminado (ppm)	52,55	134,2