

**ESTUDIO POR OXIDACION A TEMPERATURA PROGRAMADA DEL COQUE
DEPOSITADO EN CATALIZADORES COMERCIALES DE FCC**



WILLIAM RICARDO GAONA BERNAL



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2007

**ESTUDIO POR OXIDACION A TEMPERATURA PROGRAMADA DEL COQUE
DEPOSITADO EN CATALIZADORES COMERCIALES DE FCC.**

WILLIAM RICARDO GAONA BERNAL

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director - UIS

ALVARO RAMIREZ GARCIA, Ph.D

Codirector - ICP

LUIS OSWALDO ALMANZA RUBIANO, Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Dedico este trabajo a todas y cada una de las personas que me brindaron su apoyo incondicional, me brindaron la mano y me dieron una voz de aliento en momentos difíciles.

A Dios por ser siempre mi amparo y mi fortaleza, poseedor de la sabiduría y la ciencia, además de mi amigo incondicional.

A mi madre por haber creído en mí y brindarme todo su apoyo, motivación y cariño para desarrollar este valioso proyecto de vida

A los Drs. Luís Oswaldo Almanza Rubiano, Carlos Alberto Medina Medina, y a todo el equipo humano del laboratorio de catálisis en las plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo, por haberme dado la gran oportunidad de realizar este proyecto de investigación y enriquecer mi formación humana y académica con sus valiosos aportes y experiencias vividas a lo largo de su trayectoria profesional y humanística.

A las plantas piloto del ICP y a todos las personas que allí laboran, por haberme prestado las instalaciones para realizar el proyecto y haberme brindado su amistad y aportes científicos. A Ecopetrol S.A. por haberme brindado la oportunidad de realizar tanto este proyecto de grado, así como la práctica industrial en la refinería de Barrancabermeja.

Agradezco a la Escuela de Ingeniería Química y a mi director de proyecto en la UIS Dr. Álvaro Ramírez García, por haberme dado la oportunidad de formarme como profesional y orientarme en los temas relacionados a la elaboración de este trabajo de grado.

Para todos ustedes con mucho cariño.

CONTENIDO

| | Pág. |
|--|------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. ESTADO DEL ARTE O REVISION BIBLIOGRAFICA | 3 |
| 2.1 EL CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO FCC | 3 |
| 2.2 REACCIONES DE CRACKING Y DE FORMACIÓN DE COQUE | 4 |
| 2.2.1 Reacciones de formación de los iones carbóniun (carbocationes) | 4 |
| 2.2.2. Reacciones de los iones carbóniun | 7 |
| 2.3 TIPOS DE COQUE FCC | 11 |
| 2.3.1 Coque catalítico | 11 |
| 2.3.2 Coque contaminante o metálico | 12 |
| 2.3.3 Coque proveniente con la carga | 12 |
| 2.3.4 Coque ocluido o residual | 13 |
| 2.3.5 Hidrocarburos no vaporizados | 13 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES | 14 |
| 3.1 OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA TPO | 14 |
| 3.1.1 Tratamiento de la muestra | 15 |
| 3.2 DESACTIVACIÓN TÉRMICA DEL CATALIZADOR | 16 |
| 3.3 IMPREGNACIÓN DEL CATALIZADOR CON NÍQUEL Y VANADIO | 16 |
| 3.4 DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL | 16 |
| 3.5 ANÁLISIS DE MICROACTIVIDAD MAT | 16 |
| 3.6 ANÁLISIS DE CARBÓN LECO | 17 |
| 3.7 EXTRACCIÓN SOXHLET | 18 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| 3.8 DECONVOLUCIÓN DE LOS TERMOGRAMAS | 21 |
| 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 25 |
| 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 27 |
| 5.1 HIDROCARBUROS NO VAPORIZADOS | 28 |
| 5.2 COQUE CATALÍTICO | 29 |
| 5.3 COQUE CONTAMINANTE | 35 |
| 5.4 COQUE PROVENIENTE CON LA CARGA | 41 |
| 6. CONCLUSIONES | 46 |
| 7. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS | 49 |
| 8. BIBLIOGRAFIA | 52 |
| ANEXOS | 54 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Caracterización física de las cargas empleadas en el estudio. | 27 |
| Tabla 2. Tendencia a la formación de hidrocarburos no vaporizados por parte de cargas a FCC. | 28 |
| Tabla 3. Catalizador fresco desactivado a diferentes severidades | 30 |
| Tabla 4. Señales de cada uno de los picos hallados | 32 |
| Tabla 5. Datos correspondientes a la desactivación hidrotermica del catalizador | 35 |
| Tabla 6. Señales de cada uno de los picos hallados | 38 |
| Tabla 7. Datos de las pruebas realizadas al catalizador desactivado hidrotérmicamente | 41 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Estructura de una zeolita típica y diferenciación de los sitios ácidos. | 4 |
| Figura 2. Reacciones de carbocationes | 5 |
| Figura 3. Hidratación del catalizador | 5 |
| Figura 4. Protonación de una olefina | 6 |
| Figura 5. Formación de ion carbonium | 6 |
| Figura 6. Asimilación de un ión hidruro | 6 |
| Figura 7. Transferencia de un protón de ión carbonium hacia una olefina. | 7 |
| Figura 8. Reacción de radicales libres | 7 |
| Figura 9. β división | 8 |
| Figura 10. Cambio de posición del ión carbonium | 8 |
| Figura 11. Isomerización | 9 |
| Figura 12. Desalquilación | 9 |
| Figura 13. Reacciones de transferencia de hidrógeno | 10 |
| Figura 14. Reacción de un ión aromático con ramificación olefínica y una olefina | 11 |
| Figura 15. Reacción de un ión aromático con un ión aromático | 11 |
| Figura 16. Representación esquemática de una molécula de asfáltenos | 19 |
| Figura 17. Deconvolución de termograma obtenido usando el catalizador desactivado 20H. | 31 |
| Figura 18. Grafico Coque catalítico (%p/p) vs Área Zeolita. | 33 |
| Figura 19. Grafico Coque catalítico (%p/p) vs NAI estructurales | 33 |
| Figura 20. Deconvolución de termograma | 36 |
| Figura 21. Deconvolución del termograma | 37 |
| Figura 22. Deconvolución del termograma | 37 |
| Figura 25. Deconvolución del termograma correspondiente a la mezcla DMO 5%-Cusiana. | 42 |
| Figura 26. Deconvolución del termograma correspondiente a la mezcla DMO | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 27. Deconvolución del termograma correspondiente al DMO puro | 44 |
| Figura 28. Coque proveniente con la carga vs %Carbón conradson (CCR). | 45 |

LISTA DE DIAGRAMAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Diagrama 1. Representación esquemática de las trampas catalíticas instaladas para purificar las señales del equipo. | 15 |
| Diagrama 2. Cuadro explicativo de la técnica soxhlet de un tipo de crudo. | 20 |
| Diagrama 3. Extracción de los componentes constituyentes de los máltenos en el crudo. | 21 |
| Diagrama 4. Tratamiento empleado para la obtención del catalizador | 25 |
| Diagrama 5. Cuadro explicativo de la metodología experimental empleada. | 26 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Anexo A. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 6H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana. | 55 |
| Anexo B. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 4H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana. | 56 |
| Anexo C. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 20H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana. | 57 |
| Anexo D. Resultados de la deconvoluciòn de la carga Cusiana corrida en MAT a 515°C, 75s de inyección con el catalizador impregnado con 4100ppm de Vanadio y 0 Níquel, luego desactivada hidrotemicamente 20H a 788°C. | 58 |
| Anexo E. Resultados de la deconvoluciòn de la carga Cusiana corrida en MAT a 515°C, 75s de inyección con el catalizador impregnado con 4100ppm de Vanadio y 4000ppm de Níquel, luego desactivada hidrotemicamente 20H a 788°C. | 59 |
| Anexo F. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 5% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H. | 60 |
| Anexo G. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 27% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H. | 61 |
| Anexo H. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 5% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H. | 62 |
| Anexo I. Resultados de la deconvolucion del DMO puro corrido en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H. | 63 |
| Anexo J. Resultados de la deconvolucion de la carga UOP I corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H. | 64 |
| Anexo K. Diagrama esquemático de las partes constituyentes de una unidad FCC. | 65 |
| Anexo L. Partes del equipo de análisis TPO. | 65 |
| Anexo M. Panel distribuidor de gases del equipo TPD/TPR 2900. | 66 |

| | |
|---|----|
| Anexo N. Vista del horno eléctrico calefactor de la trampa de Platino/Silica, trampas catalíticas de MnO ₂ , Celulosa y puerto de calibración de flujo de gases al equipo. | 66 |
| Anexo O. Cilindros de gas de análisis, mezcla certificada 5.1%O ₂ /He 94.9%. | 67 |
| Anexo P. Equipo completo de análisis de oxidación a temperatura programada TPO. | 67 |
| Anexo Q. Desactivación térmica del catalizador en lecho fluidizado | 68 |
| Anexo R. Impregnación del catalizador con Níquel y Vanadio, método de Mitchell | 69 |
| Anexo S. Determinación de área superficial y volumen de microporo en catalizadores y zeolitas equipo ASAP 2000. | 70 |
| Anexo T. Análisis de Microactividad MAT | 71 |

**TITULO:
ESTUDIO POR OXIDACION A TEMPERATURA PROGRAMADA DEL COQUE
DEPOSITADO EN CATALIZADORES COMERCIALES DE FCC*.**

AUTOR: WILLIAM RICARDO GAONA BERNAL** e-mail: wilqb676@hotmail.com

Palabras Claves: FCC, catalizador gastado, deconvolucìon, termograma TPO, MAT, carbón conrradson, soxhlet.

La técnica TPO se usa para la identificación y cuantificación de las diferentes especies de coque generadas durante las reacciones de FCC. Se identificaron 4 especies de coque: coque catalítico, coque contaminante, coque proveniente con la carga, hidrocarburos no vaporizados. Por medio de la deconvolución de los termogramas obtenidos y la tendencia al crecimiento de cada una de las señales a las condiciones de severidad de desactivación del catalizador, tipo de carga empleada, impregnación con metales, condiciones de reacción en las pruebas de microactividad, entre otras. Estos tipos de coque fueron cuantificados en base al área bajo cada una de las señales obtenidas por deconvolución de los termogramas TPO obtenidos por combustión en atmósfera oxidante. Con la fracción de área total multiplicada por el coque total de la muestra de catalizador gastado, se obtuvo el rendimiento a cada tipo de coque en una muestra de catalizador comercial.

La experimentación se llevó a cabo empleando las muestras de catalizador gastado provenientes de las pruebas de microactividad MAT. Se identificó la señal correspondiente al coque catalítico alrededor de entre los 611 y 617°C y corresponde hasta un 89% del coque total. La señal correspondiente al coque contaminante se halló entre los 665 y 677°C y se ve incrementado directamente con el contenido de metales contaminantes de la muestra. El coque proveniente con la carga se ubica entre los 700 y 716°C, y se incrementa directamente proporcional a la cantidad de carbón conrradson de la carga empleada. Para cuantificar los hidrocarburos no vaporizados, se empleó la extracción soxhlet con tolueno, y se cuantificó el residuo insoluble por gravimetría, este no se encuentra en un punto definido del termograma y hace parte de él en toda su extensión, también se extrajeron estos hidrocarburos antes del TPO para eliminar el ruido de la señal.

* Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Álvaro Ramírez García, Codirector: Ph.D. Luís Oswaldo Almanza Rubiano

TITLE:
**STUDY FOR TEMPERATURE-PROGRAMMED OXIDATION OF THE DEPOSITED COKE
IN COMMERCIAL CATALYSTS OF FCC*.**

AUTHOR: WILLIAM RICARDO GAONA BERNAL

Key words: *FCC, spent catalyst, deconvolution, TPO thermogram, MAT, conradson coal, soxhlet.*

The technical TPO is used for the identification and quantification of the different coke species generated during the reactions of FCC. Four (4) coke species were identified: catalytic coke, contaminant coke, coke coming with the load, not vaporized hydrocarbons. By means of the deconvolución of the obtained termogramas and the tendency to the growth of each one of the signs to the conditions of severity of deactivation of the catalyst, type of feedstock employee, impregnation with metals, reaction conditions in the microactivity tests, among others. These coke types were quantified based on the area under each one of the signs obtained by deconvolución of the termogramas TPO obtained by combustion in atmosphere oxidizer. With the fraction of total area multiplied by the total coke of the sample of spent catalyst, the yield was obtained to each coke type in a sample of commercial catalyst.

The experimentation was carried out using the samples of spent catalyst coming from the microactividad tests MAT. You identifies the sign corresponding to the catalytic coke around among 611 617°C and it corresponds until 89% of the total coke. The sign corresponding to the contaminant coke was among 665 677°C and it is increased directly with the content of contaminant metals of the simple. The coke coming with the load you locates among 700 716°C, and it is increased directly proportional to the quantity of conradson coal of the used feedstock. To quantify the not vaporized hydrocarbons, the extraction soxhlet was used with tolueno, and the insoluble residual was quantified by gravimetry, this it is not in a defined point of the termograma and it makes part of all its extension, these hydrocarbons were also extracted before the TPO to eliminate the noise of the sign.

*Grade work

** Faculty of Physiochemical engineerings, School of Chemical Engineering. Director: Ph.D. Alvaro Ramirez Garcia, Co-director: Ph.D. Luis Oswaldo Almanza Rubiano

1. INTRODUCCIÓN

La importancia del proceso comercial FCC radica en su capacidad para convertir cargas pesadas en productos valiosos de interés comercial como: gasolina, GLP, y componentes del “pool” diesel y del combustóleo como el ALC (aceite liviano de ciclo) y slurry respectivamente. Dos de las variables más importantes para el funcionamiento de la unidad son el catalizador y las cargas empleadas.

El mecanismo de las reacciones de ruptura ocurre a través de carbocationes (iones carbonium) formados a partir de los sitios ácidos activos del catalizador. Durante las reacciones de craqueo se forman además de productos livianos un residuo de alto peso molecular y elevada aromaticidad depositado sobre el catalizador llamado coque. Este producto al ser sometido a combustión controlada es el encargado de proveer la energía suficiente para que se lleven a cabo las reacciones endotérmicas de craqueo catalítico fluidizado.

Debido a que el coque bloquea físicamente los poros y sitios activos del catalizador, este desactiva reversiblemente al catalizador, impidiendo la realización de las reacciones. Haciendo necesario regenerar el catalizador para ser nuevamente usado en el proceso. En el coque se depositan estructuras aromáticas polinucleares, metales contaminantes de la carga como níquel y vanadio que destruye la zeolita de catalizador, compuestos nitrogenados de carácter básico que neutralizan los sitios activos ácidos del catalizador, y compuestos derivados del azufre.

El rendimiento a coque de un catalizador es una de las variables determinantes en la operación de una unidad FCC. Existen diferentes factores responsables de la formación de coque en el proceso FCC y que resulta interesante estudiar. El

rendimiento a coque tiene relación directa con: el nivel de actividad del catalizador, con el contenido de carbón conradson de la carga, con el contenido de metales y porosidad en el catalizador. Resulta entonces de vital importancia en el análisis operacional de una unidad FCC el poder caracterizar los diferentes tipos de coque formados.

La técnica de oxidación a temperatura programada TPO, ha sido ampliamente usada a nivel mundial con el propósito de estudiar la evolución y orígenes de los diferentes tipos de coque generados durante las reacciones de craqueo, esta valiosa información sirve para identificar problemas y restricciones operacionales relacionados con el tipo de carga, concentración de metales contaminantes, capacidad de despojo, porosidad del catalizador, entre otros. En este trabajo se presentan el desarrollo de una metodología experimental para caracterizar y cuantificar las diferentes especies de coque producido en el proceso FCC, mediante el uso de la técnica de oxidación a temperatura programada TPO.

2. ESTADO DEL ARTE O REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 EL CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO FCC

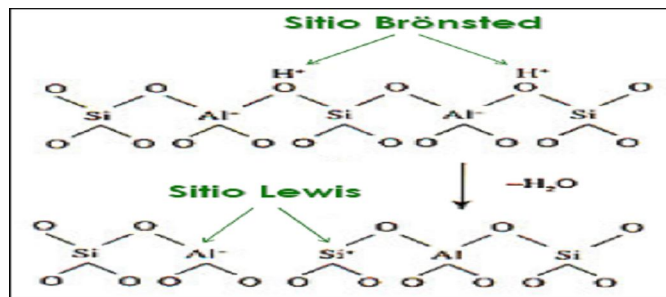
El catalizador de craqueo catalítico fluidizado FCC, es un sólido poroso ácido conformado por óxidos de aluminio y óxidos de silicio. Este sólido posee tamaños de entre 20 y 150 μm , aceptándose un tamaño promedio de 65 μm . El componente principal del catalizador y el que le aporta mayor actividad catalítica es la zeolita “Y”, la cual tiene un área superficial de unos 900 m^2/g . en promedio, este a su vez contiene una matriz de Alúmina (Al_2O_3) o sílica (SiO_2)-alúmina (Al_2O_3) cuya área esta alrededor de los 150 m^2/g . Todos los componentes del catalizador son aglomerados por medio de un ligante que puede ser una arcilla inerte o una sílica-alúmina amorfa de baja área superficial, que actúa para mantener unidos los componentes y conformar la partícula de catalizador. La combinación del ligante y la matriz del catalizador proporcionan propiedades como la resistencia a la atricción y la densidad del catalizador que le brindan estabilidad y durabilidad al catalizador.

Sin importar el objetivo de la unidad el catalizador debe poseer propiedades fundamentales como actividad, selectividad y estabilidad. “**La actividad catalítica** es la habilidad para convertir una carga hacia productos livianos bajo específicas condiciones de operación. **La selectividad catalítica** es la capacidad del catalizador para convertir una carga hacia un producto específico. [1].

Los catalizadores de FCC contienen sitios ácidos, encargados de las reacciones de cracking. Existen principalmente dos tipos de sitios ácidos: Brønsted y Lewis. La acidez Brønsted es debida a la presencia de grupos $-\text{OH}$ unidos a la

estructura de la zeolita y la acidez Lewis, es atribuida principalmente al aluminio no-estructural y a cationes de Al^{+3} , originados por tratamientos térmicos por encima de los 773K, a partir de 2 sitios Brönsted (ver figura 1)” [1].

Figura 1. Estructura de una zeolita típica y diferenciación de los sitios ácidos.



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

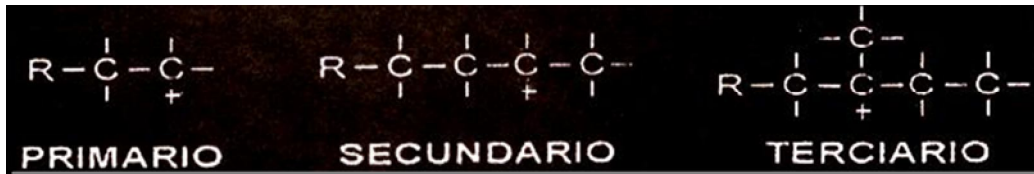
La concentración, el tipo, la fortaleza y la distribución de los sitios ácidos son los cuatro factores determinantes y más importantes de la actividad y de la selectividad de la zeolita.

2.2 REACCIONES DE CRACKING Y DE FORMACIÓN DE COQUE

2.2.1 Reacciones de formación de los iones carbóniun (carbocationes). El ion carbóniun es originado de un hidrocarburo que durante el craqueo se queda con una carga positiva en uno de los átomos de carbono de la estructura. En función del carbono donde esté localizada la carga positiva el ión carbóniun puede ser:

- Primario: unido a un átomo de carbono.
- Secundario: unido a dos átomos de carbono.
- Terciario: ligado a tres átomos de carbono.

Figura 2. Reacciones de carbocaciones



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

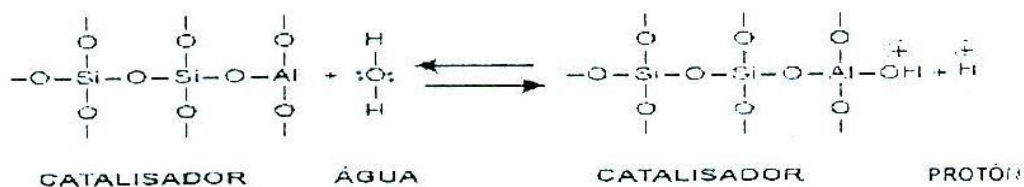
La formación de los iones carboniun puede ocurrir de varias maneras, pero en cualquier de ellas el catalizador debe tener comportamiento ácido. Conforme la reacción de formación de los iones carbóniun, el catalizador podrá comportarse:

- a. Ácido de "Bronsted": el catalizador es un donador de protones.
- b. Ácido de "Lewis": el catalizador es un receptor de un par de electrones.

El catalizador como ácido de "Bronsted" envuelve dos etapas para la formación de un ión carbóniun:

- a. Hidratación del catalizador seguido de la liberación del protón (H^+):

Figura 3. Hidratación del catalizador



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

- b. El protón (H^+) liberado es captado por una olefina originada del craqueo térmico generando el ión carbóniun.

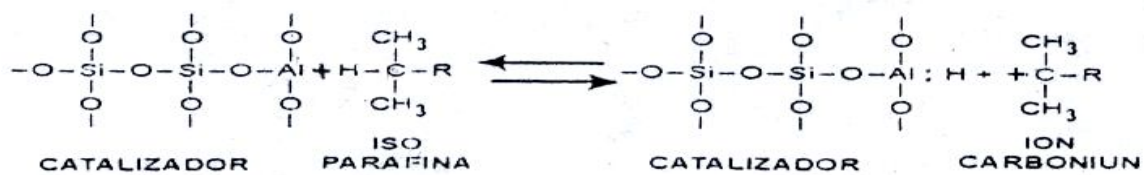
Figura 4. Protonación de una olefina



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

Cuando el catalizador se comporta como ácido de "Lewis" el ión carbónium es formado en apenas una reacción. En este caso el catalizador adsorbe un ión hidrato (H^+).

Figura 5. Formación de ion carbonium

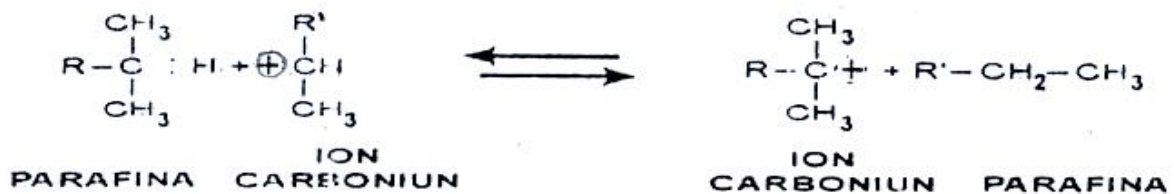


Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

Otras reacciones pueden producir o transferir cargas de iones carbónium:

- a. Asimilación de un ión hidruro (H^+) sacado de un hidrocarburo por un ión carbónium:

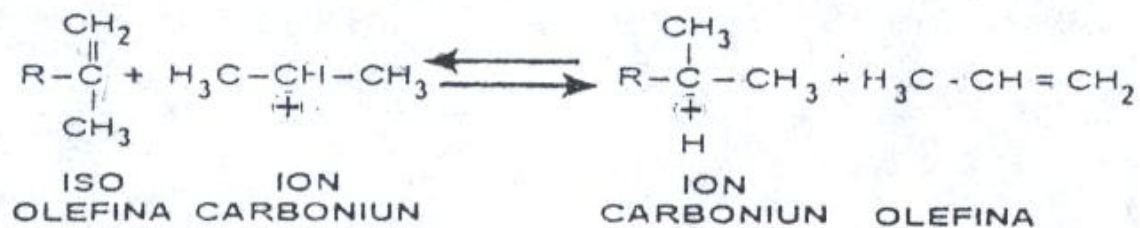
Figura 6. Asimilación de un ión hidruro



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

b. Transferencia de un protón de un ión carbóniun hacia una olefina.

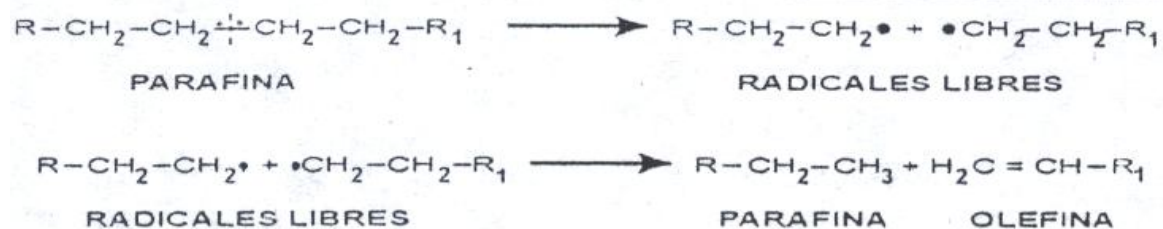
Figura 7. Transferencia de un protón de ión carbonium hacia una olefina.



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

Las olefinas iniciales para la generación de los iones carbóniun son normalmente originadas de craqueo térmico en la base del Ryser cuando ocurre el primer contacto de la carga con el catalizador.

Figura 8. Reacción de radicales libres



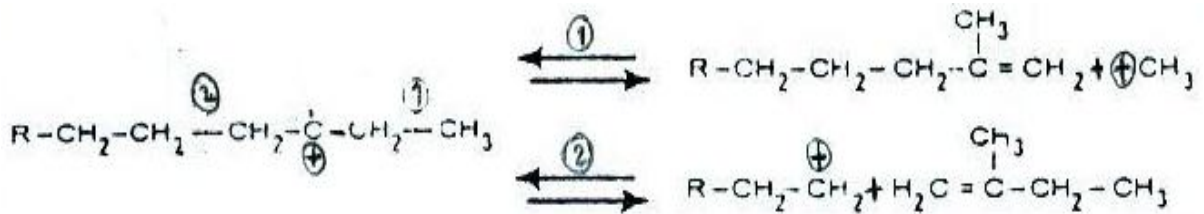
Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

2.2.2. Reacciones de los iones carbóniun

- **β división:** Es la reacción de craqueo propiamente dicha, o sea, la ruptura de la unión de un ión carbóniun en el carbono localizado en la posición β, en relación al carbono donde está la carga positiva (carbono α). Cuando hay posibilidad de que la cadena se rompa en varios puntos, esto irá ocurrir

siempre en el sentido de formar el ión carbóniun más estable. En el siguiente ejemplo, la ruptura podrá ocurrir en los puntos 1 y 2, siendo que en 2 genera un ión carbóniun más estable en virtud de que la cadena es mayor.

Figura 9. β división



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

También puede rearrreglarse el ión carbóniun formado en la reacción 2 para que quede más estable, pasando de ión carbóniun 1° a 2° o 3°.

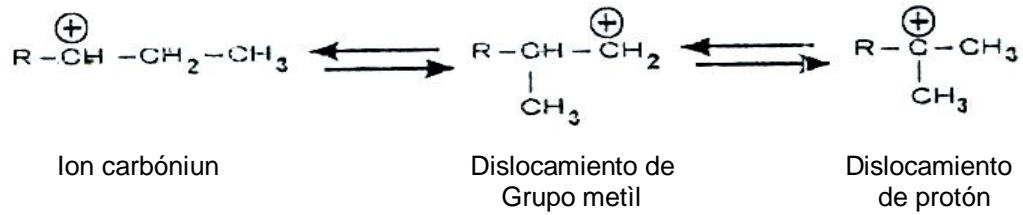
Figura 10. Cambio de posición del ión carbonium



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

- **Isomerización:** Es la dislocación de un protón (H⁺) o de un grupo metil (CH₃) en un ión carbóniun resultando un rearrreglo estructural que caracteriza la isomerización. Luego, el protón se disloca para dejar el ión carboniún más estable (terciario).

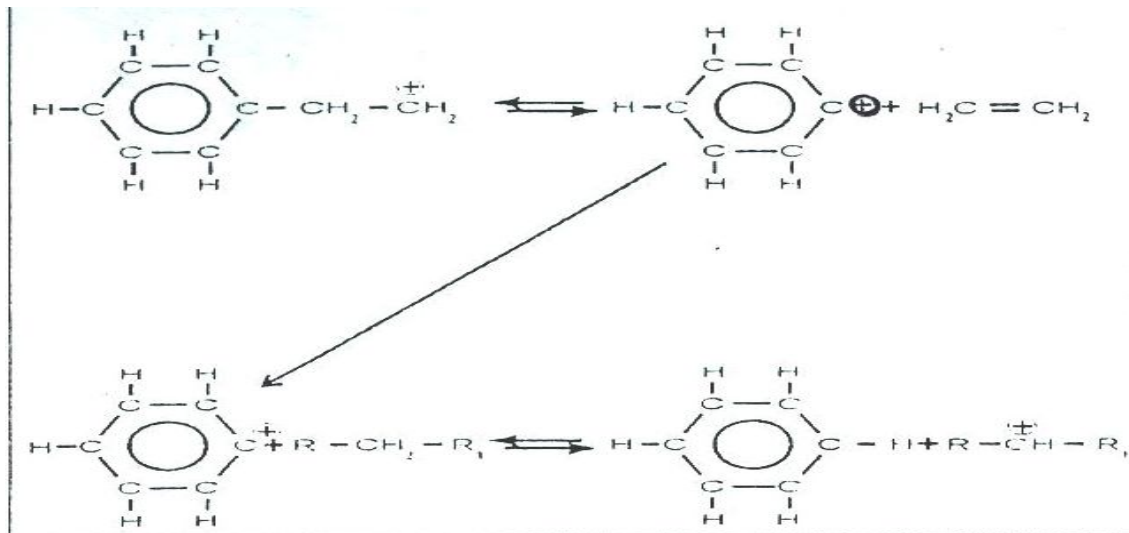
Figura 11. Isomerización



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

- **Desalquilación:** Consiste en la ruptura de cadenas laterales ligadas a los núcleos aromáticos. Cuanto mayor la cadena lateral más fácil es la ruptura próximo al anillo aromático, siendo que el anillo no es roto.

Figura 12. Desalquilación

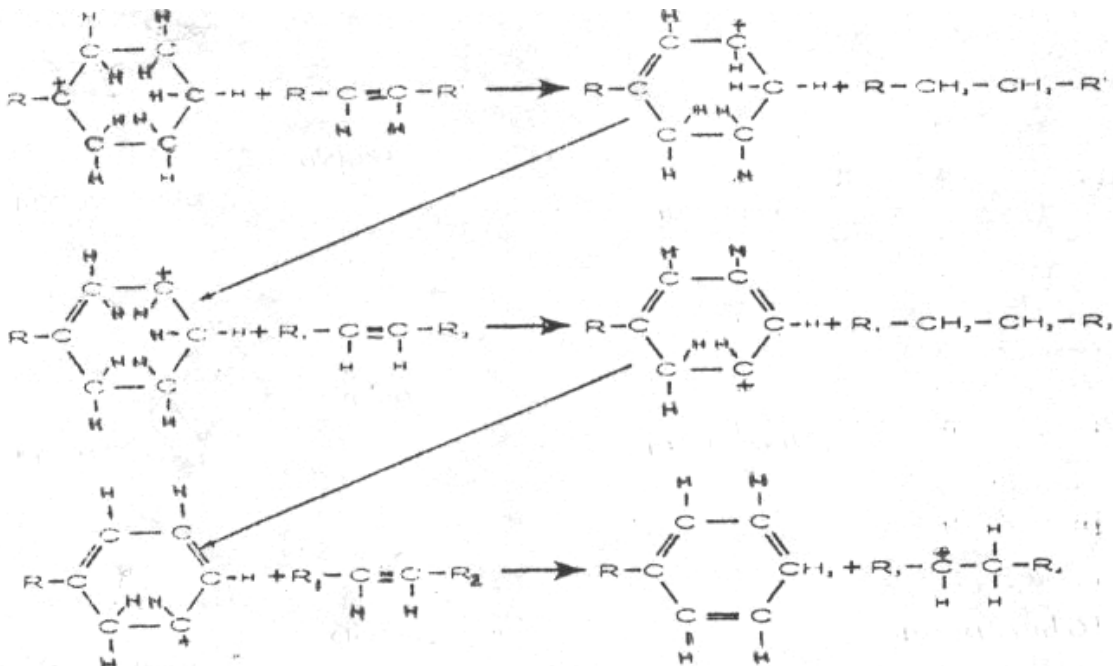


Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

El ion aromático formado puede transferir el protón (H^+) hacia un hidrocarburo (parafina, olefina), formando un compuesto aromático (benceno) y un nuevo ion carbóniun.

- **Ciclización:** Consiste en la adición de un ión carbóniun a la α olefina que pertenezca a la misma estructura, formando iones nafténicos. Contribuye a la formación de anillos aromáticos por transferencia de hidrógeno.
- **Transferencia de hidrógeno:** Consiste en la transferencia de hidrógeno de iones nafténicos hacia olefinas formando un ión aromático e iones saturados.

Figura 13. Reacciones de transferencia de hidrógeno

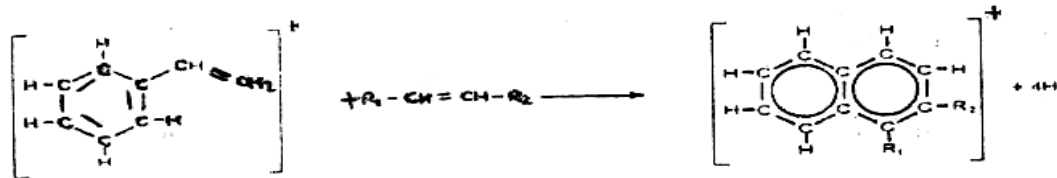


Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

- **Condensación:** Consiste en la reacción entre iones carbóniun aromáticos con hidrocarburos olefínicos y aromáticos, liberando hidrógeno que es captado por olefinas generando compuestos saturados. Los iones carbóniun aromáticos de alto peso molecular se quedan adsorbidos en la superficie del catalizador y, como son de alta estabilidad, son precursores de coque.

- Reacción de un ión aromático con ramificación olefínica y una olefina:

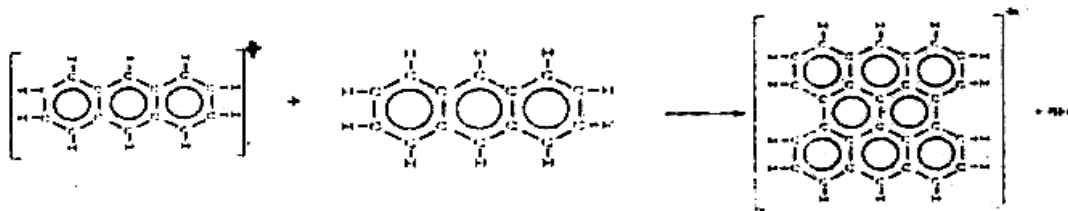
Figura 14. Reacción de un ión aromático con ramificación olefínica y una olefina



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

- Reacción de un ión aromático con un ión aromático (formación final de coque):

Figura 15. Reacción de un ión aromático con un ión aromático



Fuente: CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

El coque producido durante las reacciones de craqueo catalítico se puede clasificar de acuerdo a la literatura en 5 categorías:

2.3 TIPOS DE COQUE FCC

2.3.1 Coque catalítico. Es aquel formado durante las reacciones de cracking por la actividad misma del catalizador y por las reacciones simultaneas de transferencia de hidrogeno, polimerización y condensación de estructuras

aromáticas complejas de alto peso molecular. Este tipo de coque es de mayor abundancia y constituye alrededor de un 35-65% del coque total depositado en la superficie del catalizador. Dicho coque determina la forma grafica de un termograma TPO, entre más activo es el catalizador mayor será la producción de este tipo de coque[7].

2.3.2 Coque contaminante o metálico. Este tipo de coque es proveniente de la deshidrogenación catalítica de la carga por parte de venenos metálicos como níquel y compuestos de vanadio. El hidrogeno y el coque producidos catalíticamente aumentan la cantidad de gases y la producción de coque en la unidad FCC. Este tipo de coque es particularmente importante en el procesamiento de cargas pesadas. Diversos autores estudiaron el efecto desactivador de estos metales y mostraron que el níquel presenta una baja movilidad, tendiendo a permanecer en la superficie donde fue depositado, la cantidad de níquel varia es como una vasta indicación de la edad del catalizador. El vanadio por el contrario es móvil presentando preferencia por la zeolita intercambiada con tierras raras y por la alúmina. El vanadio puede desactivar la zeolita temporalmente por bloqueo de los poros, o permanentemente a través del ácido vanádico, que reacciona con la estructura de la zeolita o con los cationes de la tierras raras. La desactivación por níquel al contrario del vanadio, no depende mucho de la severidad y de las características del catalizador. El níquel promueve una fuerte deshidrogenación, favoreciendo las reacciones de coquificación y reduciendo la selectividad a gasolina, a pesar de no alterar significativamente la actividad. El vanadio presenta una actividad hidro-deshidrogenante menor a la del níquel, algunos autores han estimado que esta capacidad esta entre un 25 y un 33% de la del níquel [7].

2.3.3 Coque proveniente con la carga. "Los gasóleos y específicamente las cargas pesadas contienen un carbón disuelto, compuestos aromáticos polinucleares, denominado carbón conradson CCR (ASTM D-189) el cual se

deposita sobre la superficie del catalizador durante las reacciones de craqueo. En las unidades comerciales de FCC este material compone parte del coque que permanece en el catalizador. Algunos autores investigando el craqueo de cargas pesadas, observaron que en casos particulares la cantidad de carbón conradson se relaciona linealmente con la relación carbono-hidrogeno de la carga [3].

2.3.4 Coque ocluido o residual. En una unidad comercial de FCC este coque corresponde al coque formado en la porosidad del catalizador y su contenido depende de las propiedades de textura del catalizador (volumen de poro y distribución de tamaño de poro) y de la capacidad del sistema de despojo en la sección de reacción [3]. La para la realización de este trabajo de grado este tipo de coque no será analizado ya que no se dispone de las muestras de planta industrial para la realización de las pruebas correspondientes al análisis y cuantificación de este tipo de coque.

2.3.5 Hidrocarburos no vaporizados. Hidrocarburos de alto peso molecular que no se vaporizan ni reaccionan en el reactor y que se acumulan en los poros del catalizador como un residuo carbonaceo blando de alto contenido en hidrógeno [7].

Aunque es bien conocida la existencia de las diferentes especies de coque, no se dispone de técnicas de laboratorio que permitan su identificación y caracterización. La técnica fisicoquímica de caracterización de catalizadores TPO (Oxidación a temperatura programada) ha sido ampliamente usada en estudios de caracterización de coque sobre catalizadores para diferente uso, sin embargo pocos son los trabajos enfocados en el proceso FCC.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

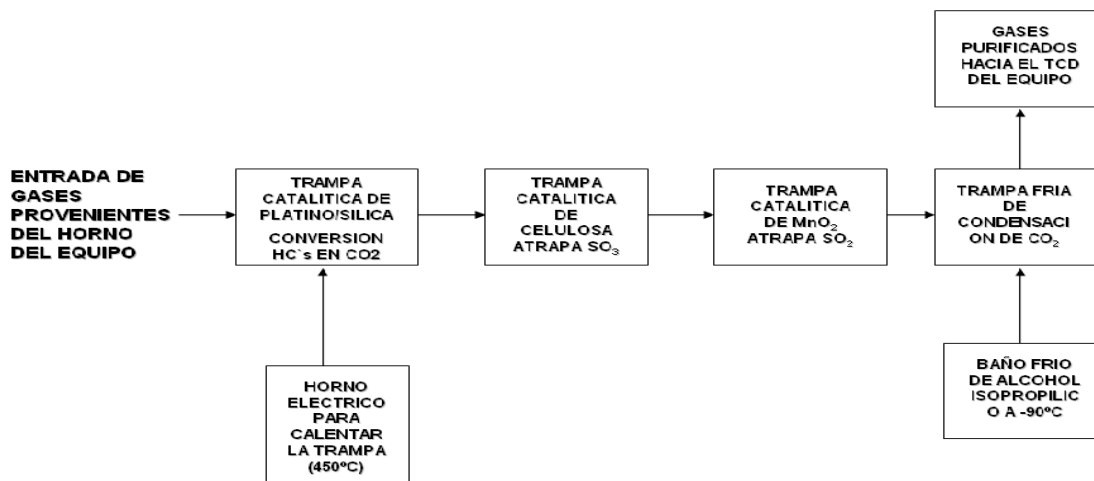
3.1 OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA TPO

Para la realización de este estudio se empleo el equipo TPD/TPR 2900 marca micromeritics, el cual posee un detector de conductividad térmica TCD, que es el corazón del equipo y consta de un puente de Wheastone conformado por 4 resistencias tipo espiral de tungsteno con un valor de 28 a 30 Ω cada una cuando se encuentran nuevas y este valor se va incrementando a medida que se van oxidando los filamentos o se producen aperturas de la resistencia por realización de pruebas sin utilizar un gas de arrastre que pase por los mismos. Los catalizadores con coque provienen de pruebas de microactividad MAT, en donde la carga se pone en contacto con un lecho fijo de catalizador a temperaturas cercanas a 500 °C. Debido a la naturaleza de las cargas empleadas en los análisis (en algunos casos alto azufre, y especies parcialmente oxidadas como CO, entre otros), se hizo necesario un sistema de trampeo con el fin de oxidar completamente los hidrocarburos y óxidos de azufre y nitrógeno presentes en los gases de combustión antes del detector del equipo hacia el analizador tipo puente de Wheastone "TCD", el cual opera detectando los cambios de conductividad eléctrica de los distintos gases que pasan por el, dichas trampas se elaboraron para retener los SO₂ (trampa de MnO₂), el SO₃ (trampa de celulosa tipo algodón). La trampa de Platino/Silica mantenida a 450 C se emplea como catalizador en la oxidación de gases e hidrocarburos hacia CO₂. Además se tiene una trampa fría en alcohol isopropilico/Nitrógeno liquido para condensar CO₂ y humedad remanente. Las trampas anteriores son colocadas en serie con el siguiente orden: trampa Platino/Silica - trampa Celulosa - trampa MnO₂ - trampa fría refrigerada con 2-propanol a -90 C. Al retirarse la mayor cantidad de contaminantes se asegura que los cambios de conductividad observados en el detector sean

atribuidos exclusivamente a cambios en la concentración de oxígeno en el gas de arrastre. Además esta configuración proporciona una calidad de señal mas confiable, con una mayor duración del equipo al prevenir el ataque químico de los gases corrosivos al equipo (ver Diagrama 1).

3.1.1 Tratamiento de la muestra. El catalizador es pretratado a 110 C durante una (1) hora en atmósfera inerte de Helio gaseoso, con el objetivo de retirar la humedad retenida en los poros del catalizador. Posterior a la etapa de pretratamiento de la muestra se realiza la prueba TPO utilizando como gas de arrastre una mezcla O₂-He de 5,1 % de Oxigeno. El TPO se realizó, desde la temperatura de pretratamiento hasta 900 C, utilizando un rampa de calentamiento de 10°C/minuto, dicha rampa fue fijada al realizar pruebas a 5,7 y 10 C/minuto, se observo que las diferencias en los termogramas son relativamente insignificantes y por conveniencia esta rampa era la más adecuada.

Diagrama 1. Representación esquemática de las trampas catalíticas instaladas para purificar las señales del equipo.



Fuente: El autor

3.2 DESACTIVACIÓN TÉRMICA DEL CATALIZADOR

El objetivo de la unidad de desactivación de lecho fluidizado (Anexo Q), es desactivar una muestra de catalizador fresco y/o impregnado previamente con Ni y V para la obtención de las fracciones correspondientes al catalizador de equilibrio E-Cat, o el fresco desactivado. Este procedimiento se realiza en lecho fluidizado para la simulación de una desactivación real en planta industrial a escala piloto. Este método se basa en la norma ASTM D 4463-96.

3.3 IMPREGNACIÓN DEL CATALIZADOR CON NÍQUEL Y VANADIO

El objetivo de esta prueba es contaminar con Ni y V los catalizadores frescos de FCC. Para impregnar el catalizador con Ni, se utiliza una solución de naftenato de Ni disuelto en un aceite, para el V se usa una solución de naftenato de V, para lograr un contenido de V y de Ni en los niveles deseados. Para la realización de esta prueba se emplea el método de Mitchell descrito en el anexo R.

3.4 DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL Y VOLUMEN DE MICROPORO EN CATALIZADORES Y ZEOLITAS EQUIPO ASAP 2000

El análisis de área superficial, área de microporo, área externa (matriz) y volumen de microporo se determina en un equipo Micromeritics ASAP 2000 (Anexo S).

3.5 ANÁLISIS DE MICROACTIVIDAD MAT

La unidad de Microactividad MAT (Anexo T), se utiliza para determinar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador fresco y de los catalizadores desactivados en las diferentes condiciones de análisis requeridas. La unidad MAT, consta de 4 zonas: Inyección de la carga, Reacción, (horno, reactor), Recolección

de productos (efluente líquido y gaseoso), Panel de control. Los análisis de actividad catalítica se realizó a través del cálculo de la conversión de la carga. Con cada una de las muestras se realizó la prueba de microactividad MAT a 515 C de temperatura de reacción, 75seg de tiempo de inyección y 15 minutos de barrido con nitrógeno para realizar el despojo de los hidrocarburos atrapados dentro de los poros del catalizador. Se realizaron algunas modificaciones a esta condición de prueba MAT con el objetivo de incrementar los niveles de coque en la muestra y realizar los correspondientes análisis TPO. Las condiciones de reacción que se describen en párrafos posteriores para la determinación de cada tipo de coque a analizar. Para la realización se emplearon los procedimientos técnicos establecidos por el laboratorio de catálisis del ICP y las normas técnicas ASTM D5154-03 y D3907-3. Para mayor información (ver el Anexo T).

3.6 ANÁLISIS DE CARBÓN LECO

El objetivo de éste análisis es determinar, en un analizador de carbón de marca LECO, la cantidad de carbón total depositado sobre el catalizador durante las reacciones de cracking FCC. Este resultado permite cuantificar el rendimiento de coque producido en el catalizador gastado proveniente de la prueba MAT. En este ensayo, una muestra de catalizador se mezcla en un crisol de cerámica con aceleradores de Fe y Cu para garantizar la total combustión del carbón en un horno eléctrico de inducción a 1366K en una corriente de oxígeno puro. Esta prueba de laboratorio se realizó con el objetivo de cuantificar el coque total y poder tener un resultado confiable de este rendimiento, que es realizada con las normas técnicas de laboratorio de Geoquímica del ICP.

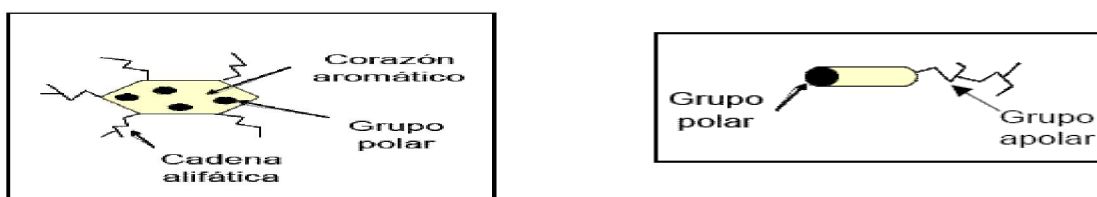
3.7 EXTRACCIÓN SOXHLET

Esta prueba se realiza con el fin de extraer del catalizador gastado, los hidrocarburos no vaporizados. Para la determinación de los hidrocarburos no vaporizados se realizó la extracción soxhlet a todas las muestras coquizadas provenientes de las pruebas MAT, utilizando Tolueno como fluido extractor de los asfáltenos e hidrocarburos adsorbidos, adsorbiéndose sobre la superficie del catalizador y en sus poros. Además por su alto peso molecular muy seguramente compuesto por resinas y asfáltenos no desorben a las condiciones del despojador, dirigiéndose directamente al regenerador. La extracción se realiza empleando de 1.5 a 2g de muestra coquizada, la cual es introducida en un dedal a través del cual fluye el Tolueno líquido arrastrando los asfáltenos hacia el balón aforado que contiene 80mL de Tolueno, el cual es calentado a ebullición por medio de la plancha de calentamiento justo debajo del balón aforado. Al comenzar la extracción el tolueno presenta una coloración amarillenta característica y diferente a la del fluido puro debido a la presencia de hidrocarburos extraídos, y esta se termina al volver el tolueno en la columna de extracción, a su tonalidad habitual transparente, indicando que ya se han extraído todos los hidrocarburos presentes en la muestra. Luego del enfriamiento de la muestra esta se somete a roto evaporación a 77 mmHg en un baño termostático de agua a 60 C hasta que se haya evaporado todo el tolueno. Luego de esto se introduce el balón en un horno para evaporar los remanentes de tolueno a 80 C por 4 horas, el residuo se pesa comparándolo con el peso del balón vacío antes de la prueba para cuantificar los hidrocarburos presentes en la muestra. Estos hidrocarburos no vaporizados extraídos por medio de esta técnica, se podrían seguir analizando por medio de un análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos), para la realización de un estudio detallado de los tipos de hidrocarburos que conforman los hidrocarburos no vaporizados, que a pesar de no ser uno de los objetivos de este estudio, a futuras investigaciones les dará una valiosa información para la

generación de correlaciones matemáticas que involucren la evolución y generación de tipos de coque a partir de los hidrocarburos presentes tanto en la carga, como en el catalizador después de la reacción FCC y extraídos por medio de la técnica anteriormente descrita. A continuación se relata brevemente la importancia de los asfáltenos para la caracterización de la carga y el procedimiento realizado en las instalaciones del ICP para la realización de este tipo de análisis SARA:

Los asfáltenos típicamente son definidos como la fracción de crudo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Los asfáltenos son moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son puros, ni son moléculas idénticas, tienen una carga eléctrica, y están poli dispersos.

Figura 16. Representación esquemática de una molécula de asfáltenos (derecha), y de una resina (izquierda).



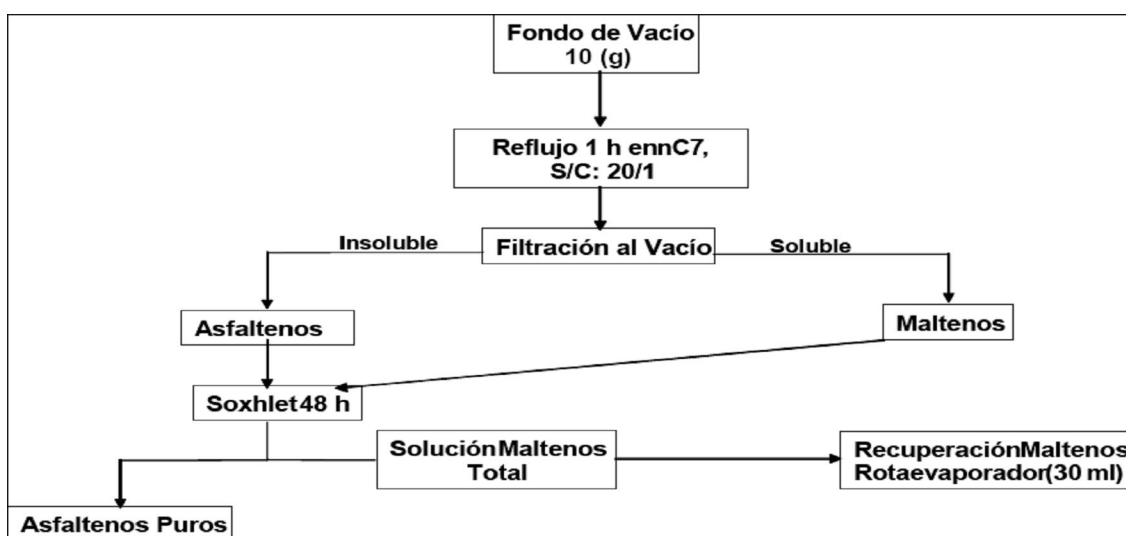
Fuente: CURSO CRACKING CATALÍTICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.

Al hacer referencia de los asfáltenos se hace necesario considerar a las resinas, ya que el comportamiento de los asfáltenos depende mucho de la presencia de estas. Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material

activo superficialmente (como tierra de Fuller). Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular alto, y su composición depende del precipitante empleado. Las resinas son un producto intermedio originado en la transformación del crudo en asfáltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con oxígeno y azufre.

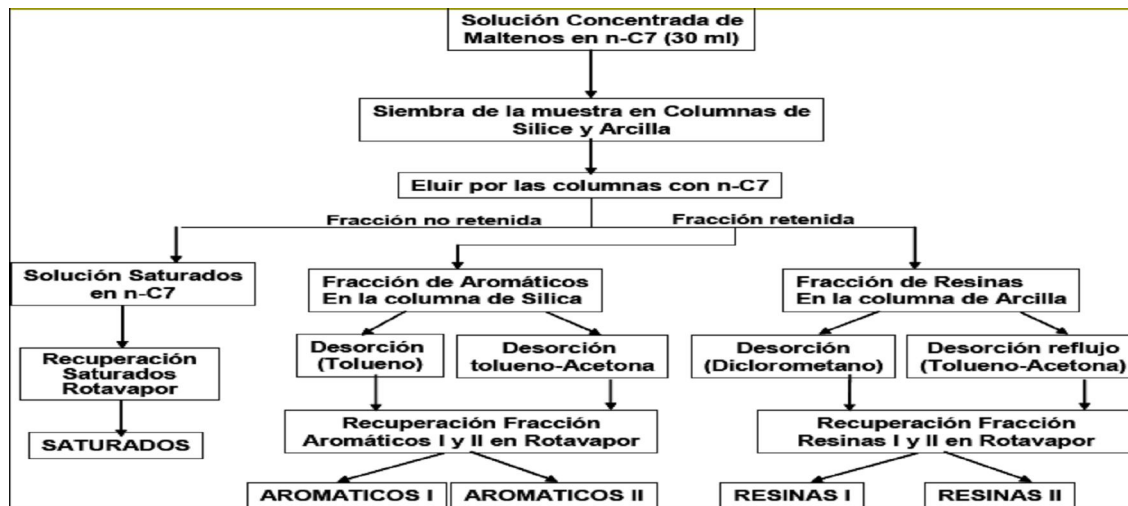
Los asfáltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfáltenos está entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfáltenos presentan formas aplanadas. En los siguientes diagramas de flujo se explican algunos pasos para la realización de la extracción soxhlet de los saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos (SARA) de un crudo. En los diagramas 2 y 3, se tienen esquematizados los procedimientos de extracción de los asfáltenos a una fracción de hidrocarburo para la caracterización SARA de la muestra.

Diagrama 2. Cuadro explicativo de la técnica soxhlet de un tipo de crudo.



Fuente: El autor

Diagrama 3. Extracción de los componentes constituyentes de los máltenos en el crudo.



Fuente: El autor

3.8 DECONVOLUCIÓN DE LOS TERMOGRAMAS OBTENIDOS EN ÁREAS BAJO LA CURVA

La deconvolución del termograma TPO, se realiza por medio de la herramienta informática GRAMS 32. La deconvolución matemática de la curva Temperatura (C) vs. Señal TCD se realiza en el rango desde 400°C hasta 800 C, ya que por la forma y características del termograma en este rango se encuentran las zonas de interés a analizar. Este análisis se realizó prefijando 4 picos luego de la extracción soxhlet de los hidrocarburos no vaporizados. Para la realización de este análisis matemático por medio de esta herramienta informática, se deben seguir los siguientes pasos:

- Se debe extraer el archivo correspondiente a la prueba TPO realizada, que se encuentra almacenada en la memoria del computador del equipo y que se encuentra disponible en un formato especial de Excel (nombre del archivo.PRN). Este contiene en una sola columna almacenados los datos de

tiempo en minutos transcurrido en la prueba, señal TCD y señal temperatura de la muestra. Esta información se extrae en un diskette si se va a procesar en otro computador.

- Con el archivo almacenado, se ingresa a Excel o se da la opción de abrir en este programa al archivo. Cuando se ingrese a Excel se notara que los datos están en una sola columna, para separarlos en tres columnas, se debe ampliar la columna inicial y a continuación, se ingresa al menú datos, en donde saldrá una opción de texto en columnas, escogiendo esta opción se pueden reagrupar los datos en tres columnas y grabarlo como un archivo de Excel.
- Al tener los datos del termograma en Excel, se puede obtener el grafico del termograma señal TCD vs temperatura, que son los datos usados para la deconvolución de los termogramas y la ubicación de los picos de cada coque, se deben tener los datos correspondientes a la calibración señal temperatura vs temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para realizar la deconvolución del termograma.
- Teniendo los datos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) vs señal del detector TCD, se abre una nueva hoja de calculo de Excel y se ubican en 2 columnas separadas los datos anteriores sin agregar palabras de ninguna clase. A continuación se graba este nuevo archivo con la opción en guardar como texto delimitado por tabulaciones y se le da aceptar a cada opción mostrada.
- Cuando se tenga el archivo en el formato anterior, se abre el programa GRAMS_32 spectral notebook, y se abre el archivo dando click en el menú "Arithmetic/Do Program/XYIMPORT.AB", cuando se escoge esta opción, el programa buscara el tipo de archivo almacenado anteriormente en la ubicación especificada y graficara el termograma correspondiente.

- Cuando se grafique el termograma, será necesario tratar esta señal para eliminar la tendencia ascendente del termograma, realizando un tratamiento de la línea base de la señal. Este procedimiento se realiza en la opción “Arithmetic/Do Program/BASELINE.AB”. Cuando se ingrese al menú, se da click en “convert” y se trabaja en la opción: “force points into data/yes”, al tener esta opción el cursor se ubica dentro del termograma y se pueden ubicar los puntos según el requerimiento para tratar de poner de una forma más horizontal la línea base del termograma. Al terminar de ubicar los puntos, se da click en: “Apply/OK” y se tiene el termograma con los mismos datos pero ahora mas horizontal la línea base.
- Para la selección de las zonas de interés a analizar dentro del termograma, se ingresa a “Arithmetic/Do Program/DECONVLV.AB”, se da click en “convert” y se escoge la zona a analizar arrastrando con el mouse las barras verticales dentro del termograma. Cuando se escoja la zona de interés se oprime: “Apply/OK “y se tiene el nuevo termograma.
- Habiendo hecho los pasos anteriores se puede realizar la deconvolución del termograma en áreas bajo la curva. Para esto, se ingresa al menú “Arithmetic/Do Program/CURVEFIT.AB”, se ingresa a la opción “AUTOFIND”, y se escoge la función Gaussian como curva típica análisis de área bajo la curva, se introduce el numero de picos a analizar que en el caso de este estudio fue de 4 después de la extracción con tolueno, se toma una línea base de referencia como lineal y se escoge el nivel de sensibilidad como High para que halle todos los picos asignados dentro de la curva.
- Al realizar la operación anterior, se puede comenzar a correr el programa para que itere la mejor opción de ubicación de los picos y obtenga los menores

niveles de error, al ajustar todas las curvas y picos en las ubicaciones donde hay cambios de forma del termograma. Se da click en "DONE", y se va a la opción "ITERATE", que al dar click en la opción "Start Fit" se encargara de ajustar las áreas bajo el termograma en las mejores ubicaciones dentro del área correspondiente. Lo anterior se debe hacer el número de veces necesario, hasta que el programa encuentre la mejor ubicación de las curvas y ya no pueda realizar más iteraciones.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El siguiente diagrama de bloques esquematiza el procedimiento realizado para llevar a cabo la investigación dada y cumplir con los objetivos del proyecto:

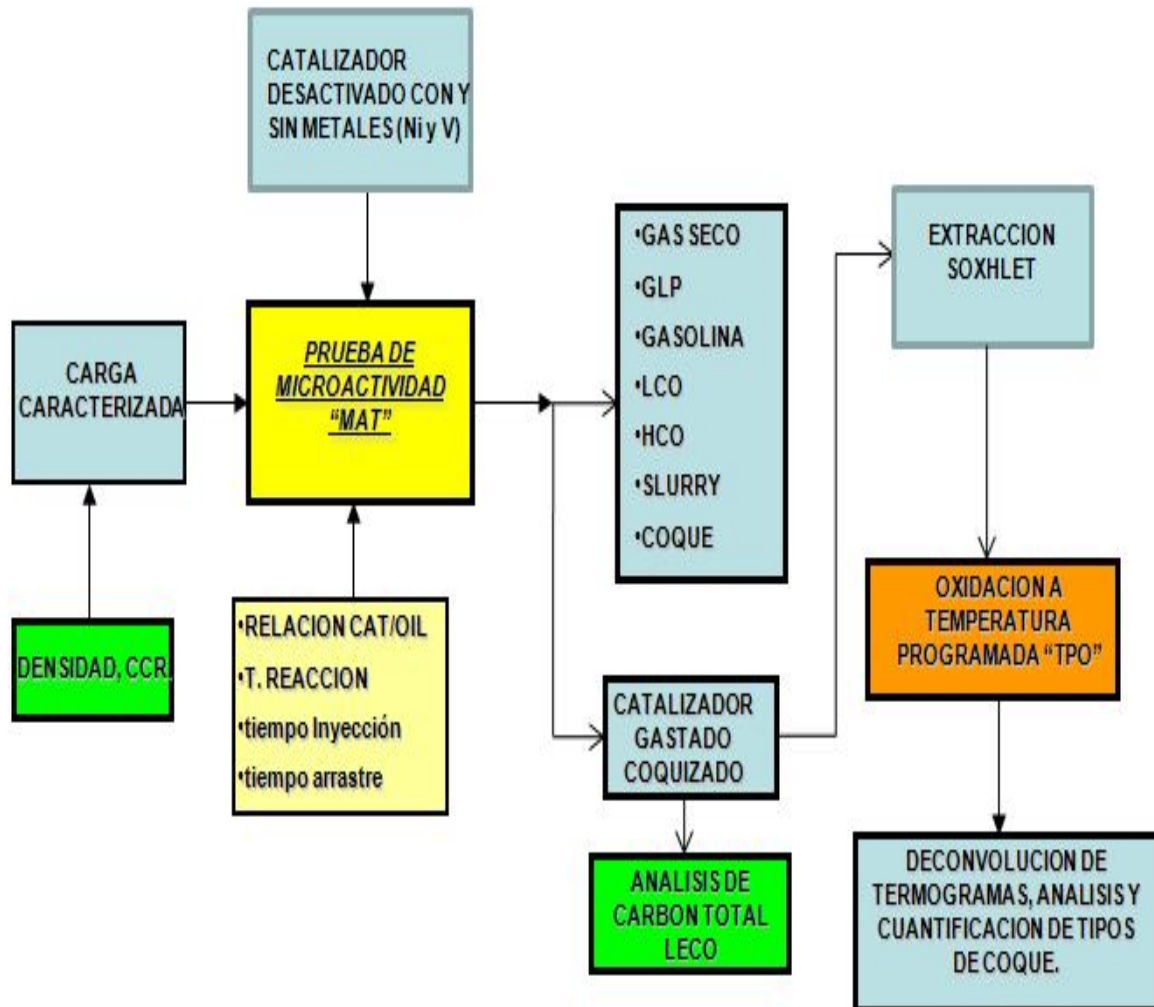
Diagrama 4. Tratamiento empleado para la obtención del catalizador desactivado y pruebas que se le realizan antes de su uso.



Fuente: El autor

En el diagrama 5, se esquematizan los pasos y pruebas de laboratorio anteriormente descritas, con el propósito de obtener el catalizador desactivado, si es necesario impregnar el catalizador con metales, para el caso del análisis del coque catalítico, se utiliza la prueba de Mitchell [8], que se describe en el Anexo Q. Así mismo, este diagrama, corresponde a las rutas realizadas para la realización del estudio, en este se parte del catalizador desactivado con o sin metales contaminantes. El catalizador y la carga son puestos en contacto en el ensayo de microactividad MAT, de donde se obtiene el catalizador gastado con coque. Luego de la obtención de la muestra de catalizador gastado, se realiza la extracción soxhlet para retirar de la muestra de catalizador todos los hidrocarburos que se encuentran presentes en los poros del catalizador y se cuantifican como hidrocarburos no vaporizados. Después se lleva a cabo la prueba TPO, y con el termograma correspondiente se realiza la deconvolución en GRAMS para poder identificar y cuantificar cada tipo de coque.

Diagrama 5. Cuadro explicativo de la metodología experimental empleada.



Fuente: El autor

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

El catalizador empleado en el desarrollo del proyecto fue un catalizador comercial fresco empleado en una de las unidades FCC de ECOPETROL S.A. Este sólido es tratado en el laboratorio hidrotermicamente a diferentes temperaturas, tiempos de desactivación con y sin vanadio y diferente porcentaje de vapor de agua.

Tabla 1. Caracterización física de las cargas empleadas en el estudio.

| <u>CARGA</u> | <u>%CARBON CONRRADSON</u> | <u>DENSIDAD g/cc.</u> | <u>API</u> |
|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Gasóleo Cusiana | <0,02 | 0,885 | 28,4 |
| Orthoflow típica | 1,86 | 0,9331 | 20,1 |
| UOP I típica | 1,82 | 0,9152 | 23,1 |
| DMO puro | 6,06 | 0,9663 | 14,9 |
| Mezcla DMO 5,475%-Cusiana 94,525% | 0,29 | 0,8921 | 27,1 |
| Mezcla DMO 27,375%-Cusiana 72,625% | 1,9 | 0,9137 | 19,5 |

Fuente: El autor

Las cargas empleadas en la realización de las pruebas de microactividad MAT, y su caracterización se reportan en la tabla 1. Estas se seleccionan con el fin de obtener diferentes niveles de carbón Conrradson ò CCR.

Con cada una de las muestras se realizo la prueba de microactividad MAT, de acuerdo a las condiciones descritas en el capitulo 3. Se realizaron algunas modificaciones en tiempo de despojo con el objetivo de incrementar los niveles de coque ocluido en la muestra y realizar los correspondientes análisis TPO.

5.1 HIDROCARBUROS NO VAPORIZADOS

Para la determinación de los hidrocarburos no vaporizados se realizó la extracción soxhlet a todas las muestras coquizadas provenientes de la prueba MAT, como se describió en el capítulo 3. En la siguiente figura, se puede relacionar la tendencia de las cargas con altos niveles de carbón Conrradson a la formación de hidrocarburos no reaccionantes debido a que según la literatura, estas estructuras de alto peso molecular se alojan en los poros del catalizador, y son desorbidas con el incremento de la temperatura al realizar la prueba TPO, se hizo necesario realizar la extracción de estos hidrocarburos a todas las muestras a analizar por TPO, para evitar el ruido de las señales del termograma, por la desorción progresiva de estas estructuras a altas temperaturas.

Tabla 2. Tendencia a la formación de hidrocarburos no vaporizados por parte de cargas a FCC.

| Muestra | %Coque total LECO | %CCR | %hidrocarburos extraídos | %Coque total LECO después de la extracción |
|---------------------|-------------------|------|--------------------------|--|
| Cusiana | 0,6969 | 0,02 | 0 | 0,6969 |
| DMO 5%- Cusiana | 0,9074 | 0,29 | 0,1705 | 0,9058 |
| DMO 27%- Cusiana | 1,525 | 1,9 | 0,3857 | 1,519 |
| Orthoflow | 1,553 | 1,92 | 0,92 | 1,5387 |

Fuente: El autor

En la tabla 2 se consignan los datos correspondientes a la extracción de este tipo de coque, se puede ver claramente que a medida que la carga posee mayor cantidad de coque total y de DMO, estos hidrocarburos se incrementan en la

muestra y representan un mayor porcentaje del coque total presente en la muestra.

Todas las pruebas realizadas para la cuantificación de este tipo de coque, se realizaron empleando el catalizador fresco desactivado en el laboratorio hidrotermicamente, durante 20 horas, 30 ciclos y se realizo la prueba de microactividad MAT a las mismas condiciones de reacción de 515°C, 75s de inyección y una relación Catalizador/aceite=5.

Se puede concluir que las cargas pesadas presentan una mayor tendencia a la formación de este tipo de coque y que este esta directamente relacionado con el contenido de carbón conrradson en la carga y que este procedimiento es de vital importancia antes de la realización de un análisis TPO, para eliminar las interferencias causadas por la desorcion de este coque a altas temperaturas.

5.2 COQUE CATALÍTICO

Para el análisis de este tipo de coque el catalizador fresco fue desactivado hidrotermicamente a diferente nivel de severidad y sin metales. Esto con el fin de obtener catalizadores con diferente nivel de actividad catalítica. El catalizador gastado es obtenido luego del ensayo MAT con un gasóleo liviano Cusiana, a una temperatura de reacción de 515°C, 75 segundos de inyección, y con una relación catalizador/aceite=5. En la tabla 2 se presenta las condiciones de desactivación de tres muestras de catalizador y su caracterización físico-química. El cálculo del número de aluminios estructurales presentes en la estructura de la zeolita, fue calculado empleando la ecuación (1), reportada en la literatura para zeolitas puras, pero que ha sido empleada rutinariamente en catalizadores de FCC.

$$N_{Al} = 107,1 * (UCS - 24,238) \quad (1)$$

Tabla 3. Catalizador fresco desactivado a diferentes severidades utilizando carga Cusiana para el MAT.

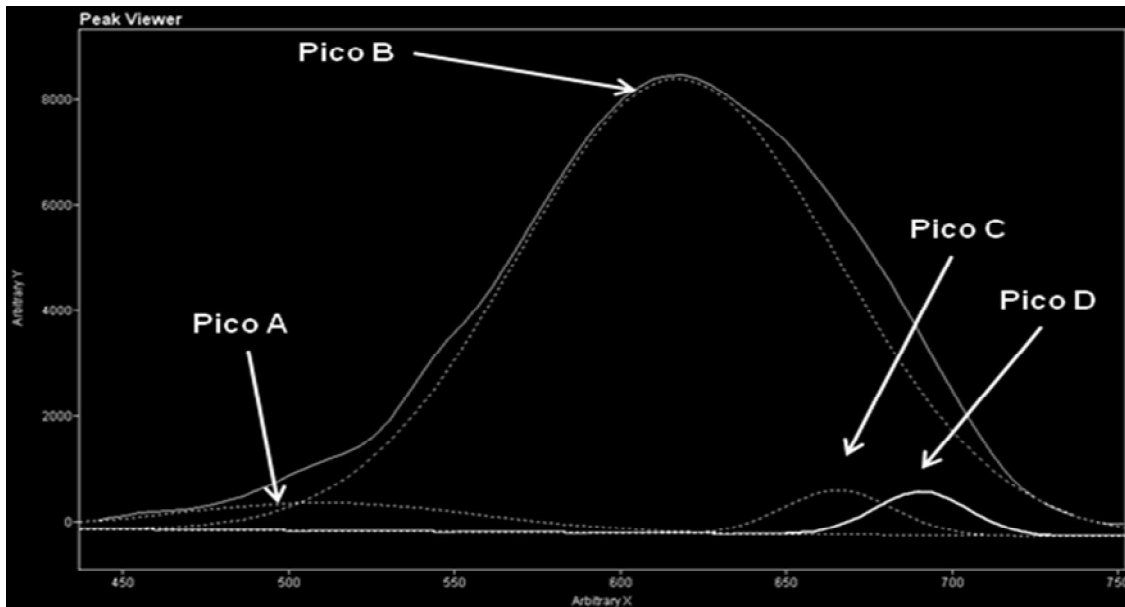
| Temp. (°C) | Tiempo H+ciclos | Atm. (%vapor) | Metales contam. (ppm.) | UCS (A°) | AREA ZEOLITA [m2/g] | AREA MATRIZ [m2/g] | N _{Al} Estruct | %COQUE balance | %X | B/CE MAT |
|----------------------------|-----------------|---------------|------------------------|-------------|---------------------|--------------------|-------------------------|----------------|-------|----------|
| Catalizador fresco. | | | | 6287 | 213 | 64 | | | | |
| 705 | 6H+9C | 95 | 0 | 24,50165 | 162 | 64 | 28 | 8,63 | 85,59 | 97,44 |
| 788 | 4H+6C | 80 | 0 | 24,42157 | 150 | 57 | 20 | 6,97 | 84,00 | 99,37 |
| 788 | 20H+30C | 80 | 0 | 24,35048 | 106 | 43 | 12 | 3,38 | 78,77 | 97,59 |

Fuente: El autor

Se observa de la tabla 3 como la actividad catalítica, las áreas de zeolita y de matriz y el tamaño de celda unitario (UCS), decrecen en función de la severidad de la desactivación. También es de resaltar como los rendimientos a coque disminuyen en función de la conversión. Se representa también un incremento progresivo de la producción de coque a medida que la conversión MAT se incrementa y representa la correspondencia coque vs conversión de la carga.

En la figura 3 se presenta el termograma TPO de la muestra más desactivada y con la menor conversión. También se presenta el resultado de la deconvolución, asumiendo 4 picos correspondientes al coque catalítico, contaminante, proveniente con la carga y ocluido. El eje “y” representa la señal TCD y el eje “x” la temperatura en (°C) obtenida del termograma TPO.

Figura 17. Deconvolución de termograma obtenido usando el catalizador desactivado 20H.



Fuente: El autor

De la figura 17, se pueden apreciar las cuatro señales que mejor se ajustan al termograma TPO. Se observa una señal A con un máximo cercano a 500°C, una señal B con un máximo a 617°C, una señal C con un máximo a 660°C y una señal D con un máximo cercano a 690°C. La señal B que la que presenta la mayor área de pico, la cual se encuentra alrededor de 89% del coque total. Teniendo en cuenta que este catalizador no tiene Ni ni V, que el CCR de la carga es muy bajo y que la literatura reporta que para el craqueo de gasóleo el coque catalítico es superior al 65% del coque total, entonces se puede atribuir la señal B, a la señal correspondiente al coque catalítico. En la tabla 3 se presentan los resultados de las muestras de catalizador desactivados a diferente severidad.

Tabla 4. Señales de cada uno de los picos hallados en donde se ilustra tanto la temperatura, como la cantidad de coque producido para cada señal.

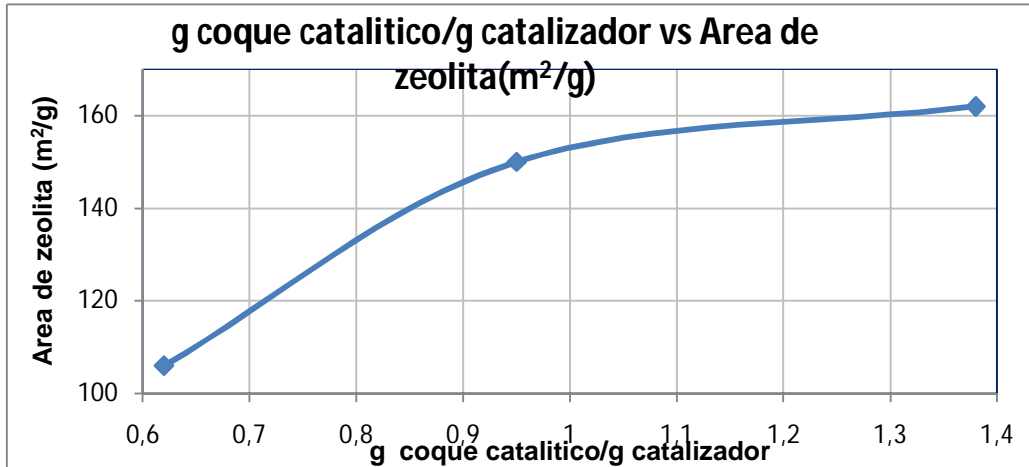
| Muestra y condición de desactivación | Señal A T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) | Señal B T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) | Señal C T(°C)-g coque/g coque total catalizador | Señal D T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) |
|---|--|--|--|--|
| 6H, 705°C | 525-(0,042) | 617,2-(1,38) | 659,7-(0,25) | 691,9-(0,039) |
| 4H, 788°C | 525-(0,14) | 610,1-(0,95) | 652,8-(0,050) | 683,3-(0,023) |
| 20H, 788°C | 512-(0,036) | 617,2-(0,62) | 665,6-(0,020) | 690,6-(0,018) |

Fuente: El autor

En la tabla 4 se ilustran los datos obtenidos para cada una de las 3 muestras analizadas, que para fines prácticos, contiene los datos de la deconvolución de los otros 2 termogramas, ya que la forma de la curva TPO es muy similar, por ello no se considero necesario incluir estos termogramas. En esta tabla se puede apreciar el incremento en el valor del coque catalítico, que esta relatado entre paréntesis a medida que se disminuye la severidad de la desactivación, ya que la muestra desactivada durante 6h a 705°C en comparación con la desactivada menor tiempo 4H pero a 788°C, tiende a producir mayor cantidad de coque catalítico, debido a la alta actividad del catalizador que a 705°C se desactiva mas suavemente que las otras 2 muestras, esta característica del incremento de este coque a medida que la actividad catalítica es mayor da una idea de la utilidad de la herramienta para saber que tan activo esta un catalizador respecto a otro con la comparación de este tipo de coque.

La figura 18, esquematiza la correspondencia lineal entre el coque catalítico y el área de la zeolita, que es a su vez una medida de la actividad del catalizador

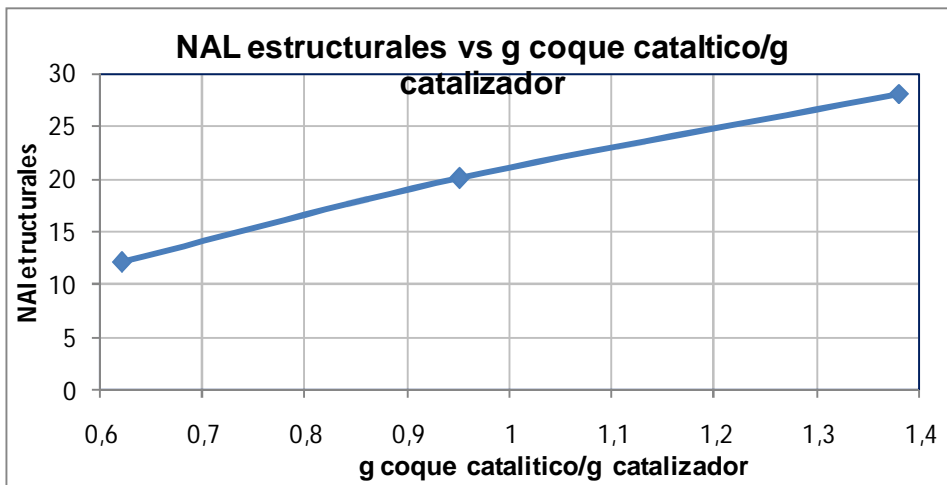
Figura 18. Grafico Coque catalítico (%p/p) vs Área Zeolita.



Fuente: El autor

La figura 19 representa gráficamente la correspondencia lineal entre el número de aluminios estructurales del catalizador en función del coque catalítico, indicando que son directamente proporcionales y los NAI son una medida de la actividad del catalizador.

Figura 19. Grafico Coque catalítico (%p/p) vs NAI estructurales



Fuente: el autor

Se observa como el coque se incrementa con la conversión de la reacción, sin embargo el coque catalítico parece no ser función directa de la conversión. En las figuras 18 y 19 se presenta el coque catalítico (g. coque catalítico/g. catalizador gastado) en función del área de zeolita y en función del número de aluminios estructurales de la zeolita. De estas figuras se puede destacar como el coque catalítico se incrementa con el área de zeolita, sin embargo la relación tampoco es directa, mientras entre los 106 y los 150m²/g de área de zeolita el incremento de coque es de 3,59%, entre las zeolitas de 150 y 162m²/g el incremento es de 1,66%, lo que es bastante menor. Por el contrario, en el caso de la figura 4B la relación entre el NAI estructurales en la zeolita y el coque total es función directa. Al parecer el coque catalítico depende fundamentalmente del NAI en la red de la zeolita.

Se puede concluir de las deconvolución de los termogramas obtenidos por la prueba TPO de los catalizadores gastados que el pico correspondiente al coque catalítico que según la literatura es el pico de mayor proporción, se encuentra ubicado entre los 610 y los 617°C para el caso de las cargas livianas de bajo CCR y este tipo de coque puede llegar a valores de hasta el 89% del coque total en el catalizador, además al incrementarse la actividad catalítica observada con respecto a la conversión de la carga en el MAT, el coque catalítico se incrementa y también la temperatura en que este aparece. Existe una relación directa entre el número de Aluminios estructurales y la producción de coque catalítico, ya que a medida que aumentan los NAI, también se incrementa el coque catalítico, dando una relación directa de la actividad del catalizador en función del NAL y del coque catalítico.

5.3 COQUE CONTAMINANTE

Para el análisis de este tipo de coque se empleo el catalizador desactivado durante 20 horas, 30 ciclos, empleando un gasóleo Cusiana y variando el contenido de metales desde 0 hasta 4100 ppm de vanadio, impregnándolo con soluciones de naftenatos de V, también se realizó la impregnación en el laboratorio de una muestra con 4100 ppm de Vanadio y 4000 ppm de Níquel. Para la obtención de las muestras coquizadas se empleo la prueba de microactividad MAT a condiciones de reacción de 515°C, 75s. de inyección, relación catalizador/aceite=5. Según la literatura [3], el pico correspondiente al coque contaminante se encuentra alrededor de los 675°C a un costado del coque catalítico.

En la tabla 4, se resume la caracterización fisicoquímica de los sólidos desactivados empleados para este estudio, la ecuación del Ni equivalente es una herramienta usada para calcular la contribución de los metales en forma de Ni, la concentración en ppm de Vanadio, y multiplicada por ¼, indica que según estudios realizados por investigadores mundiales [1], el Vanadio desactiva 4 veces más al catalizador que el Níquel. En ocasiones hay autores que toman en vez de ¼, 1/3 como factor a la concentración de Vanadio, para este estudio se uso ¼.

$$Ni \text{ equivalente} = \left(\frac{1}{4}\right) * [V] + 1 * [Ni] \quad [1]$$

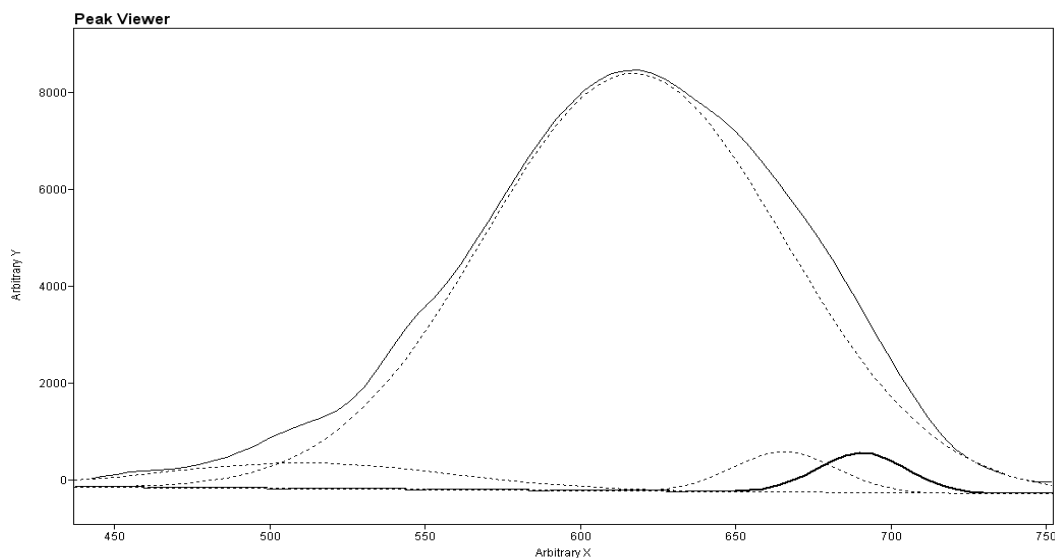
Tabla 5. Datos correspondientes a la desactivación hidrotérmica del catalizador, impregnado con diferentes grados de metales contaminantes.

| Metales V-Ni (ppm) | %conversión MAT | coque total (g/g catalizador) | Ni equival. (ppm) | Área Zeolita (m ² /g) | Área Matriz (m ² /g) |
|--------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0-0 | 78,77 | 0,6969 | 0 | 106 | 43 |
| 4100-0 | 71,15 | 0,6119 | 1025 | 84 | 39 |
| 4100-4000 | 63,64 | 0,8983 | 5025 | 76 | 38 |

Fuente: El autor

En esta tabla 5, se puede apreciar el efecto destructor del Vanadio sobre el área de la zeolita, que cuando el sólido posee 0 Vanadio tiene un Área de zeolita de $106\text{m}^2/\text{g}$ y cuando se impregna con 4100ppm de Vanadio esta área de zeolita decrece hasta 84. Para efectos del error experimental se considera que los dos sólidos con metales tienen la misma área de zeolita y la misma actividad catalítica. A pesar de la conversión MAT para la muestra con Ni y V dio un 63,64%, que puede ser un error experimental, ya que el único efecto reconocido sobre la conversión MAT, es el causado por la destrucción del Vanadio, mas no por el Níquel. En la figura 20 se presenta el TPO de la muestra sin metales.

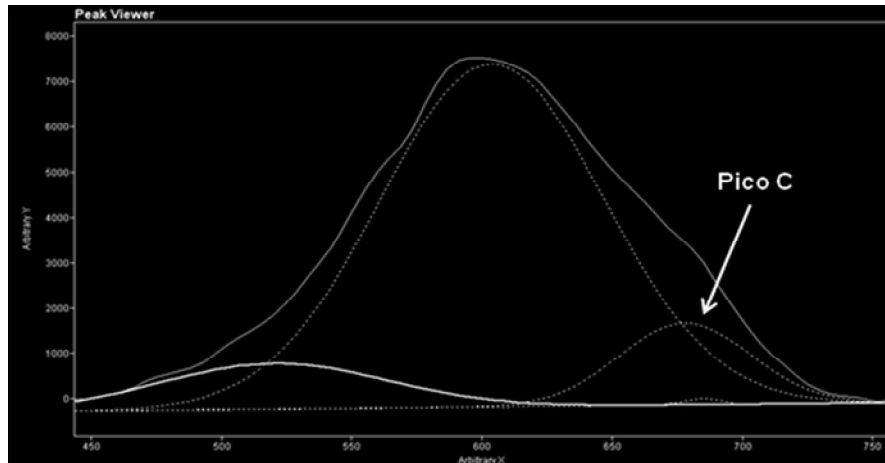
Figura 20. Deconvolución de termograma obtenido usando el catalizador desactivado 20H, sin metales corrido en MAT a 515°C , carga Cusiana, 75 seg.



Fuente: El autor

La figura 21, corresponde a la muestra impregnada con 4100ppm de vanadio, en esta se aprecia un crecimiento del pico C de un 10%, el cual se ve incrementado en un con el contenido de metales y puede representar el coque contaminante.

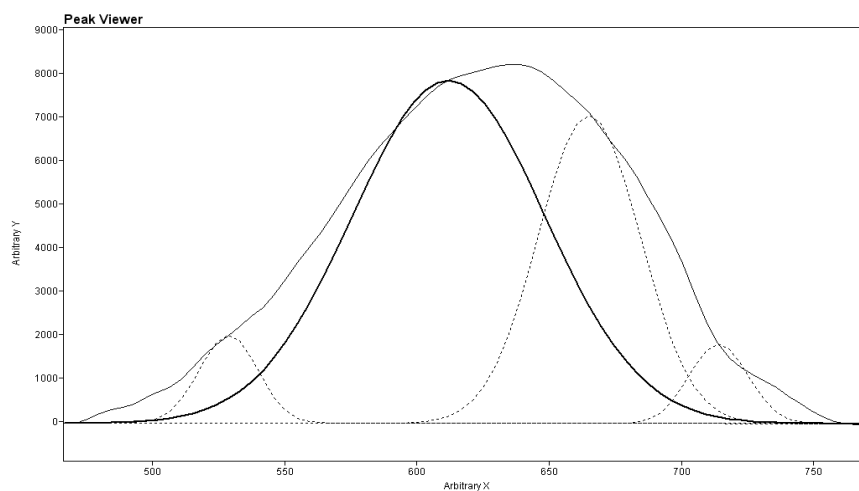
Figura 21. Deconvolución del termograma obtenido con el catalizador desactivado 20H, con 4100ppm de Vanadio y corrido en MAT con carga Cusiana.



Fuente: El autor

La figura 22, corresponde a la muestra impregnada con 4100ppm de Vanadio y 4000ppm de Níquel, se aprecia el gran incremento en el pico C de 21.2% en área, lo que indica que este pico corresponde al coque contaminante.

Figura 22. Deconvolución del termograma correspondiente a la carga Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado durante 20H, e impregnado con 4100ppm de Vanadio y 4000ppm de Níquel.



Fuente: El autor

En las figuras 20, 21 y 22 se representan los TPO de las muestras sin metales, con Vanadio y con Vanadio-Níquel, se destaca como la señal C se incrementa en presencia de los metales. En la muestra con 4100ppm de Vanadio esta señal pasa de menos de 100 unidades de intensidad de señal TCD, hasta casi 2000 unidades. En el caso de la muestra con 4100ppm de Vanadio y 4000ppm de Níquel, se observa un fuerte incremento en esta señal hasta 7000 unidades de intensidad. Se puede entonces concluir que la señal C ubicada alrededor de 677°C corresponde al coque contaminante producido por las propiedades hidrodeshidrogenantes del Níquel y el Vanadio. En la tabla 5 se presenta el contenido en (g de coque/g de catalizador) para las cuatro señales observadas en cada termograma.

Tabla 6. Señales de cada uno de los picos hallados en donde se ilustra tanto la temperatura, como la cantidad de coque producido para cada señal.

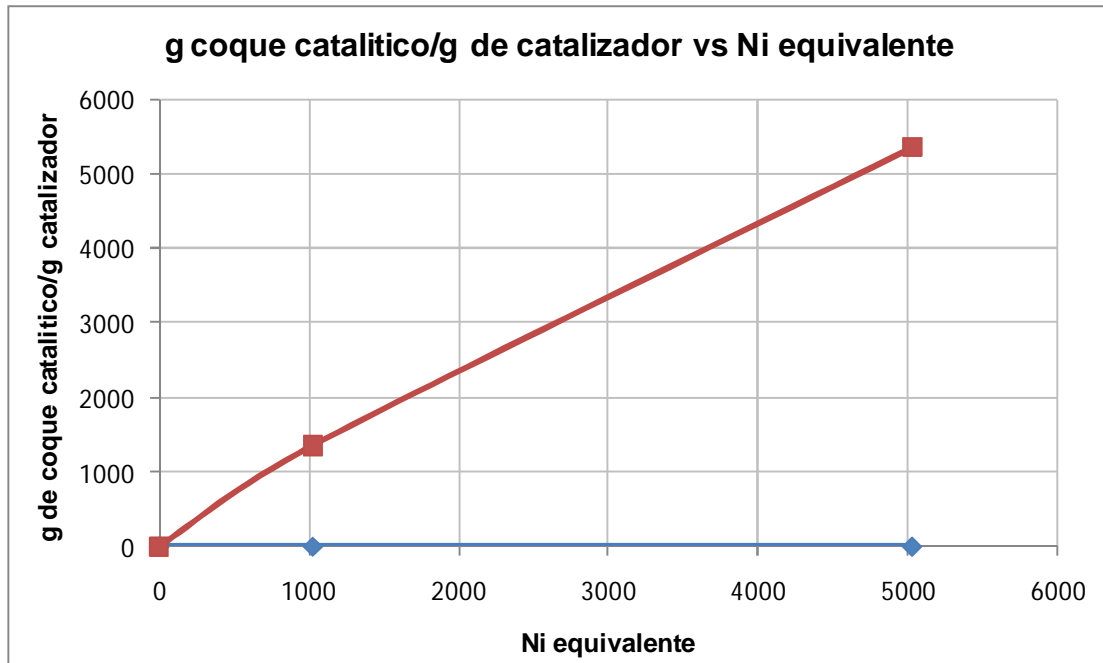
| Contenido de metales (ppm) | Señal A T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) | Señal B T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) | Señal C T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) | Señal D T(°C)-(g coque/g coque total catalizador) |
|-----------------------------------|--|--|--|--|
| 0 Metales | 512-(0,036) | 617,2-(0,62) | 665,6-(0,020) | 690,6-(0,018) |
| 4100 V | 520-(0,061) | 603,8-(0,48) | 677,9-(0,067) | 684,7-(0,0013) |
| 4100 V 4000 Ni | 528,7-(0,030) | 611,9-(0,40) | 665,1-(0,19) | 714,1-(0,028) |

Fuente: El autor

En la tabla 6, se observa claramente como la señal del pico C se ve incrementada a medida que la concentración de metales Níquel y Vanadio aumentan, y corroboran la hipótesis de que este pico corresponde al coque contaminante. También se puede corroborar la teoría de que a medida que el catalizador tiene mayor contenido de metales, este va perdiendo su actividad catalítica, ya que si se observa el valor correspondiente al pico B, que anteriormente fue definido como el

coque catalítico, este disminuye su valor directamente proporcional al contenido de metales en la muestra de catalizador.

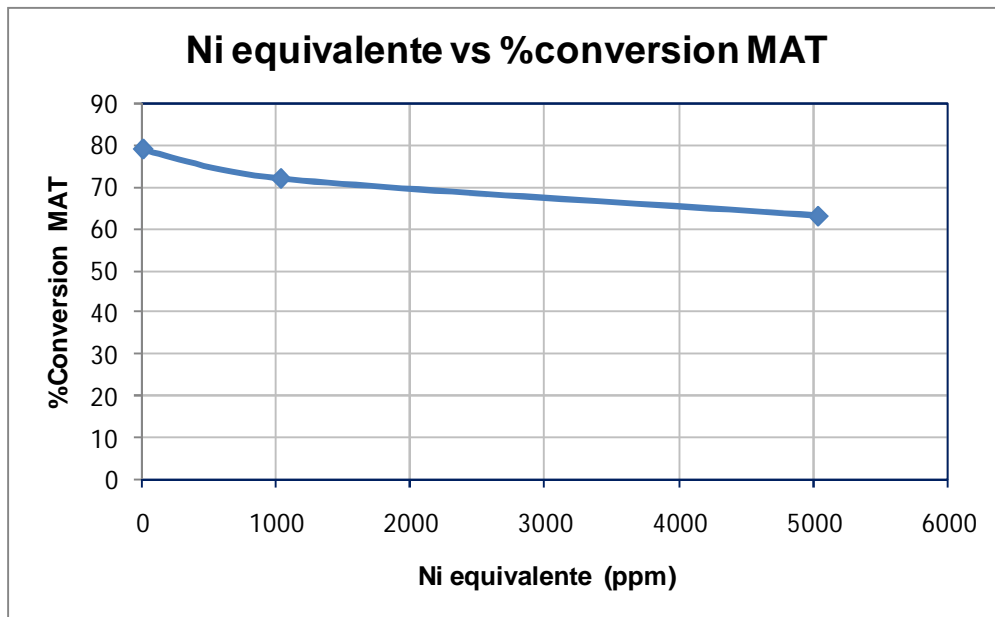
Figura 23. Coque contaminante vs Ni equivalente.



Fuente: El autor

La figura 23, representa la relación de la producción de este tipo de coque a diferentes condiciones de impregnación con metales contaminantes tipo Ni y V, expresados como Níquel equivalente, se puede notar la tendencia casi lineal y directamente proporcional del crecimiento del coque contaminante con respecto al Ni equivalente presente en la muestra de catalizador gastado.

Figura 24. Conversión MAT vs Ni equivalente.



Fuente: El autor

En la figura 24, se puede analizar que la conversión MAT, no se ve notoriamente afectada por la cantidad de Ni equivalente presente en la muestra, de lo que se concluye que el Níquel no es un agente fuertemente desactivante del catalizador de FCC, pero si se ve afectada la conversión muy probablemente por la presencia del Vanadio, el cual destruye el área de la zeolita y los sitios activos donde se producen las reacciones de cracking, y se desactiva irreversiblemente el catalizador debido a la actividad de los metales contaminantes. Esto es un indicativo de que los metales contaminantes afectan el grado de conversión de la carga y destruyen irreversiblemente el catalizador.

La señal correspondiente al coque contaminante se detecto a una temperatura de entre los 665 y 677°C, se puede observar que a medida que la concentración de metales aumenta, se incrementa este tipo de coque a esta temperatura de

formación, y que este a su vez disminuye la actividad catalítica, volviéndose menos activo el catalizador por la presencia de este tipo de contaminantes presentes en el catalizador.

5.4 COQUE PROVENIENTE CON LA CARGA

Para el análisis de este tipo de coque se empleo el catalizador desactivado hidrotermicamente durante 20 horas, 30 ciclos, 80% de vapor, el ensayo MAT fue realizado con diferentes cargas: Cusiana, DMO puro y mezclas entre las cargas DMO y Cusiana. Según la literatura este tipo de coque es el más refractario de los coques y se ubica a las más altas temperaturas del termograma TPO. La variación del CCR de las cargas estudiadas se presenta en la tabla 6.

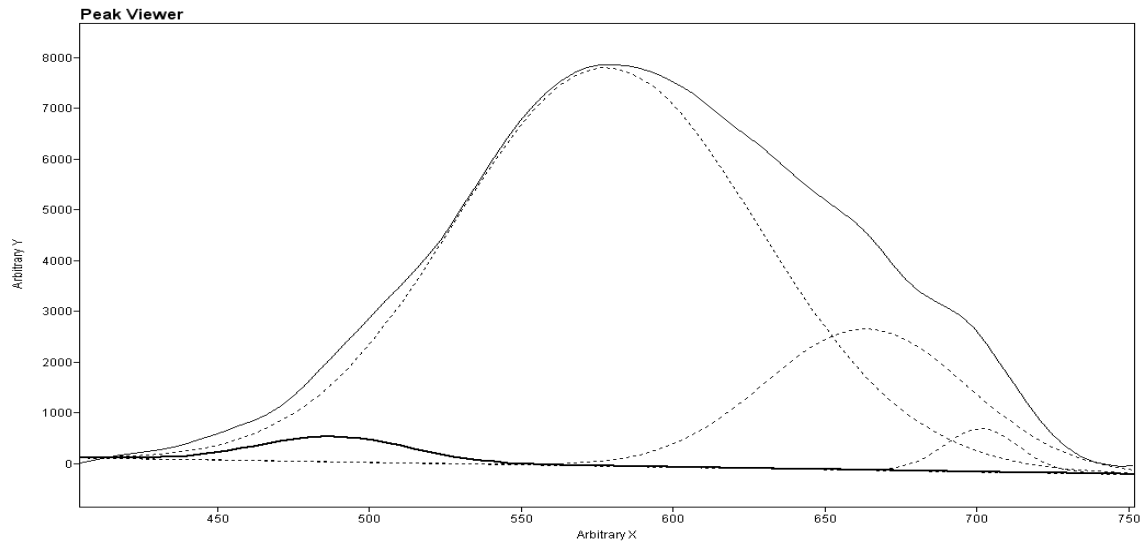
Tabla 7. Datos de las pruebas realizadas al catalizador desactivado hidrotérmicamente 20H, 30C, sin metales.

| Carga | %CCR | coque total LECO | Coque proveniente con la carga (g/g coque total) | Área Zeolita (m ² /g) | Área Matriz (m ² /g) |
|----------------------------|------|------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|
| Cusiana | 0,02 | 0,6969 | 0,01756 | 106 | 43 |
| Mezcla 1 DMO-Cusiana 5,545 | 0,29 | 0,9074 | 0,01822 | 106 | 43 |
| Mezcla 2 DMO-Cusiana | 1,9 | 1,525 | 0,07579 | 106 | 43 |
| DMO Puro | 6,06 | 2,105 | 0,1092 | 106 | 43 |

Fuente: El autor

En esta tabla 7 se puede apreciar que para las mezclas DMO-Cusiana se incrementa el contenido de CCR a medida que la cantidad de DMO aumenta, dando como resultado una mayor producción de coque total. En las figuras 12 y 13 se presentan los termogramas TPO de las mezclas DMO 5%-Cusiana, y DMO 27%-Cusiana.

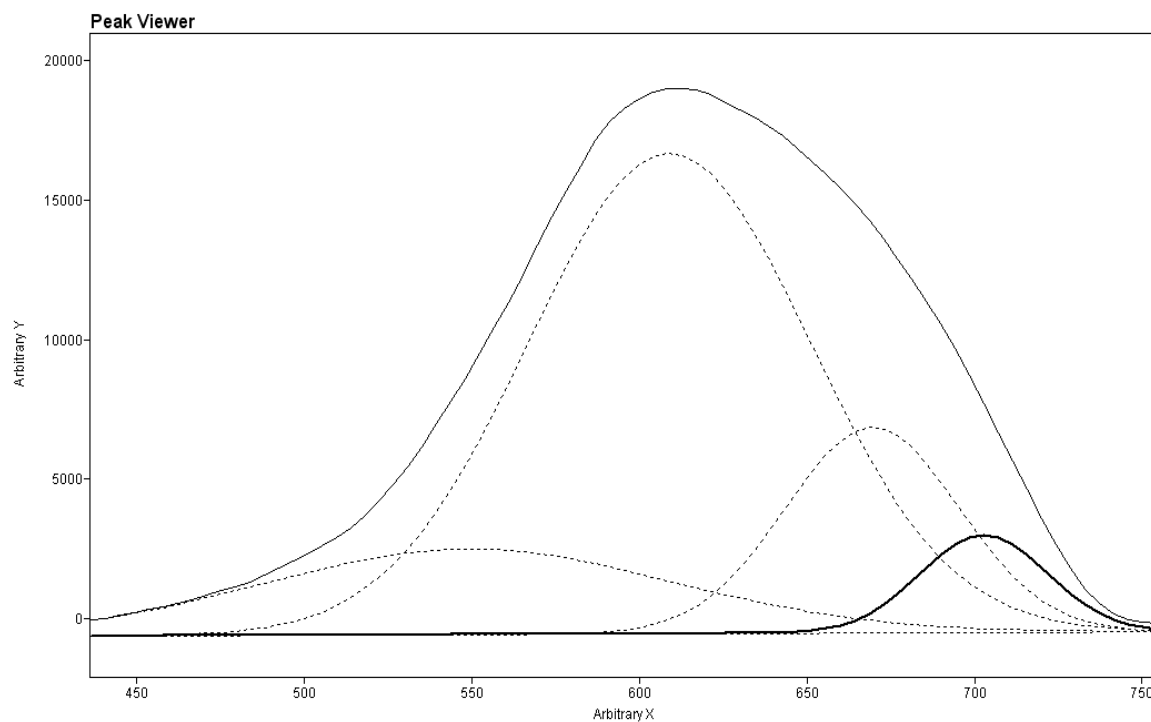
Figura 25. Deconvoluci3n del termograma correspondiente a la mezcla DMO 5%-Cusiana.



Fuente: El autor

En la figura 25 la muestra de catalizador corrida en el MAT utilizando la mezcla DMO-Cusiana al 5,425%, se puede apreciar un incremento en el pico D a 703°C, en comparaci3n con el gas3leo Cusiana tiene un mayor tama1o de 1rea, probablemente este sea el pico correspondiente a este tipo de coque.

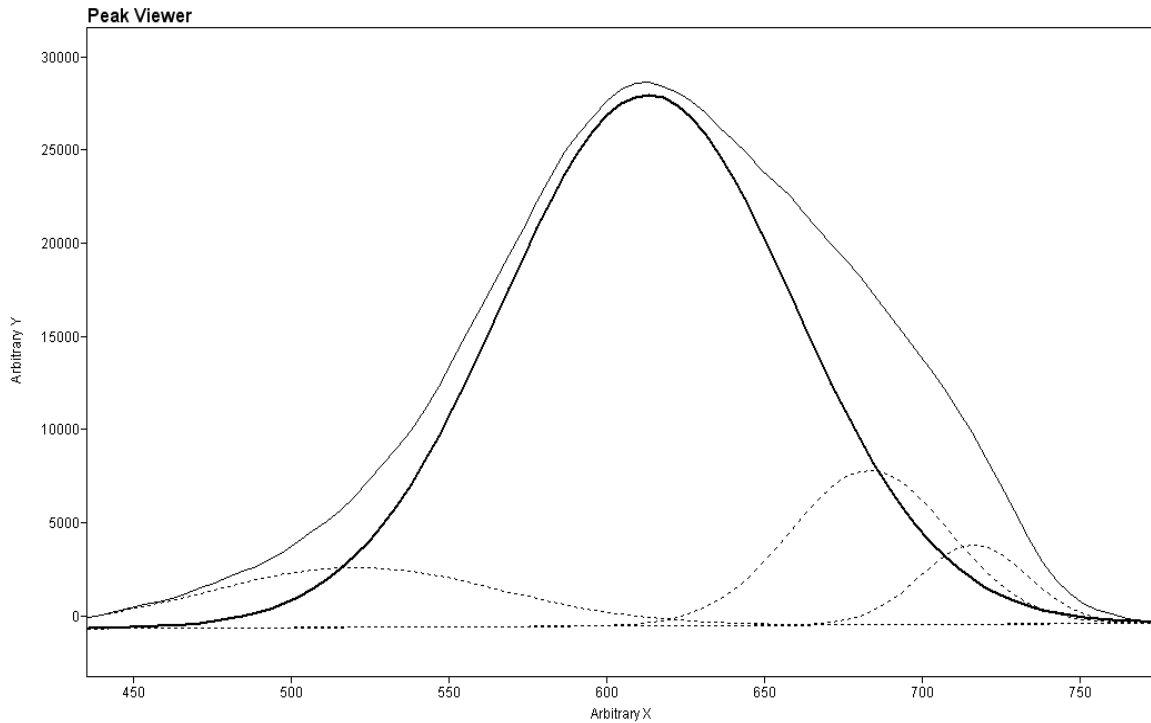
Figura 26. Deconvolución del termograma correspondiente a la mezcla DMO 27%-Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado hidrotérmicamente durante 20H sin metales.



Fuente: El autor

En la figura 26, la muestra de catalizador corrida en el MAT utilizando la mezcla con mayor concentración en DMO (27%), se puede apreciar un incremento en la intensidad del pico D a 702°C, desde 700 unidades de intensidad de señal TCD para el asoleo Cusiana, hasta 1000 para la mezcla al 5% DMO, y cerca de 4000 para la mezcla la al 27%.

Figura 27. Deconvolución del termograma correspondiente al DMO puro, corrida en MAT con el catalizador desactivado hidrotermicamente durante 20H sin metales.

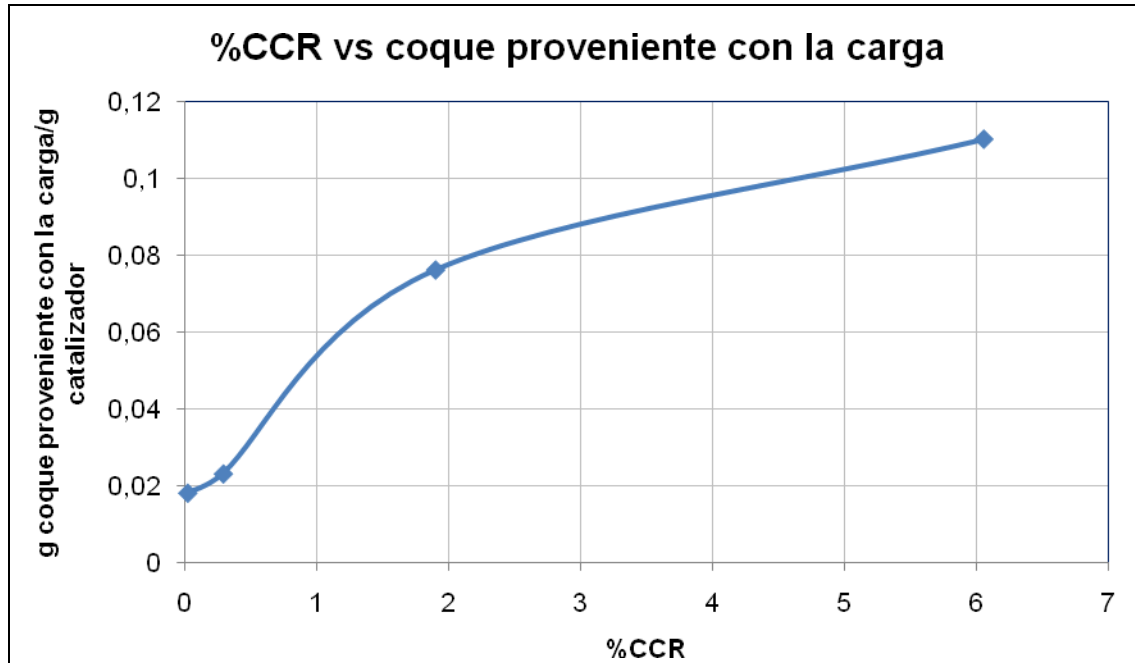


Fuente: El autor

En esta figura 27, del catalizador sometido al MAT con carga DMO puro, se puede apreciar que el pico a la temperatura de 715°C se ha incrementado aun mas y por tener un alto contenido de CCR, se puede determinar con facilidad la tendencia del CCR a la formación de este tipo de coque

De lo anterior se puede deducir que el coque proveniente con la carga o CCR se encuentra entre los 700 y los 715°C. Además se incrementa en función del contenido de carbón conradson en la carga.

Figura 28. Coque proveniente con la carga vs %Carbón conradson (CCR).



Fuente: El autor

En la figura 28, se puede observar que la señal D (coque proveniente con la carga), es función del CCR de la misma, corroborando la hipótesis de que este pico D corresponde al coque proveniente con la carga.

Para el caso del coque proveniente con la carga, el cual es atribuido según investigaciones anteriores al carbón conradson que tiene la carga, se observó que este tipo de coque se encuentra ubicado entre los 700 y 716°C, y se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que el contenido de CCR en la carga se incrementa.

6. CONCLUSIONES

La técnica de oxidación a temperatura programada TPO, es una herramienta de análisis instrumental que permite conocer la tendencia a la oxidación de los diferentes tipos de coque producidos durante las reacciones de FCC, con los termogramas obtenidos, se puede diferenciar y cuantificar por medio de la deconvolución de los termogramas utilizando la herramienta informática GRAMS disponible en las instalaciones del ICP cada tipo de coque formado, las temperaturas a las cuales estos son oxidados y esta se uso para tal fin con resultados altamente precisos con los cuales se pudo determinar cada tipo de coque por separado.

Se puede concluir que las cargas pesadas presentan una mayor tendencia a la formación de este tipo de coque y que este esta directamente relacionado con el contenido de carbón conradson en la carga y que este procedimiento es de vital importancia antes de la realización de un análisis TPO, para eliminar las interferencias causadas por la desorcion de este coque a altas temperaturas.

Se puede concluir de las deconvolución de los termogramas obtenidos por la prueba TPO de los catalizadores gastados que el pico correspondiente al coque catalítico que según la literatura es el pico de mayor proporción, se encuentra ubicado entre los 610 y los 617°C para el caso de las cargas livianas de bajo CCR y este tipo de coque puede llegar a valores de hasta el 89% del coque total en el catalizador, además al incrementarse la actividad catalítica observada con respecto a la conversión de la carga en el MAT, el coque catalítico se incrementa y también la temperatura en que este aparece. Existe una relación directa entre el número de Aluminios estructurales y la producción de coque catalítico, ya que a medida que aumentan los NAI, también se incrementa el coque catalítico, dando

una relación directa de la actividad del catalizador en función del NAL y del coque catalítico.

La señal correspondiente al coque contaminante se detecta a una temperatura de entre los 665 y 677°C, se puede observar que a medida que la concentración de metales aumenta, se incrementa este tipo de coque a esta temperatura de formación, y que este a su vez disminuye la actividad catalítica, volviéndose menos activo el catalizador por la presencia de este tipo de contaminantes presentes en el catalizador.

Para el caso del coque proveniente con la carga, el cual es atribuido según investigaciones anteriores al carbón conradson que tiene la carga, se observó que este tipo de coque se encuentra ubicado entre los 700 y 716°C, y se desplaza hacia mayores temperaturas a medida que el contenido de CCR en la carga se incrementa.

Se puede concluir que el coque ocluido es un tipo de coque presente tras largos periodos de despojo-reacción y se necesita de muestras de planta industrial para el análisis de este tipo de coque, que para el objeto de este estudio no se pudo analizar, ya que las muestras provienen de la unidad de microactividad MAT y son a escala laboratorio.

La adecuada interpretación y análisis de las variables que producen un incremento en la producción de cada tipo de coque, permite el análisis operacional de las unidades de FCC, cuando se presenta un aumento en la producción de coque en el catalizador dentro de la unidad comercial, permitiendo realizar correcciones inmediatas que permiten disminuir la producción de algún tipo de coque específico, que como el coque catalítico, da una tendencia de la actividad catalítica del catalizador en la unidad comercial de FCC. Lo anterior permite mejorar las

ventanas operativas, conocer los causales de formación de coque, mejorar la confiabilidad operacional de las diferentes unidades de cracking FCC.

7. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

- Debido al uso continuo del equipo y al estar el detector TCD continuamente a una temperatura de 100°C, se requiere siempre de un flujo continuo de gas de arrastre al detector para evitar la apertura de las resistencias y el deterioro de la calidad de las señales, es por ello que se hace necesario prevenir el envejecimiento y deterioro del TCD limpiándolo semanalmente por 2 Horas en atmósfera de Helio, así se logra retirar parte de los óxidos y sustancias corrosivas que al adherirse a los filamentos producen su acelerado deterioro. Cuando el equipo no logra estabilizar la línea base se debe proceder a realizar una inspección visual y del valor de la resistencia y así saber si se deben o no cambiar los filamentos del TCD (se deben cambiar los 4 a la vez) y comprobar que la línea base se establezca de acuerdo al checklist establecido para la realización de dicha prueba en el equipo.
- Para la realización de pruebas empleando cargas pesadas de valores de CCR por encima de 1,5%, se recomienda el empleo de la técnica de extracción soxhlet de los hidrocarburos no vaporizados de la muestra, y obtener una señal mas clara y con menos interferencias, ya que estos hidrocarburos al estar en el interior de los poros se queman lentamente y producen interferencias en las señales del termograma que dan ruido a las señales obtenidas.
- Se deben emplear las trampas catalíticas para la oxidación completa de los productos de la combustión y de los hidrocarburos desorbidos a bajas temperaturas, además de poder retener los compuestos como SO₂ y SO₃, que producen el acelerado deterioro de los filamentos del TCD y ruido en el termograma obtenido.

- Se deben analizar los diferentes tipos de coque empleando la herramienta de deconvolución GRAMS, utilizando la opción de auto búsqueda primero antes de realizar las iteraciones automáticas para generar una mayor confiabilidad de la herramienta, y además se deben introducir una cantidad estimada de los picos supuestos correspondientes a las señales obtenidas para incrementar la precisión de la herramienta.
- Debido a la extracción de los asfáltenos de los hidrocarburos antes de la prueba TPO, se obtienen muestras de estos compuestos disueltas en diclorometano, que pueden llegar a ser analizadas empleando la espectrometría de masas para un análisis mas profundo y exhaustivo de los componentes químicos de generación de coque en la planta industrial, en donde no se realiza la extracción soxhlet de estas complejas estructuras.
- Se debe garantizar que la trampa fría de 2-propanol se encuentre en estado semisólido blando a -90°C , o menos con el objetivo de retener todo el CO_2 formado y algún compuesto que haya podido pasar por las trampas catalíticas, para obtener en el termograma solo la señal correspondiente al consumo de oxígeno para la combustión de la muestra sin interferencia alguna.
- Realizar el cambio periódico de las trampas catalíticas de MnO_2 y celulosa cuando presenten un aspecto grisáceo o negro en el caso de la celulosa, para garantizar la retención efectiva de los compuestos derivados del azufre, ya que al cambiar de color las trampas se encuentran saturadas de estos compuestos y los dejan pasar directamente al TCD.
- Aunque el proyecto fue realizado utilizando la información obtenida por el termograma, diferentes artículos encontrados relatan el uso de un

espectrómetro de masas a la salida de los gases, para realizar el seguimiento a la evolución de compuestos como CO_2 , NO_x , SO_x , lo que podría dar una idea mas detallada de la existencia de compuestos específicos y daría una claridad mayor a la evolución de la formación de diferentes especies de coque formadas a diferentes temperaturas y por una mas amplia variedad de compuestos que como el nitrógeno, desactiva reversiblemente los sitios activos del catalizador.

- El adecuado pretratamiento de las muestras en atmosfera inerte de Helio a 110°C por 1 hora, garantiza una eliminación efectiva de la humedad de la muestra y ayuda a eliminar gases de los poros del catalizador antes de la prueba TPO, para dar una corriente de gases secos y libres de gases disueltos que afectan la señal del termograma.
- Antes de la realización de la prueba TPO de la muestra coquizada es recomendable la calibración del flujo de gas de arrastre a través de las tuberías de referencia y análisis para obtener la comparación de las señales por consumo de la muestra del gas de análisis, utilizando un medidor de flujo de gases debidamente calibrado para obtener un flujo de $50\text{cc}/\text{min}$ que es el valor recomendable para la realización de la prueba.

8. BIBLIOGRAFIA

1. DAVISON, Grace. ICP Research seminar (1995).
2. ALMANZA, Luis O. Modelo de desactivación irreversible de catalizadores para FCC. Producto tecnológico ICP. Centro de información técnica MFN 40394. (2006).
3. BAYRAKTAR, Ogu, and KUGLER, Edwin. Characterizing coke on spent FCC catalysts by temperature programmed oxidation. American chemical society. August 26-30, 2001. pp. 368-370.
4. MAYORGA, Renzo A., y CALA, Marxela. Estudio del efecto de las condiciones de desactivación sobre la porosidad y accesibilidad en catalizadores comerciales desactivados de FCC. Producto tecnológico ICP.
5. ZEUTHEN, Per, and COOPER, Barry, and CLARK, Fred, and ARTERS, David. Characterization and deactivation studies of spent resid catalyst from ebulliting bed service. Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Pp 755-762.
6. REVISTA FCC. Evaluación de la selectividad a coque de catalizadores de FCC. Edición especial para el ICP. Fabrica Carioca de de catalizadores Edición 35. 2005. Pp 4-11.
7. CURSO OPERADORES DE CRAQUEO CATALITCO. Ediciones institucionales ECOPETROL. 2005.
8. CURSO CRACKING CATALITICO FLUIDIZADO FCC. Fabrica carioca de catalizadores. Documentación técnica laboratorio de catálisis. 2005.
9. DIMITRIADIS, Vasilios, and LAPPAS, Angelos, and VASALOS, Lacovos. Kinetics of combustión of carbón in carbonaceous deposits on zeolite catalysts for fluid catalytic cracking units (FCCU). Comparision between Pt and nono Pt-containing catalysts. Fuel vol 77 N°12.1998. Pp 1377-1383.
10. LI, Chao'en, and BROWN, Trevor. Temperature programmed oxidation of coke deposited by 1-Octene on cracking catalyst. Energy and Fuels 13. 1999. Pp 888-894.

11.D. W., Breck and E. M., Flanigen. Molecular Sieves. Society of chemical industry. 47. 1968.

ANEXOS

Anexo A. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 6H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 74599.63

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 525 | 849.513 | 83.62892 |
| Fixed | YES | NO | NO |
| Lo Limit | 525 | 0 | 4.438862 |
| Hi Limit | 525 | None | None |
| Std. Error | N/A | 10.22555 | 1.084993 |

Peak #2: Gaussian
Area: 2472225

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 617.2242 | 23036.55 | 100.8219 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.438862 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .5480983 | 222.5691 | .4645143 |

Peak #3: Gaussian
Area: 448857.6

| | Center | Height | Width |
|------------|---------|----------|----------|
| Value | 659.749 | 6367.251 | 66.22538 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.438862 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .706743 | 466.6635 | 2.072128 |

Peak #4: Gaussian
Area: 69229.16

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 691.92 | 1535.737 | 42.34869 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.438862 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .4635296 | 248.1179 | 1.464521 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|-----------|------------|
| Value | -69.84432 | -.09482321 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 21.90019 | .0284386 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
 Total data points: 81 Fit region: 446.403 to 801.512
 Fitted equations: 5
 Total parameters: 14 # Fitted: 13 # Fixed: 1
 Reduced Chi²: 88.89647 RMS Noise: 8.48151
 Correlation (R²): .9999373
 Standard Error: 73.27021

Anexo B. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 4H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 229206.3

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 525 | 2389.811 | 90.9106 |
| Fixed | YES | NO | |
| Lo Limit | 525 | 0 | 4.609915 |
| Hi Limit | 525 | None | None |
| Std. Error | N/A | 47.43922 | .8673222 |

Peak #2: Gaussian
Area: 300159.3

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 652.7803 | 4143.617 | 68.0544 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.609915 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | 10.25581 | 3085.832 | 18.23362 |

Peak #3: Gaussian
Area: 1508718

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 610.0997 | 14033.74 | 101.0113 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.609915 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | 4.494708 | 1130.733 | 4.001243 |

Peak #4: Gaussian
Area: 138204.3

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 682.3279 | 2543.496 | 51.04737 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.609915 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | 2.720586 | 2202.329 | 5.344555 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|----------|-----------|
| Value | 93.17926 | -.3103481 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 28.96002 | .05251581 |

Fit Statistics Summary

Solution has NOT CONVERGED.
 Reported statistics/parameters may not reflect true values of fit.
 Total data points: 72 Fit region: 433.409 to 760.713
 Fitted equations: 5
 Total parameters: 14 # Fitted: 13 # Fixed: 1
 Reduced Chi²: 50.23675 RMS Noise: 12.46037
 Correlation (R²): .9997969
 Standard Error: 79.94687

Anexo C. Deconvolucion de la muestra desactivada hidrotermicamente durante 20H, sin metales y corrida en MAT con gasóleo Cusiana.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 59306.6

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 512 | 543.2896 | 108.1356 |
| Fixed | YES | NO | NO |
| Lo Limit | 512 | 0 | 4.432944 |
| Hi Limit | 512 | None | None |
| Std. Error | N/A | 4.284593 | .8450233 |

Peak #2: Gaussian
Area: 1040978

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|-----------|
| Value | 617.2328 | 8618.101 | 113.703 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.432944 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .03201052 | 1.876142 | .04771958 |

Peak #3: Gaussian
Area: 34254.01

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 665.6405 | 840.6555 | 38.27905 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.432944 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .371457 | 14.83979 | .4139976 |

Peak #4: Gaussian
Area: 29332.32

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 690.6465 | 822.1602 | 33.51635 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.432944 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .2645715 | 19.15308 | .2275438 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|----------|-----------|
| Value | 43.50842 | -.4419773 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 11.66203 | .01559774 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.

Total data points: 72 Fit region: 437.132 to 751.871

Fitted equations: 5

Total parameters: 14 # Fitted: 13

Reduced Chi²: 1064.01

Correlation (R²): .9996963

Standard Error: 52.74235

Fixed: 1

RMS Noise: 1.786187

Anexo D. Resultados de la deconvolución de la carga Cusiana corrida en MAT a 515°C, 75s de inyección con el catalizador impregnado con 4100ppm de Vanadio y 0 Níquel, luego desactivada hidrotérmicamente 20H a 788°C.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 103825

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 520 | 994.91 | 102.0777 |
| Fixed | YES | NO | NO |
| Lo Limit | 520 | 0 | 4.460586 |
| Hi Limit | 520 | None | None |
| Std. Error | N/A | 8.580087 | 1.070477 |

Peak #2: Gaussian
Area: 816506.9

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| Value | 603.7502 | 7586.492 | 101.1305 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.460586 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .07013735 | 3.016893 | .1586182 |

Peak #3: Gaussian
Area: 114447.9

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 677.9487 | 1815.869 | 59.23349 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.460586 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .1238271 | 9.886863 | .277367 |

Peak #4: Gaussian
Area: 2269.719

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 684.7478 | 137.5332 | 15.50359 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.460586 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .2149245 | 6.110471 | .7464604 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|-----------|-----------|
| Value | -530.6518 | .5660092 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 26.61569 | .03616446 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
 Total data points: 71 Fit region: 443.838 to 756.079
 Fitted equations: 5
 Total parameters: 14 # Fitted: 13 # Fixed: 1
 Reduced Chi²: 185.493 RMS Noise: 4.634729
 Correlation (R²): .9995251
 Standard Error: 57.05227

Anexo E. Resultados de la deconvolución de la carga Cusiana corrida en MAT a 515°C, 75s de inyección con el catalizador impregnado con 4100ppm de Vanadio y 4000ppm de Níquel, luego desactivada hidrotéricamente 20H a 788°C.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 55765.99

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Value | 528.6686 | 2014.948 | 26 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.414696 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | BAD VALUE | BAD VALUE | BAD VALUE |

Peak #2: Gaussian
Area: 716890.5

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Value | 611.9723 | 7868.503 | 85.59408 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.414696 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | BAD VALUE | BAD VALUE | BAD VALUE |

Peak #3: Gaussian
Area: 343089.7

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Value | 665.0888 | 7070.75 | 45.58374 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.414696 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | BAD VALUE | BAD VALUE | BAD VALUE |

Peak #4: Gaussian
Area: 50425.36

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Value | 714.1085 | 1821.979 | 26 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.414696 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | BAD VALUE | BAD VALUE | BAD VALUE |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|-----------|-----------|
| Value | -22.04776 | -.0375771 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | BAD VALUE | BAD VALUE |

Fit Statistics Summary

Solution has NOT CONVERGED.
Reported statistics/parameters may not reflect true values of fit.
Total data points: 70 Fit region: 466.587 to 771.201
Fitted equations: 5
Total parameters: 14 # Fitted: 14 # Fixed: 0
Reduced Chi²: 24982 RMS Noise: 6.270275
Correlation (R²): 1.328784
Standard Error: 886.4315

Anexo F. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 5% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 31123.1

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 488.1245 | 497.6428 | 58.77925 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .1015206 | 5.133283 | .2776732 |

Peak #2: Gaussian
Area: 985103.6

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| Value | 578.1193 | 7849.658 | 117.9498 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .04686851 | 1.74402 | .1686137 |

Peak #3: Gaussian
Area: 231109.5

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| Value | 663.4804 | 2774.31 | 78.45824 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .06468118 | 11.65188 | .1722606 |

Peak #4: Gaussian
Area: 25774.14

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|-----------|
| Value | 701.4134 | 855.5886 | 28.29986 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .01736218 | 3.349525 | .07917114 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|----------|------------|
| Value | 488.3566 | -.9249551 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 3.045787 | .006466596 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
Total data points: 80 Fit region: 404.884 to 751.578
Fitted equations: 5

Anexo G. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 27% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 235932

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 520 | 2039.437 | 113.3329 |
| Fixed | YES | NO | NO |
| Lo Limit | 520 | 0 | 4.277905 |
| Hi Limit | 520 | None | None |
| Std. Error | N/A | 12.72624 | 1.201965 |

Peak #2: Gaussian
Area: 2036307

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 607.0463 | 18733.55 | 102.1455 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.277905 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .1603882 | 23.48168 | .2544051 |

Peak #3: Gaussian
Area: 442646

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 668.6345 | 6924.549 | 60.06516 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.277905 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .4560366 | 143.7451 | .8321732 |

Peak #4: Gaussian
Area: 162400

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 701.5171 | 3459.08 | 44.15236 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.277905 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .3071089 | 171.5947 | .4115626 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|-----------|----------|
| Value | -557.1978 | .1269891 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 46.6697 | .0622438 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
Total data points: 75 Fit region: 436.277 to 752.842
Fitted equations: 5

Anexo H. Resultados de la deconvolucion de la mezcla 5% DMO -Cusiana corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 31123.1

| Value | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| 488.1245 | 488.1245 | 497.6428 | 58.77925 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .1015206 | 5.133283 | .2776732 |

Peak #2: Gaussian
Area: 985103.6

| Value | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| 578.1193 | 578.1193 | 7849.658 | 117.9498 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .04686851 | 1.74402 | .1686137 |

Peak #3: Gaussian
Area: 231109.5

| Value | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| 663.4804 | 663.4804 | 2774.31 | 78.45824 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .06468118 | 11.65188 | .1722606 |

Peak #4: Gaussian
Area: 25774.14

| Value | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|-----------|
| 701.4134 | 701.4134 | 855.5886 | 28.29986 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.388532 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .01736218 | 3.349525 | .07917114 |

Baseline: Linear

| Value | Offset | Slope |
|------------|----------|------------|
| 488.3566 | 488.3566 | -.9249551 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 3.045787 | .006466596 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
Total data points: 80 Fit region: 404.884 to 751.578
Fitted equations: 5

Anexo I. Resultados de la deconvolucion del DMO puro corrido en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 410238.8

| | Center | Height | Width |
|------------|--------|----------|----------|
| Value | 520 | 3293.935 | 118.1459 |
| Fixed | YES | NO | NO |
| Lo Limit | 520 | 0 | 4.472442 |
| Hi Limit | 520 | None | None |
| Std. Error | N/A | 9.67685 | .4840496 |

Peak #2: Gaussian
Area: 3352375

| | Center | Height | Width |
|------------|-----------|----------|----------|
| Value | 613.1211 | 28435.56 | 110.7618 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.472442 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .06226349 | 10.32091 | .1337167 |

Peak #3: Gaussian
Area: 230896.2

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 715.0138 | 5110.004 | 42.44863 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.472442 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .2141207 | 117.498 | .2203465 |

Peak #4: Gaussian
Area: 452183.2

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 680.9936 | 7595.013 | 55.93118 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.472442 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .3091065 | 88.69143 | .5171582 |

Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|-----------|-----------|
| Value | -367.7245 | .629946 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 19.37829 | .02615357 |

Fit Statistics Summary

Solution AT A MINIMUM.
 Total data points: 87 Fit region: 402.614 to 787.244
 Fitted equations: 5
 Total parameters: 14 # Fitted: 13 # Fixed: 1
 Reduced Chi²: 47.66957 RMS Noise: 10.42007
 Correlation (R²): .9999577
 Standard Error: 66.35103

Anexo J. Resultados de la deconvolucion de la carga UOP I corrida en MAT con el catalizador desactivado sin metales durante 20H.

Fit Peak Report

Raw Data File: C:\DECONVLV.SPC

Peak #1: Gaussian
Area: 264602.6

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 537.0017 | 2259.068 | 111.1789 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.662813 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | 3.925444 | 159.9896 | 3.674748 |

Peak #2: Gaussian
Area: 1950111

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 616.6482 | 18375.12 | 99.70503 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.662813 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .2038238 | 187.8273 | .8911083 |

Peak #3: Gaussian
Area: 529799

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 682.2286 | 8047.459 | 61.85042 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.662813 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .2573985 | 178.2605 | .8146942 |

Peak #4: Gaussian
Area: 170977.3

| | Center | Height | Width |
|------------|----------|----------|----------|
| Value | 716.8411 | 3796.521 | 42.30987 |
| Fixed | NO | NO | NO |
| Lo Limit | None | 0 | 4.662813 |
| Hi Limit | None | None | None |
| Std. Error | .1857674 | 137.1444 | .3162837 |

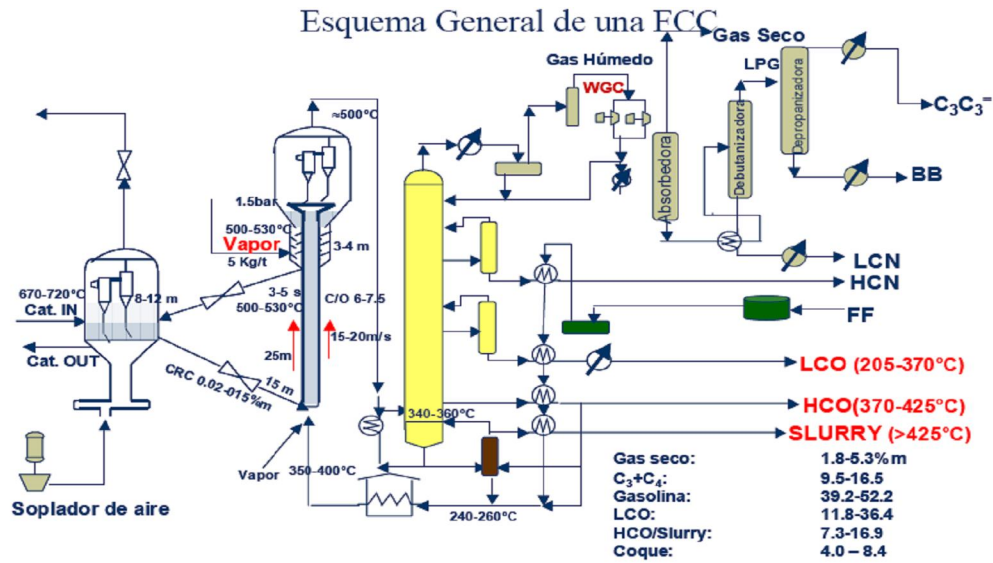
Baseline: Linear

| | Offset | Slope |
|------------|----------|-----------|
| Value | 14.79467 | -.3674875 |
| Fixed | NO | NO |
| Lo Limit | None | None |
| Hi Limit | None | None |
| Std. Error | 28.29917 | .03821179 |

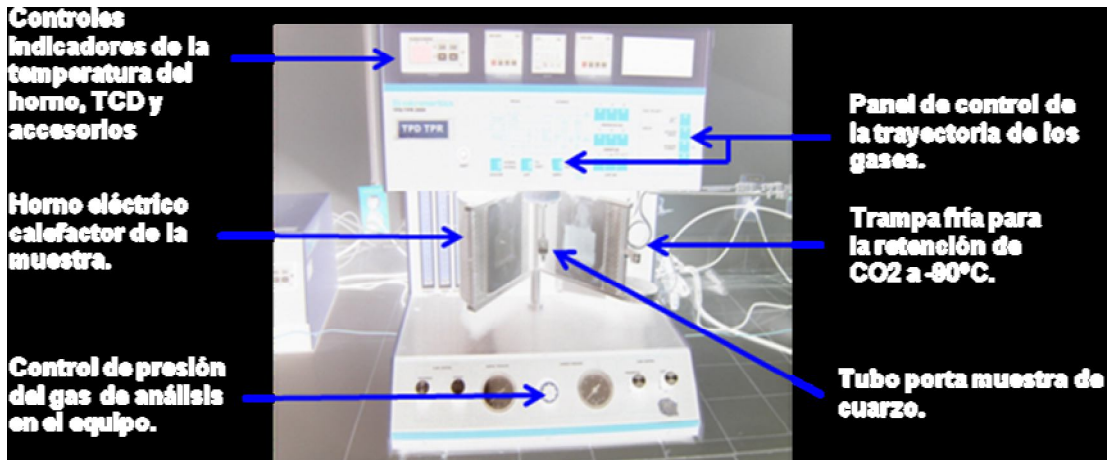
Fit Statistics Summary

Solution has NOT CONVERGED.
Reported statistics/parameters may not reflect true values of fit.
Total data points: 76 Fit region: 427.577 to 777.288
Fitted equations: 5
Total parameters: 14 # Fitted: 14 # Fixed: 0
Reduced Chi²: 85.23017 RMS Noise: 6.459062
Correlation (R²): 1.000059
Standard Error: 53.85862

Anexo K. Diagrama esquemático de las partes constituyentes de una unidad FCC.



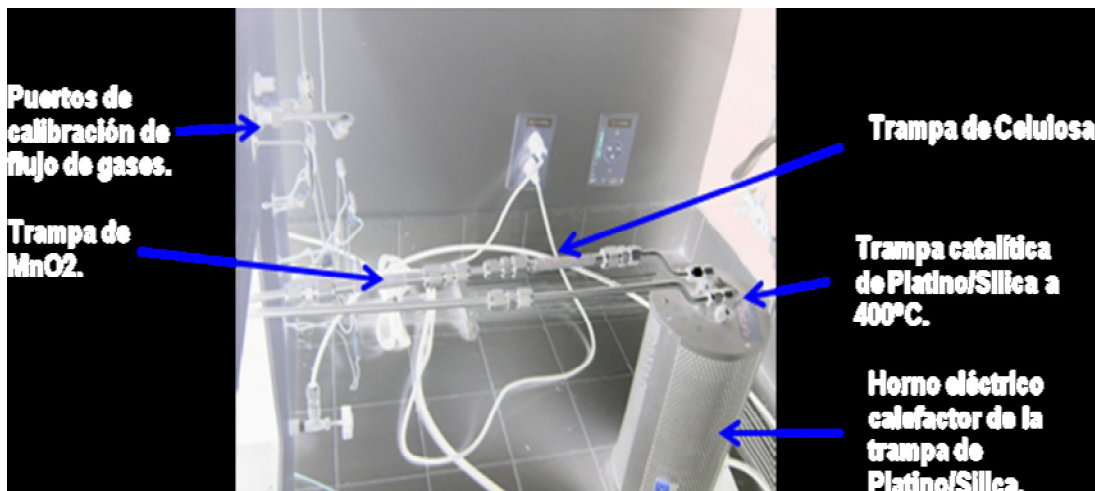
Anexo L. Partes del equipo de análisis TPO.



Anexo M. Panel distribuidor de gases del equipo TPD/TPR 2900.



Anexo N. Vista del horno eléctrico calefactor de la trampa de Platino/Silica, trampas catalíticas de MnO₂, Celulosa y puerto de calibración de flujo de gases al equipo.



Anexo O. Cilindros de gas de análisis, mezcla certificada 5.1%O₂/He 94.9%.



Anexo P. Equipo completo de análisis de oxidación a temperatura programada TPO.

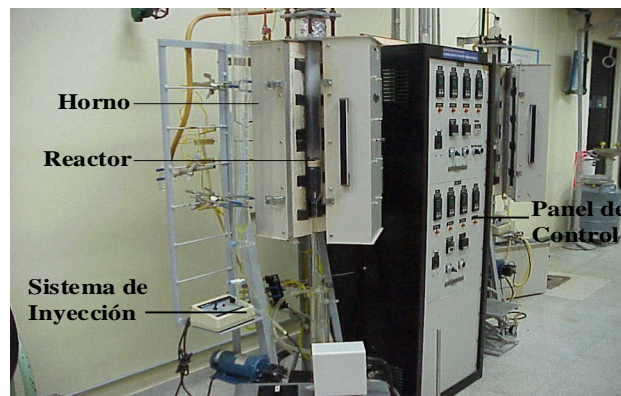


Anexo Q. Desactivación térmica del catalizador en lecho fluidizado

La desactivación se realiza en un ambiente 100% de aire seco (térmica) y/o 0 a 100% de vapor (hidrotérmica) a temperaturas que oscilan entre 873-1088 K y tiempos de desactivación entre 2-16 horas. Una vez finalizado el tratamiento, el catalizador se deja enfriar dentro del reactor y es descargado al día siguiente.

La unidad consta de un horno eléctrico de 4 zonas con capacidad para ser calentado hasta 1088 K. La zona de reacción contiene un reactor de cuarzo provisto de una placa porosa y con capacidad para desactivar entre 50-150 gramos de catalizador. Los vapores producidos durante la desactivación, son burbujeados en un Erlenmeyer con agua. Para realizar una prueba, se carga el reactor una muestra de catalizador, previamente tamizada para retirar las partículas finas de 0-40 μ . Para la desactivación térmica se utiliza aire sintético (1.8 ppm de humedad), cuyo secado se realiza con dos trampas de tamiz molecular de 3 Å. El flujo de aire, para mantener fluidizado el lecho y no perder catalizador, se calibra mediante un rotámetro, se debe retirar el agua absorbida, se siguen los siguientes pasos: se calienta lentamente hasta 423 K y se mantiene a ésta temperatura por 30 min, con la misma velocidad de calentamiento se lleva hasta 623 K y se mantiene en ésta temperatura durante 30 min, Finalmente, se lleva hasta la temperatura del ensayo. Para la realización de una desactivación hidrotérmica se siguen los mismos pasos y cuando el reactor alcanza la temperatura de ensayo, se inicia la adición de agua a un flujo de entre 1 y 5ml/min., medido con una bomba dosificadora, conectada a dos buretas, una de 1000 ml, utilizada como depósito que permite medir la cantidad total de agua inyectada durante la desactivación y otra, de 5 ml para la calibración exacta del flujo.

Unidad de desactivación hidrotérmica.



Anexo R. Impregnación del catalizador con Níquel y Vanadio, método de Mitchell

Cuando el catalizador se va a impregnar, una muestra de entre 100 g y 500g. De catalizador fresco, se calcina por 1h en una mufla a 473 K y posteriormente 2h a 873 K. Un peso exacto del compuesto de Ni y V, se disuelve en ciclohexano y se adiciona al catalizador fresco. La solución del metal y el catalizador se mezclan durante una hora en un roto evaporador a temperatura ambiente. Finalmente, se recupera el solvente, mediante calentamiento a 353K y vacío. El catalizador contaminado se seca en una mufla durante 1h a 423 K y se desactiva en la unidad de desactivación de lecho fluidizado en atmósfera de aire seco ó vapor según el tipo de tratamiento requerido.

Para calcular la cantidad de naftenatos de Níquel y Vanadio a ser depositados para una cantidad dada de muestra se usa la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P \cdot W}{C}$$

En donde S = g de sal de Níquel o Vanadio.

P = porcentaje en peso de Níquel y Vanadio a ser depositado sobre el catalizador.

C = Porcentaje en peso de Níquel o Vanadio en el naftenato.

Anexo S. Determinación de área superficial y volumen de microporo en catalizadores y zeolitas equipo ASAP 2000.

Antes del análisis de un catalizador, la muestra se tamiza para retirar las partículas de 0-20 μm , se calcina durante 2h a 873 K y se pesa (en el tubo de la muestra) entre $0.1-0.2 \pm 0.0001$ g. Para limpiar la superficie se desgasifica insitu a 703K por 12h y vacío de 0.001mm de Hg. Se registra nuevamente el peso. La curva de adsorción de N_2 a 77K, se realiza: al iniciar la prueba, la celda de referencia y la de análisis se encuentran en vacío. El equipo automáticamente introduce N_2 a la celda de referencia y cuantifica el volumen total adsorbido. En todos los casos el volumen de microporo se cálculo a una presión relativa P/P_0 de 0.15. El área de zeolita y de matriz también puede ser cuantificadas usando el equipo Gemini II disponible en el ICP, en el cual a través de la adsorción de nitrógeno y conociendo el volumen de la molécula de nitrógeno, se puede determinar el área superficial del catalizador como prueba rutinaria para monitorear actividad catalítica. Las pruebas son realizadas utilizando las normas técnicas del laboratorio de catálisis del ICP. En la siguiente fotografía se aprecia el equipo ASAP 2000:

Equipo ASAP 2000.



Anexo T. Análisis de Microactividad MAT

En este equipo de provisto de un reactor de lecho fijo, se pueden obtener reacciones de cracking de gasóleos iguales a los procesados en las unidades comerciales, con la ventaja de poder realizar el seguimiento al comportamiento del catalizador a través del tiempo, la producción de productos livianos de alto interés comercial como la gasolina y el GLP, además de poderse modificar parámetros que afectan la selectividad y calidad de los productos como la relación catalizador/aceite(C/O), el tiempo de inyección de la carga, el tiempo de despojo de los hidrocarburos atrapados en los poros del catalizador, el tipo de carga empleada, la temperatura de reacción, entre otros, con el propósito de realizar el seguimiento a la unidad comercial y la selección y compra de catalizadores comerciales de FCC. Los productos obtenidos como el efluente liquido (REL) y el efluente gaseoso (REG) son enviados a cromatografía en donde se determinan los tipos y concentraciones de los productos obtenidos, para el análisis del coque la muestra de catalizador gastado es analizada por la prueba de carbón total LECO que determina el porcentaje en peso de coque presente en el catalizador. Esta prueba se realiza en el instituto utilizando las normas técnicas ICP del laboratorio de catálisis de las plantas piloto II.

Unidad de microactividad MAT.

