

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN DE
CATALIZADORES DE FCC SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE TEXTURA,
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD POR IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES**

JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
CONVENIO UIS-ICP
BUCARAMANGA, 2009**

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE TEXTURA, ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD POR IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES

AUTOR

Ing. JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ

Trabajo de investigación, presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ingeniería Química.

CODIRECTORES

ARISTÓBULO CENTENO, Ingeniero Químico, PhD.
Profesor Escuela de Ingeniería Química
Universidad Industrial de Santander

LUIS JAVIER HOYOS MARIN, Ingeniero Químico, PhD.
ECOPETROL, ICP



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
CONVENIO UIS-ICP
BUCARAMANGA, 2009**

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	xii
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1. Mecanismos de Desactivación de los Catalizadores de FCC	3
1.1.1. Desactivación por Coque.....	3
1.1.2. Desactivación por Metales	4
1.1.2.1. Desactivación por Vanadio	4
1.1.2.2. Desactivación por Níquel	5
1.1.3. Desaluminización de Zeolitas	6
1.1.4. Sinterización	7
1.2. Métodos de Desactivación a Escala Laboratorio	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
2.1. Catalizadores	11
2.2. Desactivación de Catalizadores	11
2.2.1. Desactivaciones Hidrotérmicas	12
2.2.2. Desactivaciones por Impregnación Cíclica de Metales (CMI) ^[27]	13
2.3. Desarrollo de un Modelo Estadístico para el Área de Zeolita y la Conversión Cinética 14	14
2.3.1. Análisis de Varianza (ANOVA).	14
2.3.1.1. Análisis de Varianza de Dos y más Vías.....	15
2.4. Caracterización de los Catalizadores Frescos y Desactivados.	15
2.4.1. Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.	16
2.4.2. Distribución de Poro mediante Porosimetría de Mercurio.	16
2.4.3. Difracción de rayos X (DRX).	16
2.4.4. Prueba de microactividad (MAT).	16
3. PUESTA A PUNTO UNIDAD CMI	18
3.1. Automatización de la Unidad.	18
3.1.1. Modificaciones a la Lógica de Control de Temperatura.....	19
3.1.2. Modificaciones a la Lógica de Control de Tiempos y Dosificación.	20
3.1.3. Modificaciones en la Interfaz de Usuario.....	21
3.2. Sintonización de los Controladores.	22

3.3.	Determinación de las Condiciones de Fluidización.....	23
3.4.	Determinación de la Zona Isotérmica.	24
3.5.	Pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad.	25
3.5.1.	Determinación de la Repetibilidad de la Unidad CMI.	26
3.5.2.	Determinación de la Reproducibilidad de la Unidad CMI.	28
4.	Discusión de Resultados.....	30
4.1.	Efecto de las Condiciones de Desactivación sobre el Catalizador.....	30
4.1.1.	Efecto de la Temperatura.....	30
4.1.1.1.	Propiedades Texturales y Estructurales.....	31
4.1.1.2.	Propiedades Catalíticas.....	33
4.1.2.	Efecto del Porcentaje de Vapor.....	35
4.1.2.1.	Propiedades Texturales y Estructurales.....	35
4.1.2.2.	Propiedades Catalíticas.....	36
4.1.3.	Efecto del Tiempo de Desactivación.	39
4.1.3.1.	Propiedades Texturales y Estructurales.....	39
4.1.3.2.	Propiedades Catalíticas.....	40
4.2.	Cinética de la Desactivación Hidrotérmica.	44
4.2.1.	Cinética de la Pérdida de Área de Zeolita (Az)	46
4.2.2.	Cinética de Pérdida de Área de Matriz (Am)	47
4.2.3.	Cinética de Cambio en el Tamaño de Unidad de Celda UCS	48
4.3.	Modelo Estadístico para el Área de Zeolita y la Conversión Cinética	49
4.3.1.	Análisis de Resultados para el Área de Zeolita.....	50
4.3.1.1.	Análisis de Varianza	51
4.3.1.2.	Coefficientes de Regresión y Modelo Estadístico	52
4.3.1.3.	Comparación entre los Valores Observados y los Valores Predichos por el Modelo	53
4.3.2.	Análisis de Resultados para la Conversión.	54
4.3.2.1.	Análisis de Varianza	54
4.3.2.2.	Coefficientes de Regresión y Modelo Estadístico	55
4.3.2.3.	Comparación entre los Valores Observados y los Valores Predichos por el Modelo	57
4.4.	Rendimientos en Función del Contenido de Zeolita.....	57
5.	Conclusiones.....	60

6. Referencias Bibliográficas.....	62
7. BIBLIOGRAFÍA.....	65

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA. 1 Sinterización. A) Migración Atómica B) Migración de Cristales ^[21]	7
FIGURA 2. Distribución de Metales en el catalizador de equilibrio y catalizador desactivado ^[5]	9
Figura 3. Sistema de Control de Temperatura Interna. a) Original, b) Modificado	19
FIGURA 4. Perfil de Temperaturas en el reactor utilizando lazo de control independiente.	20
FIGURA 5. Interfaz Original de la Unidad CMI.	21
FIGURA 6. Interfaz Modificada de la Unidad CMI.	22
FIGURA 7. A) Reactor Unidad CMI con Configuración de Resistencias Eléctricas B) Perfil Inicial de Temperaturas del Reactor	24
FIGURA 8. Perfil Final de Temperatura del Reactor.	25
FIGURA 9. Gráfico de Secuencias para las Desactivaciones en la Unidad CMI.	27
FIGURA 10. Gráfico de Mediciones por Método Unidad CMI.....	27
FIGURA 11. Gráfico de Secuencias R&R Unidades UDH,SDU y CMI.	28
FIGURA 12. Gráfico de Mediciones por Unidades.	29
FIGURA 13. Distribución de Tamaño de Poro en Función de la Temperatura de Desactivación. a) Desorción de Nitrógeno, b) Porosimetría de Mercurio.....	32
FIGURA 14. Conversión Absoluta en Función de la Temperatura.	33
FIGURA 15. Rendimiento de Gasolina en Función de la Temperatura.	33
FIGURA 16. Rendimiento de Coque en Función de la Temperatura.....	34
FIGURA 17. Rendimientos de ALC (a) y Slurry (b) en Función de la Temperatura de Desactivación.	34
FIGURA 18. Rendimiento de Gas Seco en Función de la Temperatura.....	35
FIGURA 19. Conversión Absoluta.....	36
FIGURA 20. Rendimiento de Gasolina.....	36
FIGURA 21. Rendimiento de Coque.	37
FIGURA 22. Rendimiento de ALC (a) y Slurry (b).	38
FIGURA 23. Rendimiento de Gas Seco	38
FIGURA 24. Conversión Absoluta (a) y Rendimiento de Gasolina (b) en Función del Porcentaje de Vapor.	40
FIGURA 25. Rendimiento de Coque.	42

FIGURA 26. Rendimiento de ALC (a) y Slurry (b) en Función de l Tiempo de Desactivación.	42
FIGURA 27. Rendimiento de Gas Seco.	43
FIGURA 28. Inverso del Área de Zeolita en Función del Tiempo de Desactivación.	46
FIGURA 29. Inverso Área de Matriz en Función del Inverso del Tiempo de Desactivación.	47
FIGURA 30. Inverso Área de Matriz en Función del Inverso del Tiempo de Desactivación.	48
FIGURA 31. Diagrama de Pareto para el Área de Zeolita.	52
FIGURA 32. Diagrama de Paridad Modelo para el Área de Zeolita.	53
FIGURA 33. Diagrama de Pareto para la Conversión Cinética.	55
FIGURA 34. Diagrama de Paridad para el Modelo de Conversión Cinética.	57
FIGURA 35. Conversión y Rendimiento de Coque desactivaciones Hidrotérmicas y Cíclicas.	58
FIGURA 36. Rendimientos de Slurry y ALC Desactivaciones Hidrotérmicas y Cíclicas. .	58

LISTADO DE TABLAS

TABLA 1. Dinámica del Comportamiento del Catalizador de FCC ^[4].	3
TABLA 2. Comparación de varios métodos de desactivación de catalizadores en el laboratorio.	9
TABLA 3. Propiedades Catalizador A	11
TABLA 4. Propiedades Catalizador B	11
TABLA 5. Condiciones desactivaciones hidrotérmicas. Unidades SDU y CMI	12
TABLA 6. Variables de estudio desactivación por CMI.	14
TABLA 7. Condiciones Ensayo MAT	17
TABLA 8. Set–Point Resistencias Horno	20
TABLA 9. Parámetros de los Controladores.	23
TABLA 10. Condiciones de Desactivación en la Unidad CMI, modos CPS y CMI.	26
TABLA 11. Resultados Análisis R&R Desactivaciones Unidad CMI.	27
TABLA 12. Resultados Análisis R&R Desactivaciones Unidades UDH,SDU y CMI.	29
TABLA 13. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función de la Temperatura.	31
TABLA 14. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función del Porcentaje de Vapor.	36
TABLA 15. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función del Tiempo de Desactivación.	40
TABLA 16. Ensayos realizados para la determinación del modelo estadístico	50
TABLA 17. Análisis de Varianza para el Área de Zeolita.	51
TABLA 18. Coeficientes de Regresión para el Modelo del Área de Zeolita.	52

TABLA 19. Análisis de Varianza para la Conversión Cinética. 54

TABLA 20. Coeficientes de Regresión para la Conversión Cinética. 56

LISTADO DE ANEXOS

ANEXO A. UNIDADES DE DESACTIVACIÓN.

ANEXO B. REPRODUCIBILIDAD UNIDADES DE DESACTIVACIÓN.

ANEXO C. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN.

TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES DE FCC SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE TEXTURA, ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD POR IMPREGNACIÓN CÍCLICA DE METALES. *

AUTOR: JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ**

PALABRAS CLAVES: DESACTIVACIÓN, CATALIZADOR, RUPTURA CATALÍTICA, IMPREGNACIÓN CÍCLICA.

RESUMEN

El proceso de ruptura catalítica (FCC) es el más importante en la industria de la refinación y el que genera mayor cantidad de productos valiosos por barril de crudo. La eficiencia de este proceso, depende en gran medida de los catalizadores empleados. La apropiada evaluación de estos catalizadores es un aspecto fundamental en la optimización de una unidad industrial. Uno de los retos en la evaluación de catalizadores es la simulación de su desactivación en el laboratorio. Esto se debe a que los procedimientos comúnmente utilizados son llevados a cabo a condiciones severas y diferentes de las de una unidad comercial con el fin de disminuir los tiempos de análisis. Lo anterior, ocasiona que las transformaciones que tienen lugar en el catalizador fresco no correspondan a las que se obtienen en la operación industrial. Por tanto con estos métodos es posible que el catalizador escogido no tenga un desempeño correspondiente a lo predicho en el laboratorio. Diferentes estudios han establecido que los métodos de desactivación cíclica tienen un mejor desempeño frente a los demás ya que representa las características del proceso de ruptura catalítica. En este sentido se propone la desactivación del catalizador en presencia de hidrocarburo en la unidad de impregnación cíclica. La severidad de las condiciones de desactivación por este procedimiento provoca una disminución en la actividad y en las propiedades texturales del catalizador. Sin embargo esta metodología no presenta ventajas adicionales con respecto a la desactivación hidrotérmica.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Luis Javier Hoyos.

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF THE DEACTIVATION CONDITIONS IN FCC CATALYSTS ON TEXTURE, ACTIVITY AND SELECTIVITY PROPERTIES BY CYCLIC IMPREGNATION METALS. *

AUTHOR: JULY CAROLINA VIVAS BÁEZ**

KEYWORDS: DEACTIVATION, CATALYST, CATALYTIC CRACKING, CYCLIC IMPREGNATION.

ABSTRACT

Fluid catalytic cracking is the most important process in petroleum refineries and the one with major quantity of valuable products per barrel. The efficiency of this process depends on catalysts. The right evaluation of FCC catalysts is a fundamental issue in the optimization of an industrial unit. Therefore it has a strong influence on the profitability obtained in a commercial unit. One of the challenges in catalyst evaluation is the laboratory simulation of its deactivation. This is because of common methods use conditions more severe and different from a commercial unit in order to diminishing the time of analysis. This point produces different transformations in the fresh catalyst which do not correspond with these one for an industrial operation. For this reason is possible that the selected catalyst does not show a performance according with the laboratory results. Several studies have established that cyclic deactivation methods have a better performance respect to others because these represent the main features of the process. In that sense a deactivation in presence of hydrocarbon has been proposed. The severity of deactivation conditions by this procedure produce a lost of activity and textural properties. However this methodology does not present additional advantages respect to hydothermic deactivation.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Maestría en Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno Hurtado. Codirector: Luis Javier Hoyos.

INTRODUCCIÓN

El proceso de ruptura catalítica (FCC) es el más importante en la industria de la refinación y el que genera mayor cantidad de productos valiosos por barril de crudo. La eficiencia de este proceso, depende en gran medida de los catalizadores empleados. Estos catalizadores, sufren un proceso de desactivación irreversible debido al contenido de metales en la carga y a la presencia de vapor de agua y alta temperatura en el regenerador. Por lo cual, para mantener un determinado nivel de actividad, el catalizador de equilibrio es continuamente retirado de la unidad y reemplazado por catalizador fresco.^[1] La compra de catalizadores constituye uno de los principales costos en una refinería, por lo que debe hacerse un balance de las ganancias obtenidas por la elaboración de productos de alto valor, a expensas de una mayor adición de catalizador fresco. Por tanto, una apropiada evaluación del catalizador es un aspecto importante en la optimización de una unidad comercial y en el diseño de catalizadores ^[2].

Uno de los retos en la evaluación de catalizadores es la simulación de su desactivación en el laboratorio, debido a que los procedimientos comúnmente utilizados son llevados a cabo a condiciones severas y diferentes de las de una unidad comercial, con el fin de disminuir los tiempos de análisis ^[3]. Lo anterior, ocasiona que las transformaciones que tienen lugar en el catalizador fresco no correspondan a las que se obtienen en la operación industrial. Por tanto, con estos métodos es posible que el catalizador escogido no tenga un desempeño correspondiente a lo predicho en el laboratorio. En este sentido, se han realizado diferentes estudios comparativos ^[4,5,6,7] dirigidos a establecer el procedimiento de desactivación que permita simular el catalizador de equilibrio. Estos estudios, muestran que los métodos de desactivación cíclica y específicamente el de impregnación cíclica de metales, tiene un mejor desempeño frente a los demás ya que representa mejor las características del proceso de ruptura catalítica.

Adicionalmente, el procesamiento de cargas pesadas en las unidades de ruptura catalítica presenta un incremento en la industria de refinación colombiana. Estas cargas, contienen grandes cantidades de precursores de coque y metales contaminantes. Por tanto, ECOPETROL S.A. está interesado en estudiar técnicas de desactivación alternativas, debido a que los procedimientos utilizados actualmente presentan fallas para unidades que procesan este tipo de cargas. Lo anterior, lleva a adicionar una cantidad de catalizador fresco mayor a la pronosticada para mantener su actividad, lo que conlleva un incremento en los costos.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, este trabajo apuntó hacia la evaluación del desempeño de la desactivación con hidrocarburo mediante el protocolo de impregnación cíclica. Esta evaluación permitió establecer que la severidad de las condiciones de desactivación por la metodología empleada ocasiona una disminución en la actividad y en las propiedades texturales del catalizador. También se determinó que la desactivación en presencia de hidrocarburo, sin metales, no presenta ventajas adicionales con respecto a la desactivación hidrotérmica. Esto sugiere que la presencia de coque y de los productos de su combustión en la atmósfera desactivante no tiene influencia en los cambios generados en las propiedades del catalizador de FCC.

1. MARCO TEÓRICO

Durante su uso industrial, el catalizador de ruptura catalítica pierde su actividad de manera irreversible. Por tanto entender este proceso de desactivación es fundamental para el desarrollo, evaluación y selección de catalizadores. En este capítulo se presentan los principales mecanismos de desactivación y los métodos de laboratorio más utilizados para su simulación.

1.1. Mecanismos de Desactivación de los Catalizadores de FCC

Los mecanismos de desactivación de un catalizador de FCC se pueden clasificar como reversibles e irreversibles ^[4]. La Tabla 1 muestra esta clasificación:

TABLA 1. Dinámica del Comportamiento del Catalizador de FCC ^[4].

Desactivación	Reversible	Irreversible
Envejecimiento		Hidrotérmica
Envenenamiento	Coque, N, S, O(Polares)	Na, V, Ni, etc
Ensuciamiento	Depósitos de Coque	Depósitos de Metales

1.1.1. Desactivación por Coque

Como resultado de la alta temperatura a la que se llevan a cabo las reacciones de ruptura catalítica (773 – 853K), la formación de coque sobre el catalizador es inevitable. Ha sido reportado que casi todo el coque sobre el catalizador se forma al inicio de la reacción ^[8]. Al principio, el coque formado desactiva el catalizador por cubrimiento de los sitios activos y a medida que se incrementa su producción bloquea los poros de la zeolita y de la matriz limitando la difusión de los reactantes y productos ^[9]. Sin embargo, por combustión en el regenerador, se limpia completa o parcialmente la superficie del sólido y el sitio activo recupera parcialmente su

actividad. Este mismo comportamiento es presentado por los compuestos de nitrógeno los cuales debido a su carácter básico neutralizan los sitios ácidos^[10].

El coque es generado sobre la zeolita y la matriz, mediante un mecanismo de formación bastante complejo. Se acepta generalmente que el coque es una estructura pseudográfítica obtenida por deshidrogenación y posterior condensación de anillos aromáticos polinucleares^[10].

1.1.2. Desactivación por Metales

El vanadio y el níquel presentes en el alimento como complejos orgánicos y porfirinas^[11] se depositan continuamente sobre la superficie del catalizador. Estos promueven reacciones de deshidrogenación indeseables que incrementan la producción de coque y gas seco a expensas de la producción de gasolina. El vanadio tiene el efecto adicional de reducir la actividad y selectividad del catalizador por destrucción de la cristalinidad de la zeolita.^[12]

1.1.2.1. Desactivación por Vanadio

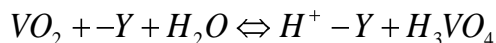
Generalmente se acepta, que el vanadio primero se deposita en la superficie externa de las partículas de catalizador. Sin embargo, en la presencia de vapor de agua, éste llega a ser móvil y se difunde al interior de la partícula donde puede reaccionar con los cristales de zeolita. El vanadio reacciona con los componentes de la matriz pero parece migrar selectivamente hacia las partículas de la zeolita^[13].

A continuación, se presenta el mecanismo de destrucción de la zeolita por el vapor de agua en presencia del vanadio propuesto por Trujillo et al^[12]; pues

agrupa varias de las observaciones hechas en trabajos previos^[13-15]. Las moléculas orgánicas que contienen vanadio se depositan sobre la superficie externa del catalizador en el riser, donde probablemente es incorporado en el coque. En el regenerador se realiza la combustión del coque y el vanadio es transformado a pentóxido de vanadio. Las altas temperaturas, el oxígeno y la presencia de vapor de agua movilizan el vanadio hacia los sitios ácidos en forma de especies catiónicas VO_2^+ , de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción tiene una dinámica de equilibrio y su magnitud depende de la temperatura, la concentración de agua y la fortaleza de los sitios ácidos. A las temperaturas del regenerador la reacción se da hacia la derecha, pero durante la combustión, el agua formada desplaza el equilibrio hacia la izquierda y el pentóxido de vanadio puede producir ácido vanádico. La reacción neta es:



1.1.2.2. Desactivación por Níquel

El níquel es depositado preferiblemente cerca de la superficie exterior del catalizador. A medida que se incrementa la concentración de níquel, éste se va aglomerando reduciendo su dispersión y por lo tanto la velocidad de deshidrogenación por átomos de níquel. El níquel que también tiene una actividad deshidrogenante es mucho menos móvil que el vanadio y no ataca ni destruye la zeolita^[16].

El efecto deshidrogenante del níquel depende de su contenido, del grado de envejecimiento y del tipo de catalizador. Estudios realizados sobre el catalizador de FCC mostraron que el níquel produce especies superficiales de $NiAl_2O_4$ ^[17] y que en el catalizador de equilibrio existen especies de Ni^{+2} y Ni^{+3} ^[18]. En

catalizadores envejecidos en presencia de vapor, se encontró que el silicio migra hacia la superficie del catalizador, donde en presencia del níquel forma especies como NiSiO_3 . La habilidad de la matriz del catalizador para generar especies inertes de níquel determina en buena parte su grado de tolerancia frente a este contaminante. Las especies más activas del níquel se producen cuando reacciona con la alúmina y/o con especies de aluminio no-estructural presente en zeolitas modificadas mediante tratamientos hidrotérmicos ^[19].

1.1.3. Desaluminización de Zeolitas

Diferentes trabajos han estudiado los efectos del envejecimiento con vapor sobre zeolitas Y ya sea puras o como componentes de catalizadores. El vapor participa de la hidrólisis y rompimiento de los enlaces Al-O-Si de la zeolita, lo que produce su desaluminización. Ésta sigue una cinética de primer orden con respecto al contenido de aluminio estructural. La desaluminización típicamente disminuye el área superficial y el tamaño de unidad de celda, crea mesoporosidad y genera especies de aluminio extra red; que pueden estar localizadas dentro de los microporos^[20] o formando depósitos en la superficie exterior de los cristales de la zeolita. La migración de las especies de aluminio extrared desde el interior de la estructura de la zeolita depende de la temperatura y la presión parcial de vapor. Por consiguiente, se puede deducir que es acelerada bajo las condiciones de laboratorio, comparado con las condiciones industriales que son mucho menos extremas^[21].

Es ampliamente aceptado que la desaluminización de la zeolita ocurre por un complejo mecanismo químico que involucra dos etapas ^[20]:

- a. Hidrólisis de aluminio tetraédrico localizado en la estructura de la zeolita por agua a elevadas temperaturas.
- b. Inserción de silicio sobre las vacantes dejadas por el aluminio.

1.1.4. Sinterización

Es un fenómeno de degradación térmica que da lugar a la desactivación del catalizador por pérdida del área específica del mismo, debido a un crecimiento de cristales en la fase catalítica o pérdida del área del soporte por colapso. Es un proceso que tiene lugar a temperaturas superiores a 773K y generalmente se acelera en presencia de vapor de agua.

Los mecanismos principales de crecimiento de los cristales son: migración de cristales y migración atómica. La migración de cristales involucra el movimiento de cristales enteros seguida por una coalescencia. La migración atómica involucra la separación de átomos de metales de los cristales, su movimiento en la superficie del soporte y finalmente la captura de éstos por cristales más grandes. En la Figura 1 se ilustra la migración de cristales y átomos.

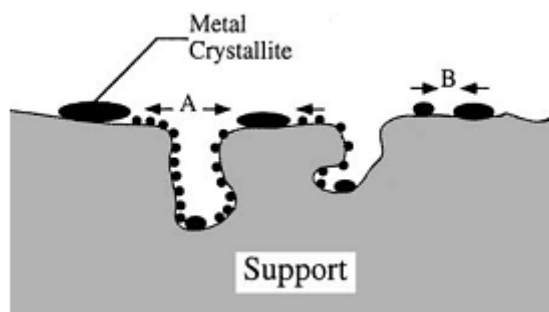


FIGURA. 1 Sinterización. A) Migración Atómica B) Migración de Cristales ^[21]

El crecimiento de cristales de metales depositados sobre el soporte podría involucrar una combinación de los mecanismos de sinterización, aunque las velocidades relativas dependerán de las condiciones de reacción. La temperatura, atmósfera, tipo de metal, dispersión del metal, impurezas y área superficial del soporte, la textura y la porosidad son los principales parámetros que afectan las velocidades de sinterización. Esta velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura. Los metales sinterizan más rápido en presencia de oxígeno o vapor de agua que en presencia de hidrógeno. En general, los procesos de sinterización son irreversibles^[22].

1.2. Métodos de Desactivación a Escala Laboratorio

Diferentes autores han puesto su atención en entender los mecanismos de desactivación de los catalizadores de FCC y en establecer y mejorar métodos de laboratorio que permitan reproducir con mayor fidelidad las propiedades del catalizador de equilibrio de una unidad comercial.

La primera aproximación al tratamiento con metales y envejecimiento de los catalizadores de FCC fue la técnica de Mitchell ^[23], que involucra la impregnación del catalizador fresco con metales, posteriormente una calcinación y un envejecimiento con vapor. Este método permite hacer una comparación del desempeño de catalizadores en presencia de metales contaminantes ^[23]. Sin embargo, diferentes autores ^[4-7,16,24,25] han demostrado sus limitaciones las cuales se pueden ver en la Tabla 2.

Varios trabajos ^[11,12,16] han mostrado la influencia y el efecto del estado de oxidación de los metales depositados en el catalizador sobre su actividad y estabilidad. Con base en esto, se han propuesto diferentes procedimientos de desactivación basados en tratamientos cíclicos de oxidación-reducción con el fin de acercar la desactivación del laboratorio a la que ocurre a nivel industrial. Las dos técnicas más conocidas son la desactivación cíclica con propileno (CPS) ^[24] y la impregnación cíclica de metales (CMI) ^[26-27]. La primera de estas consiste en una impregnación de los metales seguida de una desactivación hidrotérmica con ciclos de oxidación (aire) y reducción (propileno) ^[25]. En la impregnación cíclica de metales, el catalizador es sometido a ciclos de reacción con un gasóleo enriquecido con naftenatos de níquel y vanadio, y luego se regenera en una mezcla de aire-vapor.

Tabla 2. Comparación de varios métodos de desactivación de catalizadores en el laboratorio.

Método/Variable	MITCHELL ^[22]	CPS ^[24]	CMI ^[23]
Ambiente de Desactivación	Inerte/Oxidante	Ciclos Redox	Ciclos Redox
Efecto Níquel (Actividad)	Muy Alto	Alto	✓
Efecto Vanadio a. Actividad	Muy Alto	Alto	✓
b.Estado de Oxidación	Permanece en el estado de oxidación +5	El estado de oxidación varía entre +3 y +5	El estado de oxidación varía entre +3 y +5
c. Ataque a la Zeolita	Severo	Menor movilidad. Menor severidad	Menor movilidad. Menor severidad
Distribución Espacial de Metales	Uniforme	Uniforme	Concentrada en la capa externa
Distribución de edad de los metales	Uniforme	Uniforme	No uniforme

En la Figura 2 se presenta la distribución de metales en la partícula del catalizador de equilibrio y la obtenida por los métodos de desactivación en el laboratorio Mitchell, CPS y CMI.

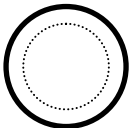


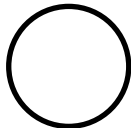


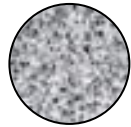

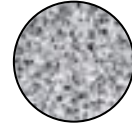
	Craqueo/Etapa de Impregnación	Regeneración (Alta Severidad)	Regeneración (Baja Severidad)
Ecat			
CMI			
Mitchell CPS			

FIGURA 2. Distribución de Metales en el catalizador de equilibrio y catalizador desactivado^[5]

Con el fin de mejorar la simulación de la desactivación comercial en el laboratorio, diferentes estudios se han enfocado en establecer el efecto de las variables de desactivación por los métodos de Mitchell ^[1,8,28], CPS^[25,29] y CMI ^[5,7]. Con base en ellos se han mejorado estos métodos logrando una mayor concordancia con el catalizador de equilibrio aunque sin reproducirlo exactamente.

A pesar de los diferentes trabajos realizados en este campo, aún hay necesidad de mejorar la simulación de la desactivación de los catalizadores de FCC. Por tanto y teniendo en cuenta que el procedimiento CMI representa la naturaleza cíclica del proceso de ruptura catalítica y que muestra una deposición de los metales similar a la de los catalizadores de equilibrio. En este trabajo se establecerá mediante este método, el efecto que tienen las condiciones de desactivación sobre las propiedades catalíticas y texturales del catalizador. Lo anterior, permitirá establecer la relación entre estas variables; lo cual constituye una herramienta valiosa para predecir el comportamiento del catalizador desactivado en el laboratorio y de esta forma estimar las condiciones a que se debe someter éste para obtener un resultado específico. Además, este estudio permitirá valorar la conveniencia de utilizar este protocolo para evaluar y seleccionar catalizadores de unidades de FCC cuyas cargas presenten un alto contenido de metales; lo cual es de gran importancia, debido al continuo decaimiento de la calidad del alimento procesado en estas unidades.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental utilizada en este trabajo. Se describen los procedimientos de impregnación de catalizadores, desactivación hidrotérmica, desactivación cíclica con propileno y desactivación cíclica con metales. También se describen los métodos de caracterización y medición de la actividad catalítica.

2.1. Catalizadores

Para el desarrollo de este proyecto se escogieron dos catalizadores, A y B, utilizados en las unidades industriales de ruptura catalítica de ECOPETROL S.A. que procesan las cargas que representan los extremos en cuanto al contenido de metales. En las Tablas 3 y 4 se presentan las propiedades de los catalizadores a utilizar.

TABLA 3. Propiedades Catalizador A

Propiedad	Valor
Área Total (m ² /g)	343
Área Zeolita (m ² /g)	262
Área Matriz (m ² /g)	81
Contenido SiO ₂ (% peso)	48
Contenido Al ₂ O ₃ (%peso)	34

TABLA 4. Propiedades Catalizador B

Propiedad	Valor
Área Total (m ² /g)	428
Área Zeolita (m ² /g)	234
Área Matriz (m ² /g)	194
Contenido SiO ₂ (% peso)	53
Contenido Al ₂ O ₃ (%peso)	33

2.2. Desactivación de Catalizadores

Teniendo en cuenta que la evaluación de catalizadores para una unidad de ruptura catalítica requiere de la simulación del catalizador de equilibrio que está circulando en la planta, se deben buscar las condiciones de laboratorio que representen sus características de actividad, selectividad y estabilidad. Por lo anterior y basados en los estudios realizados para los catalizadores A y B en el Instituto Colombiano del

Petróleo, las condiciones a las que se realizaron las pruebas de desactivación corresponden a las condiciones definidas para la evaluación de estos catalizadores.

ECOPETROL cuenta con tres unidades para la desactivación de catalizadores, la unidad de desactivación hidrotérmica, la unidad de desactivación con vapor y la unidad de impregnación cíclica de metales. Las dos primeras permiten desactivar el catalizador bajo dos modos de operación, en forma hidrotérmica y por CPS. La unidad restante además de operar bajo estos dos modos permite desactivar el catalizador por el protocolo de impregnación cíclica de metales y por envejecimiento cíclico de metales. En el anexo A se puede ver una descripción detallada de estas unidades.

2.2.1. Desactivaciones Hidrotérmicas

En estas desactivaciones el catalizador A, fresco o impregnado, se sometió a una atmósfera de vapor de agua a altas temperaturas. En la Tabla 5 se presentan las condiciones empleadas para estas desactivaciones.

TABLA 5. Condiciones desactivaciones hidrotérmicas. Unidades SDU y CMI

		HD 1	HD 2	HD 3
Temperatura	K	978	1048	1048
Presión	Pa	125485	91011	125485
Tiempo	s	21600	21600	21600
Níquel	ppm	0	0	3000
Vanadio	ppm	0	0	3000
Vapor de agua	%	82	82	82

En el anexo B se presenta la caracterización de las muestras desactivadas. Los resultados dejan ver una buena reproducibilidad entre las unidades empleadas. Estas desactivaciones se realizaron en dos unidades, una de desactivación con vapor (SDU) y otra de impregnación cíclica de metales (CMI). En el anexo A se encuentra la descripción de estos equipos.

2.2.2. Desactivaciones por Impregnación Cíclica de Metales (CMI) ^[27]

En este procedimiento, en cada ciclo el catalizador que se encuentra en el reactor reacciona con diesel enriquecido con naftenatos de níquel y vanadio, inmediatamente se inicia el despojo de los productos de reacción y luego se hace la regeneración en una mezcla de aire-vapor. Las condiciones de cada etapa del ciclo son:

- a. Reacción: Se inyecta nitrógeno y vapor de agua, se alcanza una temperatura de 798 K y se inyectan 0,006 Kg de carga. Tiene una duración de 240 segundos.
- b. Despojo: Se suspende la inyección de carga, se incrementan los flujos de nitrógeno y vapor. Se empieza a subir a la temperatura de regeneración. Tiene una duración de 420 segundos.
- c. Regeneración: La inyección de Nitrógeno se suspende, se inyecta aire y vapor de agua. En esta etapa se alcanzan temperaturas entre 1033 y 1078 K y dura 1500 segundos.
- d. Enfriamiento: En esta etapa se inyecta nitrógeno y vapor de agua. Tiene como objetivo disminuir la temperatura hasta la temperatura de reacción, para empezar un nuevo ciclo.

Debido a que el interés de este trabajo es evaluar el efecto de las condiciones de desactivación por impregnación cíclica utilizando hidrocarburo sin enriquecer con metales sobre las características de textura, actividad y selectividad de los catalizadores de FCC, el catalizador B, fresco, se sometió a diferentes condiciones de desactivación. Las variables de estudio son: temperatura de regeneración, presión de vapor y número de ciclos de reducción-oxidación. Estas variables se

estudiaron siguiendo la metodología de una a la vez y se consideraron tres niveles de cada una de éstas como se muestra en la Tabla 6.

TABLA 6. Variables de estudio desactivación por CMI.

Variables		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Número de Ciclos		24	20	16
Temperatura Regeneración	K	1078	1053	1033
Porcentaje molar de Vapor	%	60	50	30

2.3. Desarrollo de un Modelo Estadístico para el Área de Zeolita y la Conversión Cinética

Se elaboraron dos modelos estadísticos para correlacionar las propiedades del catalizador y las condiciones de desactivación. Para la realización de estos modelos se tienen como variables de entrada la temperatura de desactivación, el porcentaje molar de vapor y el tiempo de desactivación. Las variables de salida seleccionadas son el área de zeolita y la conversión. Los datos de las desactivaciones se examinaron a través del análisis de varianza. El análisis de los resultados obtenidos experimentalmente permitió determinar la influencia de cada factor principal y sus interacciones sobre la respuesta.

2.3.1. Análisis de Varianza (ANOVA).

Este análisis sirve para comparar si los valores de un conjunto de datos numéricos son significativamente distintos a los valores de otro o más conjuntos de datos. El procedimiento para comparar estos valores está basado en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar. Típicamente el análisis de varianza se utiliza para asociar una probabilidad a la conclusión de que la media de un grupo de datos es distinta de la media de otro grupo.

2.3.1.1. Análisis de Varianza de Dos y más Vías.

Teniendo en cuenta que se tienen tres variables de entrada se hace necesario ilustrar el caso general de ANOVA de dos o más factores, para el que se tiene el siguiente modelo:

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \delta_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\delta)_{ik} + (\beta\delta)_{jk} + (\alpha\beta\delta)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl}$$

α , β , y δ : son los respectivos niveles de tratamiento para cada una de las variables.

Y_{ijkl} : representa cada una de las observaciones y se puede expresar como la suma de la media global con los parámetros asociados a cada tratamiento y las interacciones existentes para los diferentes factores entre sí. Es decir, existen tres efectos principales debidos a los factores (α , β , y δ) y cuatro debidos a las diferentes interacciones que se generan entre dichos factores: interacciones T-V, T-t, V-t y T-V-t. Finalmente, se tiene en cuenta un término de error aleatorio ε_{ijkl} .

El propósito de este análisis es determinar si los diferentes factores e interacciones influyen o no de una forma significativa sobre la variable de respuesta. El análisis de varianza se hizo para un intervalo de confianza del 95%.

2.4. Caracterización de los Catalizadores Frescos y Desactivados.

Con el fin de establecer los cambios ocasionados por el proceso de desactivación en las propiedades de los catalizadores, éstos se sometieron a los siguientes análisis:

2.4.1. Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

La determinación del área superficial, área de matriz y área de zeolita se llevó a cabo en un equipo Gemini 2375. El método se basa en la medida de las diferencias de presión causadas por la introducción de un volumen fijo de nitrógeno a un catalizador desgasificado. Los análisis realizados están basados en las normas ASTM D4365-95 y D3663-03.

2.4.2. Distribución de Poro mediante Porosimetría de Mercurio.

Esta prueba permitió obtener la distribución de tamaño de poro y el volumen poroso de los diferentes catalizadores mediante el análisis de las curvas de presión capilar contra saturación de aire. La prueba se llevó a cabo utilizando el porosímetro de intrusión y extrusión de mercurio AUTOPORE II 9220. Se siguió el procedimiento técnico de ensayo PTE 148-270, el cual está soportado en la norma ASTM D 4404-98.

2.4.3. Difracción de rayos X (DRX).

El tamaño de unidad de celda (TUC) se determinó por difracción de rayos X siguiendo la norma ASTM D 3942-03. Para la obtención de los difractogramas se empleó un equipo D 500 SIEMENS con un barrido entre dos y treinta y cinco ($2 - 35^\circ$) grados dos tetha (2θ), estos datos fueron procesados por el software DIFFRAT AC. Adicionalmente, se calculó el Número de Aluminios Reticulares (NALR) mediante la correlación de BRECK & FLANIGEN: $NALR = 115,2 * (TUC - 24,191)$.

2.4.4. Prueba de microactividad (MAT).

La determinación de la actividad se basó en la conversión obtenida a las condiciones mostradas en la Tabla 7. Los ensayos de actividad catalítica fueron

realizados según el procedimiento técnico del laboratorio de catálisis del ICP y las normas técnicas: ASTM D5154-03 y D3907-3. El efluente líquido se analizó por destilación simulada siguiendo la norma ASTM-D1160, el efluente gaseoso se analizó por cromatografía multicolumna basado en la norma UOP 539-97 y la cantidad de carbón depositada en el catalizador se determinó en un analizador de carbón marca LECO según la norma UOP 703-98.

TABLA 7. Condiciones Ensayo MAT

	Condiciones
Relación C/O	5
Temperatura (K)	788
Tiempo de Inyección (s)	75
Carga	Gasóleo

3. PUESTA A PUNTO UNIDAD CMI

Para el desarrollo de la parte experimental del proyecto se requirió de la puesta a punto de la unidad. Esta etapa es preponderante debido a que se tiene un reactor de lecho fluidizado; en el que es indispensable garantizar que el catalizador esté ubicado en una posición en que se puedan controlar las condiciones de la desactivación. Adicionalmente en esta fase se determinaron las condiciones operacionales de la unidad para asegurar la repetibilidad y reproducibilidad de sus resultados. Para esto, fue necesario determinar las condiciones de fluidización, sintonizar lazos de control, establecer la zona de isothermicidad y verificar el desempeño de la unidad. Cada una de estas actividades apuntó a asegurar la confiabilidad en los resultados obtenidos.

3.1. Automatización de la Unidad.

Los cambios efectuados en la automatización fueron motivados por la rigidez de la programación, la cual establecía condiciones de operación fijas para cada uno de los procesos de acuerdo a lo reportado en la literatura ^[27]. Lo anterior, limitaba el desarrollo de este proyecto pues no era posible modificar todas las variables de interés. Por consiguiente, se procedió a ejecutar los cambios requeridos para dar flexibilidad en el manejo de las condiciones de desactivación de los catalizadores.

La unidad CMI utiliza el software de automatización iFix HMI Scada y tiene configurados dos procesos de desactivación: el proceso CPS (Cyclic Propylene Steaming) y el proceso CMI (Cyclic Metal Impregnation). Para efectos de control, cada uno de éstos, debe ser tratado como ente independiente. Sin embargo, los dos se soportan en los mismos controladores; las diferencias radican en las temperaturas, tiempos y gases asignados en cada etapa del proceso. A continuación, se describen las modificaciones realizadas a la lógica de automatización de la planta.

3.1.1. Modificaciones a la Lógica de Control de Temperatura.

La lógica original de control de la temperatura de reacción, Figura 3a, consistía en un lazo de control por retroalimentación para cada una de las resistencias del horno. La variable a controlar era la temperatura de la zona correspondiente, la variable manipulada era la salida de la resistencia y el punto de control o “*set point*”, cuyo valor era constante e inmodificable, era asignado a los controladores a través de un bloque de programación. De esta forma, se obtenía la temperatura interna en el reactor para cada etapa del ciclo en los diferentes procesos.

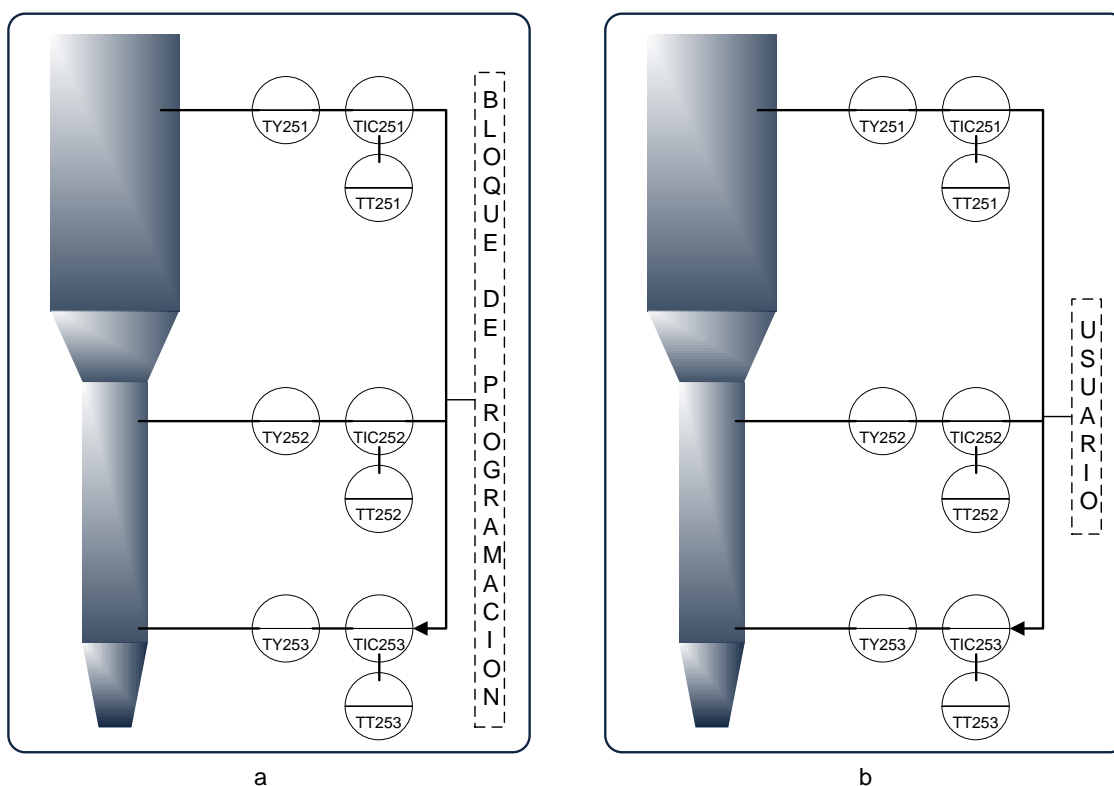


Figura 3. Sistema de Control de Temperatura Interna. a) Original, b) Modificado

Por lo anterior, fue necesario ajustar nuevamente la lógica de automatización, como se muestra en la Figura 3b. En este caso, se mantuvieron los lazos de control independientes para cada resistencia pero con la facilidad para que el usuario determine las temperaturas deseadas para la desactivación. En la Figura 4

se presentan dos mediciones del perfil de temperatura utilizando los siguientes “set point”; que eran valores típicos usados con la antigua lógica de control.

TABLA 8. Set-Point Resistencias Horno

Controlador	Set Point
TIC251A	908 K
TIC252A	803 K
TIC253A	898 K

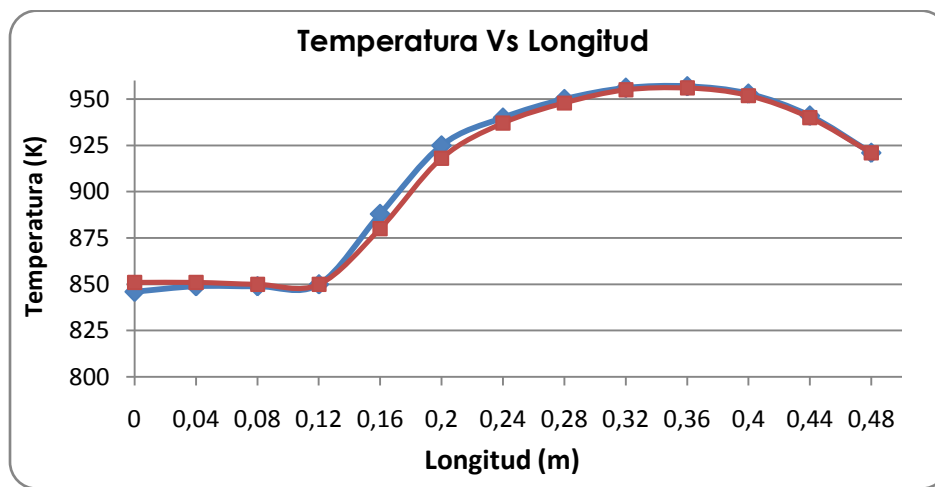


FIGURA 4. Perfil de Temperaturas en el reactor utilizando lazo de control independiente.

Es evidente que siguiendo esta estrategia de automatización, la unidad presenta repetibilidad en cuanto a la temperatura interna del reactor. Por tanto, se implementó esta estrategia para la operación del equipo.

3.1.2. Modificaciones a la Lógica de Control de Tiempos y Dosificación.

La lógica de control de la duración de las diferentes etapas y del suministro de los componentes involucrados en la desactivación se amplió para permitir que sea el usuario quien determine el tiempo de las etapas de reacción, despojo y regeneración; al igual que los flujos de hidrocarburo, nitrógeno, propileno, aire y agua. El sistema usa la secuencia original de los ciclos, pero con los

nuevos valores de dosificación y duración. Esto proporciona una mayor flexibilidad para la realización de pruebas a diferentes condiciones de acuerdo a los intereses del encargado del proceso.

3.1.3. Modificaciones en la Interfaz de Usuario.

Teniendo en cuenta las modificaciones que se hicieron en la automatización de la unidad, fue necesario cambiar la interfaz original para dar al usuario la posibilidad de asignar las condiciones de operación de la desactivación. En la Figura 5 se presenta la interfaz original basada en el antiguo Fix View/Draw, la cual se cambió por una desarrollada en iFix Workspace. Esta interfaz, sirvió como base para el desarrollo gráfico posterior. Sin embargo, se buscó mejorar la presentación y la cantidad de datos suministrados.

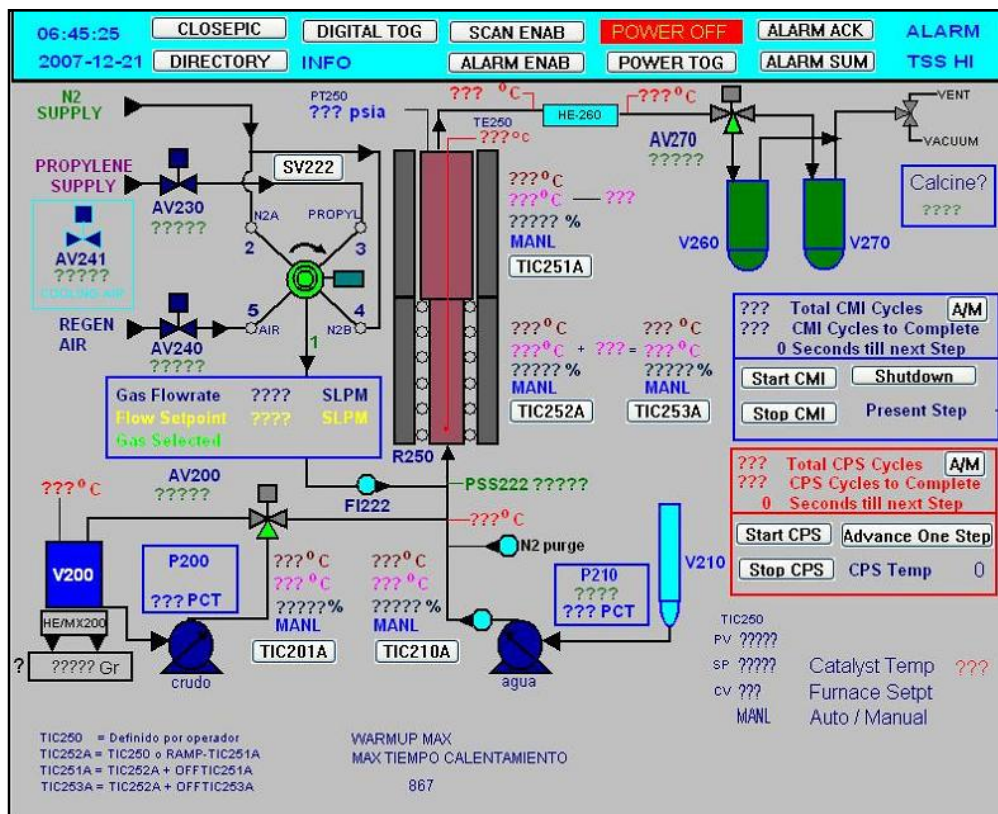


FIGURA 5. Interfaz Original de la Unidad CMI.

A continuación se muestra el nuevo diseño de la pantalla.

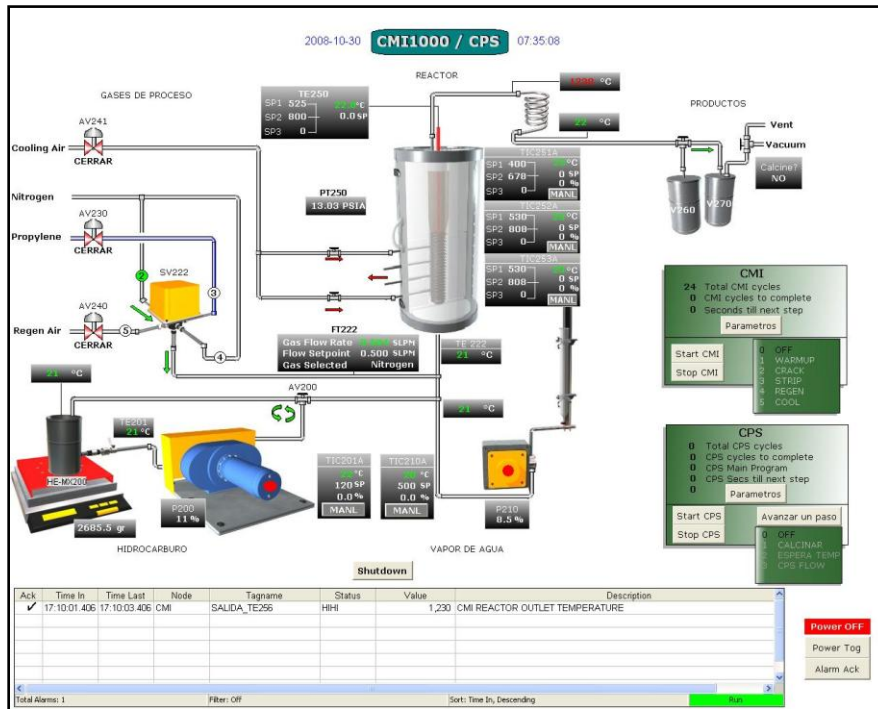


FIGURA 6. Interfaz Modificada de la Unidad CMI.

Como se puede ver, se conservó el esquema y la distribución general de la interfaz. Sin embargo, se adicionaron opciones para definir las variables de flujo y tiempo. Estas opciones se encuentran al oprimir el botón de parámetros, el cual abre una ventana donde se pueden especificar dichos valores. Se creó un botón por cada tipo de proceso. De igual forma, se agregaron las facilidades para definir el punto de control de cada una de las resistencias del horno. Adicionalmente, se crearon dos listas de las etapas que conforman tanto el proceso CMI como el CPS, en las que se puede identificar en que condición se encuentra la unidad en un momento determinado.

3.2. Sintonización de los Controladores.

Debido a las modificaciones que se hicieron en la unidad tanto en la parte mecánica como en la automatización, fue necesario sintonizar los controladores correspondientes a las resistencias eléctricas del equipo. Esta sintonización se hizo con base en el método de Ziegler Nichols^[30], el cual se fundamenta en la determinación de las características dinámicas del proceso, ganancia última de un

controlador proporcional, K_{CU} y período último de oscilación, τ_u . Los parámetros determinados para cada uno de los controladores, se modificaron ligeramente para que el control no fuera agresivo y se eliminará el overshooting. Estos parámetros se presentan en la Tabla 9.

TABLA 9. Parámetros de los Controladores.

CONTROLADOR	BANDA PROPORCIONAL	INTEGRAL (MIN/REPETICIÓN)	DERIVATIVA (MIN)
TIC201A, Línea de Carga	75	10	---
TIC210A, Vaporizador	5	1	---
TIC 251A Resistencia 1 Horno	9	0,65	0,165
TIC252A Resistencia 2 Horno	10	0,6	0,07
TIC253A Resistencia 3 Horno	5	1	0,1

3.3. Determinación de las Condiciones de Fluidización.

La determinación de las condiciones de fluidización en la unidad CMI es fundamental, puesto que éstas garantizan una adecuada agitación del fluido que circula a través del lecho de catalizador, un buen contacto gas-sólido y una adecuada mezcla de los sólidos en forma tal, que los gradientes de temperatura en el lecho sean despreciables.^[31,32]

Para la determinación de la velocidad de fluidización a la que se operará la unidad, se debe tener en cuenta la geometría del reactor. Éste consta de una zona superior con un área transversal de $42,61E-4 \text{ m}^2$ y una zona inferior con un área transversal de $11,40 E-4 \text{ m}^2$. Adicionalmente, se debe considerar que la carga ingresa al reactor por la parte inferior y que ésta debe entrar en contacto con el catalizador sin alterar sus propiedades. Por tanto, el catalizador debe estar fluidizado y concentrado en la base del reactor.

La velocidad mínima de fluidización y la velocidad terminal se determinaron utilizando las correlaciones de Wen-Yu^[33] y Turian and Yuan^[34]. La velocidad mínima de fluidización calculada fue de $0,0014 \text{ m/s}$ y la velocidad terminal fue de

0,189 m/s. Los cálculos realizados se pueden ver en el anexo C. De acuerdo con estos valores y las consideraciones antes mencionadas, se escogió una velocidad de fluidización de 0,02 m/s.

3.4. Determinación de la Zona Isotérmica.

La temperatura tiene un efecto determinante en la desactivación de los catalizadores. [1] Por tanto, es fundamental garantizar que el catalizador se encuentre a temperatura uniforme durante todo el proceso de desactivación. El perfil de temperaturas se determinó experimentalmente en la dirección axial del reactor de la unidad CMI. Esto se hizo fijando el mismo “set point” para todas las zonas del horno y empleando 0,120 Kg de catalizador, los cuales ocupan una altura aproximada de 0,17 m. Las mediciones se hicieron a dos niveles de temperatura de acuerdo con las temperaturas manejadas durante los ciclos de desactivación. En la Figura 7a se muestra la geometría del reactor, la configuración de las resistencias y las temperaturas en función de la altura obtenidas a estas condiciones.

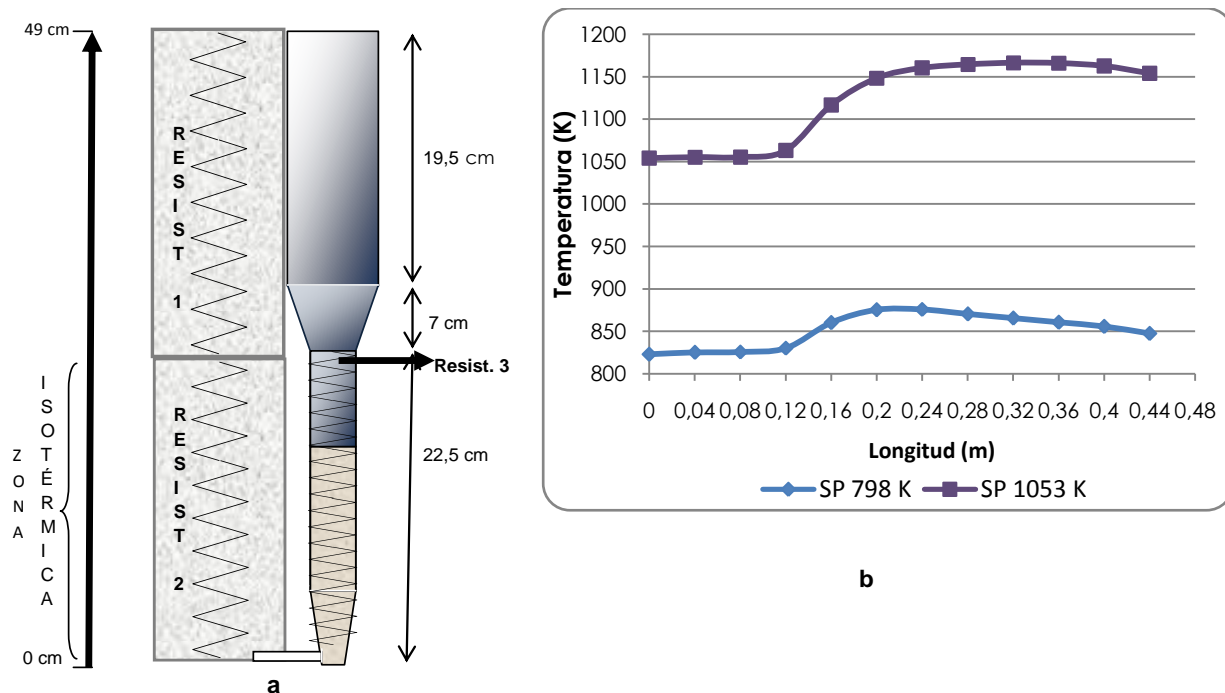


FIGURA 7. A) Reactor Unidad CMI con Configuración de Resistencias Eléctricas B) Perfil Inicial de Temperaturas del Reactor

La Figura 7b muestra que aunque la zona de temperatura uniforme está en la sección inferior del reactor, su longitud es de tan solo 0,10 m. Por lo tanto, una parte importante del catalizador estaba por fuera de la zona isotérmica. Por consiguiente, fue necesario ensayar varios “set point” de las zonas del horno y cantidades de catalizador cargado en la unidad. En la gráfica 8, se muestra el perfil de temperaturas del reactor, el cual se obtuvo con un delta de temperaturas entre las resistencias superior e inferior de 403 K y 0,15 Kg de catalizador, los cuales ocupan 0,20 m de altura. La zona isotérmica tiene una longitud de 0,22 m garantizando una temperatura homogénea en el lecho del catalizador. Por tanto, estas son las condiciones para la realización de las desactivaciones en la unidad CMI.

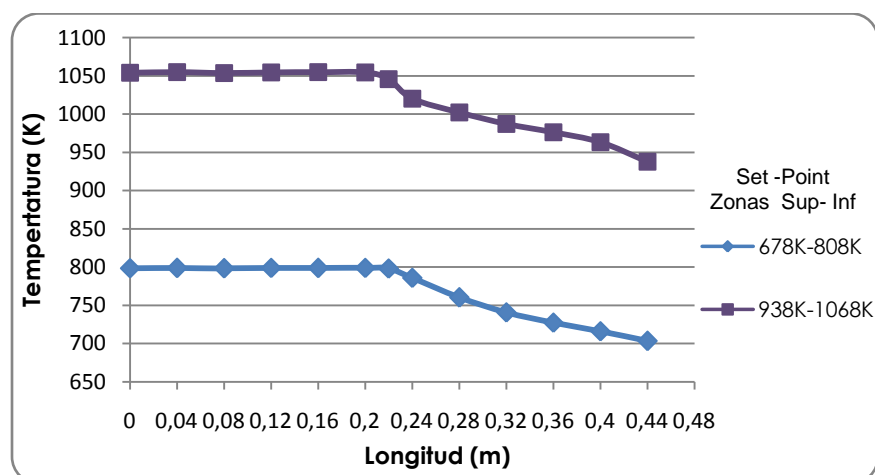


FIGURA 8. Perfil Final de Temperatura del Reactor.

3.5. Pruebas de Repetibilidad y Reproducibilidad.

Teniendo en cuenta que se implementaron nuevas condiciones de operación para la realización de las desactivaciones, como última medida en la puesta a punto de la unidad, se verificó su desempeño. Esta verificación consistió en la realización de pruebas de desactivación por los métodos CPS y CMI y en las unidades SDU y

CMI, para evaluar la repetibilidad y reproducibilidad de la unidad de impregnación cíclica de metales. Los parámetros escogidos para ello fueron área de zeolita y de matriz; rendimiento de gasolina, GLP, coque y conversión obtenida en el ensayo de microactividad. Para la evaluación de los datos obtenidos, se hizo un análisis por el método del rango y promedio, el cual permite estimar la repetibilidad y reproducibilidad de un sistema de medición.

3.5.1. Determinación de la Repetibilidad de la Unidad CMI.

Esta determinación se hizo mediante la realización, por duplicado, de pruebas de desactivación hidrotérmica, por ciclos CPS y por ciclos CMI. Estas pruebas se hicieron en la unidad CMI a las siguientes condiciones:

TABLA 10. Condiciones de Desactivación en la Unidad CMI, modos CPS y CMI.

Condiciones	Unidad	
Temperatura	K	1073
Presión	Pa	125485
Tiempo	h	16
Número de Ciclos	Unidad	24
Contenido de Níquel	ppm	806
Contenido de Vanadio	ppm	2293
Vapor de Agua	% molar	30
Velocidad de Fluidización	m/s	0,02

Los resultados de la caracterización del catalizador desactivado se muestran en las Figura Figuras 9 y 10. En el gráfico de secuencias (Figura. 9), se observa que los datos para los dos procedimientos de desactivación presentan una baja dispersión. El gráfico de mediciones (Figura. 10) muestra la reproducibilidad entre los procedimientos empleados en la unidad CMI.

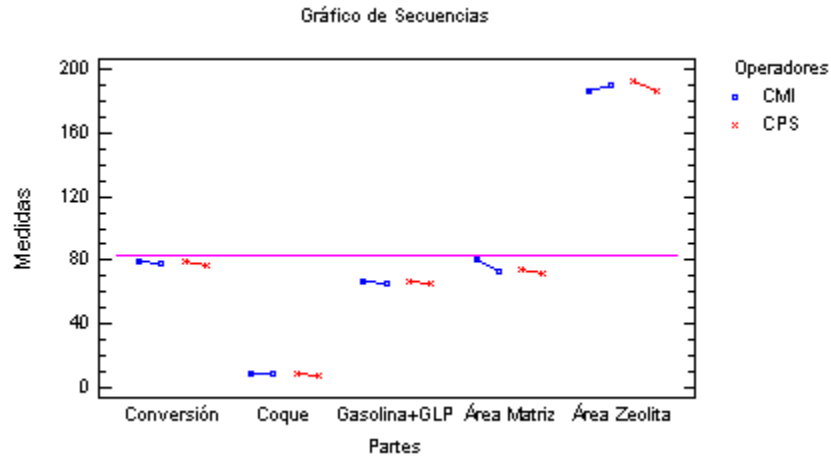


FIGURA 9. Gráfico de Secuencias para las Desactivaciones en la Unidad CMI.

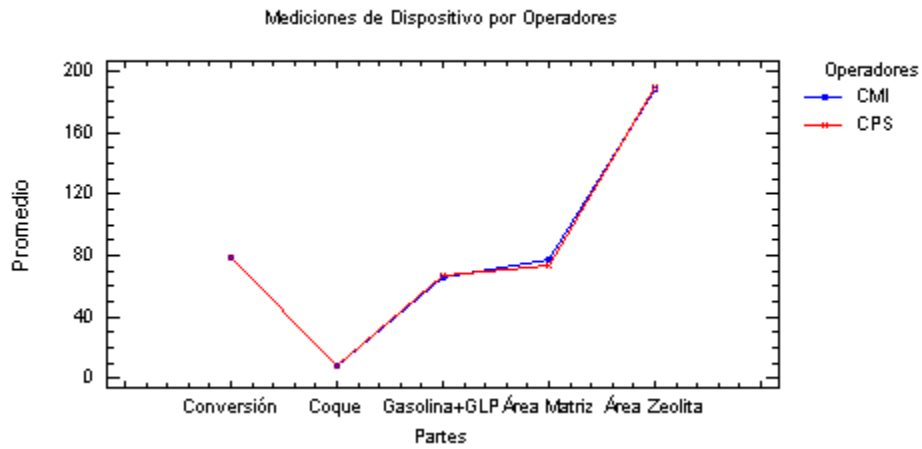


FIGURA 10. Gráfico de Mediciones por Método Unidad CMI.

El análisis de rango y promedio arrojó los resultados mostrados en la Tabla 11, a partir de los cuales se puede establecer que el sistema de medición es aceptable, por cuanto el valor del porcentaje de variación total de R&R es menor al 10% valor que ha sido establecido por reglas del dedo pulgar.

TABLA 11. Resultados Análisis R&R Desactivaciones Unidad CMI.

Medición Unidad	Desviación Estándar	Porcentaje Variación Total	Varianza Estimada	Porcentaje de R&R
Repetibilidad	2,34	3,20	5,48	100,00
Reproducibilidad	0,0	0,0	0,0	0,00
R & R	2,34	3,20	5,48	100,00

3.5.2. Determinación de la Reproducibilidad de la Unidad CMI.

Con el propósito de valorar el adecuado desempeño de la unidad CMI y la correspondencia de sus resultados con los arrojados por el equipo utilizado tradicionalmente en el Instituto Colombiano del Petróleo, se hicieron dos desactivaciones por el método CPS, en la unidad de desactivación SDU y sus resultados se compararon con los arrojados por la unidad CMI. Las condiciones de desactivación utilizadas son las empleadas para el estudio de repetibilidad y corresponden a las condiciones típicas para la evaluación del catalizador seleccionado mediante esta metodología.

El valor de los parámetros medidos para el catalizador se presenta en las Figuras 11 y 12, en las que se puede observar que cada una de las unidades presenta repetibilidad y que los datos obtenidos son reproducibles entre ellas.

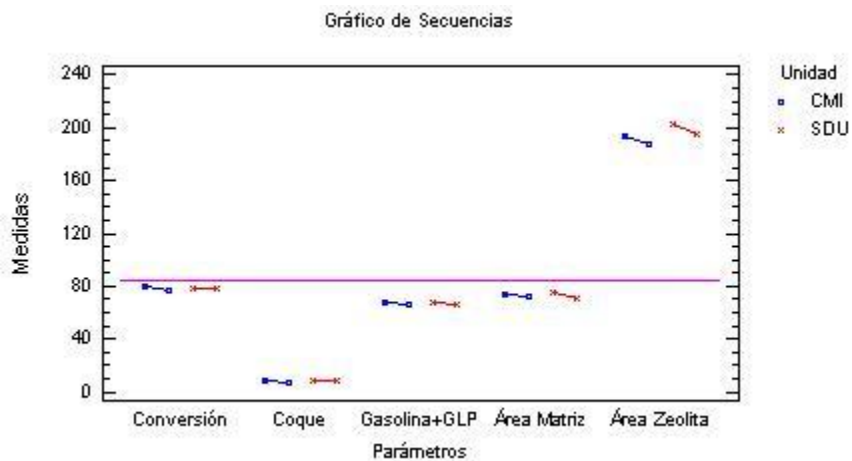


FIGURA 11. Gráfico de Secuencias R&R Unidades UDH,SDU y CMI.

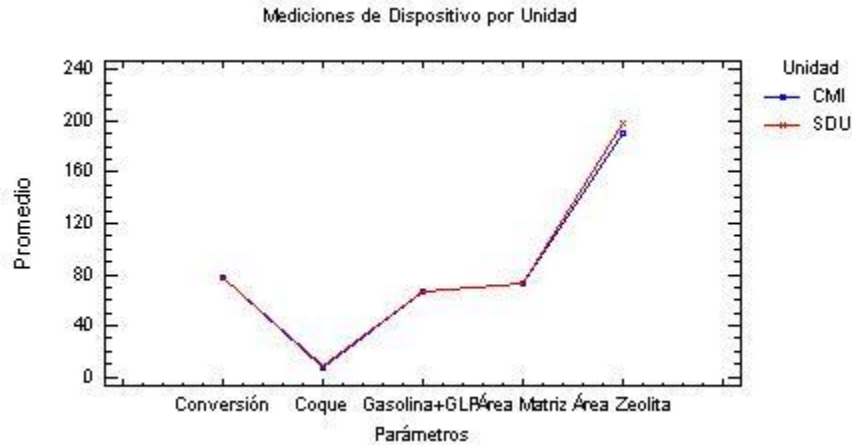


FIGURA 12. Gráfico de Mediciones por Unidades.

Los resultados del método del rango y promedio se presentan en la Tabla 12.

TABLA 12. Resultados Análisis R&R Desactivaciones Unidades UDH,SDU y CMI.

Medición Unidad	Desviación Estándar	Porcentaje Variación Total	Varianza Estimada	Porcentaje de R&R
Repetibilidad	2,43	3,23	5,9	79,38
Reproducibilidad	1,23	1,65	1,53	20,62
R & R	2,73	3,62	7,44	100,00

Para el estudio que involucra las unidades SDU y CMI, la desviación estándar estimada del proceso de medición es igual a 2,73. De la varianza total, el 20,62% es debido a diferencias entre las unidades (Reproducibilidad) en tanto que el 79,38% es debido al equipo (Repetibilidad). El porcentaje de variación total debido a RyR es igual a 3,62%, lo que clasifican al sistema de medición como aceptable.

Considerando los resultados de los análisis hechos se puede concluir que la unidad CMI y las condiciones escogidas para su operación, en cuanto a velocidad de fluidización y manejo de las resistencias eléctricas, permiten tener resultados confiables y reproducibles.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo para las desactivaciones hidrotérmicas y las realizadas mediante el protocolo de impregnación cíclica. Se describen los cambios producidos en el catalizador por la variación de las condiciones de desactivación. Se muestra la cinética que siguen las propiedades texturales del catalizador de FCC. Se presentan los modelos estadísticos para el área de zeolita y la conversión cinética en función de la temperatura de desactivación, la presión parcial del vapor de agua y el tiempo de desactivación y por último se muestran los rendimientos y conversión en función del área superficial de zeolita.

4.1. Efecto de las Condiciones de Desactivación sobre el Catalizador.

Para esta parte del trabajo el catalizador se sometió a diferentes condiciones de desactivación. Las variables estudiadas fueron temperatura de regeneración, número de ciclos de oxidación-reducción y porcentaje molar de vapor de agua. Como se dijo en el capítulo 2 se modificó una variable a la vez. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.1.1. Efecto de la Temperatura

El catalizador B fresco se desactivó por el método de impregnación cíclica de metales, CMI, a temperaturas de regeneración de 760, 780 y 800°C. La variable escogida fue la temperatura de regeneración, puesto que es en esta etapa donde el catalizador sufre una mayor desactivación.

4.1.1.1. Propiedades Texturales y Estructurales.

En la Tabla 13. se muestran los resultados de la caracterización del catalizador fresco y desactivado.

TABLA 13. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función de la Temperatura.

Condiciones de Desactivación	T_{REG}	Área Total	Área Zeolita	Área Matriz	TUC	NALR
	°C	m ² /g	m ² /g	m ² /g	Å	N°
Catalizador Fresco		428	234	194	24,519	38
CMI 10 horas (24 Ciclos) 50% Vapor	805	265	194	71	24,305	13
	780	277	205	72	24,320	15
	760	295	211	84	24,348	18

Se puede observar que tanto el área de zeolita como de la matriz disminuyen a medida que se aumenta la temperatura de regeneración. Sin embargo el área de la matriz presenta una retención (Área catalizador desactivado/ Área catalizador fresco), de tan solo el 37% mientras que la zeolita tiene una retención del 83%. Estos resultados concuerdan con el menor valor de la energía de activación de la reacción de disminución del área de matriz. De igual forma el número de átomos de aluminio en la red de la zeolita y por consiguiente el tamaño de unidad de celda decrecen con el incremento de la temperatura. A estas condiciones de desactivación se tiene una desaluminización del 53%. Se observa que la disminución de átomos de aluminio en la red es mayor cuando se aumenta la temperatura de 760 a 780°C que cuando se pasa de esta temperatura a 805°C. Estos resultados coinciden con el trabajo de Ocelli et al ^[35] el cual muestra que en una atmósfera hidrotérmica el Al (IV) es removido de la estructura de las zeolitas HY y convertido, en parte, en especies extrared de Al (V) y Al (VI). Esto produce la contracción del área superficial de la zeolita y la disminución del tamaño de unidad de celda. La presencia de estas especies se incrementa con la temperatura.

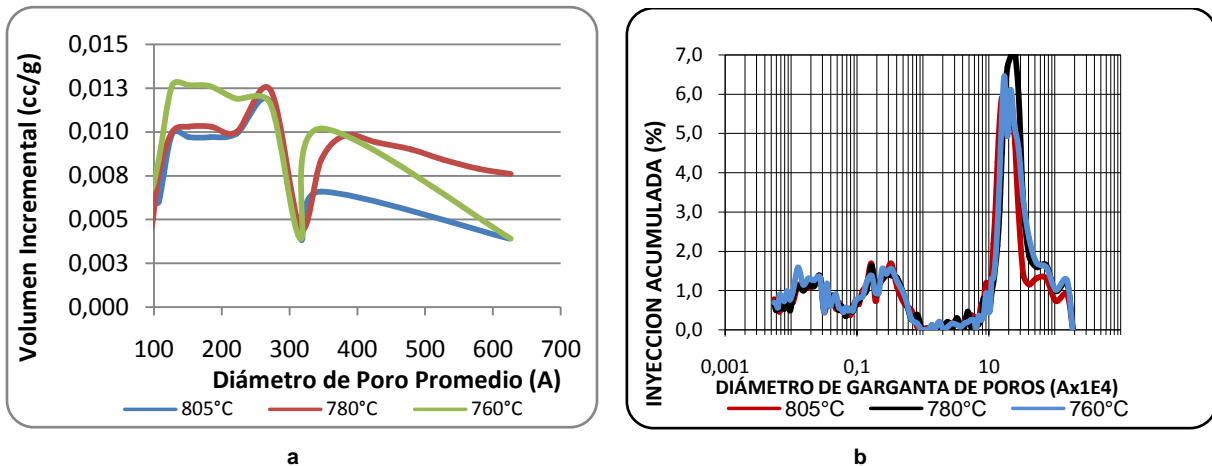


FIGURA 13. Distribución de Tamaño de Poro en Función de la Temperatura de Desactivación. a) Desorción de Nitrógeno, b) Porosimetría de Mercurio.

En la Figura 13a se presenta la distribución de tamaño de poro en la zona mesoporosa (diámetros de poro entre 20 y 1000 Å). Se identifican dos zonas de mesoporosidad, la mesoporosidad 1 a diámetros inferiores a 320 Å y la mesoporosidad 2 para diámetros mayores a éste. En la zona de mesoporosidad 1 se observan un máximo amplio alrededor de los 200 Å que se extiende desde 100 hasta 300 Å. En la mesoporosidad 2 se presenta un pico ancho alrededor de los 350 Å. Se observa que a medida que la temperatura de desactivación se incrementa hay una disminución en la porosidad.

En la Figura 13b se muestra la distribución del tamaño de poro obtenida a partir de la porosimetría de mercurio. Se distinguen claramente tres porosidades diferentes, una en la zona mesoporosa alrededor de 200Å, otra alrededor de 1200Å y una macroporosa cercana a 2.0x10⁶ Å. De la Figura se puede observar que la temperatura de desactivación del catalizador no produce diferencias en la macroporosidad obtenida al final del tratamiento hidrotérmico.

En general no se observaron diferencias significativas en la porosidad de los catalizadores desactivados a diferentes condiciones. Por consiguiente no se presentará la distribución del tamaño de poro en las siguientes secciones.

4.1.1.2. Propiedades Catalíticas

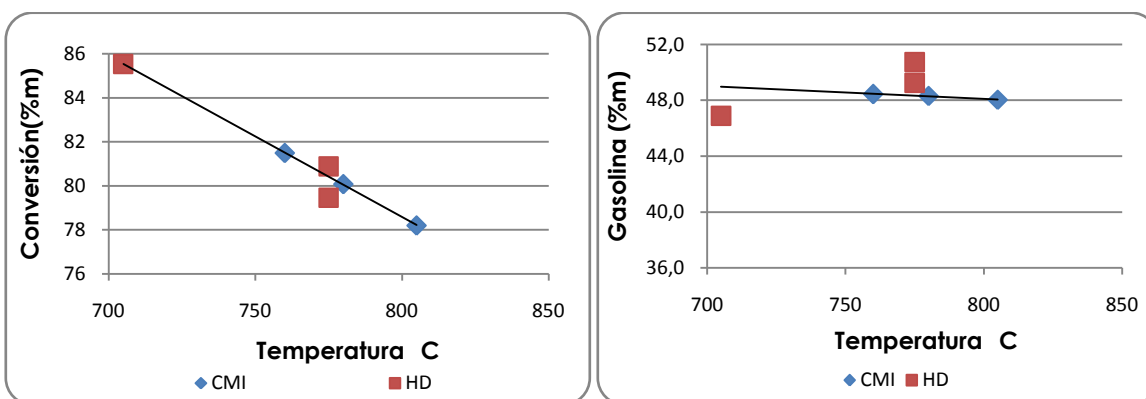
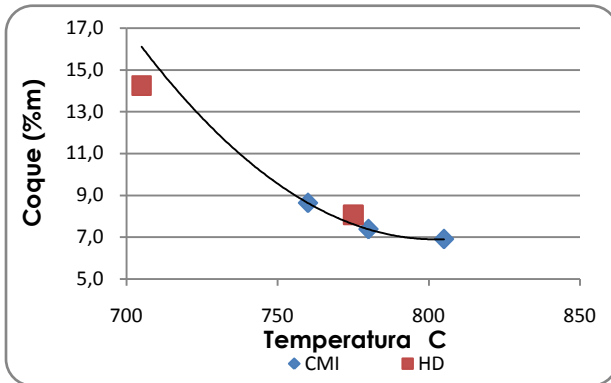


FIGURA 14. Conversión Absoluta en Función de la Temperatura. FIGURA 15. Rendimiento de Gasolina en Función de la Temperatura.

En las Figuras 14 y 15, se observa que la conversión y el rendimiento a gasolina son inversamente proporcionales a la temperatura de regeneración. La disminución en el rendimiento a gasolina es de 0,4% m. La conversión se reduce en un 3,3% m. La mayor reducción tanto de gasolina como de la conversión se ve cuando la temperatura pasa de 780 a 805°C. Adicionalmente las Figuras 14 y 15 permiten ver que los catalizadores desactivados de forma hidrotérmica y los desactivados por impregnación cíclica siguen la misma tendencia. Estos resultados son acordes con la disminución del área de zeolita. Lo anterior corresponde al hecho de que la zeolita es la responsable de la actividad promedio de un catalizador de FCC^[36] Además la tendencia de la conversión a disminuir con el incremento de la temperatura coincide con los resultados mostrados por Sedran^[37] quien desactivó en forma hidrotérmica un catalizador de FCC a diferentes temperaturas. Sin embargo la disminución de la conversión en el intervalo de temperaturas empleado, es mayor a la obtenida con la desactivación por CMI. Esto puede deberse a que el tratamiento hidrotérmico se hizo con 100% vapor de agua comparado con un 50% para la desactivación cíclica hecha en el presente estudio.



La Figura 16 muestra que el coque disminuye a medida que aumenta la temperatura de la desactivación. Sin embargo, su relación no es lineal. La reducción de coque en el intervalo de temperaturas estudiado es de 1,73%*m*.

FIGURA 16. Rendimiento de Coque en Función de la Temperatura.

Las desactivaciones hidrotérmicas tienen una producción de coque que se ajusta a la correlación obtenida para el protocolo CMI. La disminución de coque es coherente con una menor actividad del catalizador a medida que se incrementa la temperatura de desactivación.

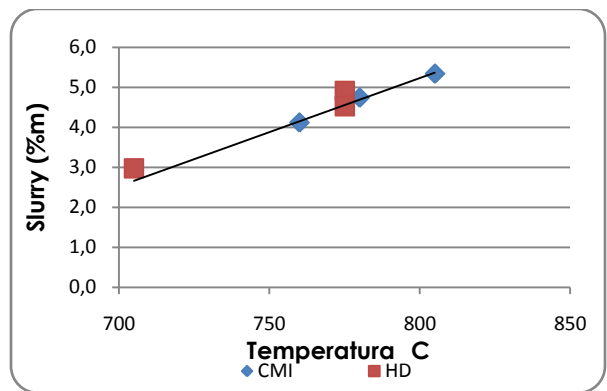
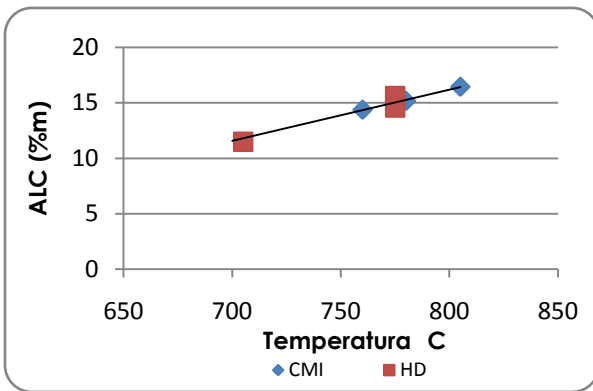
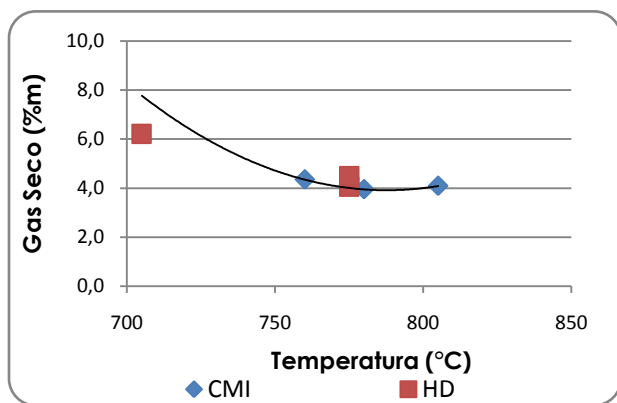


FIGURA 17. Rendimientos de ALC (a) y Slurry (b) en Función de la Temperatura de Desactivación.

Los rendimientos de ALC y “*slurry*” son función directa de la temperatura de regeneración, como se observa en la Figura 17. Es evidente que las desactivaciones hidrotérmicas presentan muy buena correspondencia con los rendimientos mostrados por el tratamiento cíclico con hidrocarburo. Con respecto al ALC su rendimiento se incrementa en 2,1%*m* al incrementar la temperatura. De este incremento el 62% se da cuando la temperatura pasa de 780 a 805°C. Por

otra parte en el intervalo de temperaturas utilizado el “*slurry*” aumenta en un 1,2%m.



En la Figura 18 se observa que el gas seco obtenido a 780° y 805°C es, en promedio, 4%m. En el intervalo de temperaturas empleado se muestra una disminución en el gas seco de 0,4 %m. Se puede decir que a las condiciones utilizadas para la desactivación, el gas seco no

FIGURA 18. Rendimiento de Gas Seco en Función de la Temperatura

presenta variaciones significativas pues la incertidumbre del ensayo es de 0,17%m. Las desactivaciones hidrotérmicas presentan la misma tendencia que las hechas por CMI a 775°C. Para 705°C presenta una desviación de 1,5%m.

4.1.2. Efecto del Porcentaje de Vapor.

Para evaluar el efecto de la concentración de vapor sobre las propiedades del catalizador B, éste se desactivó por el método de impregnación cíclica de metales, CMI, a tres niveles, 60, 50 y 30 % de vapor de agua.

4.1.2.1. Propiedades Texturales y Estructurales.

La Tabla 14 muestra los valores de áreas, tamaño de unidad de celda y número de aluminios reticulares de los catalizadores desactivados. En esta Tabla se puede observar que las propiedades mencionadas disminuyen a medida que el porcentaje de vapor aumenta. La mayor reducción del área se produjo en la desactivación con 60% de vapor de agua a 805°C, la cual tuvo una retención de solo el 56%. A pesar de la diferencia de temperaturas el número mínimo de átomos de aluminio en la red es 12. Este comportamiento coincide con los

trabajos de Hernández et al ^[20] y Beyerlein ^[39] y es consistente con el hecho de que la cinética de desaluminización de zeolitas Y muestra una relación de primer orden con respecto al contenido de aluminio en la red. Esto implica que la extracción del aluminio de la estructura de la zeolita se hace más difícil a medida que éste disminuye en la red.

TABLA 14. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función del Porcentaje de Vapor.

Condiciones de Desactivación	Vapor	Área Total	Área Zeolita	Área Matriz	TUC	NALR
	%	m ² /g	m ² /g	m ² /g	Å	N°
Catalizador Fresco		428	234	194	24,519	38
24 Ciclos 780°C	60	270	201	69	24,292	12
	50	277	205	72	24,320	15
	30	303	219	84	24,338	17
24 Ciclos 805°C	60	241	180	61	24,299	12
	50	265	194	71	24,305	13
	30	277	201	76	24,317	15

4.1.2.2. Propiedades Catalíticas

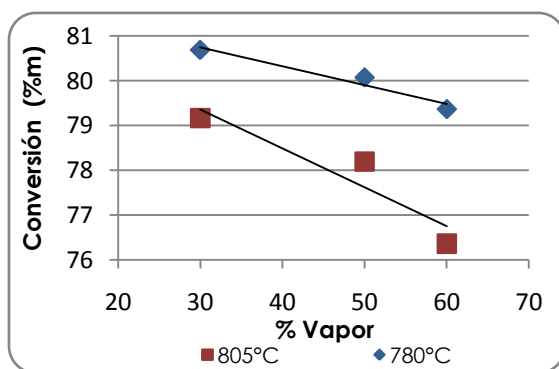


FIGURA 19. Conversión Absoluta.

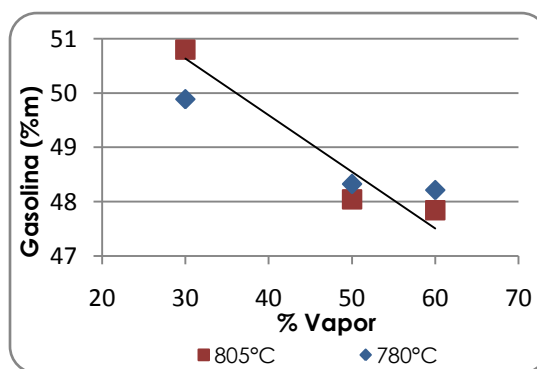


FIGURA 20. Rendimiento de Gasolina.

Como se observa en las Figuras 19 y 20 la conversión y el rendimiento a gasolina presentan una relación inversa con la presión parcial de vapor. A 805°C la desactivación con 60% de vapor de agua produce 3%_m menos de gasolina que la

desactivación con 30%. A 780°C la reducción es de 1,7 %m. El descenso más importante se presenta cuando el porcentaje de vapor se incrementa de 30 a 50%. Al aumentar el vapor de 50 a 60% los rendimientos de gasolina son casi constantes, su variación es de apenas 0,2%_m y 0,11% a 805 y 780°C respectivamente. Con respecto a la conversión se tiene que a 805°C se presenta un descenso del 2,8%_m y a 780°C de 1,3%_m. La velocidad a que disminuye la conversión es mayor para la temperatura más alta. Esto es consistente con la remoción de aluminio de la estructura, a 60% el número de Aluminios en la red es igual para las dos temperaturas, en consecuencia los rendimientos de gasolina son muy similares.

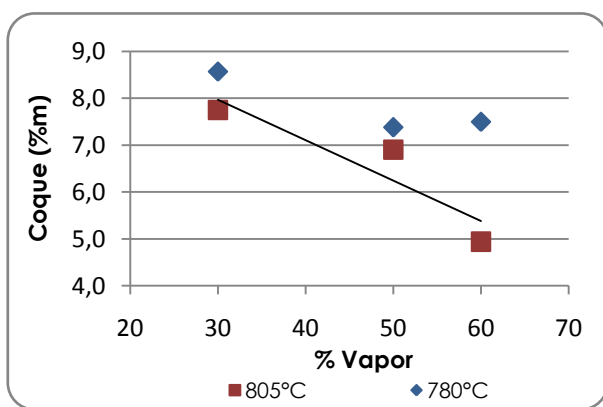


FIGURA 21. Rendimiento de Coque.

La Figura 21 muestra que la formación de coque disminuye con el incremento del porcentaje de vapor y que esta disminución es mayor a 805°C. A 780°C la cantidad de coque formado a 50 y 60% de vapor de agua solo varía en 0,1%_m. La reducción a 805°C es de 2,8%_m y a 780°C es de 1,1%_m.

Los resultados obtenidos podrían tener dos explicaciones. La primera que la disminución de coque se da por la pérdida de actividad producida por el aumento en la presión parcial de vapor de agua. La segunda por el incremento en la relación zeolita matriz. De hecho Wear et al^[41], afirman que un incremento en la relación zeolita/matriz mejora la selectividad a coque del catalizador pero reduce la habilidad para romper moléculas pesadas en razón a que el comportamiento del catalizador es dominado por la zeolita.

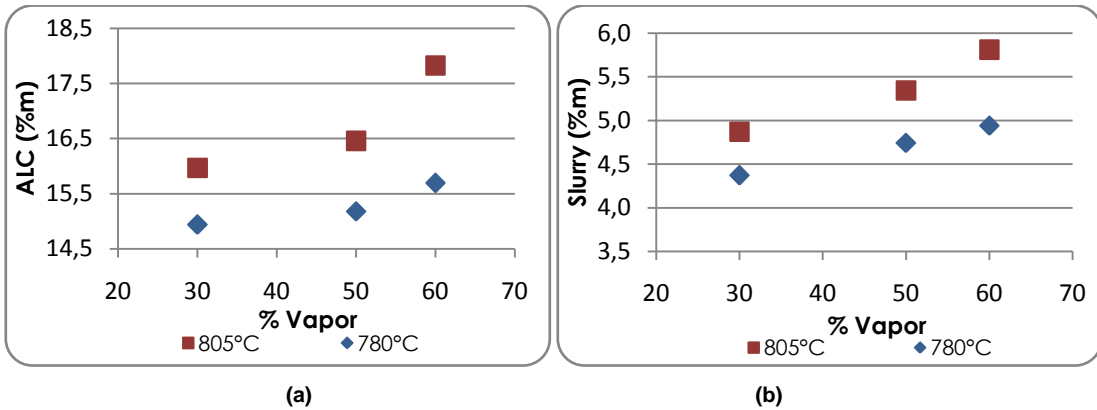


FIGURA 22. Rendimiento de ALC (a) y Slurry (b).

Los rendimientos de ALC y “*slurry*” son mayores a la temperatura más alta y son función del porcentaje de vapor en la atmósfera desactivante, como se observa en la Figura 22. El mayor aumento tanto en la producción de ALC como de “*slurry*” se da al pasar de 50 a 60% de vapor de agua. El incremento de ALC a 805°C es 1,9%*m* y a 780°C es 0,8%*m*. En cuanto al “*slurry*”, éste aumenta 0,9 %*m* y 0,6%*m* a 805 y 780°C respectivamente. El incremento de ALC y “*slurry*” aumenta con la reducción del área de la matriz.

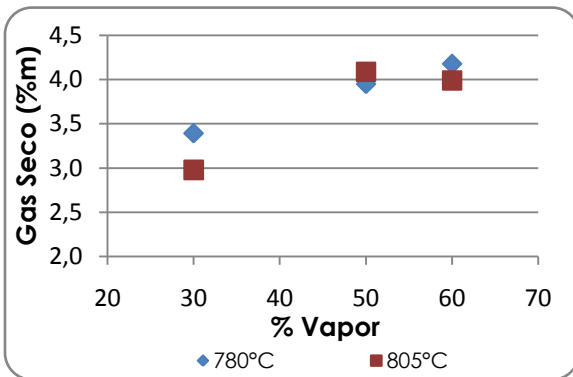


FIGURA 23. Rendimiento de Gas Seco

De acuerdo con la Figura 23 el gas seco aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de vapor en la desactivación. Además se observa que para las dos temperaturas, el gas seco formado es muy similar con 50 y 60% de vapor de agua y presenta un valor promedio de

4,1%*m*. El mayor incremento en el gas seco se tiene al aumentar el porcentaje de vapor de 30 a 50%. Para 805°C este incremento es de 1,1%*m* y para 780°C es de 0,6%*m*.

4.1.3. Efecto del Tiempo de Desactivación.

El catalizador B se sometió a 24, 20 y 16 ciclos de reducción-oxidación en la unidad CMI. Esto significa que el catalizador se sometió a diferentes tiempos de desactivación los cuales fueron 10, 8,3 y 6,7 horas. La atmósfera desactivante estaba compuesta de 50% de vapor de agua y las desactivaciones se hicieron a 780 y 805°C.

4.1.3.1. Propiedades Texturales y Estructurales.

En la Tabla 15 se puede observar que el área del catalizador desactivado disminuye a medida que el número de ciclos aumenta. Sin embargo, la variación en el número de ciclos a que se sometió el catalizador, no genera cambios significativos en las propiedades texturales. La mayor variación en el área total fue de 3% y se obtuvo al desactivar el catalizador a 805°C. Para esta desactivación también se tiene la mayor desaluminización con un valor de 13 aluminios por unidad de celda. El mayor número de aluminios reticulares, 19, se obtuvo a las condiciones menos severas es decir, a 780°C, 50% de vapor de agua y 16 ciclos. Según el trabajo de Gerritsen et al^[26] el área de zeolita disminuye rápidamente durante los primeros 15 ciclos y luego continua su disminución a una velocidad más baja. Respecto al tamaño de unidad de celda muestra que su reducción y estabilización es un proceso rápido. En contraste la disminución del área de la matriz es un proceso lento. Esto concuerda con la poca variación que se tiene para las áreas de zeolita y matriz en el intervalo de tiempo empleado. Adicionalmente Connor et al^[4] mostraron que los cambios texturales en el catalizador se dan a una velocidad mayor al inicio de la desactivación, en las primeras dos horas y luego su velocidad se reduce.

TABLA 15. Resultados Propiedades Texturales y Estructurales en función del Tiempo de Desactivación.

Condiciones de Desactivación	Tiempo	Área Total	Área Zeolita	Área Matriz	TUC	NALR
	h	m ² /g	m ² /g	m ² /g	Å	N°
Catalizador Fresco		428	234	194	24,519	38
780°C 50% Vapor	10	277	205	72	24,320	15
	8,3	278	206	72	24,317	15
	6,7	287	208	79	24,352	19
805°C 50% Vapor	10	265	194	71	24,305	13
	8,3	270	197	73	24,319	15
	6,7	280	204	76	24,319	15

4.1.3.2. Propiedades Catalíticas

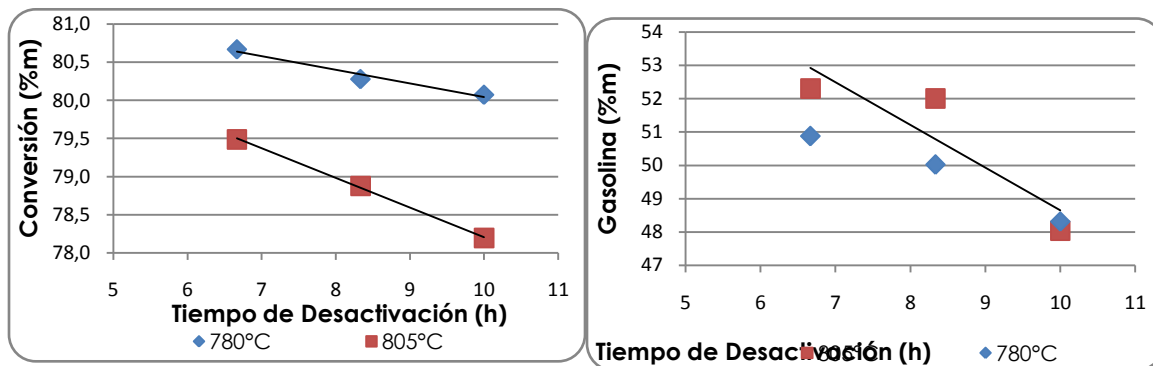


FIGURA 24. Conversión Absoluta (a) y Rendimiento de Gasolina (b) en Función del Porcentaje de Vapor.

En la Figura 24 se observa que la conversión y el rendimiento a gasolina decrecen con el tiempo de tratamiento. Los rendimientos a gasolina disminuyen 2,6 %m a 780°C y 4,3%_m a 805°C. Sin embargo se observa una mayor producción de gasolina a la temperatura más alta de desactivación. La mayor disminución en el rendimiento a gasolina se da cuando el tiempo de desactivación cambia de 8,3 a 10 horas; para 805°C el descenso corresponde al 93% de la reducción total y para 780°C corresponde al 66%. Estudios realizados por Connor et al^[4] indican que las

contribuciones de la desactivación de la zeolita y la matriz en diferentes rangos de temperatura pueden ser significativamente diferentes. Por eso concluir que el incremento de la temperatura conlleva al incremento en la severidad de la desactivación puede llevar a estimaciones erradas de la estabilidad del catalizador. En este sentido Sedran^[37] establece que la zeolita y las matrices muestran diferentes actividades a diferentes temperaturas del vapor lo cual produce diferentes selectividades de acuerdo a la severidad del tratamiento.

En el caso de la conversión se ve que ésta presenta valores menores a 805°C y que a esta temperatura la velocidad de disminución es mayor que a 780°C. La variación a la temperatura más alta es de 1,3%*m* mientras que para la temperatura menor es de 0,6%*m*.

Con el tiempo del tratamiento la producción de gasolina disminuye y aumenta la de GLP. Esto puede deberse a un incremento de las reacciones de craqueo de segundo orden, donde las moléculas de hidrocarburos C6-C12 (gasolina), adsorbidas en sitios ácidos fuertes se rompen para producir hidrocarburos C3-C4. Lo anterior indica que la fortaleza de los sitios ácidos fuertes responsables de estas reacciones y de las de coquización no decrece con el tiempo de desactivación empleado.^[10] Esto es acorde con los resultados de Occelli et al^[35] los cuales indican que la densidad de los sitios ácidos así como el número de sitios ácidos fuertes en la estructura de la faujasita disminuye drásticamente con la duración del tratamiento con vapor. Sin embargo, muestra que la fortaleza de los sitios ácidos más fuertes permanece prácticamente constante.

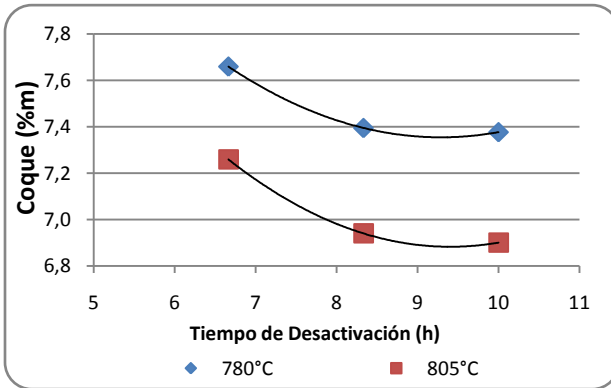
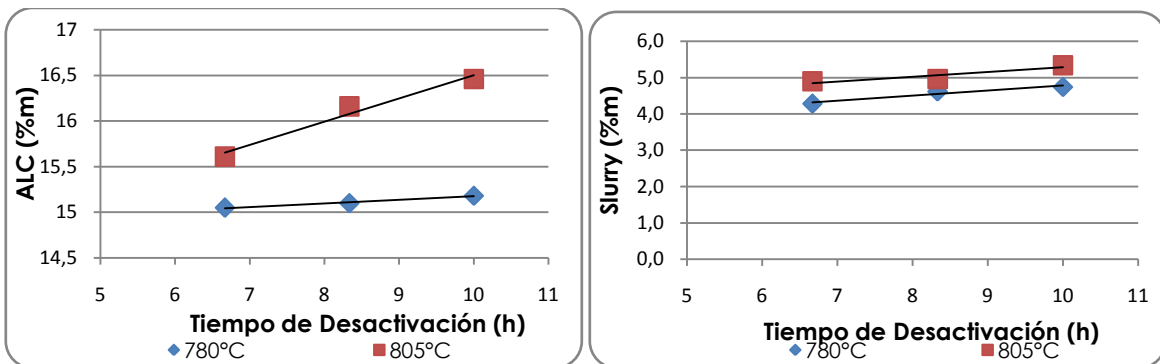


FIGURA 25. Rendimiento de Coque.

Como se muestra en la Figura 25 el coque disminuye a medida que el tiempo de desactivación aumenta. A 805°C la disminución de coque es de 0,4%_m y a 780°C es de 0,3%_m. Para las dos temperaturas se observa que después de 8,3 horas los

rendimientos de coque son prácticamente constantes y alcanzan un valor de 7,3%_m y 7,7%_m para 805°C y 780°C respectivamente. Este comportamiento coincide con los datos reportados por Gerritsen et al ^[26] los cuales muestran que la selectividad a coque presenta un cambio dramático durante la estabilización del catalizador en razón a que la actividad y densidad de los sitios ácidos disminuye. En este trabajo se observa que la selectividad a coque disminuye rápidamente en las primeras 6 horas de tratamiento y luego se estabiliza.



(a) (b)
FIGURA 26. Rendimiento de ALC (a) y Slurry (b) en Función de l Tiempo de Desactivación.

Los rendimientos de ALC y “slurry” muestran una relación directa y proporcional con el tiempo de desactivación como lo indica la Figura 26. No obstante la diferencia en sus valores no es tan marcada; para el ALC a 805°C es de 0,9%_m y a 780°C el ALC es casi constante; en el caso del “slurry” es de 0,4 %_m a las dos temperaturas.

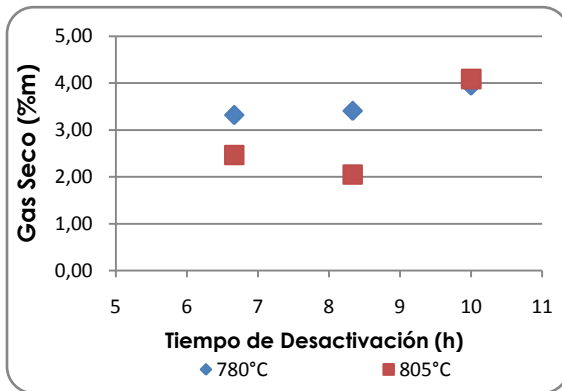


FIGURA 27. Rendimiento de Gas Seco.

La Figura 27 muestra que el gas seco aumenta a medida que el tiempo de desactivación se incrementa. A 780°C el valor de gas seco obtenido es casi constante, en promedio 3,4%, cuando el tiempo de desactivación aumenta de 6,7 a 8,3 horas. Para las dos temperaturas el

mayor incremento de gas seco se da cuando el número de ciclos cambia de 20 a 24. El valor máximo de gas seco tanto a 805°C como a 780°C es 4%_m. A 20 ciclos y 805°C se tiene una ligera disminución, 0,4 %_m, en la producción de gas seco.

Los resultados obtenidos para las desactivaciones realizadas en la unidad CMI concuerdan con el comportamiento descrito en la literatura para los catalizadores de FCC y sus componentes. En general se observó que a condiciones de desactivación más severas la actividad del catalizador disminuyó, la cantidad de coque se redujo y la producción de ALC y “*slurry*” se incrementó. Esto se ajusta a lo establecido por Occelli et al^[35] quienes afirman que el aumento en la severidad de desactivación producen menores tamaños de unidad de celda y actividades más bajas. Además es ampliamente conocido que el vapor de agua a alta temperatura causa la hidrólisis y el rompimiento de los enlaces Al-O-Si de la zeolita causando la disminución del tamaño de unidad de celda. Esto lleva a la desaluminización de la zeolita, la cual típicamente disminuye el área superficial, crea mesoporosidad y deja aluminio como especies extrared.^[20]

De acuerdo con lo anterior, el tratamiento a que se sometió el catalizador B pudo ocasionar la salida de aluminios de la red. Esto se ve reflejado en el tamaño de unidad de celda el cual, está relacionado directamente con la relación Si/Al de la estructura de la zeolita^[42]. valores bajos del tamaño de unidad de celda (TUC)

corresponden a relaciones altas Si/Al. Teniendo en cuenta que el número de sitios ácidos hidroxílicos unidos a la estructura es equivalente al número de aluminios estructurales; se puede establecer que la concentración, fortaleza y distribución de los sitios ácidos disminuyó con las condiciones de la desactivación. Esto es consecuente con el trabajo de Pine et al ^[43] quienes demostraron que al disminuir la densidad de los sitios ácidos el TUC decrece y la velocidad de las reacciones de transferencia de hidrógeno se hace menor.

4.2. Cinética de la Desactivación Hidrotérmica.

El proceso de desactivación hidrotérmica de un catalizador de FCC puede ser descrito mediante la reacción de destrucción de la zeolita por vapor como fue estudiado por Pine ^[43]. Esta aproximación puede extenderse a las reacciones de disminución del área de matriz y de desaluminización^[45]. Para modelar el decaimiento de las propiedades del catalizador de FCC diferentes autores se han basado en expresiones cinéticas.^[2,44,45] Sin embargo el orden de la reacción varía de acuerdo a las suposiciones hechas, al número de variables consideradas y al grado de detalle de cada uno. Almanza^[46] propuso un modelo basado en la cinética de deterioro de las propiedades del catalizador en función de la temperatura, presión parcial de vapor y tiempo de desactivación. Este es un modelo simple de desactivación que supone una reacción irreversible del tipo:



$$\frac{dA}{dt} = K * [A]^2$$

Donde

A = Área de zeolita, área de matriz o número de aluminios en la red NALR

K = coeficiente cinético

$$K = K_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)$$

k_0 = factor de frecuencia

E_a = Energía de activación de la reacción

T = Temperatura de desactivación

R = Constante de los gases

El modelo supone un orden de la reacción igual a cero respecto al vapor. Esta consideración se hace teniendo en cuenta la alta concentración de vapor de agua con respecto al otro reactante.^[46] Además se verificó que su efecto en la cinética de destrucción del área de zeolita se refleja en el factor K_0 el cual, cambia con el porcentaje de vapor de agua en la reacción. También es importante notar que este modelo describe el comportamiento de la desactivación del catalizador para tiempos mayores a dos horas. Esta restricción se debe a que la desaluminización presenta dos regímenes cinéticos. Los cuales se atribuyen a que la extracción del aluminio de la red se hace más difícil a medida que el aluminio reticular disminuye^[20,45].

Con el fin de establecer la correspondencia entre la cinética de la desactivación hidrotérmica y la cinética de la desactivación por el método CMI se ajustaron los resultados obtenidos al desactivar el catalizador B por este método a una cinética de segundo orden con respecto a la concentración de zeolita o matriz o número de aluminios reticulares. A continuación se presentan los resultados de la desactivación del catalizador B en una atmósfera compuesta por 50% de vapor de agua y como referencia, se presentan los resultados de dos desactivaciones hidrotérmicas realizadas a 775°C.

4.2.1. Cinética de la Pérdida de Área de Zeolita (Az)

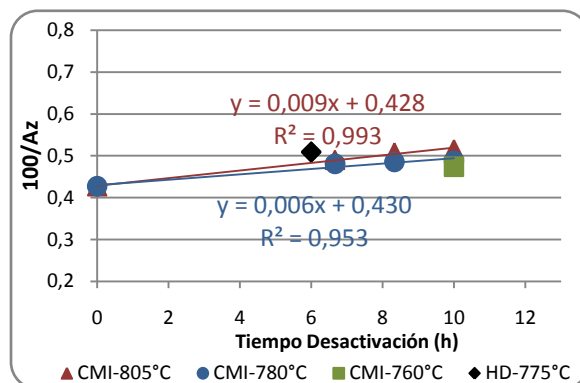


FIGURA 28. Inverso del Área de Zeolita en Función del Tiempo de Desactivación.

Como se muestra en la Figura 28 los resultados experimentales para las desactivaciones a 805 y 780°C se ajustan al comportamiento de una cinética de segundo orden con respecto al área de zeolita. La constante de velocidad a 805°C es de $0,009 \text{ m}^3/\text{Kmol}\cdot\text{s}$ y a 780°C es de $0,006 \text{ m}^3/\text{Kmol}\cdot\text{s}$. Adicionalmente se observa que las dos rectas convergen alrededor de 0,43 para un tiempo de desactivación de 0 horas. La energía de activación (E_a) en el intervalo de temperaturas estudiadas es de 36,58 Kcal/mol y el factor de frecuencia (K_0) es 0,0091.

La cinética para la reacción de disminución del área de zeolita puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\frac{100}{Az} = \left(0,0091 \exp\left(-\frac{36,58}{RT}\right)\right) * t + 0,43$$

4.2.2. Cinética de Pérdida de Área de Matriz (Am)

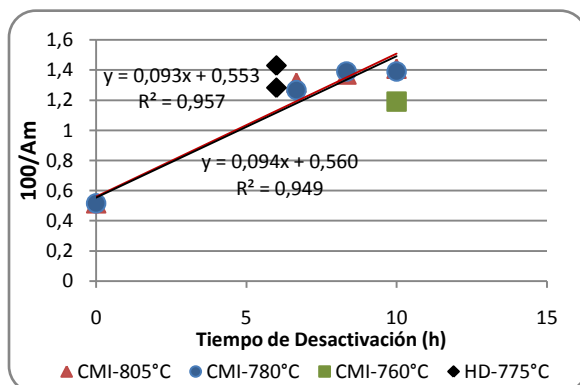


FIGURA 29. Inverso Área de Matriz en Función del Inverso del Tiempo de Desactivación.

La Figura 29 muestra que los resultados de la pérdida de área de la matriz pueden ajustarse a una cinética de segundo orden. En esta Figura también se puede observar que la matriz no presenta una reducción significativa con el incremento de temperatura de 780 a 800°C. La constante de velocidad promedio para las dos temperaturas es $0,093 \text{ m}^3/\text{Kmol}\cdot\text{s}$. La energía de activación en el intervalo de temperaturas estudiado es 0,96 Kcal/mol. Este valor indica que la zeolita del catalizador es más sensible a los cambios térmicos que la matriz.

La cinética para la reacción de disminución del área de zeolita puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\frac{100}{A_M} = \left(0,094 \exp\left(-\frac{0,96}{RT}\right)\right) * t + 0,56$$

4.2.3. Cinética de Cambio en el Tamaño de Unidad de Celda UCS

El valor del tamaño de unidad de celda UCS de un catalizador de FCC es un reflejo del grado de desaluminización de la estructura de la zeolita. El tamaño de unidad de celda se relaciona con el número de aluminios en la red de acuerdo a la correlación de Breck and Flanigen^[42]

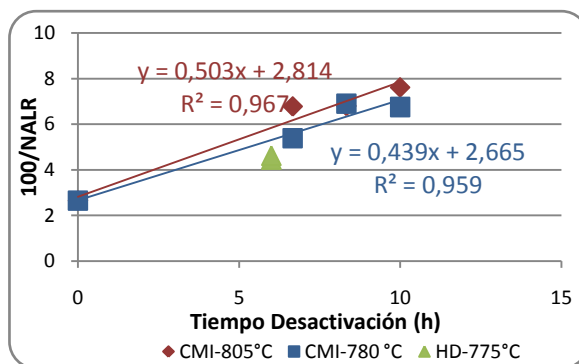


FIGURA 30. Inverso Área de Matriz en Función del Inverso del Tiempo de Desactivación.

Al igual que la pérdida de área de zeolita y de matriz; el número de aluminios en la red, NALR, muestra un comportamiento lineal con respecto al tiempo de desactivación. Este comportamiento corresponde al de una reacción de segundo orden. Sin embargo, para un tiempo de 8,3 horas se observa que el NALR es igual para las dos temperaturas utilizadas en este estudio. La constante de velocidad es de $0,50\text{m}^3/\text{Kmol}\cdot\text{s}$ a 805°C y $0,44\text{m}^3/\text{Kmol}\cdot\text{s}$ a 780°C . En cuanto a la energía de activación ésta tiene un valor de $12,3\text{ Kcal/mol}$. Con base en este valor se puede afirmar que la velocidad de reacción de desaluminización para el catalizador empleado presenta mayor sensibilidad a la temperatura que la pérdida de área de matriz pero menor que la disminución del área de zeolita.

La cinética para la reacción de disminución del área de zeolita puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\frac{100}{NALR} = \left(0,51 \exp\left(-\frac{12,3}{RT}\right)\right) * t + 2,74$$

De acuerdo con las Figuras 28 a 30 las desactivaciones por impregnación cíclica presentan el mismo comportamiento que las desactivaciones hidrotérmicas. Esto se verifica por los valores obtenidos para el parámetro R^2 que en todos los casos fue superior al 95% lo cual implica que la cinética de segundo orden explica en ese porcentaje la variabilidad en las propiedades texturales y estructurales consideradas. Lo anterior permite afirmar que el efecto de la desactivación con hidrocarburo no tiene un impacto notorio en la disminución de los contenidos de zeolita, matriz y en el tamaño de unidad de celda. Esto se evidencia en las Figuras mencionadas donde se observa que los valores obtenidos para las desactivaciones hidrotérmicas pueden ser modelados por las mismas expresiones obtenidas para el tratamiento cíclico con hidrocarburo.

4.3. Modelo Estadístico para el Área de Zeolita y la Conversión Cinética

Se elaboraron dos modelos estadísticos que representan matemáticamente la relación entre las propiedades del catalizador y las condiciones de desactivación. Para la realización de estos modelos se tienen como variables de entrada la temperatura de desactivación, el porcentaje molar de vapor y el tiempo de desactivación. Se escogieron estas variables porque son las que más influyen el desempeño de la desactivación en el laboratorio.^[2] Las variables de salida se seleccionaron en forma tal que se pudiese tener una idea del efecto de las variables mencionadas sobre las propiedades texturales y catalíticas del catalizador. Por tanto las variables de salida seleccionadas son el área de zeolita y

la conversión. El análisis de la información experimental permite determinar la influencia de cada factor principal y sus interacciones sobre la respuesta.

En la Tabla 16 se muestran las pruebas experimentales realizadas para la obtención del modelo. Es importante notar que los datos incluyen los resultados correspondientes a las desactivaciones hidrotérmicas. Esto permite establecer si la desactivación del catalizador por los dos métodos sigue una misma tendencia.

TABLA 16. Ensayos realizados para la determinación del modelo estadístico.

Prueba	Temperatura	Vapor	Tiempo	Área	Conversión
	°C	% Molar	h	m ² /g	(x/100-x)
1	805	50	10	194	3,59
2	780	50	10	205	4,02
3	760	50	10	211	4,4
4	780	60	10	201	3,85
5	780	30	10	219	4,18
6	805	60	10	180	3,23
7	805	30	10	201	3,8
8	780	50	8,3	206	4,07
9	780	50	6,7	208	4,17
10	805	50	8,3	197	3,73
11	805	50	6,7	204	3,88
12*	705	82	6	246	5,91
13*	770	82	6	197	3,26
14*	775	82	6	196	4,23

*Pruebas Hidrotérmicas

4.3.1. Análisis de Resultados para el Área de Zeolita.

A partir de los datos obtenidos en la etapa experimental y utilizando el software estadístico STATGRAPHICS, se realizaron a continuación diferentes análisis de tipo estadístico con el propósito de establecer un modelo que relacione las tres variables de entrada con el área de zeolita del catalizador desactivado.

4.3.1.1. Análisis de Varianza

En la Tabla 17 se muestra el análisis de varianza tanto para las tres variables de entrada en el proceso como para cada una de sus interacciones. En esta Tabla se muestra el valor del parámetro P. Cuanto más bajo sea el valor de este parámetro mayor es la incidencia de esta variable dentro del modelo.

TABLA 17. Análisis de Varianza para el Área de Zeolita.

	Suma de Cuadrados	Valor P
A(Temperatura)	194,95	0,05
B(Vapor)	63,87	0,19
C(Tiempo)	19,19	0,44
AA	9,58	0,58
AB	5,67	0,66
AC	16,63	0,47
BB	0,00	0,99
BC	0,01	0,99
CC	0,04	0,97

Según el parámetro P, los efectos que tienen mayor impacto en el contenido de zeolita del catalizador desactivado son la temperatura y el vapor de agua. Esto coincide con el trabajo de Connor et al ^[21] quienes establecieron que la migración de las especies de Aluminio de la estructura de la zeolita y por tanto la disminución de su área superficial, depende de la temperatura y la presión parcial de vapor. Los efectos con menor influencia sobre esta variable son los términos cuadráticos del vapor y el tiempo y la interacción entre estos dos factores. La Figura 31 muestra gráficamente el peso de cada variable dentro del modelo.

Diagrama de Pareto Área

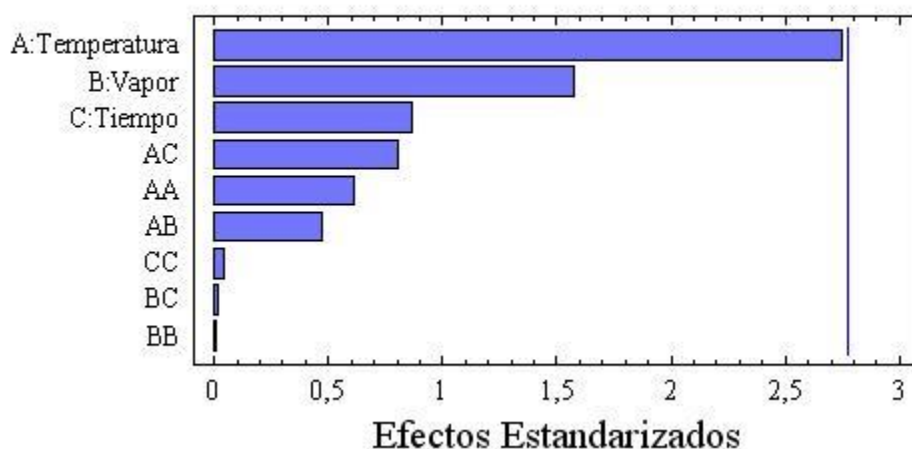


FIGURA 31. Diagrama de Pareto para el Área de Zeolita.

4.3.1.2. Coeficientes de Regresión y Modelo Estadístico

A partir de los resultados observados en la fase experimental, se obtuvo un modelo estadístico de segundo orden, el cual contiene los términos que representan los efectos principales, las interacciones de segundo orden, y los efectos cuadráticos. En la Tabla 18 se presentan los valores obtenidos para estos coeficientes.

TABLA 18. Coeficientes de Regresión para el Modelo del Área de Zeolita.

Término	Coeficiente	Término	Coeficiente
Constante	208,091	AB	-2,023
A (Temperatura)	-9,460	AC	-2,408
B (Vapor)	-8,743	BB	-0,049
C (Tiempo)	-3,355	BC	-0,107
AA	1,329	CC	0,172

El modelo estadístico sigue la siguiente expresión:

$$\text{Área} = 208,091 - 9,460T - 8,743V - 3,355t + 1,329T^2 - 2,023TV - 2,408Tt$$

$$R^2 = 0,9645$$

Este modelo sirve para predecir el área de zeolita del catalizador desactivado en función de las condiciones del tratamiento, temperatura, presión parcial de vapor y tiempo. Con base en el análisis de varianza se despreciaron los términos cuadráticos del vapor, el tiempo y la interacción vapor-tiempo.

El valor de R^2 indica que el modelo explica un 96,45% de la variabilidad en el área de zeolita. El porcentaje restante se debe a efectos que no fueron considerados dentro de las variables de entrada.

4.3.1.3. Comparación entre los Valores Observados y los Valores Predichos por el Modelo

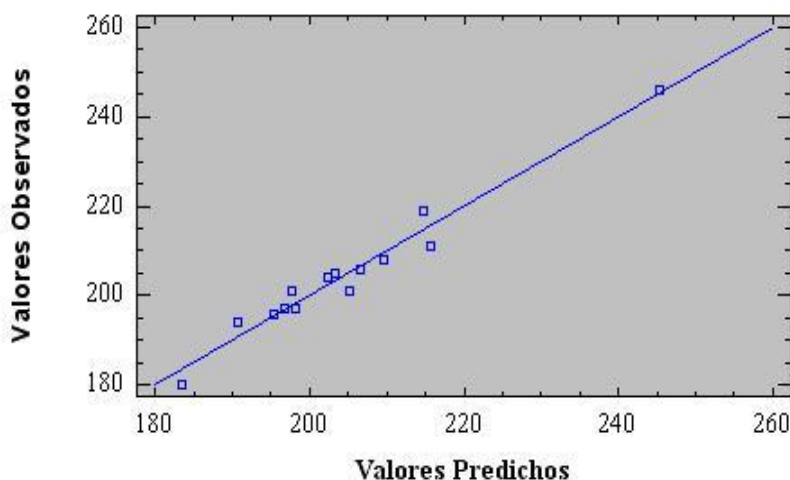


FIGURA 32. Diagrama de Paridad Modelo para el Área de Zeolita.

En la Figura 32 se puede observar que tal como lo sugiere el valor de R^2 el modelo predice en forma bastante aproximada los valores de área de zeolita para los catalizadores desactivados. Es importante resaltar que los valores obtenidos con las desactivaciones hidrotérmicas (246, 197 y 196) se ajustan muy bien al modelo. De lo anterior se puede afirmar que tanto la desactivación hidrotérmica como la realizada con hidrocarburo presentan un comportamiento similar en cuanto a la disminución del área de zeolita y por tanto sus resultados pueden ser

modelados conjuntamente. Esto confirma que desactivar el catalizador de FCC a escala laboratorio en presencia de hidrocarburo no presenta beneficios adicionales en cuanto al contenido de zeolita.

4.3.2. Análisis de Resultados para la Conversión.

De igual forma como se hizo para el área de zeolita con los resultados experimentales obtenidos, se hizo el análisis estadístico correspondiente para elaborar un modelo que relacione la temperatura de desactivación, el porcentaje molar de vapor de agua y el tiempo de desactivación con la conversión cinética.

4.3.2.1. Análisis de Varianza

En la Tabla 19 se muestra el análisis de varianza hecho para las variables de entrada y sus interacciones. Como ya se dijo previamente menores valores de P indican una incidencia de la variable dentro del modelo.

TABLA 19. Análisis de Varianza para la Conversión Cinética.

	Suma de Cuadrados	Valor P
A(Temperatura)	0,2619	0,0412
B(Vapor)	0,0030	0,768
C(Tiempo)	0,0031	0,7634
AA	0,0176	0,4841
AB	0,0060	0,6769
AC	0,0193	0,4654
BB	0,0106	0,5822
BC	0,0138	0,5333
CC	0,0000	0,9761

De acuerdo con los valores de P, el efecto que tiene mayor impacto en la conversión cinética mostrada por el catalizador desactivado es la temperatura.

Esto coincide con lo expresado en otros trabajos^[20] los cuales indican que la temperatura causa una reducción en la densidad de los sitios ácidos y en el área microporosa lo que lleva a una inherente pérdida de la actividad. Además Rawlence y Gosling^[44] han mostrado que la temperatura también desactiva la matriz del catalizador lo cual disminuye el acceso a los sitios activos de la zeolita causando una pérdida de actividad del catalizador. El efecto con menor influencia sobre esta variable es el término cuadrático del tiempo. La interacción entre la temperatura y el vapor de agua con el tiempo y el término cuadrático de la temperatura tienen una influencia similar. El diagrama de Pareto mostrado en la Figura 33 ilustra gráficamente el peso de cada variable dentro del modelo.

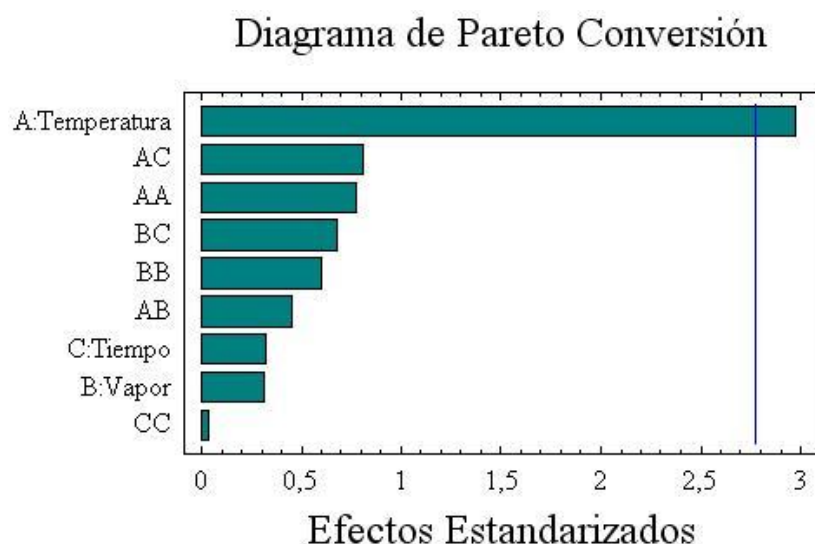


FIGURA 33. Diagrama de Pareto para la Conversión Cinética.

4.3.2.2. Coeficientes de Regresión y Modelo Estadístico

Para los resultados experimentales se obtuvo un modelo estadístico de segundo orden el cual, contiene los términos que representan los efectos principales, las

interacciones de segundo orden, y los efectos cuadráticos. En la Tabla 20 se presentan los valores obtenidos para estos coeficientes.

TABLA 20. Coeficientes de Regresión para la Conversión Cinética.

Término	Coefficiente	Término	Coefficiente
Constante	4,062	AB	-0,066
A (Temperatura)	-0,347	AC	-0,082
B (Vapor)	-0,060	BB	-0,097
C (Tiempo)	-0,043	BC	-0,136
AA	0,057	CC	0,005

De acuerdo con estos coeficientes el modelo estadístico se define por la siguiente ecuación:

$$Conv = 4,062 - 0,347T - 0,06V - 0,043t + 0,057T^2 - 0,066TV - 0,082Tt - 0,097V^2 - 0,136Vt$$

$$R^2 = 0,9752$$

Este modelo predice la conversión cinética obtenida con el catalizador desactivado en función de las condiciones de desactivación. De acuerdo con el análisis de varianza se despreció el término cuadrático del tiempo.

El valor de R^2 indica que el modelo explica un 97,52% de los cambios en la conversión cinética debidos a modificaciones en las variables de entrada. El porcentaje restante se atribuye a efectos que no fueron considerados dentro de las variables de entrada.

4.3.2.3. Comparación entre los Valores Observados y los Valores Predichos por el Modelo

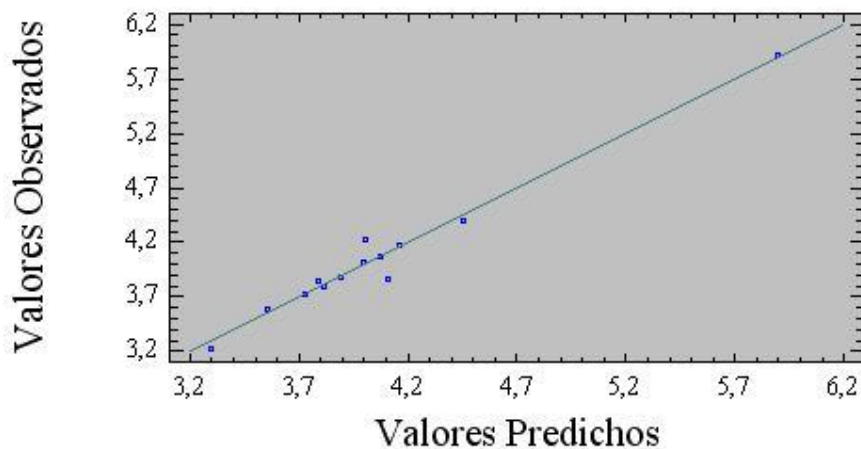


FIGURA 34. Diagrama de Paridad para el Modelo de Conversión Cinética.

La Figura 34 muestra que hay una muy buena correlación de los datos obtenidos por el modelo. Esto es consecuente con el valor de R^2 . Puede observarse que los valores predichos por el modelo correlacionan adecuadamente los datos obtenidos para el catalizador desactivado tanto en forma hidrotérmica como cíclica. Esto concuerda con lo visto para el área de la zeolita y para la cinética de la desactivación, en cuanto a que las desactivaciones por el método de impregnación cíclica no representan cambios significativos en el desempeño del catalizador, con respecto a la desactivación hidrotérmica.

4.4. Rendimientos en Función del Contenido de Zeolita

En esta sección se presentan los resultados de los rendimientos obtenidos para el catalizador desactivado en forma hidrotérmica y por el método de impregnación cíclica y su relación con el contenido de zeolita. Las condiciones de desactivación son las mismas utilizadas para la elaboración de los modelos estadísticos.

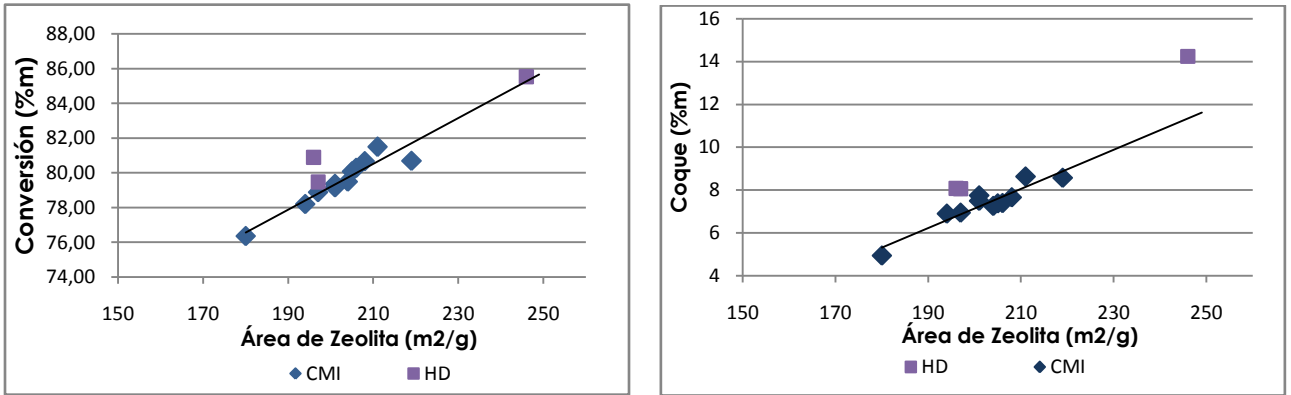


FIGURA 35. Conversión y Rendimiento de Coque desactivaciones Hidrotérmicas y Cíclicas.

La Figura 35 muestra que la conversión y el rendimiento de coque son función directa del contenido de zeolita del catalizador y que es independiente tanto del método de desactivación como de la severidad del tratamiento. De acuerdo con la Figura se puede afirmar que la adición del hidrocarburo no es necesaria puesto que, la conversión y el coque formado son semejantes a los que se obtienen con la desactivación hidrotérmica.

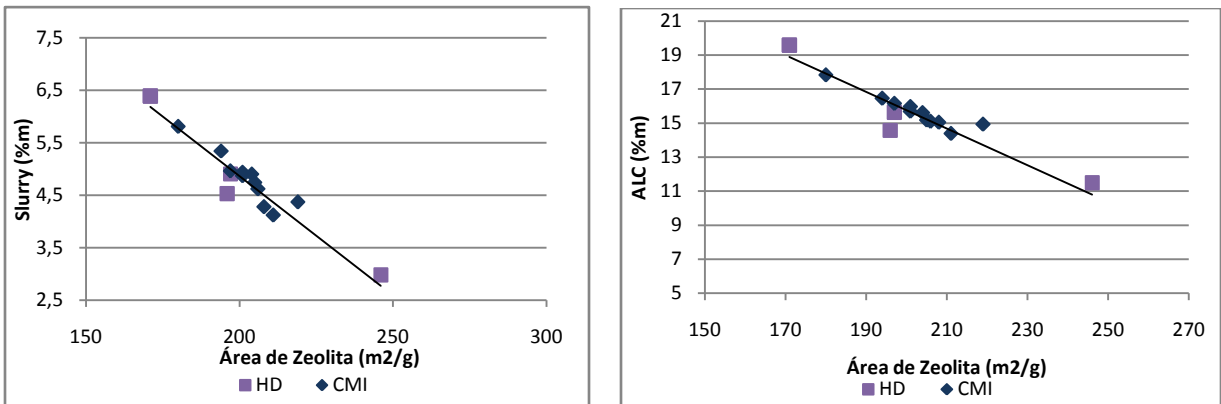


FIGURA 36. Rendimientos de Slurry y ALC Desactivaciones Hidrotérmicas y Cíclicas.

Respecto a los rendimientos de ALC y "slurry" la Figura 36 muestra que son inversamente proporcionales al contenido de zeolita. Es claro que las desactivaciones por los dos métodos utilizados presentan la misma tendencia. Lo

anterior confirma que la presencia del hidrocarburo en la desactivación no tiene un efecto relevante en las propiedades del catalizador.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en diferentes trabajos acerca de que el contenido de zeolita define la actividad promedio de un catalizador de FCC.^[36,47,48] Los resultados de Gilbert^[47] muestran que la pérdida de área superficial de la zeolita presenta una relación directa y lineal con la pérdida de actividad. Lo anterior es válido tanto para el catalizador proveniente de la unidad industrial como para el catalizador desactivado en el laboratorio en forma hidrotérmica y por desactivación cíclica. Este comportamiento puede atribuirse a que la actividad de craqueo está relacionada con la acidez la cual está determinada principalmente por el contenido de aluminios en la zeolita.^[48]

En general los resultados de este trabajo permiten establecer que la desactivación de los catalizadores de ruptura catalítica utilizando hidrocarburo no presenta diferencias significativas con respecto a la desactivación puramente hidrotérmica. Lo anterior concuerda con lo expresado por Pouwels^[5] quien estableció que con una correcta selección de las condiciones de desactivación el tratamiento hidrotérmico resulta aceptable para contenidos de Ni+V menores a 1000ppm. Esto sugiere que el coque y los compuestos derivados de su combustión no tienen impacto sobre la desactivación del catalizador en ausencia de metales. En la literatura se ha establecido que la desactivación con hidrocarburo presenta ventajas debido a que el azufre presente en la carga produce óxidos de azufre, los cuales por su carácter ácido compiten con el ácido vanádico en las reacciones de hidrólisis de la estructura de la zeolita. Además la formación de sulfuros de metales altera la actividad deshidrogenante de estos metales. Sin embargo se puede concluir que, en ausencia de metales, no vale la pena la implementación de una metodología de impregnación cíclica para la desactivación de catalizadores pues es un proceso complejo, que implica muchas variables operacionales y su desempeño es similar al de la desactivación hidrotérmica.

5. CONCLUSIONES

- La desactivación con hidrocarburo no enriquecido con metales no presenta ventajas adicionales con respecto al tratamiento hidrotérmico. Esto quiere decir que en ausencia de metales el coque y los productos de su combustión como CO y CO₂ no afectan la desactivación del catalizador de FCC.
- La cinética de la desactivación por impregnación cíclica se ajusta a un comportamiento de segundo orden con respecto al contenido de zeolita, matriz o número de aluminios en la red. Este modelo coincide con el de la cinética de la desactivación hidrotérmica para tiempos mayores a dos horas.
- Se construyeron dos modelos estadísticos los cuales correlacionan tanto los resultados del tratamiento hidrotérmico como los de la desactivación con hidrocarburo. Uno para el área de zeolita y otro para la conversión cinética. Para los dos modelos el valor del parámetro R² fue superior a 0,96 lo que asegura que las variables de entrada escogidas explican con un alto grado de certidumbre el comportamiento de las variables de respuesta.
- El análisis de varianza con un nivel de significancia del 95% para los dos modelos mostró que la variable determinante sobre el área de zeolita y la conversión cinética es la temperatura de desactivación.
- El contenido de zeolita es el parámetro principal relacionado con la actividad del catalizador de FCC.
- El aumento en la severidad de las condiciones de desactivación produjo una disminución en la actividad del catalizador, una reducción de los

rendimientos de coque y el incremento en la producción de ALC y slurry. Estos cambios son atribuidos principalmente a la modificación de la acidez del catalizador propiciada por la salida del Aluminio (IV) de la red lo cual se reflejó en la disminución del tamaño de unidad de celda del catalizador.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Almanza L., Vergel C., Hoyos L., ACS Div. Petr. Chem., 22, 381 (2001).
- [2]. www.refiningonline.com/engelhardkb/crep/TCR2_11.htm.
- [3]. Boock L., Petti F., ACS Div. Petr. Chem., 210, 421 (1995).
- [4]. O'Connor P., Pouwels A., Stud. Surf. Sci. Catal., 88, 129 (1994).
- [5]. www.akzonobel-catalysts.com/html/catalystcourier/Courier50/c50_a3.htm
- [6]. Hernández F., García R., Mógica E., Moreno J., González R., García E., Catalyst Deactivation, 455 (1997).
- [7]. O'Connor P., Verlaan J., Yanik J., Catalysis Today, 43, 305 (1998).
- [8]. Nevicato D., Pitault I., Forissier M., Bernard J., Stud. Surf. Sci. Catal., 88, 249 (1994).
- [9]. Gosselink J., Van Veen J., Stud. Surf. Sci. Catal., 126, 3 (1999).
- [10]. Navarro U., "Estudio del Impacto de las Condiciones de Desactivación para Simular a Nivel de Laboratorio las Propiedades de Catalizadores de Equilibrio de Ruptura Catalítica". Tesis Doctoral (Química), Universidad Nacional de Colombia, (2002).
- [11]. Mingting X., Liu X., Madom R., J. Catal., 207, 237 (2002).
- [12]. Trujillo C., Navarro U., Knops P., Oviedo L., Jacobs P., J. Catal., 168, 1 (1997).
- [13]. Pine L., J. Catal., 125, 514 (1990).
- [14]. Worsmbecher R., Peters A., J. Catal., 100, 130 (1986).
- [15]. Occelli M., Catal. Rev. Sci. Eng., 33, 241 (1991).
- [16]. Yanik S. PTQ Summer, 15 (2001).
- [17]. Nielsen R., Doolin P., Stud. Surf. Sci. Catal., 76, 262 (1993).
- [18]. Andersson S., Lundin S., Jaras S., Ottersted J., Appl. Catal., 9, 317 (1984).
- [19]. Cadet V., Raatz R., Lynch J., Marcilly C., Appl. Catal., 68, 263 (1991).

- [20]. Hernández F., Moreno J., Guzmán M., Navarrete J., González M., Handy B., Appl. Catal., 240, 41(2003).
- [21]. O'Connor P., Brevoord E., Pouwels A., Wijngaards H., ACS Symp. Series Div. Petr. Chem., 634, 146 (1996).
- [22]. Bartholomew C., Appl. Catal., 212, 17 (2001).
- [23]. Mitchell B., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 209 (1980).
- [24]. Rajagopalan K., Cheng W., Suarez W., Wear C., NPRA Annual Mtg., 21 (1993).
- [25]. Wallenstein D., Harding R., Nee J., Boock L., Appl. Catal., 204, 89 (2000).
- [26]. Gerritsen L., Wijngaards H., Verwoert J., O'Connor P., Catal. Today, 11, 61 (1991).
- [27]. Haas A., Suarez W., Young G., AIChE Symp. Series, 88, 133 (1992).
- [28]. Cala M., Mayorga R., "Estudio del Efecto de las Condiciones de Desactivación Sobre la Porosidad y Accesibilidad en Catalizadores Comerciales Desactivados de FCC". Tesis de Grado (Ing. Química), Universidad Industrial de Santander, (2006).
- [29]. Wallenstein D., Roberie T., Bruhin T., Catal. Today, Article in press, (2007).
- [30]. Corripio A., Smith C., Control Automático de Procesos, 266 (1991).
- [31]. Mc Cabe W., Smith J., Harriot P., Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, 181 (1998).
- [32]. Peters M., Fan L., Am. Inst. Chem. Eng., G2.8, 57 (1997).
- [33]. Wen C., Yu H., AIChE Journal, 12, 610 (1966).
- [34]. Turian M., Yuan T., AIChE Journal, 23, 232 (1977).
- [35]. Occelli M., Auroux A., Petre A., Kalwei M., Wolker A., Eckert H., Stud. Surf. Sci. Catal., 134, 59 (2001).
- [36]. Stokes G., Mott R., AIChE Symp. Series, 85, 58 (1990).
- [37]. Sedran U., Catal. Rev. Sci. Eng., 36, 415 (1994).
- [38]. Psarras A., Iliopoulou E., Nalbandian L., Lappas A., Pouwels C., Catal. Today, Article in press, (2007).

- [39]. Beyerlein R., Tamborski G., Marshall C., ACS Div. Petr. Chem., Preprints 35, 694 (1990).
- [40]. Scherzer J., Marcel Dekker, Inc., (1990).
- [41]. Wear C., Mott R., Oil & Gas J., 71, (1988).
- [42]. Breck D., Flanigen E., Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. , 47 (1968).
- [43]. Pine L., Maher P., Watcher W., J. Catl., 85, 466 (1984).
- [44]. Rawlence D., Gosling K., Catal. Today, 11, 47 (1991).
- [45]. Stockwell D., Wieland W., ACS Div. Petr. Chem, 219, 310 (2000).
- [46]. Almanza L., Stud. Surf. Sci. Catal., 166, 125 (2007).
- [47]. Gilbert W., Chem. Eng. Comm., 190, 1485 (2003).
- [48]. Hernández F., López E., García R., Mogica E., Moreno J., González R., Stud. Surf. Sci. Catal., 134, 87 (2001).

7. BIBLIOGRAFÍA

BENDIKSEN, M., TANGSTAD, E., and MYRSTAD, T. A comparison of laboratory deactivation methods for FCC catalysts En: Applied Catalysis. Vol 129 (1995), p. 21-31.

HAAS, A., SUAREZ, W. and YOUNG, G. Evaluation of metals contaminated FCC catalysts, En: AIChE Symposium Series. Vol. 88 (1992), p. 133-142.

OCCELLI, M. L., AUROUX, A., PETRE, A., KALWEI, M., WOLKER, A. and ECKERT H. The effects of steam aging temperature on the properties of an HY zeolite of the type used in FCC preparations. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 134 (2001), p. 59-69.

HERNÁNDEZ, F., MORENO, J., GUZMÁN, M., NAVARRETE, J., GONZÁLEZ, M. and HANDY B. Dealumination aging pattern of REUSY zeolites contained in fluid cracking catalysts, En: Applied Catalysis. Vol 240 (2003), p. 41-51.

O'CONNOR, P. and POWWEL, S. A., FCC catalyst deactivation: A review and directions for further research, En: Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 88 (1994), p. 129-144.

ANEXOS

ANEXO A. UNIDADES DE DESACTIVACIÓN

1. Unidad de Desactivación Hidrotérmica (UDH).

El objetivo de la unidad de desactivación de lecho fluidizado, es desactivar una muestra de catalizador fresco o impregnado previamente con Níquel y Vanadio. La unidad consta de un horno eléctrico de cuatro zonas con capacidad para alcanzar una temperatura de 1088 K. La zona de reacción contiene un reactor de cuarzo provisto de una placa porosa y con capacidad para desactivar entre 50 y 150 gramos de catalizador. Los vapores producidos durante la desactivación, son burbujeados en un erlenmeyer con agua. Esta unidad permite desactivar el catalizador en forma hidrotérmica y por ciclos CPS.

2. Unidad de Desactivación Cíclica (SDU).

La unidad está diseñada para desactivar catalizadores frescos a través de dos procedimientos, desactivación con vapor de agua, denominado Hidrotérmico y desactivación mediante CPS (Cyclic Propylene Steaming).

La unidad SDU, Figura A1, está compuesta por un horno con cuatro zonas de calentamiento, las cuales, permiten alcanzar la temperatura de reacción deseada. Al interior del horno se encuentra un reactor tubular de 1,42 m de longitud y 6,7 m de diámetro con capacidad para procesar 5 Kg de catalizador. Por la parte inferior del reactor ingresan los diferentes gases del proceso a través de una válvula de cinco vías, por esta misma sección se inyecta el vapor de agua requerido para la desactivación.

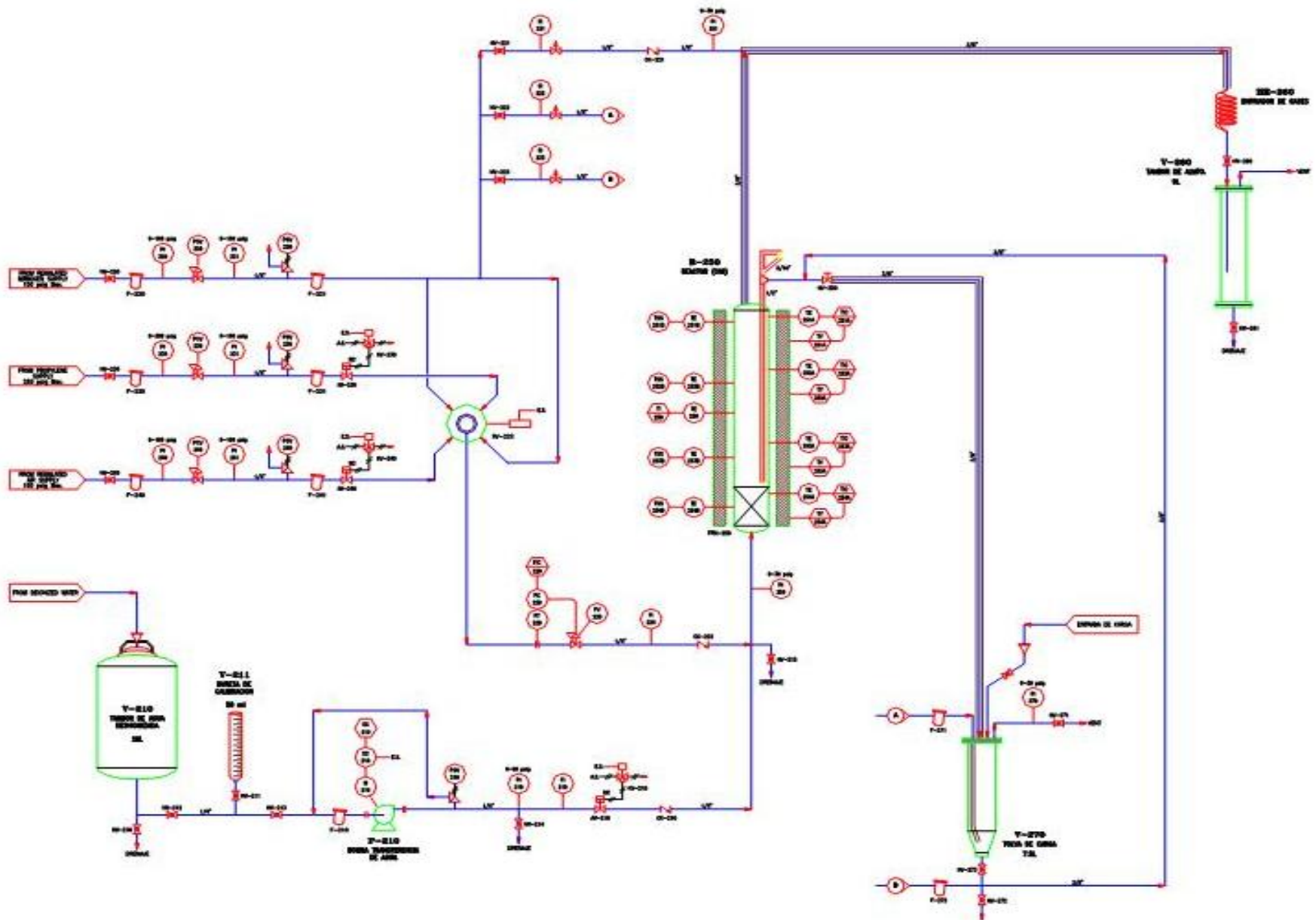


Figura A1. Unidad de Desactivación con Vapor, SDU.

3. Unidad de Impregnación Cíclica de Metales, CMI.

La unidad CMI, Figura 1, es una planta automatizada cuya finalidad es la de desactivar catalizadores de FCC. Esta desactivación, se puede llevar a cabo mediante un procedimiento hidrotérmico o sometiendo el catalizador a ciclos de oxidación- reducción, ya sea por desactivación en CPS, CMA o por impregnación cíclica de metales.

El material a cargar en la unidad consiste en catalizador fresco o impregnado, el cual es cargado por la cima del reactor y fluidizado con nitrógeno a través de una boquilla ubicada en el inferior de éste. La unidad consta de tres secciones, sección de carga, sección de impregnación de metales y sección de separación de productos. La sección de carga se compone de un tambor de carga líquida, la cual consiste en sales de níquel y vanadio disueltas en diesel o gasóleo. La sección de impregnación, está constituida por un horno de dos zonas de calentamiento en cuyo interior se encuentra el reactor. Durante el proceso, se suministran los gases correspondientes a cada etapa del ciclo y simultáneamente se inyecta vapor de agua. Los gases producto de la reacción salen por la cima del reactor y son enviados a un intercambiador de calor y posteriormente pasan a un tambor donde se almacenan los condensados. Los gases no condensables son venteados a la atmósfera.

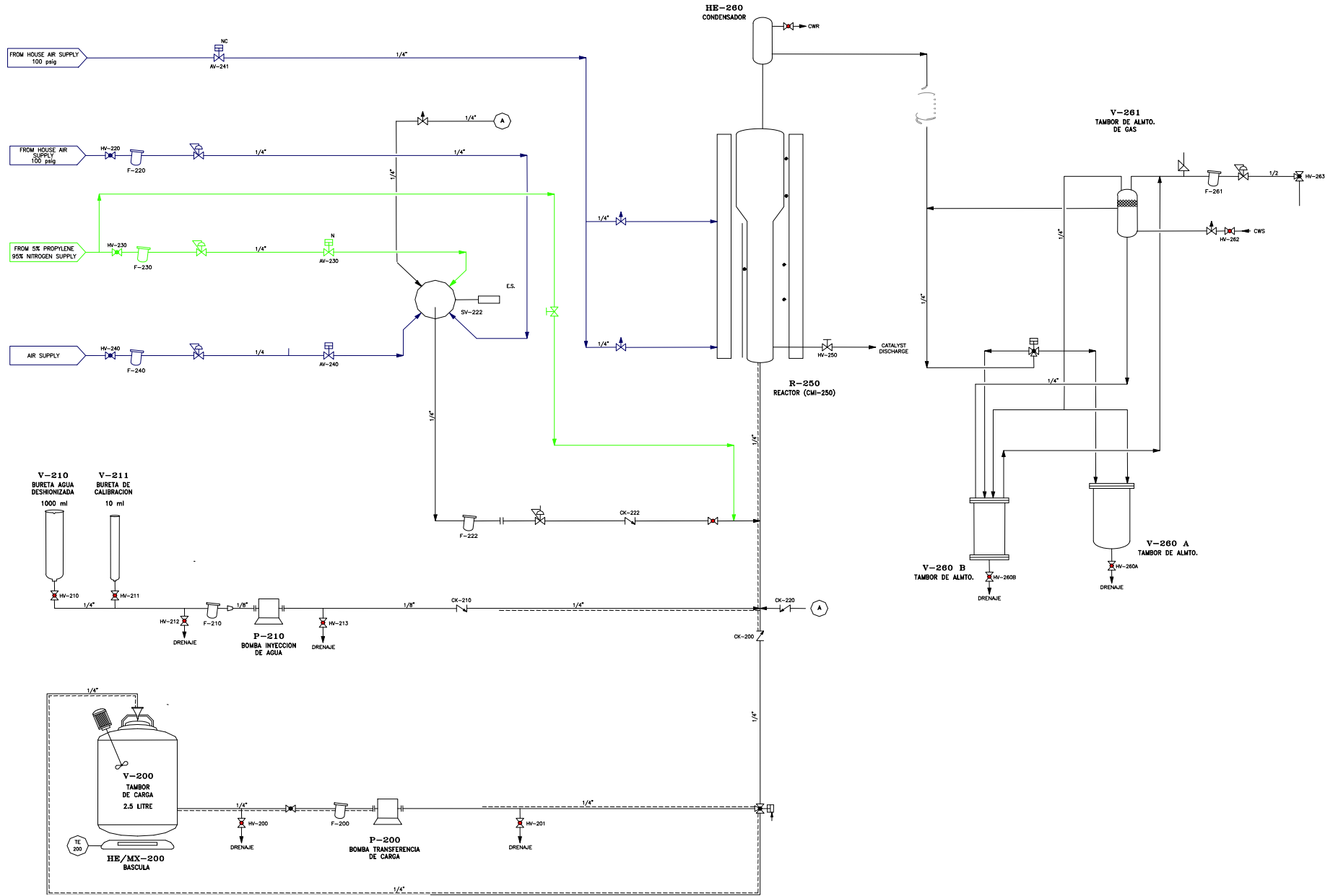


FIGURA A2. Unidad CMI

ANEXO B.
REPRODUCIBILIDAD UNIDADES DE DESACTIVACIÓN

1. Caracterización Textural Desactivaciones Hidrotérmicas.

		HD-SDU-1	HD-CMI-1	HD-SDU-2	HD-CMI-2	HD-SDU-3	HD-CMI-3
AREA TOTAL	m ² /g	323	324	271	274	222	237
AREA ZEOLITA	m ² /g	243	246	201	196	161	171
AREA MATRIZ	m ² /g	80	78	70	78	61	66

2. Caracterización Textural Desactivaciones CPS.

		CPS-SDU-1	CPS-CMI-1
AREA TOTAL	m ² /g	278	267
AREA ZEOLITA	m ² /g	203	193
AREA MATRIZ	m ² /g	75	74

La determinación del área superficial de los catalizadores desactivados se realizó a partir del análisis de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno usando el equipo GEMINI. La incertidumbre del método se presenta en la siguiente Tabla:

	Area Total m ² /g	Area Zeolita m ² /g	Area Matriz m ² /g
INCERTIDUMBRE	+/- 6.6	+/- 6.6	+/- 2.9

Los resultados muestran que las unidades de desactivación presentan reproducibilidad por los diferentes métodos de desactivación. Esto concuerda con lo concluido por el método del rango y el promedio mostrado en el capítulo 3.

ANEXO C. DETERMINACIÓN CONDICIONES DE FLUIDIZACIÓN

A continuación, se presentan los cálculos realizados para determinar teóricamente la velocidad mínima de fluidización y la velocidad terminal.

- Propiedades del Catalizador:
 - $D_p = 70 \mu\text{m}$,
 - Densidad de la partícula: 1390 Kg/m^3

- Condiciones de Operación:
 - Temperatura: 798 K
 - Presión: $297853,515 \text{ Pa}$
 - Flujo Nitrógeno a condiciones estándar: $8,9 \times 10^{(-5)} \text{ m}^3/\text{s}$
 - Flujo de Agua: $7 \times 10^{(-9)} \text{ m}^3/\text{s}$
 - Flujo de Gasóleo: $4,2 \times 10^{(-5)} \text{ Kg/s}$

- Dimensiones del Reactor:
 - Zona Inferior
 - Diámetro Interno: $0,0381 \text{ m}$
 - Área Transversal: $1,14 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

 - Zona Superior:
 - Diámetro Interno zona superior: $0,073 \text{ m}$
 - Área Transversal Superior: $4,26 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

- Velocidad Mínima de Fluidización

Para calcular la velocidad mínima de fluidización se usaron las correlaciones de Wen-Yu ^[33], partiendo del número adimensional de Galileo:

$$Ga = \frac{\overline{D_p}^3 \rho g (\rho_p - \rho)}{\mu^2}$$

Donde:

\overline{Ga} = Galileo

$\overline{D_p}$ = Diámetro promedio de partícula.

ρ = Densidad del fluido

ρ_p = Densidad del sólido

μ = Viscosidad del fluido
 g = gravedad

Número de Reynolds de mínima fluidización:

$$Re_{pM} = \sqrt{(33,7)^2 + 0,0408Ga} - 33,7$$

$$Re_{pM} = \frac{v_{MF} \overline{D_p} \rho}{\mu}$$

Los resultados obtenidos fueron:

TABLA 3. Velocidad Mínima de Fluidización

Ga	5,73
ReMf	0,0043
VMf (m/s)	0,0014

➤ Velocidad Terminal

Para determinar la velocidad terminal se emplearon las correlaciones de Turian and Yuan [34]

$$\lambda = \left[\frac{4}{3} g \overline{D_p}^3 \rho \frac{(\rho_s - \rho)}{\mu^2} \right]^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{Log Re} = & -1,38 + 1,94(\text{Log } \lambda) - 8,6 * 10^{-2} (\text{Log } \lambda)^2 - 2,52 * 10^{-2} (\text{Log } \lambda)^3 + 9,19 * 10^{-4} (\text{Log } \lambda)^4 \\ & + 5,35 * 10^{-4} (\text{Log } \lambda)^5 \end{aligned}$$

$$Re_p = \frac{v_t \overline{D_p} \rho}{\mu}$$

Los resultados obtenidos fueron:

TABLA 4. Velocidad Terminal de Fluidización

λ	2,77
Re	0,58
Vt (m/s)	0,189