

M. ROSA-BRUSSIN

N. TESORERO

R. WIX

N. CARRION

Escuela de Química

Facultad de Ciencias

Universidad Central de Venezuela

Caracas

VENEZUELA

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE CRAQUEO EN SOLIDOS NATURALES

GENERATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL CLAYS

Se estudian los parámetros que influyen en las cualidades de algunos sólidos de origen natural, con el fin de optimizarlos como catalizadores de craqueo y emplearlos a posteriori para la desmetalización de crudos pesados. Se emplea como materia prima, dos tipos de arcilla, las cuales son sometidas a diferentes tratamientos ácidos con el objeto de remover elementos indeseables en su composición como lo son los metales pesados que inducen la formación de coque y los metales alcalinos. Se estudia, la influencia de distintas variables sobre: las propiedades texturales de los catalizadores, la eliminación de elementos metálicos no deseables, la actividad de los catalizadores y la resistencia mecánica del catalizador. Para este estudio, se prepararon alrededor de ochenta sólidos a partir de los cuales se obtuvieron una serie de catalizadores de craqueo con actividad catalítica satisfactoria en la desmetalización y mejoramiento de crudos pesados.

INTRODUCCION

Desde hace tiempo se conoce, que las arcillas generalmente poseen propiedades catalíticas, las cuales no están presentes en el mismo grado, ni en la misma forma en las distintas clases de arcillas. El empleo de arcillas catalíticas en el craqueo de crudos pesados y en la manufactura de gasolina ha sido de particular importancia, fué introducido en 1936, requiriéndose más de 500 toneladas de catalizador para ese propósito. En este proceso de craqueo, el crudo pesado en estado de vapor era puesto en contacto con el catalizador a (425-500°C) bajo presión atmosférica y a un tiempo de contacto de 6 a 20 segundos.

El procedimiento preciso, para la producción de catalizadores de craqueo, a partir de arcillas no ha sido publicado por los fabricantes; sin embargo un examen de las patentes (1) (2) y de la literatura conlleva entre otros el siguiente procedimiento general: la arcilla natural o calcinada previamente, es tratada químicamente en medio ácido o en medio básico. Luego es lavada para eliminarle los álcalis, reducir el contenido de hierro y desarrollar la composición deseable de magnesio y aluminio. Se calcina (400-600 °C) con el fin de activarla, así como darle dureza mecánica. Por último, se estudian sus propiedades físico-químicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Catalizador. Una cierta cantidad de arcilla es sometida al ataque ácido, en caliente, con o sin agitación durante un cierto tiempo. Una vez efectuado el tratamiento, se procede al filtrado por succión, lavando lo suficiente para eliminar así los cationes intercambiables; se deja secar a temperatura ambiente y presión atmosférica durante 24-48 horas y luego el sólido es sometido a calcinación bajo corriente de aire seco (400-600 °C) durante seis horas.

La solución de filtrado, es llevada a un volumen conocido del cual se toma una alícuota para determinar por absorción atómica el porcentaje de hierro y de aluminio extraídos en el tratamiento ácido. Se determinan las isoterms de absorción-desorción mediante sistema termogravimétrico (electrobalanzana Sartorius, sensibilidad de 0,01 mg), obteniéndose de estos resultados el área específica, volumen poroso y la distribución porosa de los sólidos preparados. Por último, se determina la actividad de craqueo del terbutilbenceno en un sistema de flujo continuo, con un reactor de tipo integral.

RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación, se presentan y discuten los principales resultados experimentales, obtenidos del estudio parcial realizado con una serie de catalizadores desarrollados a partir de las arcillas. Para todos los catalizadores, la temperatura de craqueo del terbutilbenceno era de 355°C.

1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION

La tabla 1 muestra los resultados comparativos del sólido B-0 (arcilla sin tratar) y del sólido B-1 (arcilla calcinada).

Tabla 1

sólido	temp. de calcinación (°C)	SBET	V _p (ml/g)	$\bar{d}_p$ (Å)	I (%)	SBET - S _{acum}	X (%)
B-0	—	2,55	0,05	42	56	1,45	5
B-1	524	1,60	0,03	36	35	0,70	10

SBET: superficie específica relativa, V_p: volumen poroso, $\bar{d}_p$: diámetro promedio de poro, I (%): incidencia de poros de un cierto diámetro, S_{acum}: superficie acumulada, X: conversión molar de craqueo después de una hora de uso del catalizador.

El sólido B-0 sufre una disminución en su superficie específica por efecto de la calcinación, posiblemente debido al fenómeno de sinterización causado por el efecto térmico. La diferencia entre SBET y S_{acum}, da una medida de la incidencia de los microporos en relación a los de mayor tamaño. La contribución al volumen poroso total de los sólidos, proviene en su casi totalidad de los poros con diámetros menores de 50 Å. De los resultados anteriores, se concluye que la calcinación disminuye la microporosidad del sólido, disminuyendo así su área superficial y volumen poroso. Sin embargo, se observa un aumento en la actividad de craqueo, posiblemente debido a la creación de sitios activos por deshidroxilación de la superficie.

2. EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ACIDO

Con el objeto de estudiar su efecto y el tiempo de tratamiento sobre la superficie, actividad de craqueo y la remoción de metales en el sólido, se realizaron las siguientes experiencias: se prepararon soluciones clorhídricas de diferentes concentraciones, manteniendo constante la relación masa de sólido/volumen solución ácida y se procedió a realizar un barrido de tiempo de tratamiento con cada una de las soluciones, manteniendo la temperatura en 25°C y agitando el sistema de reacción. De esta forma se obtiene una serie de sólidos tratados químicamente. En la figura 1 y la tabla 2, están resumidos los datos de las experiencias.

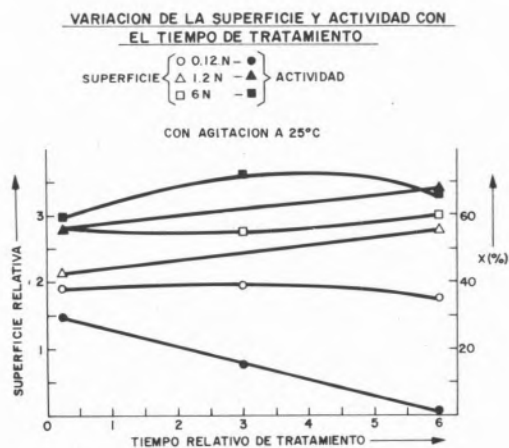


Fig. 1

Tabla 2

Concentración de ácido (N)	Tiempo relativo de tratamiento (tr)					
	0,25		3		6	
	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe
6	5	24	9	76	9	78
1,2	5	35	—	—	6	39
0,12	0	0	0	0	0	0

En esta tabla se muestran los porcentajes de hierro y aluminio removidos en función de la concentración a los diferentes tiempos de tratamientos.

La figura 1, muestra que la actividad de craqueo y la superficie del sólido B-0 varía poco con el tiempo de tratamiento y con la concentración de ácido, salvo para el HCl muy diluido (0,12 N) donde se observa una marcada disminución de la actividad catalítica. Aparentemente, los sólidos que presentan mayor superficie y con menor contenido de hierro, son los que tienen una mayor actividad de craqueo.

3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA AGITACION Y DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO

Con el fin de estudiar su efecto sobre la superficie, extracción de hierro y actividad de craqueo del sólido, se realizaron experiencias bajo las siguientes condiciones: relación m/v de 0,1 de 0,1 temperatura de tratamiento de 100°C, concentración de HCl de 1,2 N y 6 N, sin agitación mecánica. Los resultados de estas experiencias se representan en la figura 2 y la tabla 3.

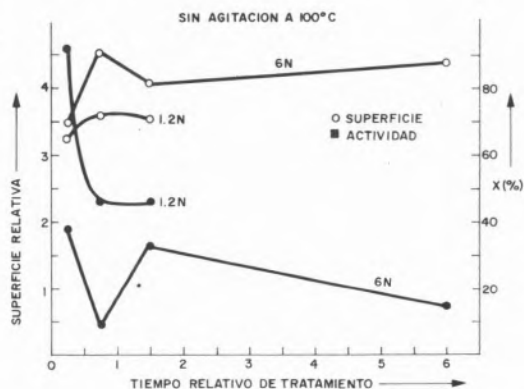


Fig. 2

Tabla 3

Concentración de ácido (N)	Tiempo relativo de tratamiento (tr)							
	0,25		0,75		1,5		6	
	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe	% Al	% Fe
6	10	74	24	74	17	75	41	91
1,2	6	44	9	64	12	67	—	—

La figura 2 compara los resultados para dos concentraciones de ácido (1,2 N y 6 N) sin agitación mecánica y a una temperatura para el tratamiento ácido de 100°C. Se observa que el catalizador más activo presenta la menor área superficial; este sólido corresponde al tratamiento ácido de 1,2 N y un tr = 0,25. Estos resultados muestran la no conveniencia de tratar la arcilla original con el ácido más concentrado, a pesar de obtenerse sólidos con una mayor superficie. Resultados similares fueron obtenidos con los dos tipos de arcillas estudiados. Este resultado, unido al análisis de los resultados de la tabla 3, indican la conveniencia de trabajar en condiciones experimentales, donde la remoción de hierro y aluminio sea relativamente pequeña.

Para las masas de sólidos tratados, el efecto de la agitación mecánica sobre los parámetros estudiados, no tiene un efecto apreciable respecto a tratamientos similares llevados a cabo sin agitación.

4. ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO DE DIFERENTES ACIDOS

La arcilla original B-0, fué sometida a tratamiento con soluciones de diversos ácidos bajo las siguientes condiciones : relación m/v de 0,1 temperatura de tratamiento de 100°C, concentración del ácido-6N (salvo para el H₂SO₄ que era de 17 N). Los resultados de estas experiencias están resumidos en la figura 3.

Se procedió al análisis del contenido de hierro y aluminio (%) de las aguas madres, encontrándose los resultados señalados en la tabla a continuación :

Tabla 4

Acido	Tiempo relativo de tratamiento (tr)									
	0,25		0,75		1,5		3		6	
	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe	%Al	%Fe
HCl	22	76	45	76	52	76	58	99	59	99
H ₂ SO ₄	75	99	80	99	85	99	89	99	89	99
HNO ₃	22	63	27	91	47	94	46	97	82	99
Agua regia	20	69	32	94	50	99	60	99	84	99

Nota: %Al y %Fe son los porcentajes de metal removido del sólido

Se determinaron las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos obtenidos mediante los siguientes tratamientos :

- sólido B-20; HCl 6N, tr de 0,75
- sólido B-21; H₂SO₄ 17N; tr de 0,75.

se seleccionaron estos sólidos por ser los que arrojaron el mayor y el menor aumento en la superficie específica.

A partir de las isothermas se determinaron los parámetros indicados en la tabla 5.

Tabla 5

sólido	V _p (ml/g)	$\bar{d}_p$ (Å°)	SBET	SBET - S _{acum}	X(%)
B-20	0,17	40 I = 36%	4,80	1,05	25
B-21	0,13	26 I = 45%	3,60	0,80	3

VARIACION DE LA SUPERFICIE Y ACTIVIDAD CON EL TIEMPO DE TRATAMIENTO

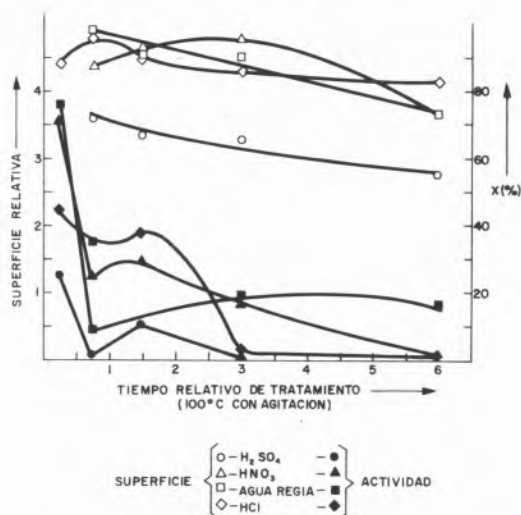


Fig. 3

De estos tratamientos, se concluye un aumento apreciable del volumen poroso y de la superficie específica de los sólidos con relación al sólido B-0, manteniendo casi inalterada la incidencia de la microporosidad.

Este estudio indica que las muestras tratadas con H₂SO₄ 17N, son las que presentan menor superficie y la menor actividad de craqueo, esto posiblemente sea debido a la destrucción de la textura y estructura del sólido. Esto se confirma parcialmente, por la remoción casi total del hierro (ver tabla 3) de las muestras, aún a tiempos de tratamientos cortos, así como por la cantidad de aluminio removido. La comparación entre la actividad y la cantidad de hierro y aluminio removido, para los resultados con todos los ácidos, marca una tendencia muy clara dentro del rango analizado; es decir, cuanto mayor es la remoción menor es la actividad de craqueo de los sólidos.

5. ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD EN FUNCION DEL TIEMPO DE USO DE ALGUNOS CATALIZADORES

La figura 4, muestra la actividad de craqueo de los sólidos B-0, B-1, así como la de algunos sólidos que fueron sometidos a tratamiento con ácido clorhídrico.

El estudio más detallado aunque incompleto fué efectuado con HCl, encontrándose las siguientes mejores condiciones para el craqueo del terbutilbenceno. Concentración: 1,2 N, tr: 0,25, temperatura de la reacción con el ácido: 100 °C, relación m/v = 0,1. Condiciones estas que corresponden al catalizador B-10, para una conversión del alquilbenceno en benceno y olefina de 92 % después de una hora de uso de la masa de contacto. El catalizador, después de tres horas de uso sin regeneración tiene una actividad de 75 %.

De manera general, se encuentra que dependiendo de la cantidad de hierro removido, es decir por debajo de un cierto rango (aproximadamente 50 a 60 %) un aumento en la superficie incrementa la actividad de craqueo de los sólidos estudiados. Por encima de este rango, los sólidos de mayor superficie, no son los más activos.

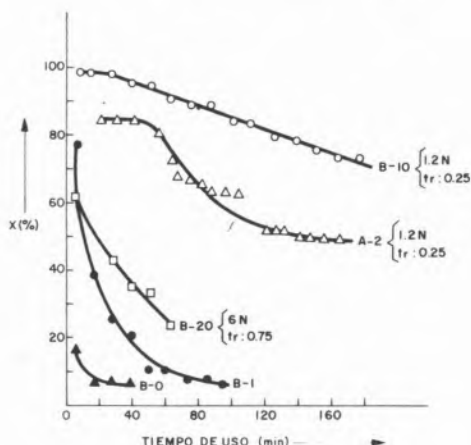


Fig. 4

6. DESMETALIZACION Y MEJORAMIENTO DEL CRUDO PESADO (MORICHAL) DE LA FAJA PETROLIFERA DEL ORINOCO

Se comparan los resultados de la desvanadización, desulfuración, gravedad API y viscosidad para el crudo, antes y después de ser sometido al proceso de reacción en presencia de los catalizadores B-1, B-10 y A-2 respectivamente. El crudo es diluido con kerosen en una relación de cuatro partes de crudo y una parte del diluyente. Las propiedades del crudo una vez diluido y después del tratamiento catalítico en presencia de hidrógeno, están resumidas en la tabla 6 (3).

Tabla 6

Características del crudo	antes de procesar	procesado con B-1	procesado con B-10	procesado con A-2
gravedad API	13,9	18,5	20,7	25,5
viscosidad (c.s.u. 100 °F)	3800	550	300	130
ppm de vanadio	388	HDV: 57 %	HDV: 68 %	HDV: 91 %
(%) peso de azufre	2,89	HDS: 36 %	HDS: 36 %	HDS: 32 %

HDV: hidrodesvanadización

HDS: hidrodesulfuración

Estos resultados parciales, indican que el crudo obtenido después de procesarlo con los catalizadores desarrollados, es un producto considerado en la escala de los crudos medianos ($>21^{\circ}$ API). Además ha disminuido su contenido de vanadio en un 91% y azufre en un 31%; aumentando así su valor agregado.

BIBLIOGRAFIA

1. WRIGHT W. G., Pat. U.S.A., N° 2, 464, 127, 43, 4004 ee (1949).
2. TALVENHEINO G., Pat. U.S.A., N° 2, 973, 328, 55, 11825 (1961).
3. SEPULVEDA, G., DELGADO A., WIX R., TESORERO N., ROA P., CARRION N., ROSA-BRUSSIN M., GARCIA J., «Un proceso para la desmetalización de petróleos pesados venezolanos», VI Cong. Interam. Ing. Quim., Caracas, julio 1975.

ABSTRACT

The properties of some natural solids have been studied in order to optimize their craking activity for subsequent use as demetalization catalysts for heavy crude oil. Two kinds of clay were used as raw material, which underwent different acid pretreatments to remove undesirable contaminants such as heavy and alkaline metals. The former are known to promote coke formation. The effect of the pretreatment upon catalyst activity, mechanical strength, contaminant removal and texture properties is described. A serie of catalysts which satisfactory catalytic activity for demetalization and improvement of crude oils were developed from these clays.

DISCUSION

A. CORTES: Como Ud. sabe las arcillas tratadas se utilizaron ya hace años en estas reacciones de craqueo previamente a la sílice-alúmina sintética, a los tamices moleculares. Entonces una variable fundamental estudiada era la acidez producida durante el tratamiento.

Mi pregunta es han tratado de medir la acidez de sus catalizadores y relacionarla con la actividad catalítica?

M. ROSA-BRUSSIN: Pensamos completar el estudio, incluyendo las mediciones de la acidez superficial.

H. PEREZ-VILLAGOMEZ: Cuando usted habla de sus arcillas naturales, se refiere a las que comunmente se conocen como tipo mont-morillonito? — quiero decir, montmorillonítico estructuralmente hablando?

M. ROSA-BRUSSIN: Nuestra arcilla, contiene en parte el tipo montmorillonito.

J. BLANCO: La sílice-alúmina amorfa natural o sintética pré utilizada como catalizador de craqueo hasta que fué sustituida por silico-aluminatos cristalinos (zeolitas). Que objeto práctico tiene volver á utilizar aquellos productos?

M. ROSA-BRUSSIN: Hemos utilizado arcillas, con el fin de tratar un petróleo pesado (10° API) para mejorarlo, aumentando así su gravedad API y reduciendo el contenido de metales y azufre. Las arcillas empleadas, se encuentran en grandes cantidades en Venezuela, con un costo de explotación y optimización, inferior al de las zeolitas sintéticas. Además del aspecto económico favorable, el empleo de materia prima nacional reduce en cierta medida la dependencia tecnológica en materia de catalizadores.

G. ETIENNE BERUMEN: Cual es el % de C en el catalizador usado?

M. ROSA-BRUSSIN: Alrededor de 3 %.

C. NUNES: Qual é o principal metal alcalino que se pretende remover?

Concorda que o ácido sulfúrico é o mais eficaz na remoção de Fe e Al?

M. ROSA-BRUSSIN: Se pretende remover el sodio y el potasio.