

APLICACIÓN DEL MÉTODO TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS PARA DETERMINAR LA ACIDEZ TOTAL EN CATALIZADORES DE LAS UNIDADES DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO PROVENIENTES DEL SISTEMA DE REFINACIÓN VENEZOLANO

APPLICATION OF POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD TO DETERMINE THE TOTAL ACIDITY OF FLUIDIZED CATALYTIC CRACKING CATALYSTS FROM THE VENEZUELAN REFINING SYSTEM.

Zogehil Puentes D.¹, Reyna Z. Chaive T.², Aleixandre Chirinos D.³,
Angel B. Rivas H.², Erich E. Salazar C.².

INTEVEP S.A. 1Laboratorio de conversión catalítica de destilados, Gerencia de Refinación. 2Laboratorio de tamices moleculares, Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización. 3Laboratorio de nitrógeno y titulaciones, Gerencia de Soporte Tecnológico. Los Teques, 1201, Miranda - Venezuela.
Email: puentesz@pdvsa.com

Recibido: 05-01-2022

Aceptado: 06-02-2022

RESUMEN

El método de titulaciones potenciométricas es usado como una alternativa a los métodos convencionales de análisis para la determinación de la acidez total de catalizadores de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (CAT-A, CAT-B y CAT-C) provenientes del Sistema de Refinación Venezolano. El método permitió explicar el comportamiento catalítico mostrado durante su evaluación de desempeño, donde la cantidad de coque generada está relacionada directamente con el aumento de la acidez, lo que sugiere que están ocurriendo reacciones de craqueo sucesivo o sobrecraqueo, que dependiendo de la configuración de la unidad puede o no ser favorable. El orden de acidez mostrado es CAT-A < CAT-B < CAT-C. Los catalizadores evaluados pueden ser jerarquizados, de acuerdo a su tendencia a formación de coque, de la siguiente manera: CAT-C > CAT-B > CAT-A.

Palabras Claves: Titulaciones potenciométricas, catalizadores de FCC, sitios ácidos, craqueo catalítico.

ABSTRACT

The potentiometric titrations method has been used as an alternative to determine the total acidity of the catalysts: CAT-A, CAT-B, and CAT-C (Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst from Venezuelan Refining System). The method allows understanding the catalytic performance and its relationship with the acidity. The amount of coke generated in the FCC unit is directly related to an increasing in the catalyst acidity, suggesting that successive cracking or overcracking reactions takes place. The acidity order found for the catalysts is CAT-A < CAT-B < CAT-C. Therefore, a coke formation trend (CAT-C > CAT-B > CAT-A) can be predicted to occur according to the reported acidity trend.

Keywords: Potentiometric titrations, FCC catalysts, acid sites, catalytic cracking.

Zogehil Puentes: . Msc. en Electroquímica Fundamental y Aplicada ULA. Licenciatura en Química ULA (Mérida, Venezuela), profesional I&D principal de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización del Instituto Venezolano del Petróleo (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericias: Catálisis y Electroquímica, email: puentesz@pdvsa.com. **Reyna Z. Chaive:** Msc. en Química UCV. Licenciatura en Química UCV (Caracas, Venezuela), profesional I&D asociado de la Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización del Instituto Venezolano del Petróleo, (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericia: Catálisis, email: chaiver@pdvsa.com. **Aleixandre Chirinos:** Licenciado en Química UCV (Caracas, Venezuela), profesional I&D asociado de la Gerencia de Soporte Tecnológico del Instituto Venezolano del Petróleo, (INTEVEP, Los Teques, Venezuela), pericia: Evaluación de crudos, email: chirinosaar@pdvsa.com

Introducción

En la industria de refinación del petróleo uno de los principales procesos es el craqueo catalítico fluidizado (FCC por sus siglas en inglés), proceso que consiste en la ruptura de cadenas de hidrocarburos mediante el uso de un catalizador. Los catalizadores para el proceso de FCC son polvos finos y porosos compuestos principalmente por una mezcla de: zeolita Y, una matriz y un aglomerante (binder), con sitios ácidos activos, los cuales inician las reacciones de craqueo que causan la ruptura de los enlaces, disminuyendo el tamaño de las moléculas de hidrocarburo que son alimentadas, a saber: gasóleo de vacío / gasóleo de vacío hidrocraqueado (VGO/HVGO, por sus siglas en inglés) y residuo atmosférico a la unidad de FCC.¹

Durante este proceso una fracción de esta alimentación es convertida en coque que reversible o irreversiblemente desactivan sitios ácidos, bien sea por bloqueo de los poros, envenenamiento o ambos, resultando en una pérdida de la actividad catalítica.

Por lo tanto. Realizar una caracterización fisicoquímica de los catalizadores es fundamental para explicar y prever algunas de sus principales propiedades como: la actividad, la selectividad y la estabilidad. Para la determinación del tipo de los centros ácidos se han desarrollado métodos químicos y físicos. Las principales características son: naturaleza, fuerza y densidad de los centros ácidos. Con respecto a la naturaleza existen dos tipos de centros ácidos: centros de Brönsted (donadores de electrones) y centros Lewis (aceptores de electrones). Los métodos convencionales de caracterización de la acidez son: i) Método de titulación, ii) Espectroscopia de infrarrojo, iii) Adsorción de bases (en general, piridina) seguida por espectroscopia de infrarrojo, iv) Desorción a temperatura programada de amoníaco, v) Métodos colorimétricos y vi) Reacciones químicas con moléculas modelo, entre otros.^{2,3}

En este trabajo para la caracterización de la acidez total de tres catalizadores comerciales de las unidades de craqueo catalítico identificados como CAT -A, CAT

-B y CAT-C provenientes del Sistema de Refinación Venezolano, se emplea un método alternativo llamado titulación potenciométrica.⁴⁻¹⁰

El método permite determinar la acidez global o total de forma práctica, económica y sencilla en un tiempo menor a los métodos convencionales, con solo contar con un medidor de pH que con un simple cambio de modalidad puede realizar medidas potenciométricas. Posteriormente, estas mediciones pueden ser correlacionadas con la formación de coque en la superficie de los catalizadores, para así entender el comportamiento que presentan estos sólidos catalíticos durante la evaluación de su actividad catalítica.^{9,11,12}

Metodología experimental

Titulaciones potenciométricas

Para llevar a cabo la determinación de sitios ácidos totales se utilizó el método de titulación potenciométrica usando una celda electroquímica que consta de un electrodo de trabajo de vidrio marca Metrohm y un electrodo de referencia de Ag/AgCl acoplado a un titulador automático Metrohm, modelo 785 DMP Titrino, con un agitador Metrohm modelo 728. La estabilidad del potencial del electrodo de referencia se mide rutinariamente versus un electrodo normal de hidrógeno. Se seleccionaron tres catalizadores de FCC denominados CAT-A, CAT-B y CAT-C, a los cuales se les eliminó el agua fisisorbida a 120^oC por un tiempo de 1 hora^{13,14}, luego se pesó aproximadamente 0,10 – 0,15 gramos de cada muestra y se colocaron en las celdas electroquímicas respectivas.^{9,12}

Se agregó 50 mL de acetonitrilo y se agitó vigorosamente para formar un slurry durante 10 min; el titulante empleado es una solución 0,025N de n-butilamina (n-BTA) en acetonitrilo. La neutralización de los sitios ácidos se realiza adicionando 0,2 mL del titulante y tomando las medidas cada 2 minutos. Se adiciona la solución titulante hasta observar que las lecturas permanecen constantes. El tiempo total de análisis es de 6 horas. Es de resaltar que no se utilizó agua

y otro agente inorgánico como el hidróxido de sodio (NaOH) para la determinación de la acidez con esta metodología debido a que en estos medios normalmente ocurren reacciones de extracción de silicio, es decir, el catalizador cambia sus propiedades físicas y químicas y las mediciones de acidez no serán las correctas.¹⁵

En la Figura 1 se muestra el sistema experimental utilizado.



Figura 1. Sistema de titulaciones potenciométricas.

Determinación del contenido de carbono

Para la determinación del contenido de carbono, se usó un analizador elemental por combustión marca LECO, modelo CS-600, que emplea aceleradores de combustión (iron chip y lecocel II). En el portamuestra se colocan 0,1-0,2 g de muestra con 1g de cada uno de los aceleradores y se coloca en contacto con una corriente de oxígeno de 10-12 L/min a una temperatura de 600°C para producir CO₂ a partir del carbono depositado en el sólido. Estas especies son detectadas y cuantificadas por medio de un detector de infrarrojo. El valor del carbono obtenido se relaciona con la masa de la carga para obtener el porcentaje (%) de coque presente.¹⁶

Resultados y discusión

Basados en la metodología experimental, a continuación, se presentan los resultados, mostrando el comportamiento de las medidas de las titulaciones potenciométricas de cada catalizador para la determinación de su acidez total.

En la Figura 2 se observan los resultados de las titulaciones potenciométricas de los tres catalizadores de craqueo catalítico: CAT-A, CAT-B y CAT-C, donde se observa la disminución del potencial en función de la adición de agente titulante. Algunos autores^{9,11,17} establecen intervalos para el tipo de sitio ácido de sólidos en función de los valores de potencial medido. En la Tabla 1 se resumen los cuatro (4) tipos de sitios ácidos para los dos electrodos de referencia frecuentemente más utilizados, empleando un electrodo de trabajo de vidrio.

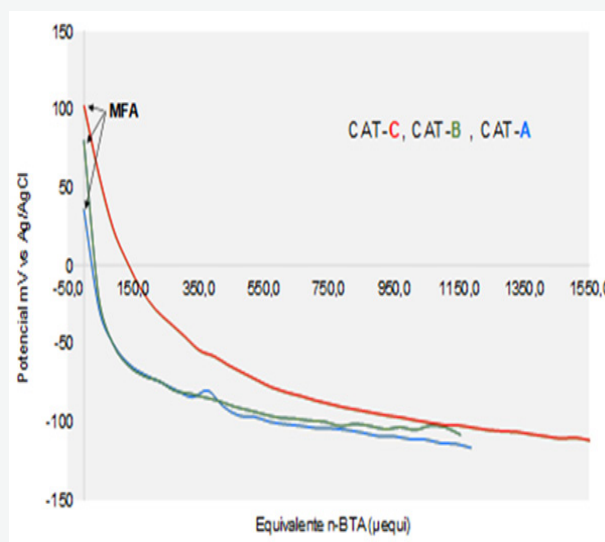


Figura 2. Titulación potenciométrica de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del sistema de refinación venezolana CAT-A, CAT-B y CAT-C.

Tabla 1. Tipo de sitios ácidos en función del potencial medido.^{9, 11, 17}

| Tipo de sitio ácido | E (mV) vs Calomel saturado | E (mV) vs Ag/AgCl (KCl saturado) |
|---------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Muy fuerte | >100 | >145 |
| Fuerte | 0 < E < 100 | 45 < E < 145 |
| Débil | -100 < E < 0 | -55 < E < 45 |
| Muy Débil | < -100 | < -55 |

La primera medida obtenida con el potenciómetro corresponde a la máxima fuerza ácida (MFA) de la muestra. Se puede observar para la serie estudiada que el catalizador C presenta una mayor MFA respecto a CAT-A y CAT-B.

Las distribuciones ácidas obtenidas para cada una de las muestras se presentan en

la Tabla 2, donde se puede apreciar que sólo los catalizadores B y C poseen sitios ácidos fuertes, siendo este último (CAT-C) el sólido que presenta aproximadamente 3 veces más sitios ácidos fuertes respecto al CAT-B. De igual forma, el CAT-C presenta el mayor número de sitios débiles y muy débiles (valores de potencial negativos) respecto a los sólidos estudiados, incluso el número total de sitios ácidos supera significativamente a los CAT-A y CAT-B, como se observa en las Figura 2 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 2. Tipos de sitios ácidos de los catalizadores CAT-A, CAT-B, CAT-C

| Tipos de sitios ácidos | CAT-A | CAT-B | CAT-C |
|---|--------|--------|--------|
| Masa (g±0,0001) | 0,1060 | 0,1081 | 0,1129 |
| Número total de sitios ácidos (µeq/g cat) | 760 | 1028 | 1694 |
| Muy fuertes | 0 | 0 | 0 |
| Fuertes | 0 | 15 | 62 |
| Débil | 107 | 93 | 299 |
| Muy débil | 653 | 920 | 1333 |

Aunque en el proceso de FCC la acidez juega un rol importante, la interacción de las moléculas de hidrocarburos con la superficie del sólido también lo es, una mayor densidad de sitios ácidos podría conducir a la formación de coque y a su vez a la desactivación más rápida del catalizador.

Para determinar la cantidad de coque formado en la superficie del sólido se determina el porcentaje de coque en los sólidos luego de una evaluación catalítica con una carga o alimentación estándar y a una relación catalizador/carga (Cat/Oil) de 4. Se establece que el CAT-C posee el mayor porcentaje de coque, y que la tendencia a la retención de coque sigue el mismo comportamiento respecto a la acidez de los sólidos (Figura 3). La producción de coque es importante dentro del balance energético de las unidades de craqueo catalítico pues permiten: i) Calentar la alimentación a la temperatura de reacción, ii) Proveer energía al sistema ya que la reacción de craqueo catalítico es endotérmica, iii) Calentar el aire de combustión, iv) Permite mantener la temperatura del regenerador, v) Proveer el calor perdido en el reactor/regenerador y vi) Calentar el vapor a la salida del

regenerador. Sin embargo, un aumento en el coque adsorbido en el catalizador puede afectar el calor de combustión, aumentando la temperatura del regenerador comprometiendo la metalurgia de las unidades cuando este excede los valores de diseño de la misma.¹⁸

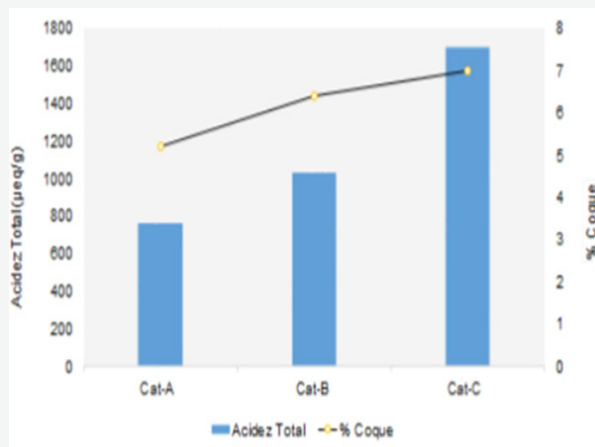


Figura 3. Acidez total y cantidad de coque generado durante la evaluación de desempeño de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del Sistema de Refinación Venezolano: CAT-A, CAT-B y CAT-C.

Por tanto, los catalizadores evaluados pueden ser jerarquizados, de acuerdo a su tendencia a formación de coque, de la siguiente manera:

CAT-C > CAT-B > CAT-A

La medida de acidez en catalizadores de FCC, como se ha mencionado, es importante en las reacciones de craqueo catalítico en cuanto a la interacción del hidrocarburo sobre la superficie del catalizador pues debe existir un proceso de adsorción-desorción reversible que permita la interacción del reactante con el sitio activo y la liberación deseada de los productos de reacción para así disminuir la oclusión y formación de coque en los poros del catalizador, evitando así la desactivación y por ende una menor conversión.¹⁹

En este trabajo también se muestra un estudio de despojabilidad con nitrógeno que simula la capacidad de desorción de los productos y carga sin reaccionar de la superficie del catalizador en el tiempo, una vez que ha concluido el proceso reactivo

de craqueo a la relación catalizador/carga deseada. Para ello se evalúa la cantidad de coque presente en el catalizador gastado una vez concluida la reacción, en función del tiempo de despojamiento (Figura 4).

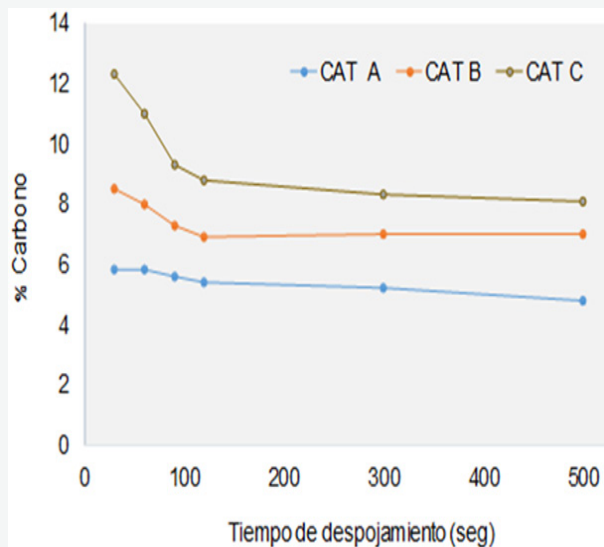


Figura 4. Estudio de despojabilidad durante la evaluación de desempeño de los catalizadores de craqueo catalítico provenientes de las unidades del sistema de refinación venezolano: CAT-A, CAT-B y CAT-C.

El contenido de coque en el catalizador sería indicativo de la cantidad de hidrocarburo remanente en el catalizador luego del proceso de despojamiento en la unidad comercial. Los catalizadores alcanzan un contenido de coque aproximadamente constante. La rapidez (cantidad de

hidrocarburos retirada por unidad de tiempo) con que se alcanza este valor de coque final, indica la facilidad con que se realiza el despojamiento. La capacidad de despojabilidad de cada catalizador será un indicativo de los requerimientos de vapor y tiempos de residencia necesarios durante la etapa de despojamiento en la unidad comercial.

En la Figura 4 se puede observar que el catalizador CAT-C presenta una mayor facilidad para el despojamiento de los hidrocarburos ocluidos, con respecto a los catalizadores CAT-A y el CAT-B (en ese orden), debido a que la rapidez de despojamiento (pendiente de la gráfica) en tiempos de despojamiento cortos (<100 seg) es más pronunciada. Esto significa que requiere tiempos de despojamiento cortos para lograr una disminución significativa la cantidad de hidrocarburos ocluidos (hidrocarburos y coque).

Todos los catalizadores evaluados muestran un comportamiento similar (estable) después de los 120 segundos de despojamiento, sin embargo, la cantidad de coque quimisorbido en el CAT-C no es favorable para algunas unidades de craqueo, ya que se ve comprometida la metalurgia por el aumento de la temperatura en el regenerador. Un control en la acidez de estos catalizadores se haría favorable para su uso en determinadas unidades de FCC.

Conclusión

La técnica de titulación potenciométrica permitió determinar la acidez total para los catalizadores CAT-A, CAT-B y CAT-C, mostrando que los catalizadores tienen diferentes sitios ácidos que varían entre fuertes y débiles. La tendencia en acidez obtenida fue: CAT-C > CAT-B > CAT-A

Los estudios de acidez y los análisis de determinación de coque obtenido muestran que el rendimiento de coque aumenta cuando la acidez se incrementa y esto puede ser o no favorable para el uso de estos catalizadores en las diferentes unidades de craqueo catalítico fluidizado, ya que se ve comprometida la metalurgia por el aumento de la temperatura en el regenerador en las unidades de FCC del Sistema Refinador Venezolano.

Referencias

- 1.- Vogt ETC, Weckhuysen BM. 2007. Fluid Catalytic cracking: recent development on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem. Soc. vol. 44, no. 4, 457-509. ISSN 0161-4940.

- 2.- Droguett S. 1983. Elementos de catálisis Heterogénea. Editorial O.E.A. 109
- 3.- Malinowski S, Szczepanska S. 1963 Studies on Solid Catalysts with a Basic Character I. Journal of Catalysis vol. 2, 310–314.
- 4.- Tanabe K. 1971. Solid acids and bases. Their Catalytic Properties. 1st Edition. Academic Press.
- 5.- Goldstein M. 1968. Measurement of acidity of surfaces in experimental methods, in catalytic research, volume I. Anderson, Robert. Academic press.
- 6.- Deeba M, Keith H. 1979. The Measurement of Catalyst Acidity. I. Titration measurements. Journal of catalysis, vol. 60, 417–429.
- 7.- Cid R, Pecchi G. 1985. Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. Applied Catalysis, vol. 14, 15–21.
- 8.- Clark R, Ballou E, Barth R. 1960. The relation of catalyst acidity to the electrode potential recorded in an automatic titration. Analytica Chimica Acta, Vol. 23, 189–195.
- 9.- García R, Robles S. 2008. Determinación de acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina. Revista Enlace Químico, Universidad de Guanajuato, vol. 1, 1–10.
- 10.- Purwaningsih A, Kristanti A, Mardho D, Saraswati D, Putri N, Saputri N, Hartati. 2019. Determination of brønsted acid sites in porous aluminosilicate solid catalysts using volumetric and potentiometric titration method. IOP Conference Series. Earth and Environmental Science; Bristol Vol. 217, Iss. 1. doi:10.1088/1755-1315/217/1/012002
- 11.- García R. 2010. Evaluación de la acidez superficial de óxidos de circonio modificados con tungsteno y molibdeno. Revista Boliviana de Química, vol. 27, pp. 1–6.
- 12.- Rodríguez I, Castillo A, García R, Melo J, Alonzo G, Silva R. 2009. Uso del Caolin activado como soporte de un prototipo de catalizador en la isomerización de n-pentano. Revista Afinidad. Vol. 66. 307-313.
- 13.- Guillén Y, López A, Delgado B, Mora K, Escobar V. 2009. “Control de los parámetros de cristalización en la síntesis de zeolita Ofretita” Actas del XVII Congreso Venezolano de Catálisis, Choroní, Venezuela.
- 14.- Morales-Pacheco P, Domínguez JM, Bucio L, Álvarez F, Sedran U, Falco M. 2011. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. Catalysis Today. Vol. 166. 25-38.
- 15.- Tao Y, Kanoh H, Abrams L, Kaneko K. 2006. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. Chemical Reviews.106 (3), 896-910.
- 16.- Galiasso R, Bradas C, García W, Ramírez de Agudelo M, Rodríguez E. 1985. Hidrotratamiento de gasóleos livianos craqueados. Revista Técnica Intevep. Vol. 5 N° 2. 175-188
- 17.- Escobar A. 2011. Obtención de un catalizador ácido derivado de almidón de yuca para la síntesis de ésteres grasos. Universidad del Cauca. Facultad de ciencias naturales, exactas y de la educación. Departamento de Química. Popayán.

- 18.- Cerqueira H, Caeiro G, Costac L, Ribeiroc F. 2008. Deactivation of FCC catalysts. Review. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 292. 1–13.
- 19.- Montgomery J. 1999. Guía para craqueo catalítico fluidizado. Columbia, Maryland:© 1993 W.R Grace & Co.–Conn; parte 3, 215-231.