

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**VALORISATION OF SECONDARY STREAMS,
TYRES AND PLASTICS IN THE
WASTE-REFINERY**

MEMORIA

**Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
presenta**

Don Roberto Palos Urrutia

Leioa, mayo, 2018

Llegado este momento, toca volver la vista hacia atrás y hacer balance de los 4 últimos años. Por ello, quisiera en las siguientes líneas expresar mi gratitud a todas aquellas personas que me han acompañado en los buenos y malos momentos ocurridos durante el desarrollo de la Tesis.

Primeramente quisiera dar las gracias al Dr. J.M. Arandes por darme la oportunidad de realizar esta Tesis Doctoral y por su eterna disponibilidad y paciencia para escuchar los pormenores ocurridos. No es menor mi gratitud hacia el Dr. J. Bilbao ya que sin su capacidad de abstracción y globalización este documento seguiría siendo un bosquejo de ideas inconexas.

Quiero agradecer al Dr. P. Castaño y a la Dra. A. Gutiérrez, pioneros en el hidroprocesado, su ayuda a lo largo de este tiempo. Pedro, gracias por haber sido un guardián entre el centeno y haber impedido en innumerables ocasiones mi caída en el precipicio. Alazne, gracias por tu ayuda para recorrer el camino de baldosas amarillas que componen esta Tesis.

T. Cordero y A. Atxutegi también merecéis una mención especial. Tomás, gracias por tu ayuda experimental y por contagiarme de tu pasión por la investigación. Aitor, gracias por brindarme tu ayuda y conocimiento en el mundo del modelado cinético, sin ellos no hubiera sido posible poner la guinda a la Tesis.

A todas aquellas personas con las que he tenido la suerte de coincidir en el laboratorio os estoy agradecido, ya que en mayor o menor medida todos habéis contribuido a ampliar mis horizontes y, de manera consecuente, a esculpir esta obra.

Thanks to Prof. J. Thybaut for giving me the opportunity to work under his supervision at the Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering at Ghent University (Belgium). Being a member of your research group and having the opportunity of assisting to CaRE events has been an awesome experience. Dank je.

A mis aitas, Francisco y M^a Isabel, por vuestra fe incondicional en mi y haberme enseñado a soñar en grande y que todo lo que necesito lo llevo dentro de mí. No encuentro palabras con las que plasmar mi gratitud, ya que mi agradecimiento hacia vosotros no tiene comparación.

Maidier, mi compañera de viaje, mi mayor agradecimiento a tu paciencia, comprensión, confianza y cariño infinitos. En definitiva, gracias por estar siempre ahí.

Leioa, mayo de 2018.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. CAPACIDAD DE LA REFINERÍA PARA EL RECICLADO	7
1.1.1. Mercado del petróleo	9
1.1.1.1. Situación actual	9
1.1.1.2. Condicionantes de mercado y medioambientales	11
1.1.2. La Refinería de Residuos	14
1.1.2.1. Biomasa lignocelulósica	15
1.1.2.2. Residuos plásticos	19
1.1.2.3. Neumáticos fuera de uso	23
1.2. HIDROPROCESADO	29
1.2.1. Aspectos generales	29
1.2.1.1. Hidrotratamiento (HT)	31
1.2.1.2. Hidrocraqueo (HC)	34
1.2.1.3. Reacciones secundarias	36
1.2.2. Catalizadores	37
1.2.2.1. Función metálica	38
1.2.2.2. Función ácida	39
1.2.3. Nuevas alimentaciones	40
1.2.3.1. Corrientes de refinería	41
1.2.3.2. Bio-oil	43
1.2.3.3. Líquido de pirólisis de neumáticos	45
1.2.3.4. Derivados de la pirólisis de plásticos	47
1.2.3.5. Otras corrientes residuales	48
1.2.4. Modelado cinético del hidrogenado	49
1.2.4.1. Modelos de <i>lumps</i> discretos	50
1.2.4.2. Modelos de <i>lumps</i> continuos	53

2. EXPERIMENTAL	59
2.1. FEEDSTOCKS	59
2.1.1. Light cycle oil	59
2.1.2. Scrap tyres pyrolysis oil	64
2.1.2.1. Production	64
2.1.2.2. Characterization	65
2.1.3. High density polyethylene	69
2.2. CATALYSTS	70
2.2.1. Description and preparation	70
2.2.2. Characterization	72
2.2.2.1. Metal content	72
2.2.2.2. N ₂ adsorption-desorption isotherms	73
2.2.2.3. Mercury porosimetry	73
2.2.2.4. X-ray diffraction (XRD)	74
2.2.2.5. Temperature programmed desorption (TPD)	74
2.2.2.6. Nature of acidic sites	75
2.2.2.7. Temperature programmed reduction (TPR)	76
2.2.2.8. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)	76
2.2.2.9. UV-Vis spectroscopy	76
2.2.2.10. Transmission electron microscopy (TEM)	77
2.3. REACTION SYSTEMS AND PROCEDURES	78
2.3.1. Fixed bed reactor	78
2.3.1.1. Description	78
2.3.1.2. Reaction procedure	80
2.3.2. Stirred tank reactor	81
2.3.2.1. Description	81
2.3.2.2. Reaction procedure	82
2.4. PRODUCT IDENTIFICATION AND ANALYSIS	84
2.4.1. Gas product	84
2.4.2. Liquid product	85
2.4.2.1. Simulated distillation	85
2.4.2.2. Composition	86

2.4.2.3. Sulphur content	86
2.4.2.4. RON index	87
2.4.2.5. Cetane index	88
2.4.3. Coke content	88
2.4.4. Reaction indexes	89
3. LCO HYDROPROCESSING	93
3.1. COMMERCIAL CATALYSTS	94
3.1.1. Properties	94
3.1.2. Kinetic behaviour	103
3.1.2.1. Hydrodesulphurization	103
3.1.2.2. Hydrodearomatization	105
3.1.2.3. Hydrocracking	106
3.2. NEW CATALYSTS	110
3.2.1. Properties	110
3.2.2. Kinetic behaviour	119
3.2.2.1. Hydrodesulfurization	119
3.2.2.2. Hydrodearomatization	121
3.2.2.3. Hydrocracking	122
3.2.3. Catalyst deactivation	125
4. LUMP BASED KINETIC MODELLING OF THE HYDROPROCESSING OF LCO	131
4.1. METHODOLOGY	132
4.2. HYDRODESULPHURIZATION	134
4.2.1. Experimental results	134
4.2.2. Kinetic modelling	136
4.3. HYDRODEAROMATIZATION	140
4.3.1. Experimental results	140
4.3.2. Kinetic modelling	140
4.4. HYDROCRACKING	148

4.4.1. Experimental results	148
4.4.2. Kinetic modelling	148
4.5. OPTIMAL OPERATING CONDITIONS	153
5. SINGLE-EVENT MICROKINETIC MODELLING OF THE HYDROPROCESSING OF LCO	159
5.1. SINGLE-EVENT CONCEPT	160
5.2. REACTION SCHEME AND KINETIC EQUATIONS	162
5.3. RATE EQUATIONS	164
5.3.1. Hydrocracking	164
5.3.1.1. Rate equations for the elementary steps	164
5.3.1.2. Re-lumping	166
5.3.1.3. Lumped rate equations	166
5.3.2. Hydrodearomatization	168
5.3.3. Hydrodesulphurization	171
5.4. SIMULATION OF THE FIXED BED REACTOR	172
5.4.1. Design tools	172
5.4.1.1. Mass balance	172
5.4.1.2. Energy balance	173
5.4.1.3. Pressure drop	174
5.4.1.4. Thermodynamic equilibrium	174
5.4.1.5. Estimation of physical properties	176
5.4.2. Simulation results	177
5.4.2.1. Fitting of experimental results	178
5.4.2.2. Axial profile of the components in the reactor	178
6. CO-FEEDING OF STPO AND HDPE WITH LCO	187
6.1. CO-FEEDING OF STPO	189
6.1.1. Hydrodesulphurization	189
6.1.2. Hydrodearomatization	191
6.1.3. Hydrocracking	192

6.2. CO-FEEDING OF HDPE	196
6.2.1. Hydrodesulphurization	198
6.2.2. Hydrodearomatization	199
6.2.3. Hydrocracking	200
6.2.4. Hydrogen consumption	202
7. RESUMEN	207
8. CONCLUSIONES	211
9. NOMENCLATURE	219
10. BIBLIOGRAPHY	233
ANEXO A	261
A.1. COEFICIENTES DE REACCIÓN <i>SINGLE-EVENT</i>	261
A.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LAS ETAPAS ELEMENTALES	265
A.3. <i>RE-LUMPING</i>	268
A.3.1. Ecuaciones cinéticas	269
A.3.2. Coeficientes de <i>lumping</i>	270
A.3.3. Cálculos basados en la estructura <i>single-event</i>	272
A.3.4. Hidrocraqueo de parafinas	273
A.3.5. Hidrocraqueo de naftenos	279
ANEXO B	285
B.1. CONDICIONES DE REACCIÓN	285
B.2. HIDRODESULFURACIÓN	285
B.3. HIDRODEAROMATIZACIÓN	287
B.4. HIDROCRAQUEO	288
B.5. CONSUMO DE HIDRÓGENO	291

OBJETIVOS

La compleja evolución del mercado de la industria del petróleo, y del contexto internacional en torno a la energía y el medio ambiente, ha puesto a las refinerías en una encrucijada ante, por un lado, la progresiva menor disponibilidad de petróleo y la menor calidad de éste, por otro lado, los requerimientos de calidad de los combustibles (por la creciente severidad de la legislación medioambiental) y además, por el empuje comercial de las energías alternativas, bien fósiles (gas natural, carbón), renovables, y en algunos ámbitos geográficos la nuclear. Todo esto, afortunadamente para el sector, en un marco de creciente demanda de combustibles de automoción y de materias primas para la síntesis petroquímica.

La respuesta de las refinerías (lenta por el volumen propio de este sector industrial, por los costes asociados a iniciativas de nuevos inmovilizados y por las incertidumbres del mercado) es la adecuación de sus unidades de producción para la co-alimentación de nuevas alimentaciones, como crudos más pesados, derivados de arenas bituminosas, de biomasa y de residuos de la sociedad de consumo. Las unidades de craqueo catalítico (FCC) y de hidroprocesado, por su versatilidad y escalado, son claves para la valorización de nuevas alimentaciones y están siendo objeto de importantes esfuerzos de actualización y de innovación tecnológica, definiendo nuevos escenarios como el de la Biorefinería.

Un objetivo general prioritario para la sostenibilidad de las refinerías es mejorar la calidad de sus productos, valorizando corrientes que han pasado a tener un interés secundario, generalmente porque su composición no es adecuada para la comercialización. Así, es una situación generalizada disponer de un excedente de corrientes con elevado contenido de aromáticos, y por tanto no válidas para incorporar directamente a los *pools* de combustibles de automoción.

Además, un objetivo de creciente interés económico consiste en incluir a la industria refinera en la política del reciclado de los residuos generados por la sociedad de consumo. En el escenario del reciclado, tanto neumáticos como plásticos se producen a partir de materias primas derivadas del petróleo, y por tanto resulta lógico (filosofía del grupo de investigación y de esta Tesis Doctoral) que la valorización de los productos de la pirólisis de neumáticos y de los plásticos se realice en el marco de una refinería (Refinería de Residuos). En este sentido,

una estrategia racional es poner en valor la sinergia entre los progresos de las tecnologías de valorización de residuos y de las unidades de refinería, combinando ambas actividades: i) la pirólisis rápida de los residuos de forma deslocalizada, mediante unidades versátiles, sencillas y respetuosas con el medio ambiente, que pueden ser instaladas en los puntos de recogida y clasificación de residuos, y que incluso puedan ser desplazables, cuya finalidad sea la producción de la fracción líquida, que sería almacenada y posteriormente transportada hasta una refinería; y, ii) el procesado de esta fracción líquida en refinería mediante co-alimentación a unidades que, como las de FCC, hidroprocesado o *coker*, tienen capacidad y versatilidad adecuadas para tratar estas nuevas alimentaciones. De esta forma, la refinería puede tratar a gran escala alimentaciones homogéneas y de composición definida (que puede ser normalizada) y, por otro lado, los productos se incorporarían junto con las corrientes habituales a las unidades de separación y adecuación de la calidad de los productos, para que estos cumplan con los requerimientos de los mercados de combustibles y materias primas.

Atendiendo a estas premisas, en esta Tesis Doctoral se ha planteado como principal objetivo el contribuir al desarrollo tecnológico de la valorización, mediante hidroprocesado, de corrientes de refinería de interés secundario y de corrientes derivadas de los residuos de la sociedad de consumo, para obtener corrientes de productos integrables con las corrientes de los *pools* de combustibles de refinería. Este objetivo principal tiene dos vertientes, la intensificación de la valorización del petróleo y la integración de las refinerías en la política de reciclado, que corresponden a dos vectores de actuación en el concepto de Refinería de Residuos (*Waste-Refinery*).

Para cumplir este objetivo general, se ha estudiado en primer lugar el hidroprocesado de una corriente aromática de refinería, el aceite de ciclo ligero (LCO), corriente aromática de la unidad de craqueo catalítico (FCC), cuya producción es importante a pesar de los esfuerzos de minimización.

En el hidroprocesado de LCO, el grupo de investigación ya dispone de la experiencia de una Tesis Doctoral [1], en la que en condiciones de hidrocrqueo, se utilizaron catalizadores de Pt-Pd soportados en diversas zeolitas para determinar las condiciones de operación adecuadas para maximizar la obtención de las fracciones de nafta y destilados medios, minimizando la desactivación por coque. No obstante, el LCO, además de un alto contenido de poliaromáticos de elevado peso molecular, tiene un notable contenido de compuestos heteroatómicos, con importantes contenidos de S y N, lo cual conlleva la rápida desactivación de los catalizadores por envenenamiento de las fases metálicas. Por tanto, la eliminación de estos heteroátomos se ha convertido en el aspecto clave del estudio a realizar. En este contexto, se ha estudiado el hidroprocesado de LCO no como una etapa finalista para obtenerse los combustibles de automoción, sino como una etapa

previa, en la que mediante el empleo de catalizadores basados en metales de transición (de bajo coste) se eliminan las moléculas que contienen S y N hasta niveles que garanticen el no envenenamiento de los catalizadores en una segunda etapa de hidrocraqueo, en la que se utilizarán metales nobles. Este estudio, por la singularidad de las alimentaciones, requiere el ensayo de un amplio abanico de catalizadores comerciales y de catalizadores preparados en el laboratorio, con objeto de seleccionar los más adecuados para cada alimentación y distribución de productos, y para mejorar el conocimiento de la relación propiedades-comportamiento cinético en este tema (el de desarrollo de nuevos catalizadores) que estará permanentemente abierto a nuevas iniciativas.

Para progresar en la integración de la industria del refino en la política de reciclado de los residuos de la sociedad de consumo, se ha fijado la atención en el reciclado de dos residuos, cuya gestión es muy problemática en la actualidad, y que son producidos a partir de derivados del petróleo: i) los neumáticos fuera de uso y ii) los plásticos (con el HDPE representando a los plásticos mayoritarios, las poliolefinas). Los neumáticos pueden valorizarse mediante pirólisis rápida, para obtener una fracción líquida (STPO) susceptible de ser hidroprocesada en refinería; y, los plásticos pueden disolverse en corrientes de refinería. En una Tesis Doctoral anterior [2] ya se ha estudiado el hidroprocesado de STPO con una estrategia de dos etapas, una primera con catalizadores basados en metales de transición y una segunda, de hidrocraqueo severo con catalizadores basados en metales nobles. En esta línea, se ha considerado más factible para una implantación industrial a corto o medio plazo en refinería, la co-alimentación del STPO (20 %vol) con el LCO, con objeto de obtener una corriente de productos que pueda integrarse en las de refinería para la obtención de los *pools* de combustibles.

El reciclado de plásticos (en este caso HDPE como modelo), ha sido planteado con la consideración de que puede disolverse en LCO, y por su nulo contenido de S y de aromáticos, su co-alimentación (en este caso del 10 %m de HDPE disuelto en LCO), se espera que mejore la calidad de los productos respecto al hidroprocesado de LCO. Cabe señalar que en la co-alimentación de STPO y de HDPE disuelto, el contenido de estos materiales es más grande que el que previsiblemente resulte interesante en refinería, pero estos contenidos se han establecido para tener una evidencia certera de la incidencia de la co-alimentación y facilitar la interpretación de los resultados experimentales.

Otro objetivo de esta Tesis es progresar en el modelado cinético del hidroprocesado de alimentaciones reales, lo que resulta necesario para el desarrollo de las unidades industriales y en particular para la incorporación de nuevas alimentaciones. Con esta intención, se ha establecido un modelo cinético de *lumps* para el hidroprocesado de LCO, que cuantifica por separado el avance de las reacciones de

hidrodesulfuración, hidrodearomatización e hidrocraqueo. Para esta labor de modelado se dispone de la experiencia en el grupo [2] en el modelado cinético del hidroprocesado de STPO.

También se ha establecido un objetivo ambicioso en el modelado cinético, con la propuesta para el hidroprocesado del LCO de un modelo microcinético *single-event*. Esta contribución metodológica se ha realizado gracias al conocimiento adquirido en la estancia en la Universidad de Gante y a la disponibilidad de los programas de análisis de datos desarrollados en esta Universidad. La propuesta para un sistema de reacción tan complejo de un modelo mecanístico presenta grandes dificultades, pero la consideración de la realidad de los mecanismos de las reacciones individuales implicadas y del papel de los centros activos en las mismas, permitirá una simulación más rigurosa del reactor.

CAPÍTULO

1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CAPACIDAD DE LA REFINERÍA PARA EL RECICLADO

La industria del petróleo se encuentra inmersa en una situación de incertidumbre, ante los cambios en el sistema energético mundial como consecuencia de diversos factores socioeconómicos y de las cada vez más exigentes políticas de protección del medio ambiente, con una urgente prioridad de la disminución de emisiones de CO₂, así como de su captura y valorización [3]. Entre los factores que condicionan la economía del petróleo cabe destacar i) la rápida expansión y la reducción de costes de la generación de energía desde fuentes renovables (eólica, mareomotriz, solar, etc.), teniendo en cuenta que desde el año 2010 los costes de la energía solar fotovoltaica, eólica y de baterías han disminuido en un 70, 25 y 40 %, respectivamente; ii) el aumento del consumo de energía eléctrica, que en 2016 igualó en términos económicos al gasto en derivados del petróleo; y, iii) la disponibilidad del gas natural y de esquisto en diferentes regiones de la geografía mundial.

Se estima que la demanda mundial de petróleo y de gas natural siga creciendo hasta 2040, si bien a un ritmo menor, debido a la competencia del sector eléctrico [4], porque se prevé que el consumo de electricidad aumente el 40 % hasta 2050, que es la misma tasa de crecimiento del consumo de petróleo en los últimos 25 años. Además, la intensificación de políticas de prohibición de la venta de vehículos de diésel (ya adoptada por Francia y Reino Unido para 2040), y su sustitución por vehículos eléctricos, aumentará esta tasa de crecimiento. Sin embargo, debe apuntarse que si bien anualmente aumenta el número de consumidores de electricidad en 45 millones, no se cumplirá el objetivo de acceso universal en 2030 establecido por la ONU, y que en los países poco desarrollados se mantendrá un consumo residual de energía a partir de derivados de fuentes fósiles.

Por otro lado, la disponibilidad de gas y petróleo de algunos países productores (entre los que destaca Estados Unidos) y la volatilidad en sus decisiones para fijar el volumen de oferta generan fuertes tensiones en el mercado de estas fuentes de energía y una gran volatilidad en el precio. Ahora bien, hay que destacar que la disponibilidad de petróleo es también consecuencia de la mejora tecnológica y de la inversión económica en su extracción, en localizaciones geográficas y a mayor profundidad, pero que en general se trata de un petróleo de menor calidad y con mayores dificultades de refino.

En esta situación, cabe considerar que el futuro de la economía del petróleo y del gas natural a largo plazo, estará relacionado con la producción de materias primas y, en menor medida, con el sector energético. Ahora bien, hay todavía un largo periodo en el que los

procesos de refinación del petróleo desempeñarán un papel crucial para intensificar la valorización del petróleo, mediante mejoras en sus unidades actuales y con la instalación de nuevas unidades, teniendo además como objetivo reducir el impacto ambiental en la producción y en la posterior combustión de los combustibles. Así, reciben especial atención en refinería los procesos destinados a minimizar el contenido de azufre, nitrógeno y metales en los combustibles de automoción, para hacer frente a las legislaciones medioambientales vigentes en la actualidad, y con una perspectiva de futuro, ante la previsión de que esta legislación será progresivamente más severa.

Los avances en la refinería están permitiendo valorizar petróleos de menor calidad e intensificar la valorización del petróleo, co-alimentando corrientes de interés secundario a unidades como las de craqueo catalítico (FCC) y de hidroprocesado, y además a integrar la operación de estas y otras unidades. Además, y en base a la elasticidad adquirida en la intensificación e integración de los procesos existentes, las refinerías aceptan como alimentación no sólo corrientes secundarias de la propia refinería (residuos de destilación, nafta y gasóleo de coker), sino también otras alimentaciones, en aras de aumentar la capacidad y/o la disponibilidad de materia prima (como el líquido de pirólisis de arenas bituminosas) o de mejorar la composición de los productos (como los aceites vegetales co-alimentados a la unidad FCC).

En este contexto, en esta Tesis se estudia la valorización mediante hidroprocesado, de una corriente secundaria de la unidad FCC, como es el aceite de ciclo ligero (LCO), cuyo elevado contenido de aromáticos y de compuestos de azufre limita su utilización en el *pool* de combustibles diésel. Además, se continúa explorando la capacidad de las unidades de refinería en la valorización de residuos de la sociedad de consumo, estudiando el hidroprocesado conjunto de LCO con líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso (STPO) y polietileno de alta densidad (HDPE), que representa a las poliolefinas, mayoritarias en los plásticos de los residuos sólidos urbanos (RSU). Con la co-alimentación de estas alimentaciones residuales, la refinería (Refinería de Residuos) puede contribuir al reciclado de estos materiales (plásticos, neumáticos), producidos a partir de corrientes de la refinería, lo que contribuiría a intensificar la valorización del petróleo y a resolver un problema medioambiental de gran magnitud, sin perjuicio para la operación en refinería y para la calidad de los productos, si los procesos (en este caso el hidroprocesado) se realizan adecuadamente.

En los siguientes apartados se desarrollan con mayor detalle los hitos que son claves para la comprensión del estado actual de la actuación de las refinerías y de la filosofía de la Refinería de Residuos, para después comentar el estado de desarrollo de la valorización por hidroprocesado de las materias primas aquí estudiadas.

1.1.1. Mercado del petróleo

1.1.1.1. Situación actual

A pesar de la situación de incertidumbre generalizada en el sector, la demanda de barriles de petróleo ha aumentado en 2016 en un 1,5 %, hasta 96558 barriles/día, con una distribución por países del consumo y de la tasa de crecimiento anual que se muestran en la Figura 1.1.

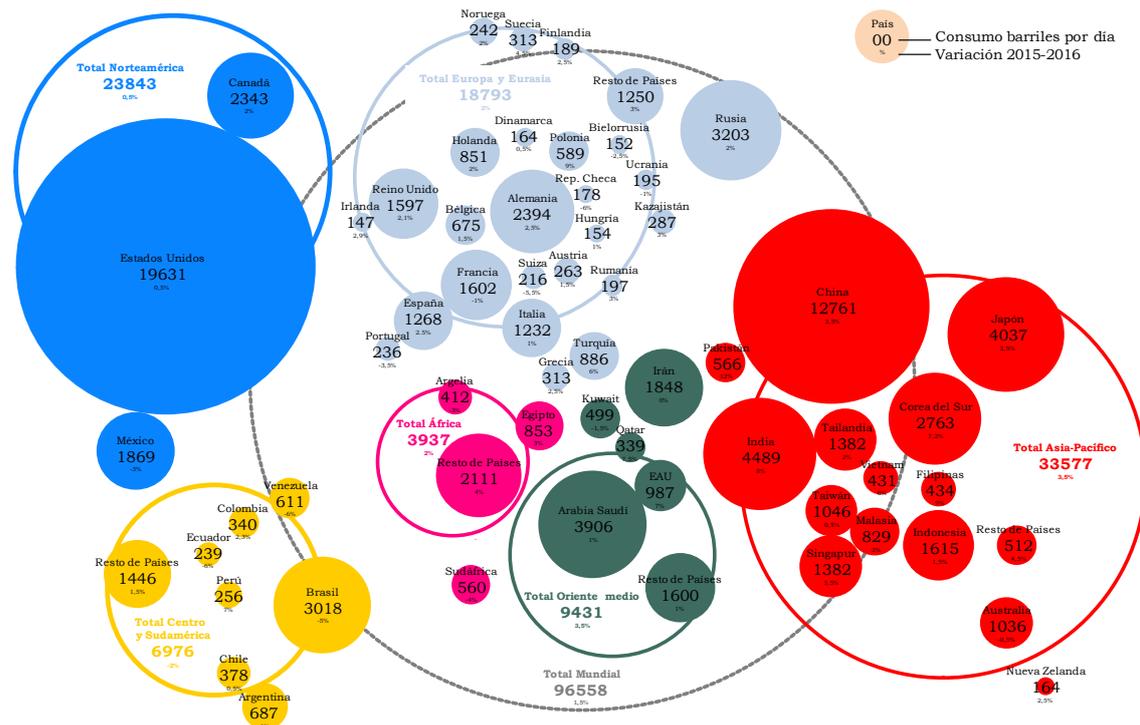


Figura 1.1. Consumo de crudo a nivel mundial en el año 2016 [5].

Estados Unidos es el mayor mercado, con un consumo medio en 2016 de 19631 barriles/día, lo cual representa el 20 % del consumo mundial y con ligero crecimiento respecto al año anterior, del 0,5 %. Esta situación significa un repunte, tras varios años de tasa de crecimiento negativa, como consecuencia del aumento de la producción y consumo de gas natural.

La región Asia-Pacífico ha consumido un total de 33577 barriles/día (3,5 % más que el año anterior) lo cual supone más de un tercio del consumo mundial, con China, India, Japón y Corea del Sur como principales consumidores. Así, el consumo de petróleo en China se situó en 12761 barriles/día, lo cual supone el 13 % del consumo mundial y coloca a este país como el segundo mayor consumidor de petróleo. India ocupa el tercer lugar mundial, con un consumo en 2016 de 4489 barriles/día, un 8 % más que el año anterior, lo que

corresponde al 4,6 % del consumo mundial. Dadas las características de su economía emergente, el consumo de crudo de este país se ha triplicado en los últimos 20 años. Japón tuvo un consumo de 4037 barriles/día, creciendo un 2,5 % respecto al año anterior, y Corea del Sur de 2763 barriles/día con un crecimiento anual del 7,2 %, que indica su potencial a corto plazo como consumidor.

Las regiones de Europa y Eurasia consumieron cerca del 20 % del total, con Rusia como mayor consumidor. Si bien el consumo de este país descendió en la década de 1990, en los últimos años se encuentra en expansión llegando a 3203 barriles/día. En cuanto a los países de la Unión Europea, Alemania, Francia y España (ligeramente por encima de Italia) son los principales consumidores, con 2394, 1602 y 1268 barriles/día, respectivamente. Por su parte, Reino Unido también presenta un consumo relevante con 1597 barriles/día.

Oriente Medio continúa aumentando la capacidad de refino de su petróleo, para diversificar exportaciones y suministrar combustibles de mayor calidad al mercado global. De esta manera, esta región ha tenido un crecimiento anual del consumo del 3,5 %, hasta 9431 barriles/día, con Arabia Saudí como mayor consumidor, con 3906 barriles/día.

En las regiones de Centro y Sudamérica, el desarrollo económico en la última década ha llevado aparejado un crecimiento en la demanda de destilados medios y ligeros, pero con una situación desigual en los diferentes países. La caída del precio del petróleo (del que son exportadores) ha tenido consecuencias negativas en el consumo de combustibles e incluso en la capacidad de refino, por lo que el consumo total de estas regiones ha sido de 6976 barriles/día. El máximo consumidor ha sido Brasil con 3018 barriles/día, con un descenso anual del 5 %. Venezuela se ha visto altamente afectada por su situación política y, siendo uno de los países con mayores reservas de petróleo a nivel mundial, su consumo ha caído en un 6 %, hasta 611 barriles/día.

África, como consecuencia directa de su bajo desarrollo tecnológico y de la alta inestabilidad política en diferentes países, es la región con el menor consumo de crudo, 3937 barriles/día. Dentro de esta región, destaca Egipto, con un crecimiento del 3 % y un consumo de 853 barriles/día.

Con miras al futuro, se estima que hasta el año 2040 la demanda global de petróleo crecerá de forma progresivamente más lenta, hasta un consumo de 111.100 barriles/día. Además, se considera crucial para satisfacer la prevista demanda creciente de combustibles, profundizar en la investigación y desarrollo tecnológico de las unidades de refinería, centrandose el beneficio en el máximo aprovechamiento en la transformación del petróleo. Para ello, se parte de la necesidad de aprovechar la flexibilidad de las unidades ya amortizadas de las refinerías actuales, sin aumentar el número total de refinerías ni realizar inversiones millonarias en las existentes, más allá que las que

se requieran para la adaptación (*revamping*) a la producción de diésel y de gasolina con los requerimientos legales (progresivamente más exigentes). En este sentido, se considera que las refinerías de Estados Unidos están en general capacitadas tecnológicamente para la intensificación e integración de procesos, tal como exigen los retos de calidad de los combustibles, así como para tratar nuevas alimentaciones. Respecto a las refinerías en Europa, se considera que incluso pueden aumentar su capacidad, entendiendo que sólo está parcialmente aprovechada la versatilidad de sus unidades.

1.1.1.2. Condicionantes de mercado y medioambientales

La calidad del petróleo es el primer condicionante de la calidad de los combustibles y de la dificultad de su producción en refinería. La composición del petróleo es muy diferente según la ubicación geográfica del yacimiento, y los petróleos son clasificados como dulces o amargos en función de su contenido en azufre, y como ligeros o pesados en función de su densidad. Atendiendo a estas clasificaciones, en la Figura 1.2 se muestran las características de crudos de diferentes regiones. Se pueden observar grandes diferencias en las características, lo que explica las diferencias en el precio en los correspondientes mercados.

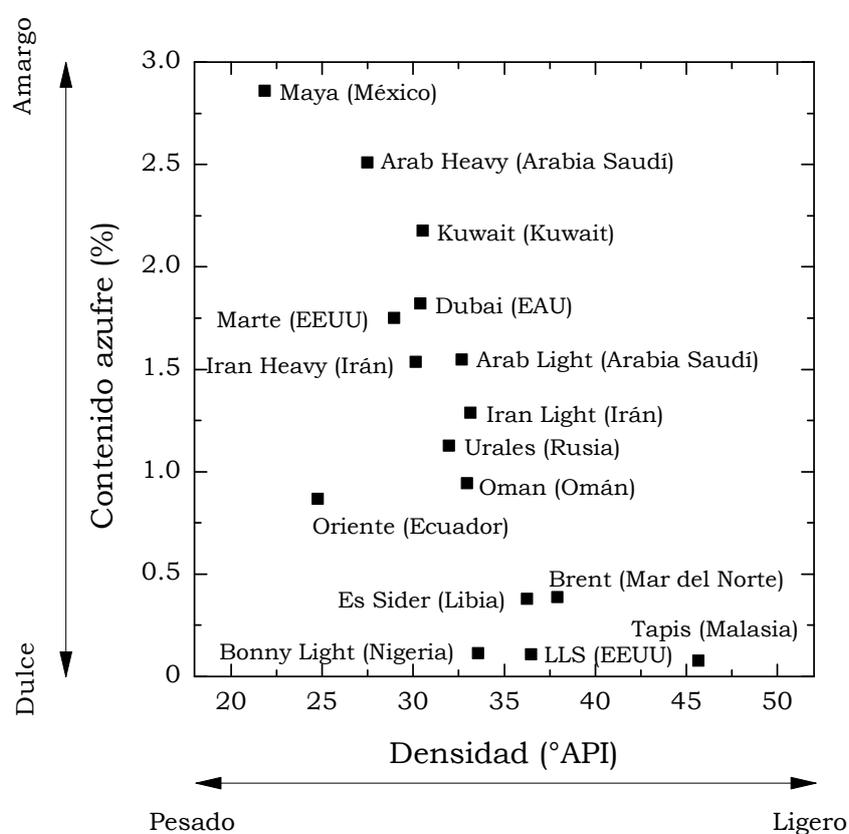


Figura 1.2. Clasificación de los crudos de referencia en el mercado mundial, en base a su contenido en azufre y su densidad.

Es un hecho contrastado que los yacimientos de crudo dulce y ligero se encuentran prácticamente agotados, por lo que el petróleo disponible es cada vez más denso, más amargo (mayor contenido en azufre) y con mayor inestabilidad [6]. Por consiguiente, el refino tiene que ser más eficiente para mantener (e incluso mejorar) la calidad de los combustibles [7,8]. Es de destacar el esfuerzo económico y tecnológico para desulfurar y valorizar los crudos pesados [9], especialmente el petróleo extra pesado extraído de arenas bituminosas, con una presencia creciente en los mercados, cuyo contenido en azufre ronda el 5 %m y su densidad es inferior a 10 °API [10].

Como se ha comentado, para ajustarse a las restricciones medioambientales, la industria del refino ha realizado grandes esfuerzos para reducir los niveles de azufre en los combustibles de automoción, invirtiendo en nuevas unidades, adecuando las ya existentes y aumentando su eficiencia [11]. La necesidad de eliminar el azufre de los combustibles de automoción está motivada por varias razones. En primer lugar, el azufre en los combustibles tiene un papel relevante en la generación de materia particulada (MP) y hollín en los gases de escape de los motores diésel [12,13]. Además, las trazas de azufre envenenan los catalizadores de los sistemas de control de emisiones, reduciendo su efectividad en la oxidación de monóxido de carbono, hidrocarburos inquemados (HCI) y compuestos orgánicos volátiles [14,15].

Para dar una visión general sobre los problemas de disponibilidad del petróleo convencional, en la Figura 1.3 [16] se muestra que éste es únicamente el 30 % de las reservas totales de petróleo, que comprenden petróleos de difícil extracción o transporte, y arenas bituminosas, con una elevada concentración de poliaromáticos y resinas. Esta situación soporta aún más la necesidad de desarrollar unidades de hidroprocesado más eficaces.

En paralelo a la menor disponibilidad del petróleo y a la necesidad de valorizar petróleos de menor calidad en un futuro, aumenta la severidad en los requerimientos de los combustibles. En la Figura 1.4 se muestra un mapa con los niveles de azufre autorizados en los combustibles diésel [17], donde queda patente el mayor nivel de restricción en las regiones con mayor desarrollo tecnológico, como son la Unión Europea, Estados Unidos, Canadá, Australia o Japón, donde los límites son inferiores a 15 ppm, siendo en general el máximo contenido autorizado de 10 ppm. El resto de regiones mundiales deberán financiar infraestructuras más eficientes, y a la par establecer legislaciones más severas, con el fin de promover el empleo de combustibles limpios, para que esta política sea real a escala global.

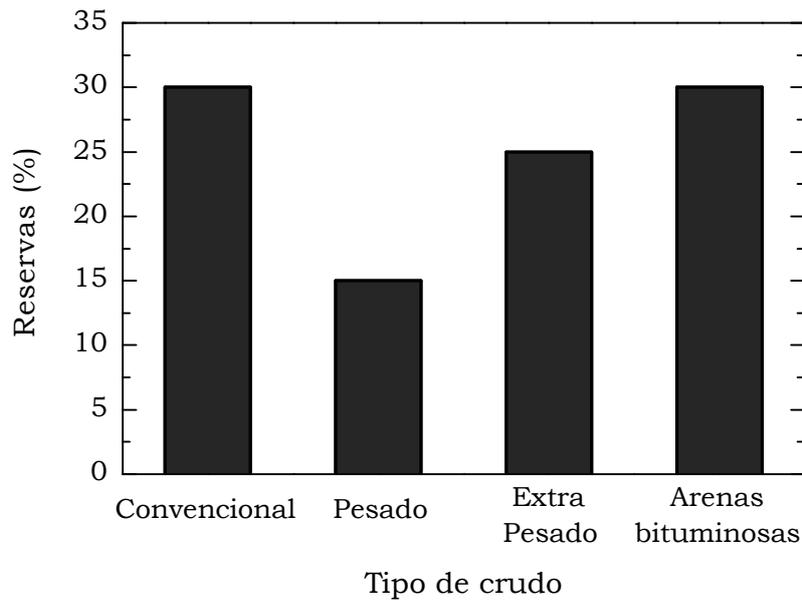


Figura 1.3. Reservas de petróleo de diferente naturaleza.

Si bien la legislación en materia de emisiones de CO, NO_x, HCl y MP no es tan severa y no se ha establecido a nivel mundial, se están tomando iniciativas políticas al respecto, que están obligando a adoptar soluciones en refinería para la producción de combustibles diésel y gasolina que también generen las mínimas emisiones de esta naturaleza.

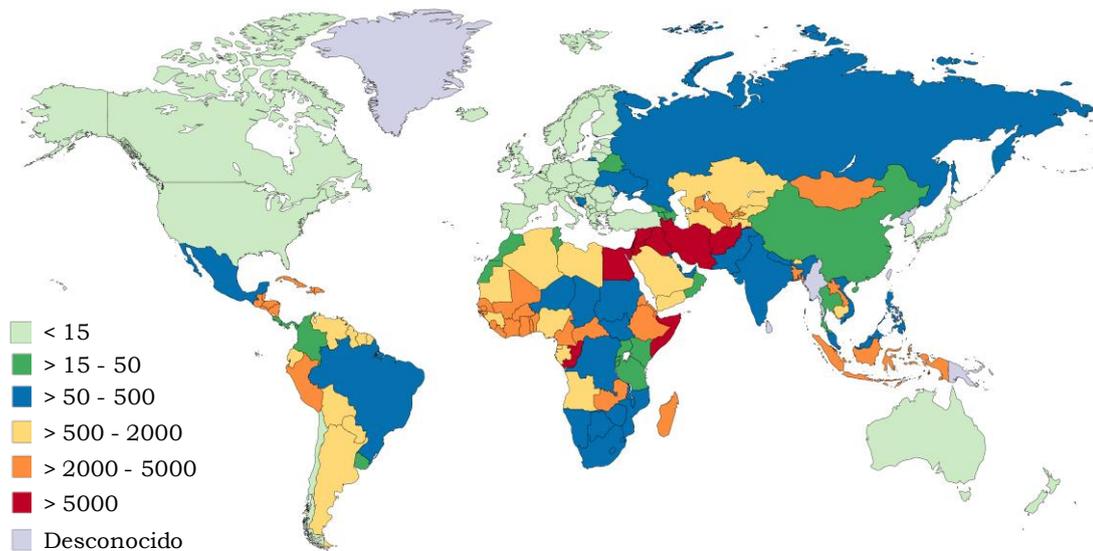


Figura 1.4. Niveles de azufre máximos autorizados por la legislación en los combustibles diésel (datos expresados en ppm).

Actualmente, la Unión Europea lidera la legislación sobre combustibles de automoción, con la mayor exigencia en el contenido de azufre, marcando la referencia para la calidad de los combustibles de automoción en las refinerías a escala mundial [18]. En la Tabla 1.1 se muestran las dos últimas normas europeas de emisiones para vehículos de pasajeros de gasolina y diésel. Dichas normas, denominadas Euro 5 y 6, fueron puestas en vigor en septiembre de 2009 y septiembre de 2014, respectivamente.

Tabla 1.1. Normas europeas de emisiones para vehículos de pasajeros.

Gasolina				
	CO (g km⁻¹)	HCl (g km⁻¹)	NO_x (g km⁻¹)	MP (g km⁻¹)
Euro 5	1,0	0,10	0,06	–
Euro 6	1,0	0,10	0,06	0,005
Diésel				
	CO (g km⁻¹)	HCl (g km⁻¹)	NO_x (g km⁻¹)	MP (g km⁻¹)
Euro 5	0,50	0,23	0,18	0,005
Euro 6	0,50	0,17	0,08	0,005

1.1.2. La Refinería de Residuos

Como se ha apuntado, la problemática general de la industria del petróleo está relacionada con las dificultades comentadas de progresiva disminución de la calidad del petróleo, y con la necesidad de aumentar la capacidad de las unidades instaladas y de mejorar la calidad de los combustibles. También con la necesidad de sostenerse económicamente en el complejo mercado de la energía, en competencia con las energías renovables y con las economías de las otras fuentes fósiles (carbón, gas natural). En consecuencia, y como respuesta a la situación generada, la actividad de las refinerías se está extendiendo hacia nuevas iniciativas, en particular hacia la integración en las unidades de refinería de nuevas alimentaciones, bien corrientes de refinería de interés secundario, corrientes derivadas de otras fuentes fósiles (como el CH₄ del gas natural en las unidades de reformado, para satisfacer los requerimientos de H₂ de las unidades de hidroprocesado), o corrientes derivadas de alimentaciones hidrocarbonadas no convencionales en la industria del petróleo, como son la biomasa vegetal (incluyendo aceites vegetales y líquido de pirólisis de biomasa lignocelulósica) y los residuos de la sociedad de consumo (neumáticos fuera de uso, plásticos de desecho). En este contexto, surgen diferentes plataformas de investigación de los procesos de producción de combustibles a partir de estas alimentaciones no convencionales, pero con tecnologías

convencionales o similares a las de la industria del petróleo. Así, la valorización de la biomasa vegetal se estudia en la bien conocida plataforma de la Biorefinería.

La Refinería de Residuos (*Waste-Refinery*), puede definirse como el conjunto de operaciones termoquímicas destinadas a la producción de combustibles y productos químicos, valorizando corrientes de refinería de interés secundario (corrientes residuales) y/o residuos de la sociedad de consumo (plásticos, neumáticos, residuos agroforestales), para la obtención de combustibles y materias primas, desarrollando para ello tecnologías nuevas o complementarias con las actuales, o bien adaptando las existentes en refinería y ya amortizadas, pero velando por preservar el medio ambiente. En la Figura 1.5 se esquematiza la integración de estos residuos como co-alimentación en las unidades de refinería, lo que en el caso de los plásticos y neumáticos usados supone una iniciativa de reciclado de estos residuos a gran escala. Esta iniciativa facilitaría la recuperación de los hidrocarburos contenidos en los residuos y que fueron ya comercializados por la refinería, y sería también una vía racional para la adecuación de las corrientes de productos a los requerimientos legales y su posterior comercialización.

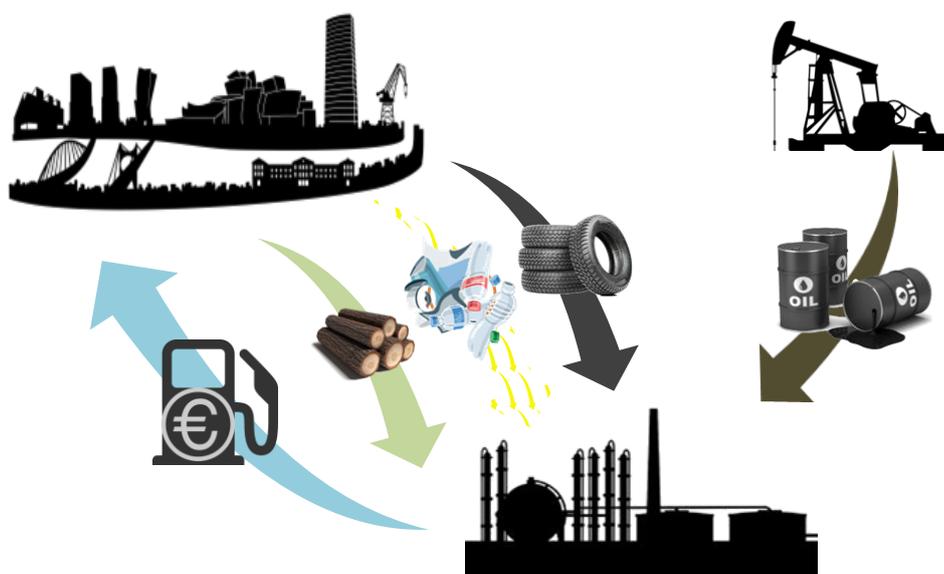


Figura 1.5. Esquema de actuación de la Refinería de Residuos.

1.1.2.1. Biomasa lignocelulósica

Los mayores cambios en los combustibles líquidos de automoción, y en general en la política energética, están enfocados en la disminución de las emisiones de CO₂, para mitigar los graves efectos del cambio climático. Con este objetivo, y en un periodo de transición hacia la energía renovable, se considera prioritaria la utilización de biomasa lignocelulósica como fuente de carbono e hidrógeno para la obtención

de combustibles, con emisión neutra de CO₂. En este contexto, la biomasa lignocelulósica (y especialmente los residuos agroforestales) recibe un especial interés ya que se encuentra al margen de la cadena alimentaria y su disponibilidad es universal [19,20]. Además, la explotación de la biomasa lignocelulósica, con el incentivo económico de su valorización, puede considerarse una iniciativa útil para la repoblación forestal, la preservación de la naturaleza de los incendios forestales y en general para la preservación del medio natural.

La disponibilidad de la biomasa lignocelulósica es muy elevada en la Unión Europea, generándose anualmente cerca de 94 y 31 Mt de residuos agrícolas formados por paja de cereal y residuos de mazorcas de maíz, respectivamente. Los residuos generados en el sector forestal ascienden a 25 Mt, de coníferas y gramíneas principalmente [21]. Sin embargo, existen dificultades para la valorización de la biomasa a gran escala, como son [22]: la deslocalización de los puntos de recogida, el coste de recogida y transporte [23], la heterogeneidad de la composición, los costes de almacenamiento y adecuación para su posterior valorización, y, sobre todo, la indefinición de la ruta adecuada para esta valorización.

Las rutas de valorización de la biomasa vegetal a gran escala tienen como etapas clave: la fermentación, la gasificación, y la pirólisis rápida, cuyos productos son el bio-etanol, el bio-gas (o gas de síntesis) y el bio-oil, respectivamente. A partir de estas materias primas es posible la obtención de un amplio abanico de combustibles, materias primas de síntesis y derivados, obtenidos convencionalmente a partir del petróleo. La pirólisis rápida ofrece ventajas respecto a las otras alternativas de valorización de biomasa citadas, debido a que se trata de un proceso con reducida incidencia medioambiental, que puede realizarse de forma deslocalizada, con equipos de poco inmovilizado, y en los puntos de recogida, disminuyendo los costes de transporte de la biomasa. El producto líquido (bio-oil) sería transportado hacia una instalación para su valorización centralizada a gran escala, mediante diferentes rutas alternativas [24–26]. La pirólisis es un proceso de descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno. Los productos obtenidos de la pirólisis de residuos agroforestales (y de biomasa en general) consisten en una fracción líquida (bio-oil), un residuo sólido (char) y una fracción de gases no condensables (metano, CO y CO₂).

Los procesos de pirólisis rápida se orientan a maximizar la obtención del producto líquido, lo que requiere las siguientes condiciones [27–30]: i) alta velocidad de calentamiento (10^3 – 10^4 °C min⁻¹), para lo cual es necesario que la alimentación haya sido triturada; ii) temperatura relativamente baja (425–500 °C); iii) corto tiempo de residencia (< 2 s) de los volátiles; y, iv) rápido enfriamiento de los volátiles, para evitar el craqueo de los oxigenados de mayor peso molecular. Los rendimientos convencionales de las tres fracciones de productos (dependientes de la humedad y naturaleza de la biomasa) son: 60–75 %m de bio-oil, 15–25 %m de char y 10–20 %m de gases [31,32].

El bio-oil es un líquido de color marrón oscuro, con altos contenidos de agua (~25 %m), proveniente del agua libre en la biomasa que vaporiza rápidamente y favorece la transmisión de calor en la pirólisis [33], y de la deshidratación de diversos oxigenados, entre ellos hidroxialdehídos, hidroxiacetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenoles, con lo que el contenido de oxígeno del bio-oil asciende hasta valores del 45–50 %m [34,35]. En cuanto a sus propiedades físicas más relevantes [23,36], destacar: bajo poder calorífico (16–19 MJ kg⁻¹), inmiscibilidad con productos derivados del petróleo, alta viscosidad (40–100 cP a 40 °C), baja homogeneidad que puede conllevar la separación de fases, inestabilidad química y térmica, y alta corrosividad (pH de 2–4).

El bio-oil es potencialmente un combustible limpio, de interés para sustituir a los combustibles fósiles, ya que su combustión tiene lugar con emisión neutra de CO₂, emisión nula de SO_x y una menor emisión de NO_x que los combustibles diésel. No obstante, su combustión directa presenta serios inconvenientes, debido a su elevado contenido en agua, bajo poder calorífico, bajo índice de cetano y elevada viscosidad. Consecuentemente, se requieren tratamientos de acondicionamiento, con el fin de disminuir el contenido de agua y de oxígeno, aumentar su estabilidad y obtener un producto menos viscoso y menos corrosivo [37]. En la bibliografía se encuentran estudios interesantes de su emulsión con diésel, biodiésel y etanol [38].

La valorización del bio-oil mediante procesos catalíticos, puede realizarse con diferentes alternativas (Figura 1.6), presentando mejores perspectivas de futuro que la combustión.

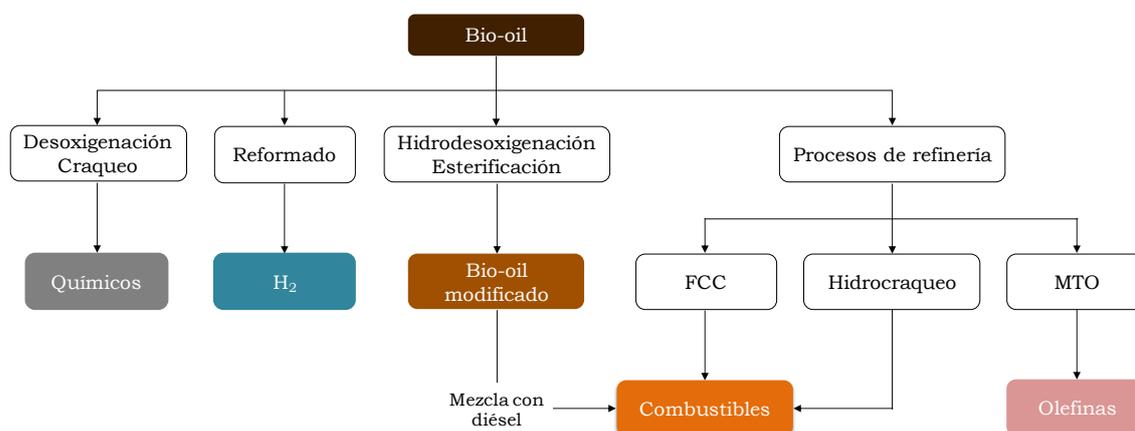


Figura 1.6. Rutas de valorización catalítica del bio-oil [39].

Así, la valorización del bio-oil puede estar dirigida a la producción de H₂ mediante reformado, o de combustibles y/o materias primas (olefinas y aromáticos) por craqueo e hidrodesoxigenación. Para conseguir estos objetivos pueden seguirse dos estrategias: i) diseño de reactores y procesos específicos para cada objetivo de producción; o, ii) co-alimentar el bio-oil a las unidades de refinería, como las de craqueo

catalítico (FCC) e hidroprocesado. También podría co-alimentarse junto con metanol en el proceso MTO (metanol a olefinas). Esta estrategia permite separar los procesos de pirólisis, que podrían realizarse de forma deslocalizada, del de valorización catalítica, a realizar de forma centralizada y a gran escala, con unidades ya amortizadas e incorporando los productos a las unidades de separación y de adecuación de la composición a los requerimientos del mercado.

El desarrollo de nuevos procesos catalíticos para la valorización del bio-oil completo, requiere evitar el problema de la repolimerización de los oxigenados fenólicos del bio-oil (derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa), que provocan la rápida desactivación del catalizador e incluso el bloqueo de conducciones y del propio lecho de catalizador [40]. Entre las estrategias para evitar este problema, como el envejecimiento térmico del bio-oil, o la valorización de la fase acuosa, la propuesta de Gayubo y cols. [41] de un sistema con dos etapas de reacción, resulta interesante para la valorización integral y en régimen continuo, de todos los oxigenados del bio-oil (Figura 1.7). En el primer reactor (unidad térmica) es separado el producto carbonoso de repolimerización de los fenoles (lignina pirolítica), y la corriente de volátiles remanente es convertida en la segunda unidad (un reactor catalítico) en línea, con las alternativas de producir H₂ (con un catalizador y condiciones de reformado), o combustibles o materias primas (con catalizador y condiciones de craqueo/desoxigenación).

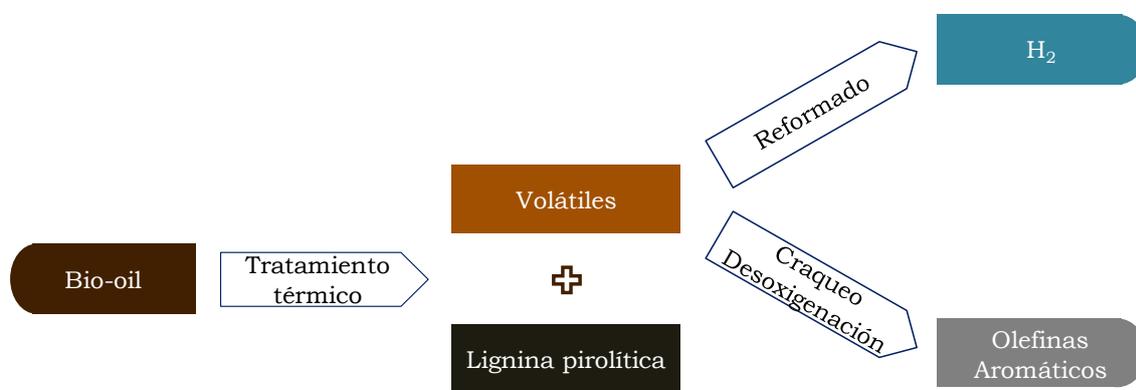


Figura 1.7. Esquema de un sistema de reacción con dos etapas para la producción de H₂ o hidrocarburos desde bio-oil.

La valorización del bio-oil mediante reformado con vapor de agua tiene el interés adicional de no requerir la deshidratación del bio-oil. Los catalizadores más utilizados son de Ni/Al₂O₃ modificada con CaO, MgO o La₂O₃ [34,42,43]. También se utilizan catalizadores de metales nobles soportados, como los de Ru-Mg, soportado en monolitos o en γ-Al₂O₃ [44]. Además, la incorporación en la composición del catalizador o en el lecho catalítico de un material con capacidad de captura del CO₂, como la dolomita, genera una relevante sinergia, al desplazar el equilibrio

termodinámico de las reacciones de reformado y *water-gas shift* (WGS), conlleva un aumento del rendimiento de H₂ [45].

Los catalizadores de zeolita HZSM-5 son efectivos para la desoxigenación del bio-oil en el segundo reactor del sistema de la Figura 1.7. Se obtiene un catalizador estable (resistente a la desaluminización por el vapor de agua), que puede ser selectivo a olefinas ligeras [46] o a aromáticos [47,48], mediante la selección de la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita o por pasivación de sus centros fuertemente ácidos (por silicación o incorporación de metales). El proceso es mejorado con la co-alimentación de metanol junto con el bio-oil [49], lo que es explicado por la sinergia de los mecanismos de reacción, debido a que los furanos, productos del craqueo y de la desoxigenación de oxigenados del bio-oil, actúan como intermedios en el mecanismo del *pool* de hidrocarburos de formación de olefinas desde metanol [46,48,50].

La unidad FCC de refinería se caracteriza por su versatilidad y capacidad para co-alimentar corrientes pesadas derivadas de otras unidades de refinería y, además, la capacidad de trabajar en condiciones de rápida desactivación del catalizador la convierten en potencialmente adecuada para co-alimentar bio-oil completo junto con alimentaciones estándar (gasóleo de vacío, VGO) [51,52]. Si bien existen importantes limitaciones para estudiar a escala de laboratorio el craqueo de bio-oil en condiciones del reactor de la unidad FCC, en particular por el reducido tiempo de contacto (segundos) característico del *riser* industrial, los estudios realizados [53,54] han puesto de manifiesto la existencia de sinergias favorables del craqueo conjunto de los oxigenados del bio-oil con hidrocarburos. Ibarra y cols. [36] han estudiado el craqueo de una mezcla de bio-oil completo (20 %m) y VGO (80 %m) en un reactor de laboratorio que opera en condiciones similares a las del *riser*, utilizando un catalizador de FCC equilibrado. Los resultados de estos autores ponen de manifiesto efectos sinérgicos favorables de los mecanismos de craqueo de los oxigenados del bio-oil y de los hidrocarburos del VGO, que promueven la formación de las fracciones de gasolina (C₅-C₁₂) y LPG (C₃-C₄), y atenúan la formación de CO₂, CO, y coque. Además, se ha comprobado que la presencia en el medio de reacción del agua del bio-oil limita la condensación de los aromáticos del coque hacia estructuras poliaromáticas, lo que contribuye a atenuar la desactivación del catalizador [55].

1.1.2.2. Residuos plásticos

La producción de plásticos ha aumentado desde su entrada al mercado en torno a 1930 hasta alcanzar las 335 Mt en 2016 a nivel mundial, con un crecimiento anual estimado actualmente en torno al 1,5 %, lo que está justificado por su reducido coste de fabricación y excelentes propiedades para múltiples aplicaciones en diferentes ámbitos de consumo [56,57]. Si bien sólo es atribuible a los plásticos el 8 % del

petróleo consumido (el 4 % en la fabricación y el 4 % como contenido de los polímeros) [58], el interés de su reciclado se fundamenta en la necesidad de eliminar su depósito en vertederos, donde dada su baja degradabilidad deterioran el paisaje y originan problemas medioambientales, lo que ha adquirido especial gravedad en el medio marino [59].

Los residuos plásticos de post-consumo proceden, en un 40 % aproximadamente, de cuatro grandes sectores: agrícola, automoción, construcción y distribución. El 60 % restante procede de los residuos sólidos urbanos (RSU). En la Figura 1.8 se muestra la composición de estos residuos, así como la naturaleza de los plásticos contenidos en ellos. Destacar que aunque los plásticos sólo suponen un 7 %m de los RSU, en volumen su contribución asciende hasta el 20 %. En base a la cifra de 1,5 kg de residuos generados por habitante y día, en el año 2015 se generaron un total de 241 Mt de RSU en la UE, de los cuales en torno a 17 Mt son de naturaleza plástica [60].

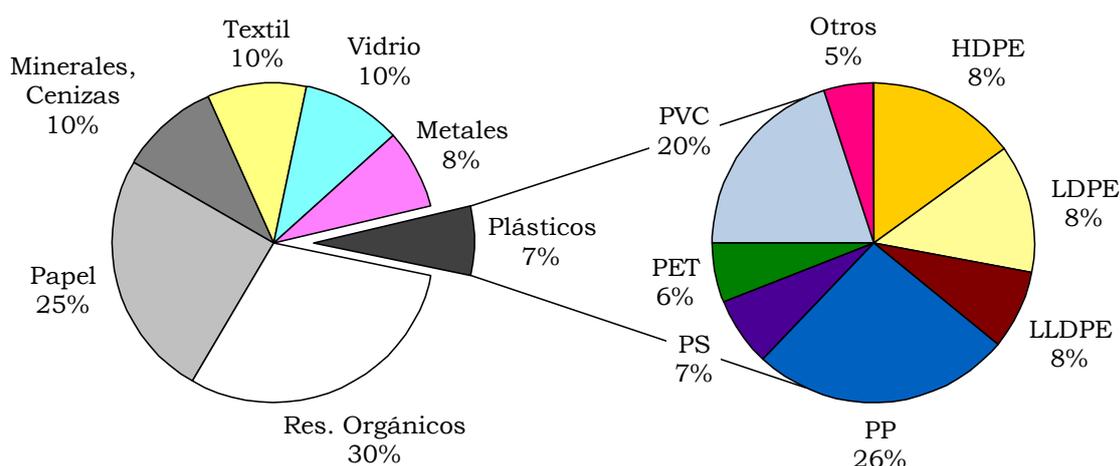


Figura 1.8. Composición de los RSU y de la fracción de plásticos en los mismos.

Debido a que los plásticos son fabricados a partir de derivados del petróleo, resulta sencillo desde el punto de vista teórico asociar su reciclado a la industria petroquímica, reincorporando estos materiales residuales a diferentes etapas de la cadena de fabricación, mediante un reciclado primario, secundario (mecánico) o terciario (químico) (Figura 1.9). Dentro de las diferentes rutas de reciclado de plásticos, las que tienen mejores perspectivas para su implantación industrial a gran escala son las de reciclado terciario, bien para la obtención de combustibles o para la recuperación de los monómeros de partida u otros intermedios que serían transformados posteriormente en plásticos o en otros productos.

En la Figura 1.10 se muestra un esquema con las diferentes rutas de valorización terciaria (química) de los plásticos [61], cuya oportunidad depende de que el polímero sea de adición o de condensación. Cabe señalar que en los procesos termoquímicos (pirólisis y gasificación) de reciclado de los polímeros de adición no es imprescindible la separación de los plásticos según su naturaleza, ya que la mezcla de materiales puede ser valorizada de manera conjunta, para la producción de combustibles o monómeros en la pirólisis, y de gas de síntesis en la gasificación. En el caso de los polímeros de condensación, los diferentes procesos persiguen la despolimerización del material, con objeto de obtener el monómero de partida, con lo cual es precisa la separación de los plásticos según su naturaleza. Este es el caso de los poliésteres, poliamidas y poliuretanos, para los cuales se distinguen los procesos de hidrólisis, glicólisis o metanólisis, en función del agente químico empleado.

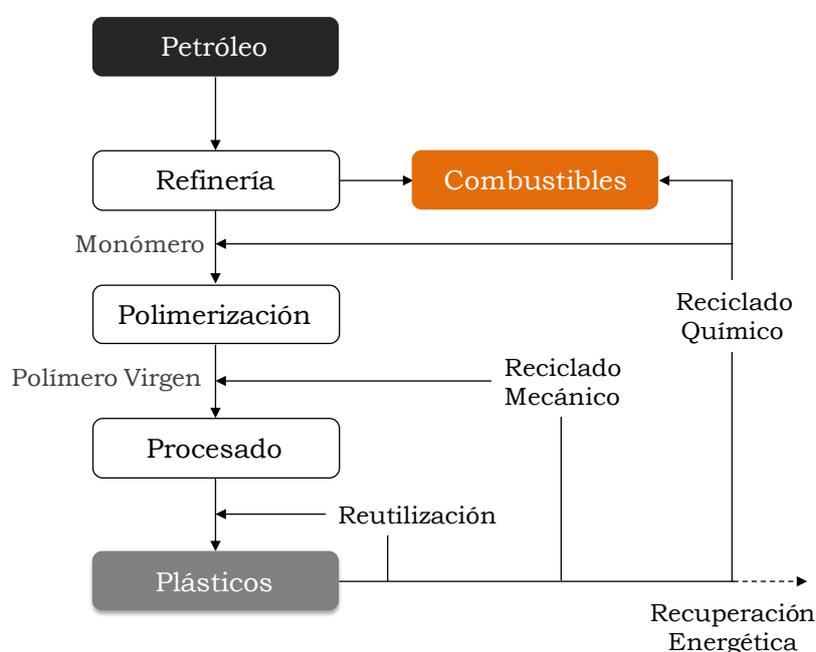


Figura 1.9. Visión general de la valorización integral de residuos plásticos.

La pirólisis de residuos plásticos tiene un gran interés, especialmente para los polímeros de adición, que son mayoritarios en los RSU. Entre las ventajas de la pirólisis destacan la eficacia en la recuperación de monómeros y la obtención de combustibles de automoción con una reducida emisión de contaminantes [62-64], además, puede llevarse a cabo de manera deslocalizada, en pequeñas unidades (que pueden ser transportables de modo que puedan ser utilizadas en diferentes emplazamientos) ubicadas en los puntos de recogida y clasificación de plásticos, para así facilitar el transporte del líquido de pirólisis o de las ceras (C_{21+}) hasta las unidades de refinería. Los procesos de pirólisis son flexibles y pueden tratar mezclas de plásticos de los RSU, del

reciclaje de automóviles, aparatos eléctricos y electrónicos o de construcción, así como mezclas de estos materiales con materiales de distinta naturaleza como biomasa.

Las rutas de pirólisis son compatibles con la co-alimentación directa a las unidades de refinería de los plásticos disueltos en las alimentaciones habituales, como son el gasóleo de vacío (VGO) y el aceite de ciclo ligero (LCO) entre otras. Esta estrategia tiene la ventaja del ahorro de la infraestructura de pirólisis. No obstante, requiere la separación rigurosa de los plásticos (poliolefinas y poliaromáticos) en los centros de recogida y clasificación de residuos y su transporte hasta la refinería, además de la necesidad de su disolución y el manejo de una alimentación difícil de obtener y no normalizada [65].

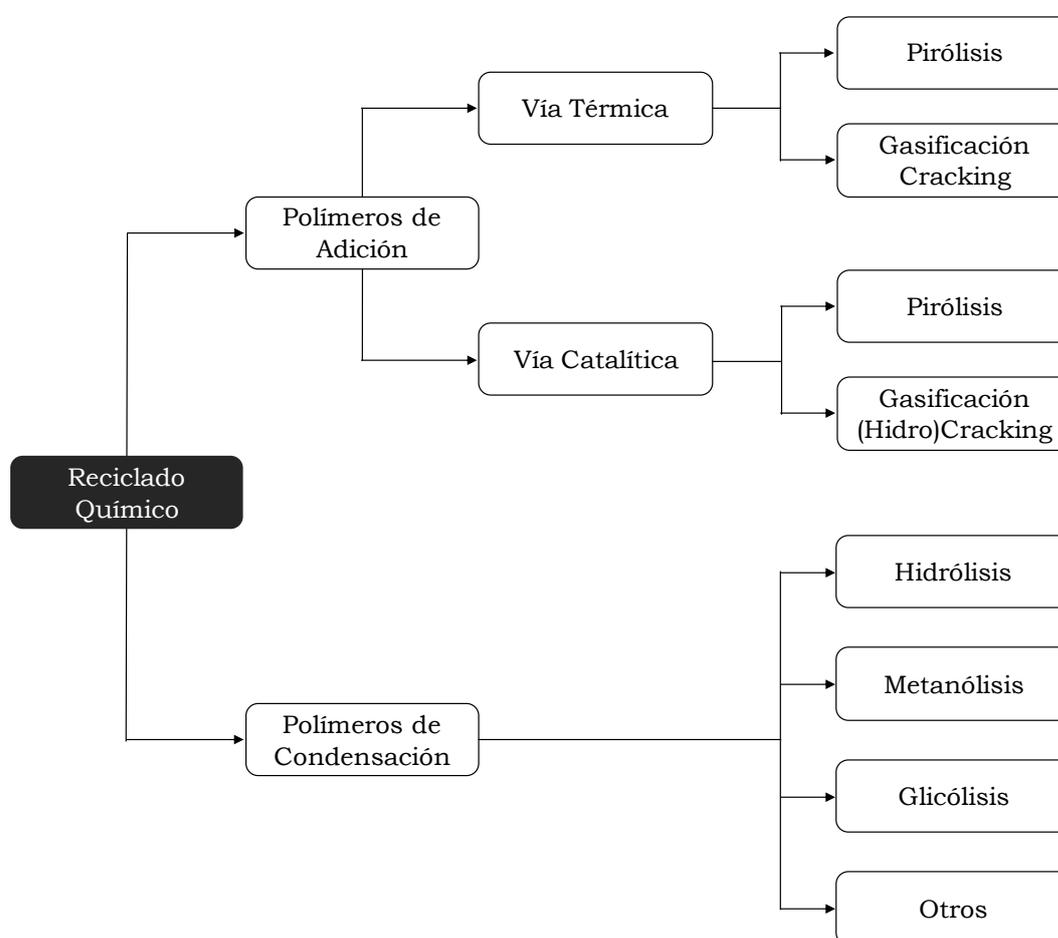


Figura 1.10. Esquema de los procesos convencionales de reciclado químico.

Se ha estudiado, en condiciones similares al *riser* de FCC, el craqueo de poliolefinas y poliaromáticos disueltos, empleando diferentes catalizadores: i) comerciales, ya utilizados en una unidad FCC [66]; ii) comerciales frescos además de otros preparados en laboratorio con zeolitas de tipo HY con diferente estructura porosa y acidez [67–69]; y,

iii) preparados en laboratorio, con zeolitas de tipo HZSM-5 o sílice de tipo MCM-41 como aditivos, también con una amplia gama de propiedades [70,71]. Como disolventes de los plásticos en estos trabajos se han utilizado: i) VGO, alimentación habitual del FCC; y, ii) LCO, corriente aromática de interés secundario de la unidad de FCC.

Se ha determinado [72] que la co-alimentación de PE con LCO aumenta el rendimiento a la fracción gasolina reduciendo la formación de coque debido a la mayor reactividad del PE comparada con la del LCO. A su vez, la co-alimentación de PP con LCO presenta efectos similares en cuanto al rendimiento a gasolina, con mayor formación de coque debida a la presencia de propileno en el medio, que actúa como promotor en la formación de precursores de coque. La co-alimentación de HDPE con VGO atenúa las reacciones de sobrecraqueo de los *lumps* de LPG y nafta, por lo que sus rendimientos resultan mayores que los de esas fracciones provenientes del VGO. Además, se obtiene una gasolina con mayor concentración de parafinas lineales y olefinas y menor de aromáticos, lo que la convierte en más favorable para su incorporación al *pool* de nafta de refinería [73].

Por otro lado, el estudio del craqueo en condiciones de FCC de las ceras de pirólisis de poliolefinas y de mezclas de las mismas con VGO [73,74] ha puesto de manifiesto el siguiente orden en las conversiones: ceras > mezcla > VGO, que se explica porque la composición parafínica y olefínica de las ceras es más favorable al craqueo en las condiciones de FCC que la del VGO, cuyo contenido en aromáticos es del 40 %m. El craqueo de las ceras, en comparación con el craqueo de VGO, ofrece un menor rendimiento de gasóleo y coque y un mayor rendimiento de LCO y LPG, siendo prácticamente idénticos los rendimientos obtenidos de nafta y gases secos. Rendimientos debidos fundamentalmente a la menor reactividad de las ceras para el craqueo térmico y a su composición menos propicia para la formación de coque.

Cabe destacar que en el craqueo de la mezcla de ceras y VGO los resultados ponen de manifiesto la existencia de sinergias positivas entre las etapas de reacción para los componentes del VGO y de las ceras. Así, la fracción nafta tiene un mayor contenido de olefinas, naftenos y parafinas con menos aromáticos y con más isoparafinas que en el craqueo de VGO [73].

1.1.2.3. Neumáticos fuera de uso

Los neumáticos son resultado del ensamblaje de diferentes materiales con el objeto de obtener un producto final con unas determinadas propiedades. En su fabricación se emplean más de 200 componentes diferentes, partiendo de una base de caucho a la que se añaden gran número de productos químicos y diversos elementos metálicos y textiles. Los principales materiales empleados en la fabricación de los neumáticos (Figura 1.11) son negro de humo, acero, caucho natural y

caucho sintético, siendo los tipos de caucho sintético más empleados el caucho butadieno y el caucho estireno-butadieno [75].

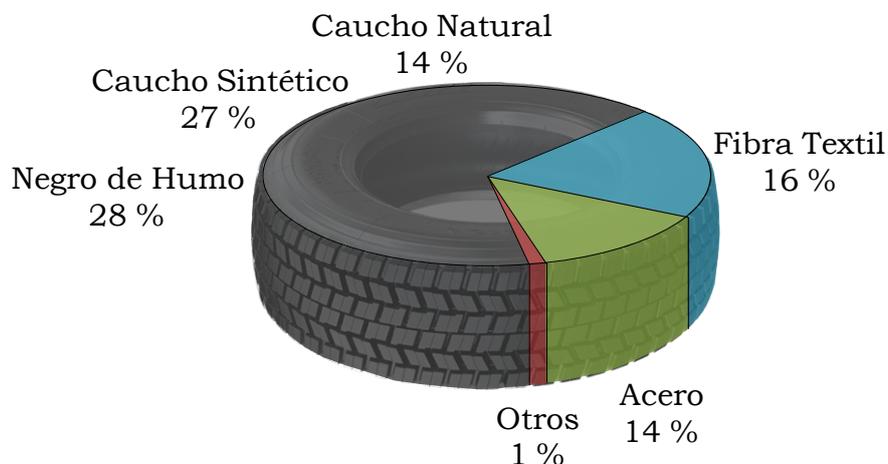


Figura 1.11. Principales componentes de los neumáticos.

El Grupo Internacional de Estudios del Caucho [76] ha estimado que en 2017 se consumieron en el mundo 14 Mt de caucho, de las que el 60 % fueron destinadas a la fabricación de neumáticos, a lo que se debe añadir que para la elaboración de cada rueda se necesitan entre 23,5 y 141 litros de petróleo [77]. En base a la cifra de 6 kg (peso medio aproximado de un neumático) por habitante y año [78], se estima la generación de 17 Mt anuales de neumáticos fuera de uso (NFU), en torno a 2800 millones de neumáticos, de manera que el notable aumento de vehículos en el parque automovilístico mundial y, por consiguiente, el crecimiento del consumo de neumáticos, superan al impacto de las medidas diseñadas para prolongar su vida útil [79,80].

Debido a que la tecnología de fabricación de los neumáticos se basa en procesos irreversibles de vulcanización, los cuales tienen lugar por la formación de enlaces entrecruzados entre las capas de caucho sintético y artificial, el azufre y otros componentes, que confieren al neumático su elasticidad, insolubilidad e infusibilidad; la recuperación de materiales y productos químicos de los NFU son procesos energéticamente exigentes, basados en la destrucción mecánica, térmica o química del caucho contenido en los mismos [81]. En la Figura 1.12 se muestra la evolución de las diferentes rutas de valorización de los NFU en los últimos 20 años, destacando que no se contemplan los procesos de recuperación terciaria (química) aún en fase de estudio. El porcentaje de neumáticos reutilizados y recauchutados no ha sufrido una variación notable, ya que entre ambos procesos se valoriza en torno al 20 % de los NFU, si bien el recauchutado ha ido cediendo terreno a la reutilización (12 % frente al 6 %, en la actualidad). La ruta que más ha descendido con el paso del tiempo ha sido la deposición en vertedero, pasando del 49 al 8 %. Esta disminución se vio radicalmente potenciada en el año 2000, en el que entró en vigor la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos, a lo que se debe

añadir que esta práctica se encuentra prohibida en diversos países de la UE, como son, Dinamarca, Holanda, Bélgica, o Finlandia. Por tanto, las rutas de recuperación de energía y de material son las mayoritarias en la actualidad, contemplando el 28 y 46 %, respectivamente.

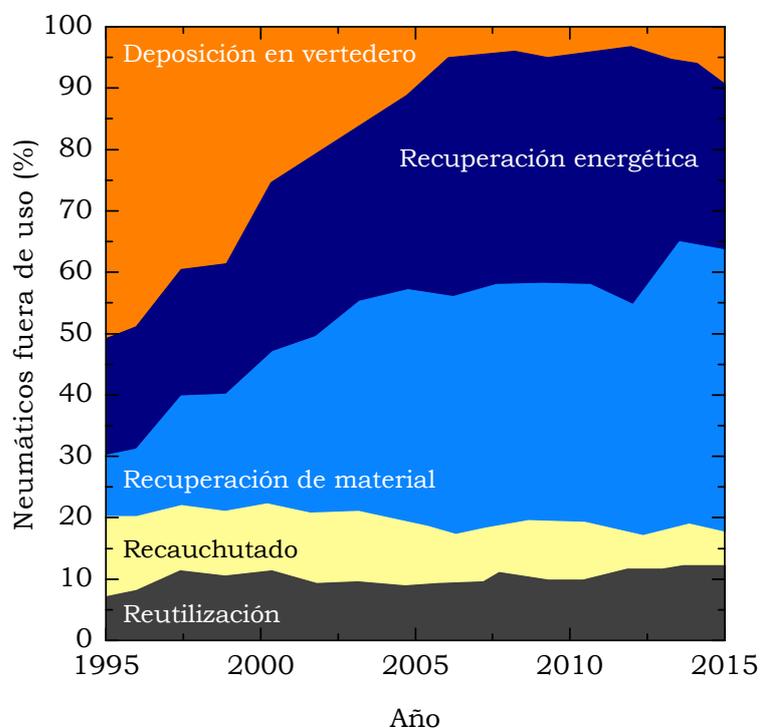


Figura 1.12. Evolución de las principales rutas de tratamiento de los NFU (1995-2015) [82].

La recuperación energética es una importante vía de valorización de los NFU, ya que busca minimizar la cantidad de residuos formada sin descuidar los impactos económicos y medioambientales [83]. Así, los NFU son habitualmente empleados como fuente alternativa de combustible, disminuyendo el consumo de combustibles fósiles provenientes de fuentes no renovables. Algunas de las aplicaciones mayoritarias incluyen hornos de industrias cementeras o incineradoras para la producción de electricidad o vapor de agua. El uso de este residuo en los hornos de las cementeras presenta las siguientes ventajas [84,85]: i) ahorro en materias primas, electricidad y combustibles; ii) reducción de las emisiones de CO₂, debido al alto contenido en caucho de este residuo; iii) posibilidad de ser alimentados de manera conjunta con otros residuos sin afectar al rendimiento del horno. En lo referente a la incineración, las ventajas que presenta son [86]: i) posibilidad de generar electricidad o vapor; y, ii) posibilidad de recuperar materias primas empleadas en la fabricación de los neumáticos, como son, hilos de acero, óxido de zinc y sulfato de sodio. En relación a estas propiedades, la propia industria de producción de

neumáticos recurre a la incineración de NFU en hornos rotatorios con el fin de obtener vapor de agua para el proceso de vulcanización [87].

Tal y como se ha comentado, la generación de NFU supera con creces la capacidad de gestión que presentan las rutas previamente descritas, lo que motiva el interés por el desarrollo de las rutas de valorización química. El contenido en compuestos volátiles y bajo contenido de cenizas de los neumáticos los convierte en un material adecuado para ser tratado mediante procesos termoquímicos [75], y entre estos procesos la pirólisis tiene un gran potencial para su implantación a gran escala [88,89]. Las ventajas más relevantes de la pirólisis se muestran en la Tabla 1.2, entre las que destacan: la versatilidad, ya que es posible la co-alimentación conjunta con otros residuos (plásticos y agroforestales) [90,91]; el reducido impacto medioambiental, con menores emisiones que la gasificación [89]; y la facilidad de implantación coordinada con la actividad de las refinerías actuales [92].

Tabla 1.2. Ventajas de la pirólisis de los NFU.

Operacionales	Medioambientales	Económicas
Tratamiento conjunto con otros residuos	Valorización de residuos peligrosos	Fácil integración en estructura refinera
Alta versatilidad del producto obtenido	Minimización de las emisiones (CO ₂ , SO _x)	Eficiencia energética
Integración energética		

Los productos de la pirólisis de NFU corresponden a tres fracciones: gas, líquido y sólido (negro de humo adulterado) [93]. Los rendimientos de las fracciones obtenidas dependen en gran medida de la tecnología y de las condiciones empleadas en el proceso. De manera general, los rendimientos convencionales son: 30–55 %m de producto líquido, 35–50 %m de producto sólido y 10–30 %m de gases [75].

El líquido de pirólisis (STPO) es un líquido de color negro similar a las fracciones del petróleo en olor y apariencia. Con una relación H/C en torno a 1,4, el STPO es una mezcla compleja de hidrocarburos consistente en [94,95]: parafinas lineales C₆–C₃₇, particularmente C₈–C₁₃; una pequeña cantidad de alquenos, especialmente butadieno, pentenos, pentadienos e isopreno; una alta cantidad de aromáticos (BTX, alquilados de un anillo aromático y benzopirenos de hasta 5 anillos), naftenos y terpenos, particularmente limoneno. La aromaticidad y, en particular, la generación de aromáticos policíclicos (PAHs) aumenta al elevar la temperatura de pirólisis, ya que las reacciones de ciclación y combinación de alifáticos y radicales libres aromáticos se ven favorecidas [96]. También aumenta la aromaticidad al

aumentar el tiempo de residencia de los volátiles en el reactor de pirólisis [97].

El STPO contiene materias primas de interés comercial, susceptibles de extracción, como dipenteno, isopreno, BTX y en particular limoneno, de alto valor comercial para la producción de disolventes, resinas, adhesivos y fragancias [98]. Estos compuestos son muy inestables, por lo que su concentración en el STPO depende de las condiciones de pirólisis, en particular de la temperatura y de la velocidad de calentamiento [99,100]. Entre las diferentes tecnologías propuestas para la pirólisis rápida de NTU destaca la capacidad del reactor *spouted bed* cónico para la producción de un elevado rendimiento de STPO [101,102], con una concentración de limoneno (26,8 %m) notablemente superior a la obtenida con otras tecnologías. Además, el STPO con un 60 %m de productos que destilan por debajo de 200 °C, es levemente más ligero que el obtenido con otras tecnologías, con una reducida concentración de PAHs (2,42 %m) debido al reducido tiempo de residencia de los volátiles en el reactor.

El STPO también es considerado fuente de aromáticos ligeros (BTX), cuya concentración en el STPO es inversamente proporcional a la concentración de limoneno, ya que los BTX se forman por deshidrogenación de limoneno [103]. Entre las estrategias para conseguir una elevada concentración de aromáticos, se encuentran la condensación selectiva del STPO, mediante condensadores en serie operando en el intervalo 100–250 °C [104], y la destilación [105]. También se favorece la formación de aromáticos, incorporando catalizadores ácidos en el reactor de pirólisis. Así, San Miguel y cols. [106] determinaron la capacidad de la zeolita ZSM-5 para la producción de BTX, mediante la deshidrogenación de los alcanos a alquenos, seguida de reacciones de tipo Diels-Alder de ciclación y aromatización. Olazar y cols. [107] comprobaron que con catalizadores de zeolita Y, con centros con mayor fuerza ácida y con mayor tamaño de poro, se obtienen mayores concentraciones de aromáticos que con los catalizadores de zeolita ZSM-5: 20,2 %m sin catalizador, 32,5 %m con un catalizador de zeolita HZSM-5 y 40,5 %m con un catalizador de zeolita HY, siendo en este caso los rendimientos de benceno, tolueno y xileno, de 4,15, 7,39 y 6,59 %m, respectivamente.

Desde el punto de vista de su valorización como combustible, el STPO tiene un poder calorífico superior de 41–44 MJ kg⁻¹, dependiendo de la composición del NFU, de la tecnología empleada para su obtención y de las condiciones del proceso. Este poder calorífico es mayor que el del NFU del que procede (~32 MJ kg⁻¹) y similar al de fracciones del refino del petróleo, como son el LCO y el VGO (44,8 y 46,0 MJ kg⁻¹, respectivamente) [75]. Esto añadido a su punto de ebullición (130–450 °C) y su alta estabilidad de almacenamiento, convierten al STPO en una interesante alternativa o complemento de destilados del petróleo para su uso como combustible. Así, se han realizado estudios de utilización del STPO en motores diésel convencionales,

co-alimentando al 70–75 %vol de STPO con diésel o dietiléter. Esta co-alimentación aumenta el índice de cetano respecto al STPO [108], pero a costa de aumentar las emisiones de hidrocarburos, CO y SO_x respecto a las obtenidas con diésel [109–111]. Modificando la estrategia de inyección, Baškovič y cols. [112] han conseguido alimentando STPO puro en un motor diésel equipado con turbocompresor, sin modificar la arquitectura del motor, rendimientos y emisiones cercanas a las del combustible diésel.

No obstante, ciertas propiedades del STPO [75,113], como son el bajo índice de cetano (~17,6), la alta viscosidad (~6,3 cSt), el alto contenido de compuestos aromáticos (~65 %m) y el contenido total de azufre (~14000 ppm), son grandes obstáculos para su uso como combustible. Además, genera una mayor formación de coque en los inyectores, el aumento de emisiones de hidrocarburos inquemados y partículas [114], y de SO_x y NO_x [115]. Se han ensayado estrategias para la separación del azufre en la etapa de pirólisis, como el empleo de catalizadores de CaO, MgCl₂ o NaOH, pero con resultados modestos (de hasta el 35 %m) en la disminución de azufre [110,116,117].

1.2. HIDROPROCESADO

El hidroprocesado corresponde a tratamientos en la refinería, a alta temperatura y elevada presión parcial de hidrógeno, que son claves para intensificar la valorización del petróleo, mediante conversión en combustibles de automoción de corrientes secundarias de refinería, y para que los productos finales (en particular los combustibles) tengan una composición que cumpla con los requerimientos legales [118]. Además, es una tecnología interesante para procesar otras corrientes residuales como líquidos de pirólisis de residuos (plásticos y neumáticos) disueltos en corrientes de refinería, con objeto de obtener combustibles de automoción y resolver a gran escala el problema medioambiental inherente a la gestión de estos residuos.

1.2.1. Aspectos generales

El hidroprocesado es una denominación genérica de procesos que se realizan en un amplio abanico de condiciones, y en función de la severidad de dichas condiciones (temperatura, presión, tiempo espacial y catalizador) los procesos reciben diferentes denominaciones, que pueden agruparse en:

- Hidrotratamiento (HT). Para potenciar reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con eliminación de enlaces C=C y C-X, donde X = C, S, N, O, metales, entre otros. La eliminación de diferentes heteroátomos requiere el diseño de procesos específicos para eliminar unos tipos de enlaces: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrificación (HDN), hidrodearomatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesoxigenación (HDO).
- Hidrocraqueo (HC). Las principales reacciones son de hidrogenación, hidrogenólisis y craqueo, con el objeto de transformar fracciones pesadas (desde gasóleo de destilación a vacío y *coker* hasta gasóleo de destilación atmosférica) en fracciones medias y ligeras (desde diésel pesado hasta nafta ligera). De acuerdo a la conversión deseada, se pueden distinguir dos tipos de procesos: hidrocraqueo suave (*mild hydrocracking*, MHC) e hidrocraqueo severo (*severe hydrocracking*, SHC).

De forma general, los objetivos de las unidades de hidroprocesado son: i) eliminación de aromáticos, N, S, O y metales de la alimentación, con el fin de hacerla adecuada para su tratamiento en las siguientes unidades, evitando problemas de corrosión y de envenenamiento de los catalizadores y también que los componentes indeseados terminen en los combustibles finales; ii) aumento del rendimiento de destilados medios y productos ligeros, para satisfacer una tendencia creciente del mercado; y, iii) “acabado” de los combustibles de automoción para cumplir con los requerimientos medioambientales, ya que es preciso

ajustarse a los valores establecidos por la administración (Tabla 1.1). En la Figura 1.13 se muestra un esquema de las etapas de una unidad de hidrogenación.

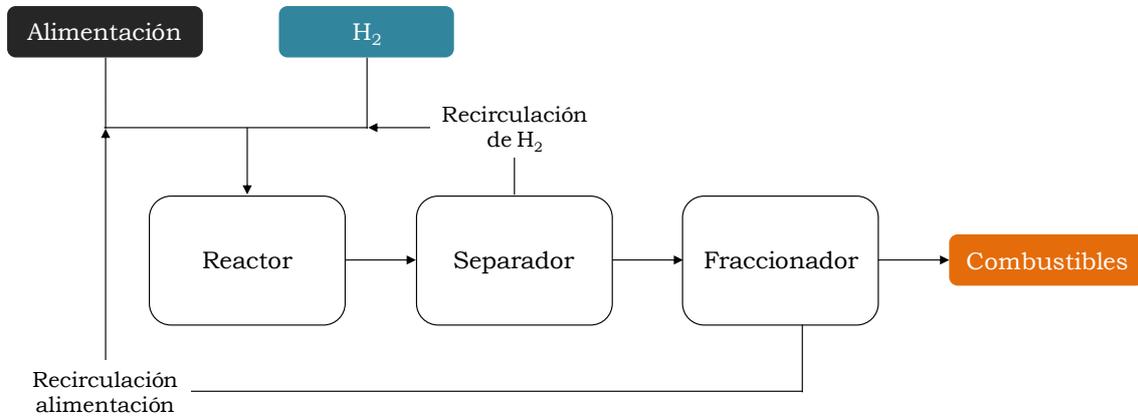


Figura 1.13. Etapas de una unidad de hidrogenación.

La Figura 1.14 muestra las condiciones de proceso necesarias en el reactor para cada uno de los hidrogenaciones antes mencionadas. Así, el HT se lleva a cabo con temperaturas de hasta 350 °C y presiones parciales de hidrógeno de 150 bar, mientras que esos valores se aumentan hasta 450 °C y 250 bar para el SHC, respectivamente.

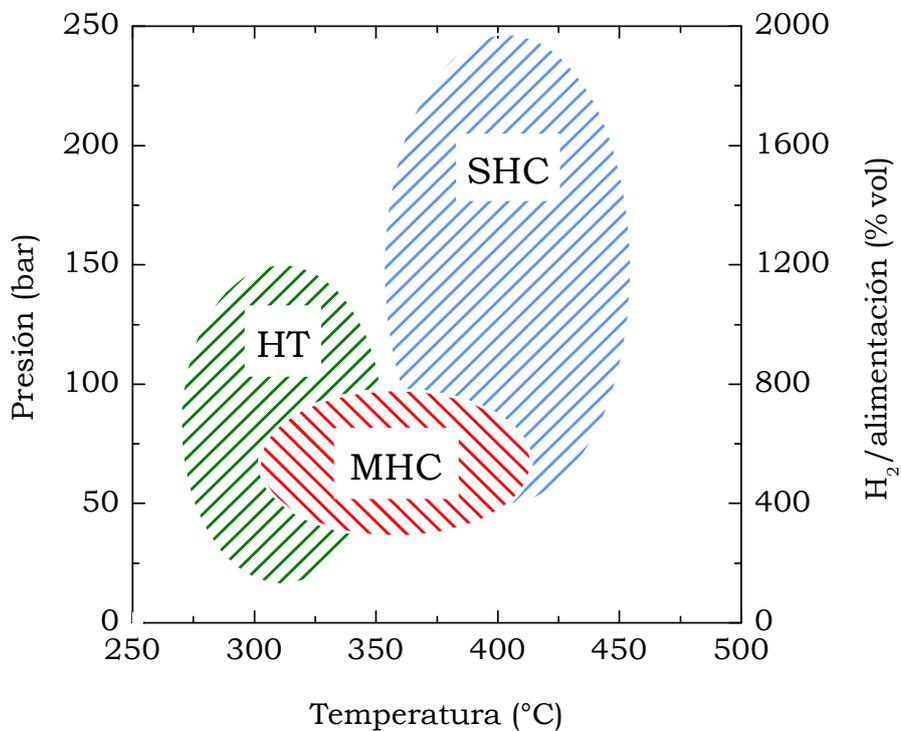


Figura 1.14. Condiciones estándar para las unidades de hidrogenación.

1.2.1.1. Hidrotratamiento (HT)

El hidrotratamiento conlleva dos tipos de reacciones: hidrogenación e hidrogenólisis. La hidrogenación se define como una reacción donde los hidrocarburos se saturan rompiendo los enlaces de tipo π de carbono presentes en las olefinas y aromáticos. Estas reacciones de saturación son reversibles y exotérmicas. La hidrogenación de olefinas es una reacción relativamente rápida y puede llevarse a cabo incluso a presión atmosférica, disminuyendo su velocidad al aumentar el peso molecular [119]. La hidrogenación de aromáticos, por el contrario, necesita presiones de hidrógeno mayores para lograr la saturación, debido a la estabilización resonante de electrones de tipo π . La velocidad de hidrogenación de los aromáticos aumenta con el número de anillos aromáticos presentes [120].

La hidrogenólisis conlleva la rotura de enlaces de tipo σ de C-X, siendo X = C, S, O, N o un metal, con la ayuda de hidrógeno. Las principales reacciones en la hidrogenólisis son la hidrodeshidrosulfuración (HDS), la hidrodeshidronitrificación (HDN), la hidrodeshidraromatización (HDA), la hidrodeshidrometalización (HDM) y la hidrodeshidroxigenación (HDO). Las reacciones de HDS, HDN, HDA y HDM son especialmente importantes para las corrientes derivadas del petróleo, mientras que la reacción de HDO es más interesante para corrientes derivadas de la biomasa.

En las reacciones de HDS, el azufre es extraído de los hidrocarburos y liberado en forma de sulfuro de hidrógeno (H_2S). La reactividad de las moléculas de azufre varía en función de la estructura de la molécula. De manera general, la velocidad relativa de HDS aumenta con el tipo de hidrocarburo: parafinas > naftenos > aromáticos. Así, los mercaptanos y los sulfuros son las especies más reactivas, seguidas de las estructuras nafténicas y aromáticas de 6 átomos de carbono [121]. Los compuestos aromáticos de 5 átomos de carbono, como los tiofenos, son más refractarios, mientras que los benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados metilados son las especies menos reactivas. La HDS tiene lugar mediante dos rutas diferentes: hidrogenólisis-hidrogenación o hidrogenación-hidrogenólisis [121-123]. La primera ruta se denomina desulfuración directa (DDS), mientras que la segunda es la ruta indirecta. En la Figura 1.15 se muestran ambas rutas en la desulfuración de una molécula representativa de azufre, como es el dibenzotiofeno (DBT).

Es evidente que la DDS es la ruta más eficiente en términos de consumo de hidrógeno, no obstante, se ve fuertemente afectada por la estructura de la molécula. Así, la condensación de un anillo aromático o la sustitución de grupos alquilo cerca del átomo de S conllevan efectos estéricos negativos, disminuyendo la reactividad de la molécula. En cambio, la ruta indirecta se encuentra menos influenciada por la estructura de la molécula, ya que la hidrogenación del anillo aromático reduce la energía del enlace C-S, permitiendo una escisión más

sencilla. Sin embargo, esta ruta se encuentra termodinámicamente limitada por el equilibrio de hidrogenación, que se desplaza hacia reacciones de deshidrogenación a bajas presiones y altas temperaturas [124]. Otro aspecto a considerar en las reacciones de HDS, es la inhibición debida a la adsorción de ciertos productos de reacción, como son el H_2S , NH_3 y otros compuestos orgánicos con nitrógeno. Por tanto, el catalizador y las condiciones de reacción decidirán qué ruta es la dominante.

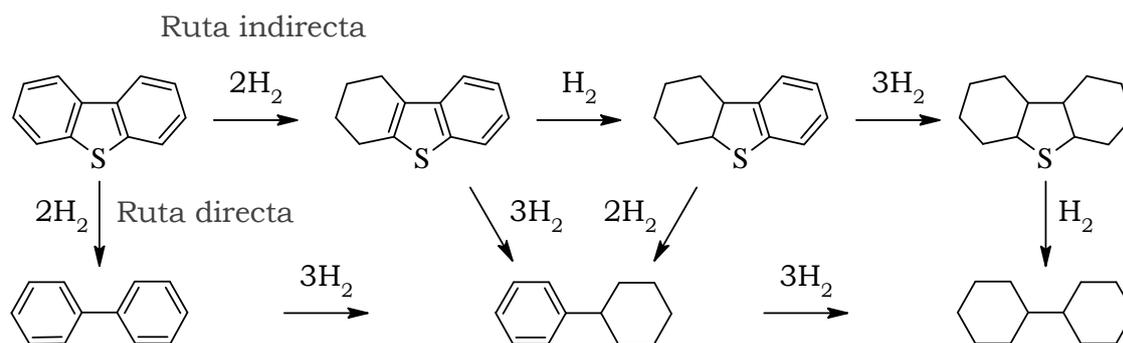


Figura 1.15. Rutas de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno.

El nitrógeno se encuentra presente en el petróleo formando parte de estructuras aromáticas, clasificándose como: i) compuestos básicos (quinolina, acridina y piridina); y, ii) compuestos no-básicos (benzotiazol, indol, pirrol y carbazol). Desde el punto de vista operacional, los compuestos básicos son más relevantes ya que los no-básicos son rápidamente hidrogenados a compuestos básicos [125]. Como el nitrógeno está unido a la molécula por tres enlaces, antes de poder ser eliminado, el anillo aromático debe saturarse y abrirse mediante una reacción de hidrogenólisis [126]. A diferencia de la HDS, que puede no necesitar la hidrogenación completa del anillo de S, la HDN requiere generalmente la hidrogenación del anillo de N, como se muestra en la Figura 1.16 para una molécula de benzotiazol (BTZ). En condiciones de HDN, la saturación del anillo aromático está ligeramente más favorecida termodinámicamente que la saturación del anillo de N, pero el anillo de N siempre se hidrogena primero debido a factores cinéticos [127]. De esa forma, la eliminación del S y del N en el BTZ tiene lugar a través de una amina intermedia, liberando H_2S y NH_3 como subproductos.

La reactividad de los compuestos que contienen N, se ve fuertemente influenciada por la estructura de la molécula, ya que condiciona la adsorción del átomo de N en los centros activos [128]. Además, los compuestos de N básicos son los inhibidores más fuertes de los centros metálicos activos en las reacciones de hidrogenación y, de manera consecuente, de todas las reacciones que sigan la misma ruta catalítica, como las de HDS. Por lo tanto, la eliminación de los inhibidores de N es

una estrategia esencial para alcanzar niveles ultra bajos de azufre en los combustibles diésel.

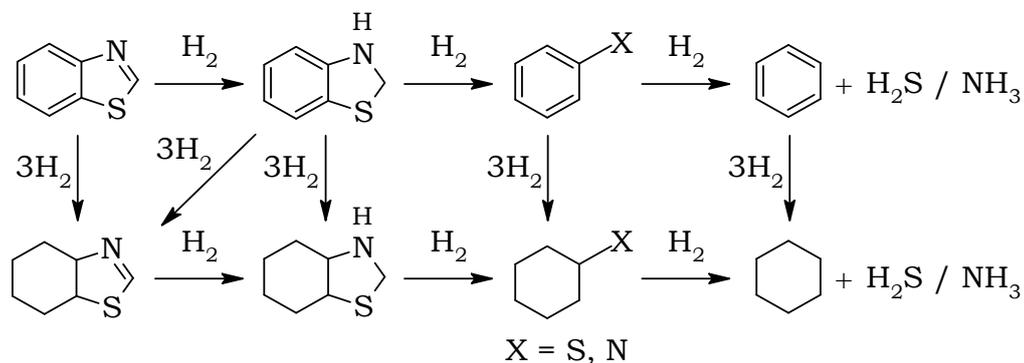


Figura 1.16. Rutas de hidrodesnitrificación de benzotiazol.

Debido a la baja concentración de oxígeno en el petróleo, las reacciones de HDO han recibido menos atención que las reacciones de HDS y HDN. Las reacciones de HDO consisten en la eliminación del átomo de O de los hidrocarburos, con su consecuente transformación en H₂O. El O se encuentra formando parte de estructuras como fenoles, naftoles, furanos y sus derivados. Es conocido que las reacciones de HDO tienen lugar mediante previa hidrogenación del anillo aromático en vez de por hidrogenólisis directa [129].

La HDA consiste fundamentalmente en la hidrogenación de un anillo aromático para formar naftenos o productos más ligeros, derivados de la posterior hidrogenación y/o craqueo de esos anillos, tales como n-alcános [120]. La reactividad de compuestos con tres y dos anillos aromáticos es mayor que la de los monoaromáticos [130], y por eso la conversión de monoaromáticos es el gran desafío de la HDA. La Figura 1.17 muestra un ejemplo sencillo de hidrogenación del anillo aromático del tolueno y posterior craqueo. Los dobles enlaces del tolueno se hidrogenan secuencialmente para dar lugar a la formación de metilciclohexano, que sufrirá luego una escisión de la cadena alifática para formar ciclohexano y metano como productos. El parámetro más influyente en las reacciones de HDA es la presión parcial de hidrógeno [7].

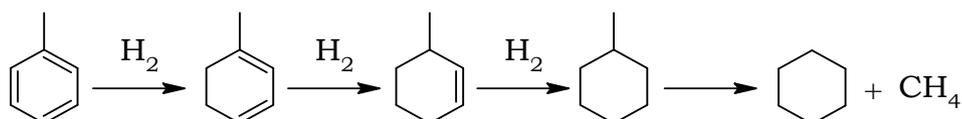


Figura 1.17. Ruta de hidrodearomatización de tolueno.

La HDM se ha estudiado en numerosas ocasiones en la bibliografía [131–133], tomando como molécula patrón la metal-tetrafenilporfirina (MTPP), con Ni o V como metal, comprobándose un mecanismo en serie, con dos etapas reversibles de hidrogenación y una hidrogenólisis irreversible que da lugar a un depósito de sulfuro del metal (Figura 1.18). Rana y cols. [134] han evaluado el efecto de la presencia de H₂S en las reacciones de HDM observando que tiene un efecto promotor, ya que su presencia favorece la adsorción del anillo metal-porfirina en los centros ácidos de tipo Brønsted, lo cual conlleva que su conversión en la correspondiente estructura metal-clorina tenga lugar en la primera etapa de reacción, facilitando la posterior etapa de hidrogenólisis, la cual por ruptura del enlace metal–N da lugar a la eliminación del metal de la estructura.

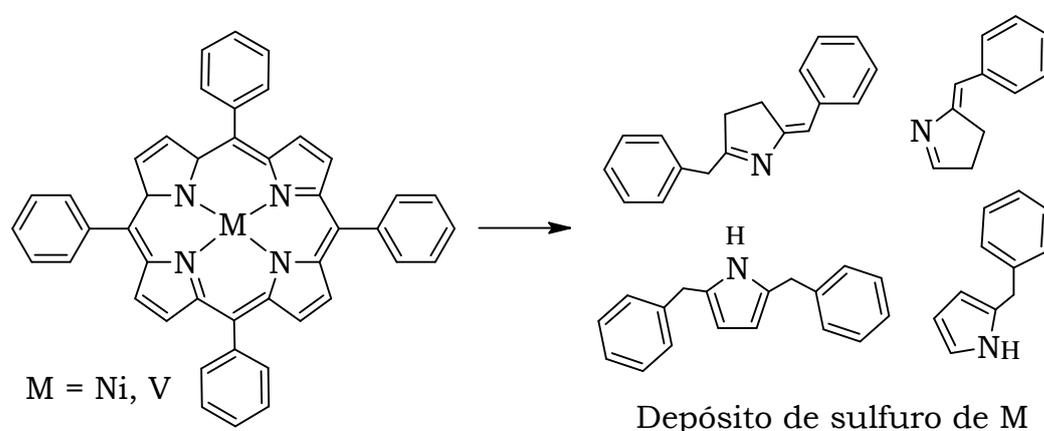


Figura 1.18. Hidrodesmetalización de metal-tetrafenilporfirina.

1.2.1.2. Hidrocraqueo (HC)

Este proceso conlleva las mismas reacciones que las del HT y además el craqueo de los hidrocarburos. Por eso el HC requiere un catalizador bifuncional, compuesto por una función fuertemente ácida para activar las reacciones de craqueo y una función metálica para el HT. El craqueo tiene lugar mediante mecanismos característicos con iones carbenio como intermedios [135]. La Figura 1.19 muestra el mecanismo de transformación de moléculas (parafinas y naftaleno) representativas de un diésel, que sufren reacciones de craqueo alifático, apertura del anillo, y desalquilación.

La actividad de las funciones metálica y ácida del catalizador en las diferentes reacciones del esquema cinético genera una serie de sinergias que favorecen la conversión. En el craqueo de parafinas (Figura 1.19a), en la etapa 1 la adsorción de una parafina sobre un centro metálico es seguida por la deshidrogenación reversible para formar una olefina. En la etapa 2, la olefina migra a un centro ácido, donde reacciona con un protón formando un ion carbenio. La etapa 3 implica el reordenamiento

de este ion carbenio para estabilizar las cargas, lo cual explica la formación de isoparafinas. En la etapa 4, la escisión- β del ion carbenio da lugar a la formación de una olefina y un ion carbenio de menor tamaño. Esta olefina puede bien craquearse en un centro ácido, o reaccionar con el hidrógeno adsorbido en un centro metálico (etapa 5) para formar una isoparafina saturada. El ion carbenio de la etapa 4 puede también convertirse en una parafina por desprotonación (etapa 6).

En el caso de la conversión del naftaleno [136] (Figura 1.19b), en primer lugar se hidrogena a tetralina, y luego el intermedio hidrogenado migra a centros ácidos donde tiene lugar una posterior hidrogenación, isomerización y apertura del anillo saturado y desalquilación.

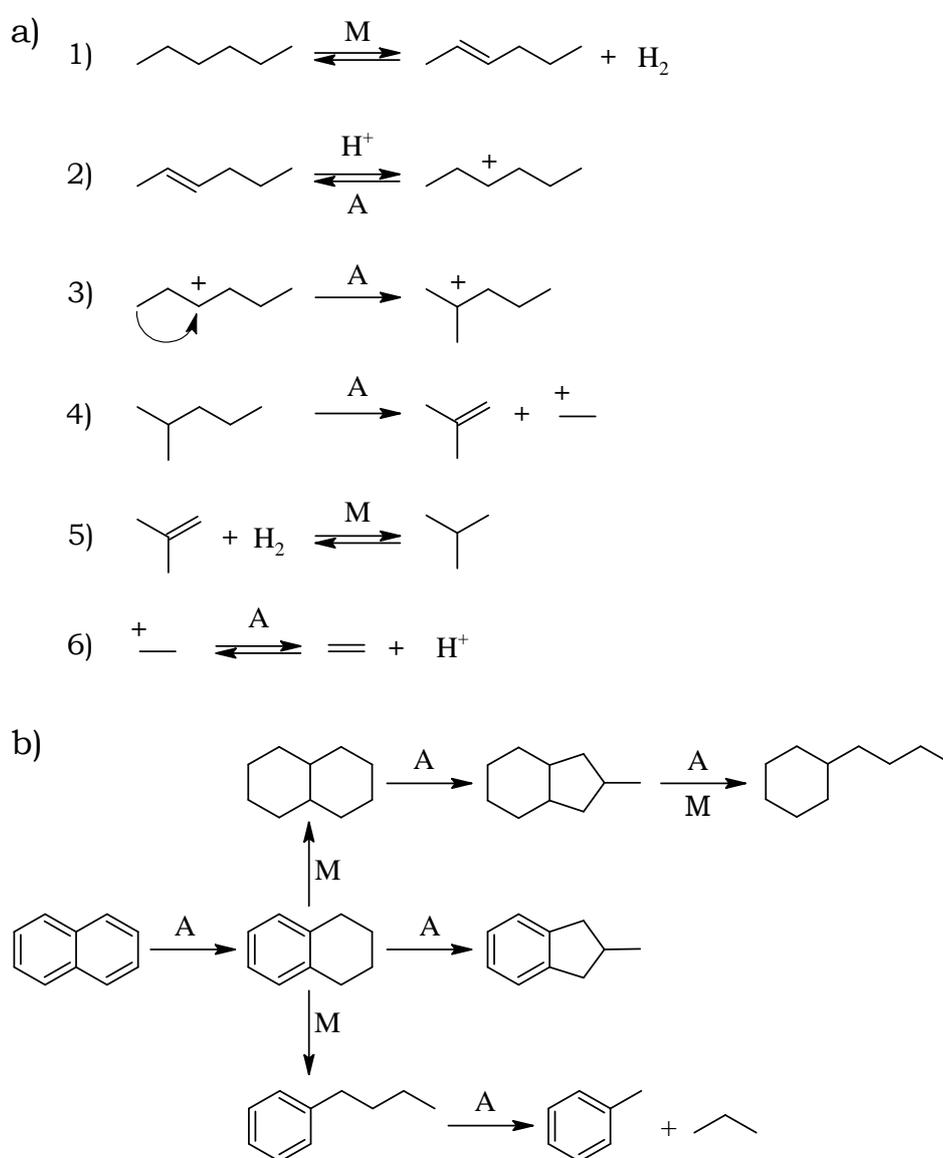


Figura 1.19. Ejemplo de craqueo hidrogenolítico de parafinas (a) y reacciones de apertura de anillo y desalquilación (b).

1.2.1.3. Reacciones secundarias

Hay varias reacciones paralelas en el HT e HC, entre las cuales las más importantes son la recombinación de productos, el envenenamiento del catalizador (con NH_3 o H_2S) y la formación de coque. Un caso de recombinación es la reacción de las olefinas con H_2S para formar pequeñas cantidades de mercaptanos. Una estrategia habitual para eliminar estos mercaptanos es disponer en el reactor una capa de catalizador de hidrotratamiento, o un lecho adsorbente adicional selectivo para mercaptanos [137]. El envenenamiento del catalizador tiene lugar cuando impurezas de la alimentación (normalmente con S y/o N) bloquean los centros activos o modifican la naturaleza de la fase metálica o ácida del catalizador [138,139].

La formación de coque durante el HC e HT de alimentaciones pesadas se relaciona con la deposición de las moléculas más pesadas, lo que se conoce como carbón Conradson, y con la deposición de estructuras carbonosas sobre los centros ácidos o metálicos, las cuales tienen como precursores a los reactantes o productos del esquema de reacción. El término coque incluye por tanto a todos los materiales carbonosos que quedan depositados en el catalizador. La fórmula general para el coque es $(\text{CH}_x)_n$, donde el valor de x es aproximadamente 2 para coque poco desarrollado y próximo a 0 para coque muy evolucionado o coque condensado. La deposición de coque está influenciada además de por la composición del medio de reacción, por las condiciones y por las propiedades del catalizador como: i) la estructura porosa, ii) la acidez total, y iii) la fuerza ácida de los centros [139]. Mientras que la acidez total es beneficiosa en términos de actividad de hidrocraqueo, a su vez favorece la desactivación, debido a que los centros ácidos (en particular los de elevada fuerza ácida) activan las reacciones de polimerización y condensación de aromáticos que dan lugar al coque.

En la Figura 1.20 se muestra un esquema simplificado de la formación de coque, propuesto por Cerqueira y cols. [140]. Como se observa, la formación de coque tiene lugar con varias reacciones consecutivas de diversa complejidad, dependiendo de la molécula del reactante. Los alcanos sufren reacciones de craqueo y posterior transferencia de hidrógeno para formar olefinas. Luego, se oligomerizan en naftenos que sufren reacciones de transferencia de hidrógeno para dar aromáticos, que se convierten en coque poco desarrollado (coque soluble). Este coque soluble queda atrapado en la estructura porosa y se convierte en coque desarrollado (insoluble) mediante combinaciones de las reacciones mencionadas anteriormente.

Otra causa de la desactivación catalítica en HT e HC es la sinterización [141], relacionada con el deterioro de los materiales del catalizador (migración y aglomeración de los cristales de metal y envejecimiento de la función ácida) por la elevada temperatura. La desactivación condiciona no sólo la selección del catalizador, sino también las

condiciones de operación. De hecho para mantener constante la composición de la corriente de productos, se sigue una secuencia creciente de temperatura.

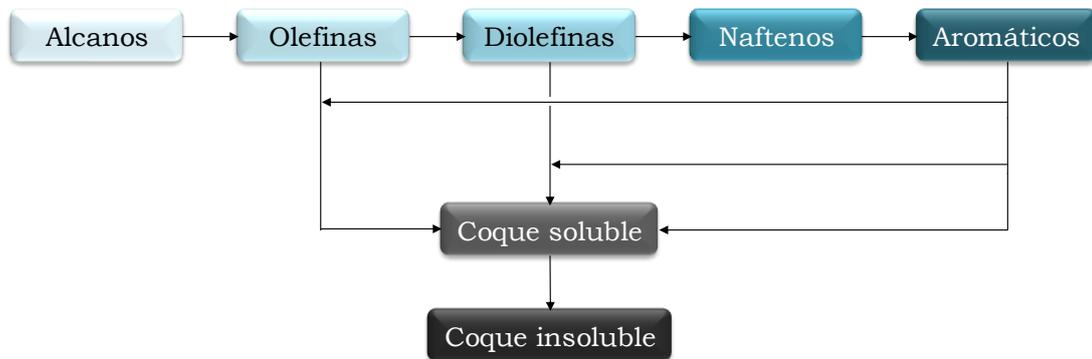


Figura 1.20. Mecanismo general de formación de coque desde alcanos.

1.2.2. Catalizadores

Como se ha comentado con anterioridad, los catalizadores empleados son bifuncionales, de forma que la función metálica es activa en las etapas de hidrogenación y transferencia de hidrógeno, y la segunda en el craqueo de los enlaces C-C del esqueleto de los hidrocarburos, con una importante sinergia entre ambas en las reacciones de hidrocrqueo. La explicación de esta sinergia tiene un fundamento termodinámico, porque cada función cataliza etapas individuales de un esquema de reacciones en serie. Así, la mayor actividad de la función ácida para el craqueo, favorece la hidrogenación de los aromáticos, al desplazar el equilibrio termodinámico de esta reacción (reversible y exotérmica). También es destacable la compensación energética en la partícula de catalizador de las reacciones de hidrogenación (exotérmicas) y de craqueo (endotérmicas), favoreciendo el avance de estas últimas. Además de haber sinergias en los mecanismos de las reacciones individuales, la formación de intermedios por hidrogenación en la función metálica favorece el craqueo en la función ácida.

Atendiendo a los diferentes objetivos del hidroprocesado y a la diversa composición de la alimentación, las condiciones de preparación y la formulación de los catalizadores son también muy diversas y el trabajo de optimización del catalizador muy complejo [142]. Un importante reto para la preparación de catalizadores de hidroprocesado es satisfacer los requerimientos legales, encaminados a la producción de combustibles limpios. En la Figura 1.21 se muestra la evolución que han sufrido las normas sobre combustible diésel para automoción en EEUU, Japón y la Unión Europea, con la producción desde 2010 de diésel ultra bajo en azufre (ULSD) de 10 ppm.

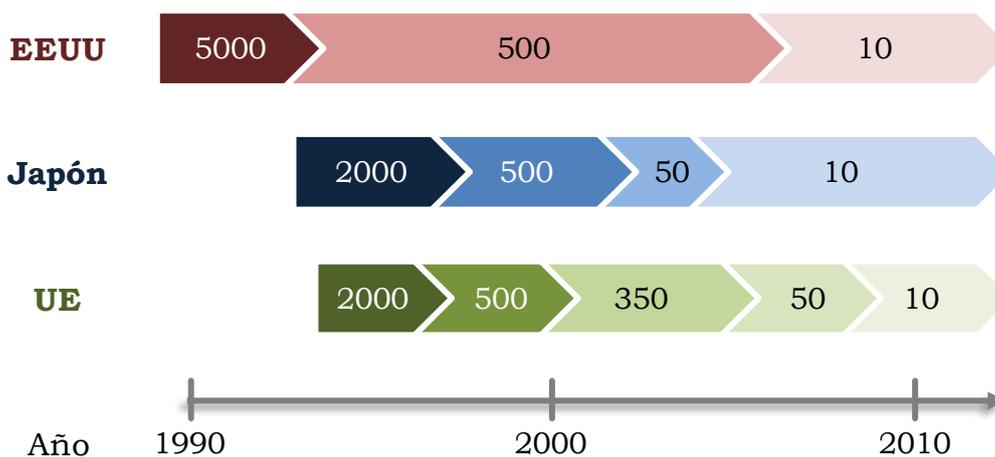


Figura 1.21. Evolución de las especificaciones de azufre (en ppm) en combustible diésel para transporte.

1.2.2.1. Función metálica

Los materiales más comunes usados como función metálica son [143]: i) sulfuros de metales no nobles de los grupos VI A (Mo, W) y VII (Co, Ni), o combinaciones de ellos, en base a los efectos sinérgicos creados al combinar dos o más metales; y, ii) metales nobles (Pt, Pd, Ir, entre otros) en su forma reducida. Las combinaciones de metales más habituales en hidroprocesado son las correspondientes a las familias, CoMo, NiMo y NiW (Tabla 1.3). Las concentraciones habituales de dichos metales se encuentran en los siguientes intervalos: 1–4 %m para el Co, 8–16 %m, para el Ni y 12–25 %m para el W. Los catalizadores de CoMo son adecuados para la desulfuración, aunque su actividad de hidrogenación es moderada. Esto los hace atractivos para la HDS de corrientes de hidrocarburos insaturados, como el LCO. Por el contrario, los catalizadores de NiMo son muy buenos para HDN e hidrocrackeo suave de aromáticos. Los catalizadores de NiW presentan una actividad de hidrogenación muy elevada, pero su uso está limitado debido a su coste [144]. Los metales nobles, más activos para la hidrogenación, pero con elevado coste, tienen una aplicación limitada a alimentaciones en las que se hayan eliminado los compuestos organosulfurados y no haya H₂S en el medio de reacción [145].

Tabla 1.3. Funciones metálicas en los catalizadores bifuncionales de hidroprocesado.

Metal	Aplicación habitual	Método activación	Actividad hidrogenante
CoMo	HT (HDS)	Sulfuración	Media
NiMo	HT (HDS y HDN)	Sulfuración	Alta
NiW	HC y MHC	Sulfuración	Muy alta
PtPd	HC	Reducción	Alta

1.2.2.2. Función ácida

La función ácida puede ser mezclada y peletizada con la función metálica, constituyendo un catalizador híbrido, o puede actuar como soporte de la función metálica, en cuyo caso se consigue una interacción más eficaz entre las funciones, potenciando la sinergia entre ambas en el hidroprocesado [146,147]. Por tanto, los catalizadores convencionales de hidrotratamiento consisten en una función metálica soportada sobre un soporte poroso, mientras que los de hidrocraqueo tienen un soporte ácido poroso. El soporte de hidrotratamiento debe tener una porosidad adecuada para favorecer la dispersión y superficie accesible del metal, mientras que el catalizador de hidrocraqueo tendrá características similares, y además una notable acidez, para activar las reacciones de craqueo.

Los soportes más usados en hidroprocesado son la γ - Al_2O_3 y la sílice-alúmina (SiO_2 - Al_2O_3) [148]. Con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas se han realizado estudios usando como soportes mezclas de óxidos, tales como Al_2O_3 - TiO_2 [149–152], Al_2O_3 - ZrO_2 [153] ó Al_2O_3 - MgO [154]. Al igual que con la función metálica, el soporte se selecciona basándose en la composición de la alimentación y en el nivel de conversión deseado, entre otros factores.

Para catalizadores de hidrocraqueo, el soporte necesita tener una funcionalidad de craqueo, con centros ácidos más fuertes [146,155]. El uso de zeolitas como aditivo (en menos de un 3 %m) para soportes ácidos amorfos, tales como γ - Al_2O_3 tiene un efecto importante sobre la actividad y selectividad del catalizador [156]. Se ha comprobado el buen comportamiento como soporte de diferentes zeolitas ácidas microporosas, en particular HZSM-5, HY, ó H β [157–159], si bien sus microporos muestran limitaciones para la difusión de moléculas voluminosas, como las presentes en gasóleos pesados. Los materiales mesoporosos reciben un creciente interés como soportes en el hidroprocesado e hidrocraqueo de alimentaciones pesadas, como el LCO [160] o el residuo de petróleo [161]. En particular, la MCM-41 y la SBA-15 muestran una disposición hexagonal muy ordenada de

mesoporos, con una estrecha distribución de tamaño de poros, interesante para esta aplicación [162–164]. También se ha comprobado que la adición de P, Ti o Zr a un soporte de SBA-15 mejora sus propiedades morfológicas y la dispersión del metal [165–167], lo que redundaría en mejoras en su comportamiento como soporte en el hidrotreamiento [168–170].

Los carbones activos también son unos soportes interesantes para reacciones de hidrotreamiento e hidrocraqueo, teniendo en cuenta su elevada área superficial y características ajustables de porosidad y acidez [171]. Los átomos de carbono situados en la superficie de las cristalitas de carbón activo actúan como centros activos y muestran tendencia a quimisorber elementos como O, H, N, o S, que forman complejos superficiales responsables de la mayoría de las propiedades físico-químicas del sólido, siendo los complejos de oxígeno los más importantes [172]. La superficie de microporos y mesoporos del carbón activo se puede modificar añadiendo grupos funcionales o pequeñas o grandes especies/moléculas o macromoléculas [173]. Se pueden añadir diferentes tipos de grupos funcionales (sobre todo carboxilos, lactonas y fenoles) a la superficie del carbón activo para aumentar su acidez [174], o tratarlo químicamente con diversos ácidos como HNO₃ [175,176] o H₂SO₄ [177]. La acidez puede aumentarse usando H₃PO₄ [178,179], ya que tras la activación, permanecen en la superficie del carbón activo complejos de fósforo con propiedades ácidas y estables térmicamente, lo que permite la regeneración por combustión selectiva del coque sin alterar la estructura del soporte. Estos soportes de carbón activo modificados se han estudiado en el hidrotreamiento de alimentaciones pesadas y complejas [180–182], también en forma de nanofibras de carbono [183,184], y sujetos a modificaciones con zeolitas [185]. Además, los catalizadores soportados en carbones activos presentan la ventaja de que una vez su ciclo de vida llega a su fin, la función metálica puede ser fácilmente recuperada mediante combustión o gasificación del soporte carbonoso [181].

1.2.3. Nuevas alimentaciones

La disponibilidad y características de la alimentación de las unidades de hidrotreamiento fluctúan en función de las condiciones del mercado y de las propias necesidades de producción de la refinería. Una refinería moderna y bien dotada tiene al menos tres unidades de hidrotreamiento: i) para nafta; ii) para gasóleo ligero; y, iii) para gasóleo pesado. Las unidades destinadas al HC son menos numerosas que las destinadas a HT, aunque este desfase tiende a desaparecer por la creciente implantación de unidades de MHC para satisfacer los requerimientos medioambientales de los combustibles y sobrellevar la cada vez más habitual tendencia de hidrotrear corrientes más pesadas, como las procedentes de las unidades de *coker* y *visbreaking*.

Además de intensificar la valorización de corrientes de interés secundario, las refinerías también comienzan a considerar el interés de tratar en sus unidades alimentaciones diferentes al petróleo, como derivados de la biomasa o de los residuos de la sociedad de consumo, lo que aumentaría la disponibilidad de materias primas y la producción, a la par que alinearía a la industria del petróleo en el compromiso social con la sostenibilidad y preservación del medio ambiente.

1.2.3.1. Corrientes de refinería

De acuerdo con el escenario descrito en la Sección 1.1.1, las refinerías están sujetas a una continua necesidad de innovación, para dar respuesta a vectores externos entre los que destacan la reducción de la disponibilidad y calidad del petróleo, y la creciente severidad de la legislación medioambiental, que condicionan el diseño y operación de las unidades de producción, la instalación de nuevas unidades y en consecuencia la adopción de importantes medidas de inversión económica. En este sentido, recibe un creciente interés para intensificar la valorización del petróleo, la valorización mediante hidroprocesado de corrientes de refinería de interés secundario. Entre ellas, las consideradas más interesantes para el hidroprocesado son las siguientes corrientes aromáticas: i) aceite de ciclo ligero (LCO); ii) gasolina de pirólisis (PyGas); y, iii) gasóleo de vacío (VGO). De manera global, el desarrollo tecnológico del hidroprocesado de estas alimentaciones se está realizando considerando la necesidad de dos etapas en serie: i) una primera etapa de HDS, HDN y HDA, empleando catalizadores basados en metales de transición (Co, Ni, Mo, W) sobre soportes con moderada acidez, buscando a la vez alcanzar un alto grado de saturación de aromáticos; y, ii) una segunda etapa con catalizadores basados en metales nobles (Pt, Pd) sobre soportes ácidos con el fin de buscar la ruptura endocíclica de los anillos para la producción de naftas y destilados medios poco aromáticos.

El aceite de ciclo ligero (LCO) es una corriente secundaria de la unidad de craqueo catalítico (FCC), cuya utilización en la formulación del combustible diésel de automoción se ha visto limitada por las restricciones de la composición de estos combustibles en cuanto al contenido de aromáticos, azufre y de índice de cetano. La investigación en el hidroprocesado de LCO va dirigida a aspectos concretos de las dos etapas de operación, con especial atención a las propiedades del catalizador: i) mesoporosidad, adecuada a la difusión de moléculas voluminosas de LCO; ii) acidez superficial, para activar las reacciones de saturación de HDA; iii) resistencia a la desactivación; y, iv) regenerabilidad.

En la primera etapa de hidroprocesado de LCO, se han estudiado diferentes materiales para sustituir a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como soporte de manera convencional: sílice MCM-41 [186], sílice MCM-48 [187,188], zeolita H β [189], zeolita ZSM-12 [190], zeolita USY [191,192] y zeolita

ITQ-21 [193], atendiendo al efecto de las propiedades que condicionan la accesibilidad de los reactante y de la acidez. Para la segunda etapa, de ruptura del anillo del LCO hidrotratado, Calemma y cols. [190] han comprobado que la función metálica Ir ofrece mejores resultados que la función Pt para la apertura de anillos benzo-nafténicos, mientras que la función Pt destaca por su capacidad de saturación de anillos aromáticos. No obstante, es conocida la mayor resistencia al envenenamiento por azufre de las funciones metálicas Pt-Pd respecto a las de Pt o Pd únicamente [194–196], de ahí que Gutiérrez y cols. [197–200] abordasen el hidrocraqueo de LCO en una única etapa empleando catalizadores bimetálicos de Pt-Pd soportados en diferentes zeolitas, obteniendo alimentaciones altamente hidrodesulfuradas e hidrodearomatizadas.

La gasolina de pirólisis (PyGas) es una corriente subproducto de la unidad de craqueo con vapor de agua, cuyo objetivo es la obtención de olefinas C₂–C₄ (mayoritariamente etileno). La creciente producción de PyGas para satisfacer la demanda de olefinas, ha generado un importante desfase entre su producción y su demanda, la cual estaba basada en su contribución al *pool* de diésel de refinería, y ha disminuido drásticamente, como consecuencia de las limitaciones legales en el contenido de aromáticos. Castaño y cols. [201] proponen diferentes rutas para la valorización de PyGas mediante hidroprocesado, con dos objetivos alternativos: i) la obtención de n-alcanos C₂₊, que constituyen la alimentación ideal de la unidad de craqueo con vapor de agua; y, ii) la obtención de isoalcanos, constituyentes de la gasolina e idóneos para alcanzar un elevado índice de octano. A pesar de que la primera ruta ha sido extensamente estudiada empleando catalizadores basados en metales de transición soportados en γ -Al₂O₃ [202–204], la zeolita HY resulta un soporte óptimo, ya que fomenta la formación de n-alcanos C₂₊ [205]. Con el objeto de alcanzar los dos objetivos indicados de manera simultánea, se emplean catalizadores basados en metales nobles [146,206] a pesar de su mayor desactivación por azufre [207].

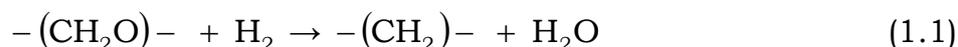
El gasóleo de vacío (VGO) es una corriente de la unidad de destilación a vacío, que generalmente se emplea como alimentación a la unidad de FCC, pero que con el fin de aumentar la producción de destilados medios es también habitualmente empleada como alimentación a la unidad de hidrocraqueo. En la bibliografía se ha estudiado el hidroprocesado de VGO con catalizadores basados en metales de transición (generalmente NiMo) soportados en γ -Al₂O₃ [208,209], zeolitas de diferente naturaleza, como las HY [158,210], con estructura jerarquizada [211], soportes híbridos [212,213] y carbones activos [214]. Destaca por su novedosa configuración el catalizador sintetizado por Zhao y cols. [215] con la función metálica (NiMo) depositada en una partícula *core-shell* en la que la cápsula externa está compuesta por zeolita β y el núcleo por zeolita Y. La práctica habitual es alimentar el

VGO hidrotratado (menos refractario y con menor contenido en S y N que el VGO) a la unidad de FCC [216].

También ha recibido atención el hidroprocesado de VGO, con catalizadores de Ni, Mo o W [217,218], destacando los problemas de desactivación por el elevado contenido de metales pesados (Ni, V, Fe, Cu,...) en el residuo. Esta elevada desactivación del catalizador en el hidroprocesado de las corrientes de refinería da lugar a problemas logísticos para la sustitución de catalizador y para la gestión de los catalizadores utilizados. Los estudios de catalizadores desactivados ponen de manifiesto que el envenenamiento por metales es irreversible y por consiguiente el catalizador no recupera su actividad tras la eliminación del coque por combustión [219–221]. La gestión de los catalizadores usados (residuos peligrosos) permite recuperar los metales (Ni, Co, Mo, Pt, Pd, Ru,...) mediante técnicas como precipitación selectiva y la extracción con disolventes [222].

1.2.3.2. Bio-oil

El hidroprocesado en una etapa (hidrodesoxigenación, HDO) del bio-oil se estudia con el objetivo de mejorar sus propiedades, para su uso directo como combustible, o para su valorización como co-alimentación de las unidades FCC de refinería. Zhang y cols. [223], mediante un estudio tecno-económico de diferentes alternativas han determinado la existencia de un riesgo relativamente pequeño en la inversión en un proceso que integre en refinería la hidrogenación de la fracción acuosa del bio-oil, y la posterior alimentación del bio-oil tratado a la unidad FCC. Los estudios experimentales se han realizado en reactores de laboratorio, principalmente con catalizadores convencionales de hidrotratamiento, con función metálica de NiMo y CoMo sobre soportes de SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃ [224–226]. Se realiza en un amplio intervalo de temperatura moderada (300–600 °C), con la estequiometría:



donde $-(\text{CH}_2\text{O})-$ es un carbohidrato presente en el bio-oil.

Las reacciones que tienen lugar son [227]: i) deshidratación; ii) descarboxilación; iii) hidrogenación de los compuestos insaturados; iv) hidrogenólisis con ruptura de los enlaces C–O y liberación de H₂O; y, v) hidrocraqueo, con ruptura de enlaces C–C de los componentes de alto peso molecular.

Una HDO parcial con catalizadores de metales nobles consigue un combustible estable apto para turbinas [228,229]. El bio-oil tratado tiene menor peso molecular y es menos oxigenado. En consecuencia, es menos viscoso, menos corrosivo y más estable, con menor tendencia a polimerizar por encima de 400 °C, y por tanto, con mejores perspectivas para su posterior valorización [37].

Debido a la complejidad inherente a la alimentación y manejo del bio-oil completo, gran parte de la bibliografía corresponde a estudios de HDO de componentes modelo de algunas de las familias de oxigenados mayoritarias en el bio-oil, para determinar mecanismos de reacción y seleccionar catalizadores y condiciones de reacción, en base a la distribución de productos. En esta línea, Elliot y Hart [229] utilizaron como compuestos modelo guaiacol, furfural y ácido acético, representativos de las familias de los fenoles, acetaldehídos y ácidos del bio-oil. Estos autores, comparando catalizadores de Pd y Ru en el intervalo 150–300 °C, comprobaron la mayor actividad del Ru, con conversiones de hidrogenación notables a 250 °C. Spadaro y cols. [230] en base a resultados con oxigenados modelo establecen un orden de reactividad de dichos compuestos, para un catalizador de CoMo/Al₂O₃.

La eliminación de oxígeno y la saturación de los enlaces dobles de los oxigenados del bio-oil, tiene como consecuencia la disminución de la relación O/C y el aumento de la relación H/C, y por tanto del poder calorífico (HV). De Miguel Mercader y cols. [32] determinaron un aumento lineal del poder calorífico del bio-oil tratado con el consumo de H₂, con un aumento de 1 MJ kg⁻¹ por mol de H₂ consumido.

La bifuncionalidad del catalizador implica la sinergia de los mecanismos activados por las funciones metálica y ácida. Por un lado, tiene lugar la activación de los compuestos oxigenados, por el metal o por los cationes del soporte. Por otro, el H₂ se quimisorbe con disociación sobre los cristales de metal, con la posibilidad añadida de que los oxigenados donen H₂, lo que es habitual en los metales de transición, con potencial para activar el H₂ adsorbido [231,232]. El mecanismo combinado es explicado en la Figura 1.22.

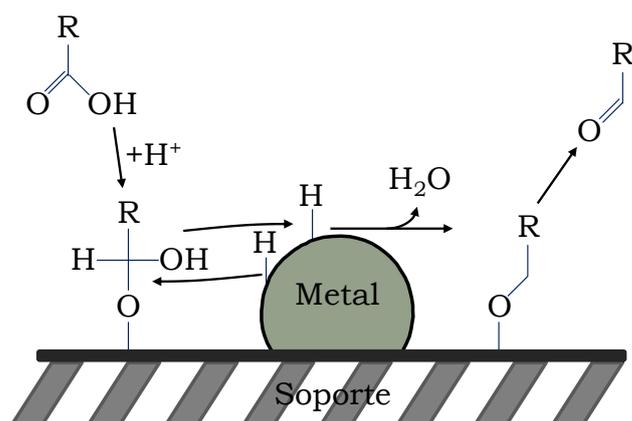


Figura 1.22. Mecanismo de hidrodeshidrogenación de oxigenados sobre catalizadores bifuncionales con metales de transición [231].

Se pueden utilizar en la HDO del bio-oil catalizadores de Co, Mo, NiMo soportados sobre Al₂O₃, con elevados rendimientos de hidrocarburos,

pero sin saturar completamente los anillos aromáticos. Los catalizadores de Pt son más activos, lo que permite trabajar a menor temperatura, preservando las propiedades de la Al_2O_3 en un medio con elevado contenido de agua [233]. Las condiciones de operación están en los siguientes intervalos [129,234–236]: temperatura, 250–450 °C; presión, 75–300 bar (para asegurar la solubilidad del H_2); relación $\text{H}_2/\text{bio-oil}$, 35–420 $\text{mol}_{\text{H}_2} \text{kg}^{-1}_{\text{bio-oil}}$. Esta relación es superior a la requerida para la total desoxigenación del bio-oil, ya que en base a la estequiometría, la relación requerida es de 25 [237]. Sin embargo, puede alcanzarse una desoxigenación del 50 % con una relación de 8 $\text{mol}_{\text{H}_2} \text{kg}^{-1}_{\text{bio-oil}}$, pero únicamente desoxigenando los oxigenados más inestables, como las cetonas [238].

Wildschut y cols. [239] propusieron un tratamiento del bio-oil en dos etapas (hidrotratamiento e hidrocrackeo del bio-oil tratado), para evitar la repolimerización de los componentes fenólicos del bio-oil al trabajar por encima de 300 °C. Así, la primera etapa se realiza a 250 °C y presión parcial de H_2 de 100 bar, y la segunda (hidrocrackeo) a 350 °C y 200 bar, con catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ru/C , Ru/TiO_2 , Pd/C y Pt/C , obteniendo rendimientos de líquido de hasta el 65 %m y contenidos de oxígeno tan pequeños como el 6 %m. McCall y cols. [240] patentaron un proceso continuo de dos etapas, en sendos reactores de lecho fijo, la primera en condiciones de hidrogenación (250–340 °C, presión parcial de H_2 de 1950–2010 psi) y la segunda (con separación previa del agua del bio-oil parcialmente desoxigenado), a 405–407 °C y 1510–1525 psi.

Tanneru y Steele [241,242] mejoran el rendimiento y calidad de los hidrocarburos en el hidroprocesado del bio-oil, mediante la oxidación previa del bio-oil (con peróxido de hidrógeno y peroximonosulfato de potasio, a temperatura ambiente y presión atmosférica), comprobando el mejor comportamiento de un catalizador de $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$, respecto a otros ($\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{C} + \text{CuO}$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$), donde el papel del CuO como promotor es el de activar las reacciones de decarbonilación y decarboxilación. Este tratamiento de oxidación del bio-oil evita los problemas de repolimerización antes comentados por encima de 300 °C. De manera que la corriente de productos obtenida en condiciones de hidrocrackeo (425 °C) tiene un 99,2 % de hidrocarburos, con isoparafinas y olefinas como componentes mayoritarios.

1.2.3.3. Líquido de pirólisis de neumáticos

Entre los diferentes procesos presentes en la industria refinera, el hidroprocesado se presenta como la única opción capaz de resolver los diferentes problemas inherentes a la valorización del STPO [243] y conseguir un producto susceptible de ser empleado de manera directa como combustible de automoción. Estos problemas se resumen en: i) alto contenido en azufre; ii) alto contenido de aromáticos; y, iii) gran contenido de compuestos en el intervalo de ebullición del gasóleo

($T_B > 350\text{ }^\circ\text{C}$). Por tanto, es preciso llevar a cabo la hidrodesulfuración (HDS), hidrodearomatización (HDA) e hidrocrqueo (HC) del STPO.

Una estrategia comúnmente empleada en la industria para el hidroprocesado de alimentaciones tan refractarias, consiste en establecer diferentes lechos catalíticos en serie en un mismo reactor con el fin de optimizar el rendimiento del proceso [244]. Mediante una estrategia de dos etapas (Figura 1.23) es posible la obtención de resultados prometedores en el hidroprocesado de STPO.



Figura 1.23. Resultados obtenidos en el hidroprocesado de STPO empleando una estrategia de dos etapas [75].

Así, usando catalizadores de NiMo en la primera etapa [245], se consigue la reducción del contenido total de azufre desde 11800 ppm en el STPO hasta valores cercanos a 2000 ppm en el STPO hidrotratado. Además, a pesar de operar en condiciones de hidrocrqueo moderado, se consiguen reducciones del 13,2 y 8 %m de los aromáticos y de la fracción gasóleo, respectivamente. No obstante, en cuanto a las conversiones de HDA y HC, se obtienen resultados más reseñables en la segunda etapa con el catalizador de Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ [246], debido a la mayor actividad de hidrogenación de los metales nobles y a la mayor acidez del soporte. Lo que permite obtener reducciones del 18,6 %m de aromáticos y la práctica eliminación de la fracción gasóleo, consiguiéndose además concentraciones de azufre inferiores a 100 ppm.

Por tanto, evaluando el proceso de dos etapas de manera global, se obtienen conversiones globales de HDS, HDA y HC del 99,2, 57,0 y 99,7 %, respectivamente, obteniéndose un producto con una cantidad muy baja de gasóleo y un contenido de aromáticos inferior al del diésel

[247]. El STPO tratado puede ser co-alimentado a un motor diésel, si bien dicha co-alimentación está limitada por el azufre remanente.

1.2.3.4. Derivados de la pirólisis de plásticos

De acuerdo a un análisis de ciclo de vida llevado a cabo por Iribarren y cols. [248], la ruta idónea para la obtención de hidrocarburos líquidos susceptibles de ser empleados en la formulación de combustibles, a partir de residuos plásticos, consiste en una secuencia de etapas de pirólisis e hidroprocesado. Con esta ruta de dos etapas se cumplen los siguientes objetivos: i) la reducción del contacto directo entre el residuo plástico y el catalizador, minimizando de esta manera la desactivación del catalizador; y, ii) la saturación de olefinas del líquido de pirólisis, evitando la formación de gomas que bloqueen el sistema de inyección de los automóviles. Si bien la tecnología de pirólisis rápida de plásticos ha adquirido un elevado nivel de desarrollo [65], la tecnología de hidroprocesado de derivados de la pirólisis de plásticos ha recibido una limitada atención.

En la bibliografía se ha estudiado el hidroprocesado del líquido de pirólisis de plásticos mediante catalizadores bifuncionales, preparados utilizando soportes sólidos con gran área superficial, como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [249], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [250], SAPOs [251] y zeolitas [252,253]. Las funciones metálicas se basan bien en metales nobles [254], siendo Pt y Pd las más utilizadas; o bien en metales de transición [255,256], tales como, Co, Ni, Mo y W. A su vez, muchas investigaciones se orientan en la búsqueda de la relación óptima de fase ácida y metálica con el fin de obtener los resultados deseados de actividad, selectividad y estabilidad. En esta línea, varios autores han encontrado que al aumentar la relación fase metálica/fase ácida, las reacciones de hidrogenación de alquenos e isomerización se ven favorecidas, a la vez que se inhiben las de craqueo [257]. No obstante, de Haan y cols. [258] demostraron que una relación muy elevada puede conllevar una excesiva promoción de las reacciones de hidrogenólisis obteniendo concentraciones elevadas de gases secos ($\text{C}_1\text{-C}_2$). Aguado y cols. [259] han abordado el estudio de la desactivación y regenerabilidad de un catalizador de Ni soportado en zeolita Beta, utilizado en el hidroprocesado del líquido de pirólisis de LDPE, comprobando que contribuyen a la desactivación la deposición de coque (con bloqueo de los microporos de la zeolita) y la sinterización del Ni, de forma que con el catalizador regenerado se obtiene una distribución de productos diferente a la obtenida con el fresco, pero que este fenómeno de desactivación irreversible se atenúa tras la primera regeneración.

1.2.3.5. Otras corrientes residuales

También se ha estudiado el hidroprocesado de diversas corrientes residuales que no corresponden a corrientes de refinería. Pueden asimilarse a la iniciativa de hidroprocesado de bio-oil, la correspondiente a otros derivados de la biomasa, como la lignina kraft (disuelta en isopropanol), con una elevada conversión de los fenoles sobre catalizador de Pd/C [260] y de aceites vegetales (con alto contenido en triglicéridos), tema que despierta un gran interés para la producción de combustible de aviación (queroseno), con catalizadores de Ni sobre un soporte moderadamente ácido y Pd sobre carbón activo [261]. En la línea de integración del proceso en refinería, Rana y cols. [262] han estudiado el hidroprocesado conjunto de aceites vegetales con gasóleo sobre catalizadores de NiW/SiO₂-Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃, sulfurados, poniendo de manifiesto que la co-alimentación no afecta a la hidrodesulfuración del gasóleo, y con elevados rendimientos de diésel y queroseno, dependientes del catalizador y de las condiciones de reacción. Bezergianni y cols. [263] estudiaron el hidroprocesado de aceites de cocina usados, con catalizadores comerciales de hidrogenación, hidrocraqueo medio e hidrocraqueo severo. También guardan una gran similitud a los estudios de hidroprocesado de oxigenados modelo del bio-oil, los de oxigenados modelo de los productos de licuefacción de la biomasa lignocelulósica (ácido levulínico, guaiacol e hidroximetil-furfural) [264].

El hidroprocesado de las ceras producto de la síntesis Fischer-Tropsch (FT), tiene mucha similitud con el de las ceras de pirólisis de poliolefinas. Son parafinas lineales y ramificadas, con un intervalo de puntos de ebullición de 370–800 °C y cuyo craqueo disminuye la selectividad de diésel. Yan y cols. [265] han comprobado, con catalizadores de NiW soportados en HY/Al₂O₃ que para maximizar el rendimiento de diésel se requiere un catalizador con elevada actividad de hidrogenación y moderada capacidad de craqueo. Hodala y cols. [266] utilizando catalizadores basados en metales no nobles (Ni sobre diferentes zeolitas pasivadas, HZSM-5, HY, H β y mordenita), obtuvieron rendimientos bajos, del 10–13 %, de productos en el intervalo C₅–C₃₀ e hicieron hincapié en la importancia de la fuerza ácida sobre la distribución de productos y la necesidad de atenuar esta fuerza para minimizar la producción de gases. Suárez París y cols. [267] han comparado catalizadores de Pt y de Pd soportados en SiO₂-Al₂O₃, comprobando que los de Pt son más selectivos a destilados medios y los de Pd son más activos para la isomerización dando lugar a una menor producción de metano y etano. Šimáček y cols. [268] comprobaron que el hidroprocesado con la co-alimentación (10 %m) de ceras FT junto con destilado de vacío y utilizando un catalizador comercial de NiW/Al₂O₃ tiene como ventajas: un menor contenido de S de los productos, un mayor contenido de n alcanos en la nafta y un mayor índice de cetano del diésel.

Supone un reto complejo el hidropesado de líquido de pirólisis del conjunto de residuos sólidos municipales. Li y cols. [269] han comparado el comportamiento de diferentes catalizadores, comerciales y preparados en el laboratorio, comprobando las mejores prestaciones de uno preparado de NiMo/SiO₂-Al₂O₃, al ser estable y regenerable, y con el que se obtiene una conversión del líquido de pirólisis del 86 %, con un rendimiento del 66 % de combustible líquido.

1.2.4. Modelado cinético del hidropesado

La importancia económica y estratégica del hidropesado justifica el gran esfuerzo realizado para establecer modelos cinéticos que resulten útiles para dos objetivos que condicionan la viabilidad económica de las unidades industriales, como son el diseño del catalizador y el diseño del reactor. Incluso puede establecerse que el hidropesado sea una de las reacciones catalíticas complejas que mayor atención ha recibido en la bibliografía. Si bien el número de trabajos publicados es muy elevado, resulta patente la dificultad del modelado cinético, por la complejidad y heterogeneidad de las alimentaciones reales y del esquema de reacción que puede establecerse para cada componente de la alimentación. En consecuencia, las tendencias de actuación para abordar un problema tan complejo han sido bien trabajar con compuestos modelo, o bien simplificar los esquemas de reacción, si bien se han realizado notables mejoras.

Los modelos propuestos pueden clasificarse en: i) de *lumps*, tanto discretos como continuos; y, ii) mecanísticos, moleculares y *single-event*. Los diferentes modelos además de basarse en diferentes conceptos, tienen diferente grado de acercamiento a la realidad de la reacción (en paralelo a su complejidad de aplicación y análisis de datos).

En síntesis, en los modelos de *lumps*, habitualmente aplicados en procesos catalíticos, los compuestos que por su similar punto de ebullición o reactividad desempeñan el mismo papel en el esquema de reacción (como reactantes, intermedios primarios, secundarios, o productos finales) se agrupan con una identidad propia. De este modo, el esquema de reacción queda constituido por un número de etapas de reacción notablemente reducido respecto a la realidad. El avance de cada etapa de reacción es cuantificado con ecuaciones cinéticas potenciales (referidas a las concentraciones de los *lumps*) o bien con expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson (LH/HW), que consideran el papel de los centros activos del catalizador en el mecanismo de cada etapa de reacción (incorporando términos que cuantifican la adsorción de los componentes).

En esta Sección se explican los antecedentes correspondientes al modelado “convencional” del hidropesado con modelos de *lumps*

discretos (Sección 1.2.4.1) y los escasos trabajos con modelos de *lumps* continuos (Sección 1.2.4.2). Por otro lado en el Anexo A se explican los aspectos fundamentales de los modelos *single-event*.

1.2.4.1. Modelos de *lumps* discretos

Ancheyta y cols. [270] realizaron una revisión de los modelos cinéticos propuestos hasta la época, los cuales tienen un número de *lumps* progresivamente mayor (Figura 1.24), desde el propuestos por Qader y Hill [271] para el hidrocrackeo de gasóleo (Figura 1.24a). El esquema de reacción que propusieron Callejas y Martínez [272] para el hidrocrackeo de residuo de destilación considera además del *lump* de alimentación, los de líquidos y gases como productos (Figura 1.24b). Otros esquemas de reacción sencillos, pero de creciente complejidad son los propuestos por About-Gheit [273] (Figura 1.24c), Yui y Sandfor [274] (Figura 1.24d), Orochko [275] (Figura 1.24e) y Botchwey y cols. [276] (Figura 1.24f). Estos modelos consideran órdenes uno para todas las etapas de reacción.

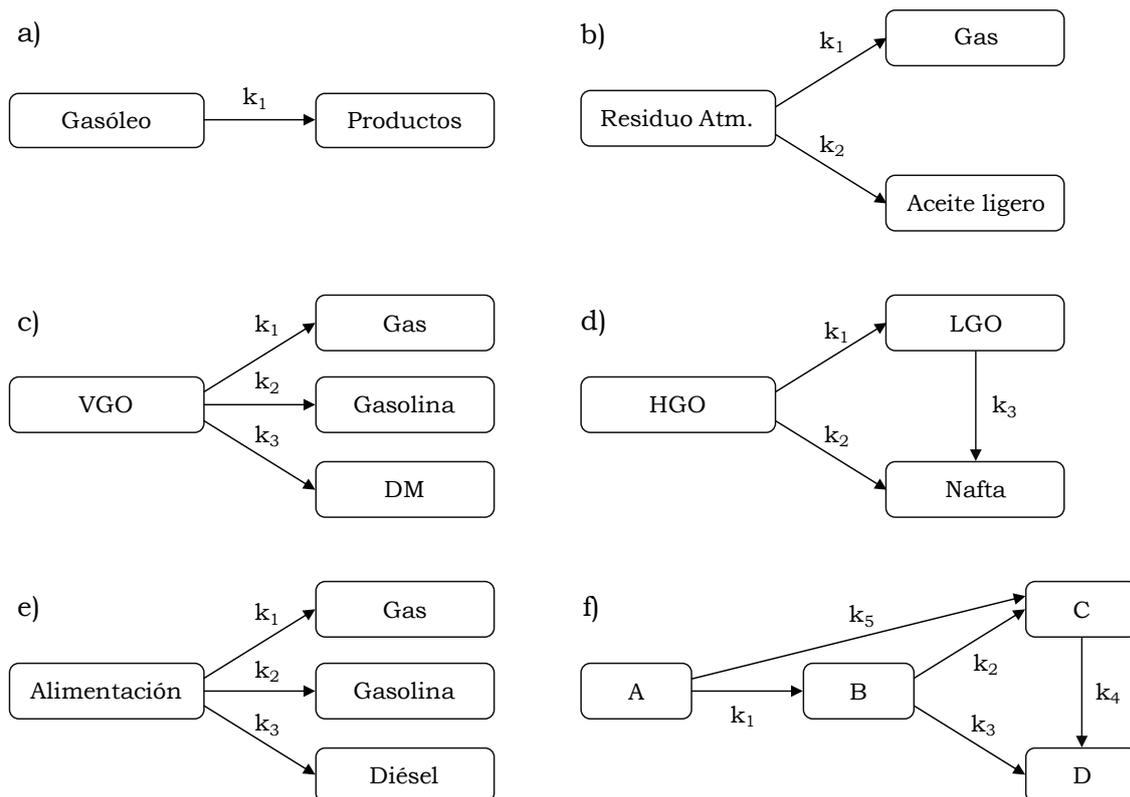


Figura 1.24. Esquemas de reacción de *lumps* para el hidroprocesado.

Una interesante contribución fue realizada por Botchwey y cols. [277] al distinguir en el esquema de reacción del hidroprocesado de gasóleo (Figura 1.25), las reacciones de hidrogenación (líneas continuas) respecto a las de craqueo (líneas discontinuas), lo que permite aplicar el modelo en condiciones en las que tienen más importancia unas u otras.

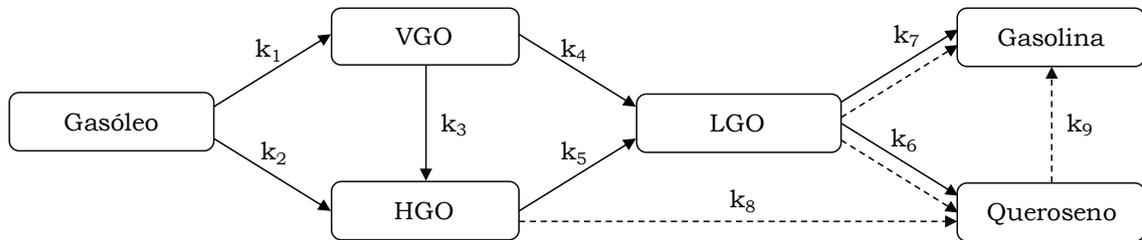


Figura 1.25. Esquema de reacción para el hidroprocesado de gasóleo [277].

En esta línea de acercamiento de los modelos de *lumps* a la realidad, Mosby y cols. [278] consideraron en el hidroprocesado de residuo co-alimentado con gasóleo, la existencia de dos fracciones de compuestos en el residuo, con diferente reactividad para el craqueo, cuya conversión sigue diferentes rutas hacia la formación de destilados medios, nafta y gases (Figura 1.26).

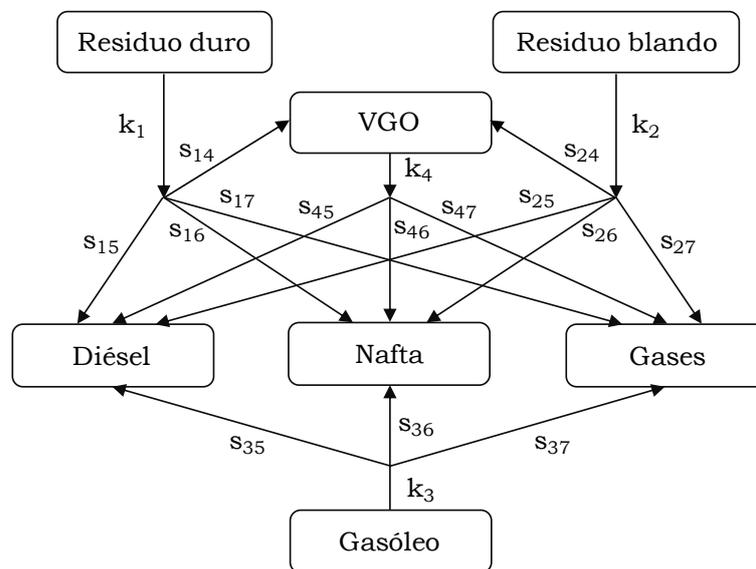


Figura 1.26. Esquema de reacción para el hidroprocesado de residuo co-alimentado con gasóleo de vacío.

Sánchez y cols. [279] propusieron un modelo de cinco *lumps* que describe racionalmente el hidroprocesado de residuo mediante reacciones sucesivas a VG0, destilados medios, nafta y gases (Figura 1.27).

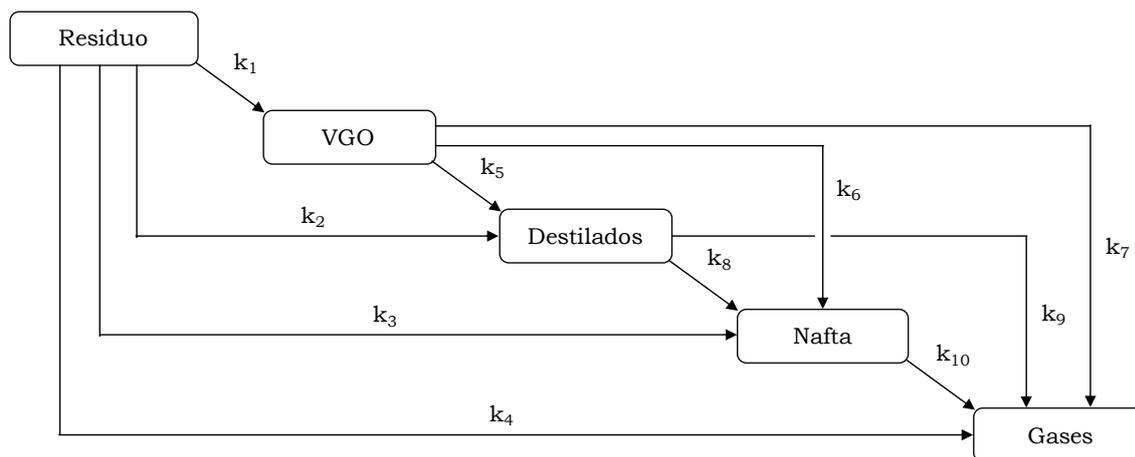


Figura 1.27. Esquema de reacción para el hidroprocesado de residuos [279].

Mientras que los *lumps* de los modelos anteriores se definen como fracciones de componentes en un intervalo de puntos de ebullición, con objeto de representar mejor la diferente reactividad, el modelo propuesto por Krishna y Saxena [280] establece *lumps* discretos de pseudo componentes.

La metodología de análisis de datos para la obtención de estos modelos ha sido normalizada y, además, estos modelos permiten con cierta facilidad integrar ecuaciones cinéticas de desactivación [281]. Estas metodologías se han aplicado en el Capítulo 4.

Los inconvenientes más relevantes de los modelos discretos de *lumps* son: i) la dependencia de los parámetros cinéticos respecto de la composición de la alimentación, en la medida que el esquema de reacción no represente fielmente la diferente reactividad de los componentes de cada *lump*; ii) la no consideración de la evolución de la distribución de cada *lump* con la posición del reactor y el tiempo; iii) una información limitada de la composición de la distribución de productos en la simulación, acorde con la simplificación al establecer los *lumps*.

La consideración por Hita y cols. [282] separadamente de las cinéticas de tres subprocessos clave en el hidroprocesado (hidrodesulfuración, hidrodearomatización e hidrocraqueo) supone un notable acercamiento a la realidad de los modelos de *lumps*.

1.2.4.2. Modelos de *lumps* continuos

La primera aplicación de estos modelos para el hidroprocesado corresponde a Laxminarasimham y cols. [135], considerando que la mezcla de reacción está constituida por los *lumps* de parafinas, naftenos y aromáticos. La metodología de análisis de datos se basa en el seguimiento de la distribución de puntos de ebullición (TBP), quedando cada *lump* caracterizado por una TBP, referida a un término de temperatura normalizado (θ_B):

$$\theta_B = \frac{TBP - T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \quad (1.2)$$

donde TBP es la temperatura de la distribución de puntos de ebullición y T_{\max} y T_{\min} , los valores límites máximo y mínimo, respectivamente.

El número de *lumps* es acorde con el esquema de reacción, por tanto, en el hidroprocesado estos *lumps* podrían ser los de parafinas, naftenos y aromáticos (Figura 1.28), relacionados de la siguiente manera:

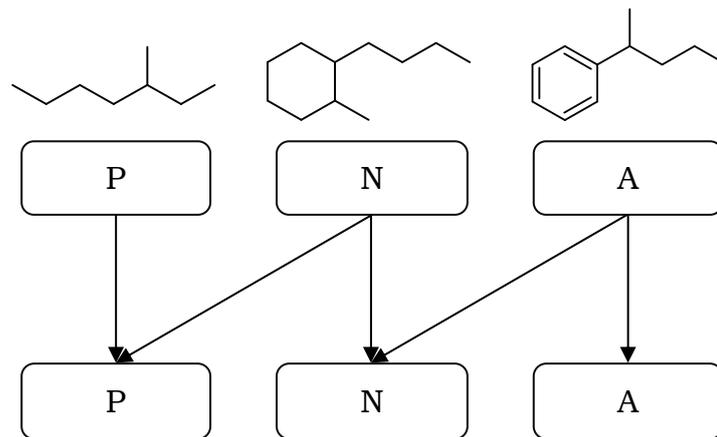


Figura 1.28. Ejemplo de un esquema de reacción con tres *lumps* (P = parafinas, N = naftenos y A = aromáticos).

La reactividad de cada reacción individual (r) del esquema de reacción se cuantifica con la siguiente expresión empírica, con dos parámetros (Ar y Br):

$$f_r(\theta) = \theta^{Ar} \cdot e^{Br\theta} \quad (1.3)$$

donde r se corresponde a una de las 5 etapas de reacción mostradas en la Figura 1.28.

Se utiliza una función de distribución gaussiana (g) con un parámetro para la distribución de los rendimientos de productos:

$$g(A_C, A_C^*) = \frac{1}{g_0} \left[\exp \left[- \left[\left(\frac{A_C}{A_C^*} \right)^{\alpha_r} - 0,5 \right]^2 \right] - \exp(-0,5)^2 \right] \quad (1.4)$$

donde A_C y A_C^* son el número de átomos de carbono en reactantes y productos, respectivamente, y α_r es un parámetro correspondiente a cada una de las reacciones de desaparición de los *lumps* de reactantes (P, N y A).

La distribución de rendimientos $g(n, n^*)$ está definida en términos de átomos de carbono contenido, y es transformada en la distribución de temperaturas de ebullición (TBP), considerando las temperaturas de ebullición de los compuestos correspondientes.

El conjunto de ecuaciones diferenciales correspondiente al balance de cada *lump* de reactante se expresa de la siguiente manera para las parafinas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(\theta, t)}{\partial t} = & -k_P f_P(\theta) P(\theta, t) + \int_{\theta_B}^{\infty} k_P f_P(\theta) P(\theta, t) g_P(\theta, \theta^*) d\theta^* + \\ & + (1 - \gamma_N) \int_{\theta}^{\infty} k_N f_N(\theta) N(\theta, t) g_N(\theta, \theta^*) d\theta^* \end{aligned} \quad (1.5)$$

Igualmente para los naftenos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(\theta, t)}{\partial t} = & -k_N f_N(\theta) N(\theta, t) + \gamma_N \int_{\theta}^{\infty} k_N f_N(\theta) N(\theta, t) g_N(\theta, \theta^*) d\theta^* + \\ & + k_{AN} f_{AN}(\theta) I_N A(\theta) - k_{NP} f_{NP}(\theta) N(\theta, t) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Y para los aromáticos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A(\theta, t)}{\partial t} = & -k_A f_A(\theta) A(\theta, t) + \gamma_A \int_{\theta}^{\infty} k_A f_A(\theta) A(\theta, t) g_A(\theta, \theta^*) d\theta^* - \\ & - k_{AN} f_{AN}(\theta) A(\theta, t) \end{aligned} \quad (1.7)$$

donde $P(\theta, t)$, $N(\theta, t)$ y $A(\theta, t)$ son las fracciones másicas de parafinas, naftenos y aromáticos, respectivamente, para valores de TBP de θ y de tiempo de t ; f_i es la función de reactividad del *lump* i y, γ_r es un parámetro de selectividad de la reacción r .

A su vez, las constantes cinéticas se expresan con la ecuación de Arrhenius reparametrizada:

$$k_r = k_{0,r} \cdot \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (1.8)$$

donde $k_{0,r}$ y E son el factor pre exponencial y la energía de activación de la reacción r , respectivamente; y, T_r es la temperatura de referencia.

Como se puede observar, un modelo continuo de *lumps* requiere el cálculo de un elevado número de parámetros, con un notable grado de empirismo y para su resolución requiere un buen conocimiento de la distribución de puntos de ebullición (TBP) de cada *lump* (P, N y A, en el ejemplo mostrado), la cual se determina a partir de la destilación simulada de la alimentación y del contenido de cada *lump* en los cortes estándar. Estos cortes son para Becker y cols. [135]: < 150, 150–250, 250–370 y >370 °C, y estos autores utilizan la distribución de Weibull para determinar las distribuciones TBP de cada *lump*.

CHAPTER 2

Experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. FEEDSTOCKS

2.1.1. Light cycle oil

Light cycle oil (LCO) has been supplied by Petronor S.A. refinery located in Muskiz (Biscay). Its composition, detailed in Table 2.1, has been obtained by means of bi-dimensional gas chromatography coupled on line with a mass spectrometer (GC×GC-MS). The equipment consists of an Agilent Technologies 7890A Gas Chromatograph coupled in line with an Agilent Technologies 5975C inert XL Mass Spectrometer. The analysis conditions are listed in Table 2.11.

Table 2.1. LCO composition.

Compound group	Composition (wt%)
Paraffins and isoparaffins (P+iP)	34.25
Naphthenes (N)	3.65
Total aromatics	62.10
1-ring aromatics (A ₁)	31.10
2-ring aromatics (A ₂)	25.50
3-ring aromatics (A ₃)	5.50

In the chromatogram (Figure 2.1), three different fractions can be defined according to first dimension retention time (FDRT) (Figure 2.1a) and to the boiling point criteria established in simulated distillation: naphtha (35–216 °C), diesel (216–350 °C) and gasoil (> 350 °C). Besides, 4 lumps have been defined according to their reactivity (according to second dimension retention time SDRT): i) paraffins and isoparaffins, P+iP; ii) naphthenes, N; iii) 1-ring aromatics, A₁; iv) 2-ring aromatics, A₂; and, v) 3-ring aromatics, A₃. The quantification of each lump described in SDRT has been performed by a Gaussian deconvolution, as shown in Figure 2.1d-f.

The most characteristic properties of LCO, obtained from the corresponding ASTM standards and elemental analysis, have been summarized in Table 2.2. LCO has an average molecular weight of 187.12 g mol⁻¹ and its density at 15 °C is of 0.887 g mL⁻¹, according to procedure 2B2.3 detailed in API Technical Data Handbook and to ASTM D-1298 standard, respectively.

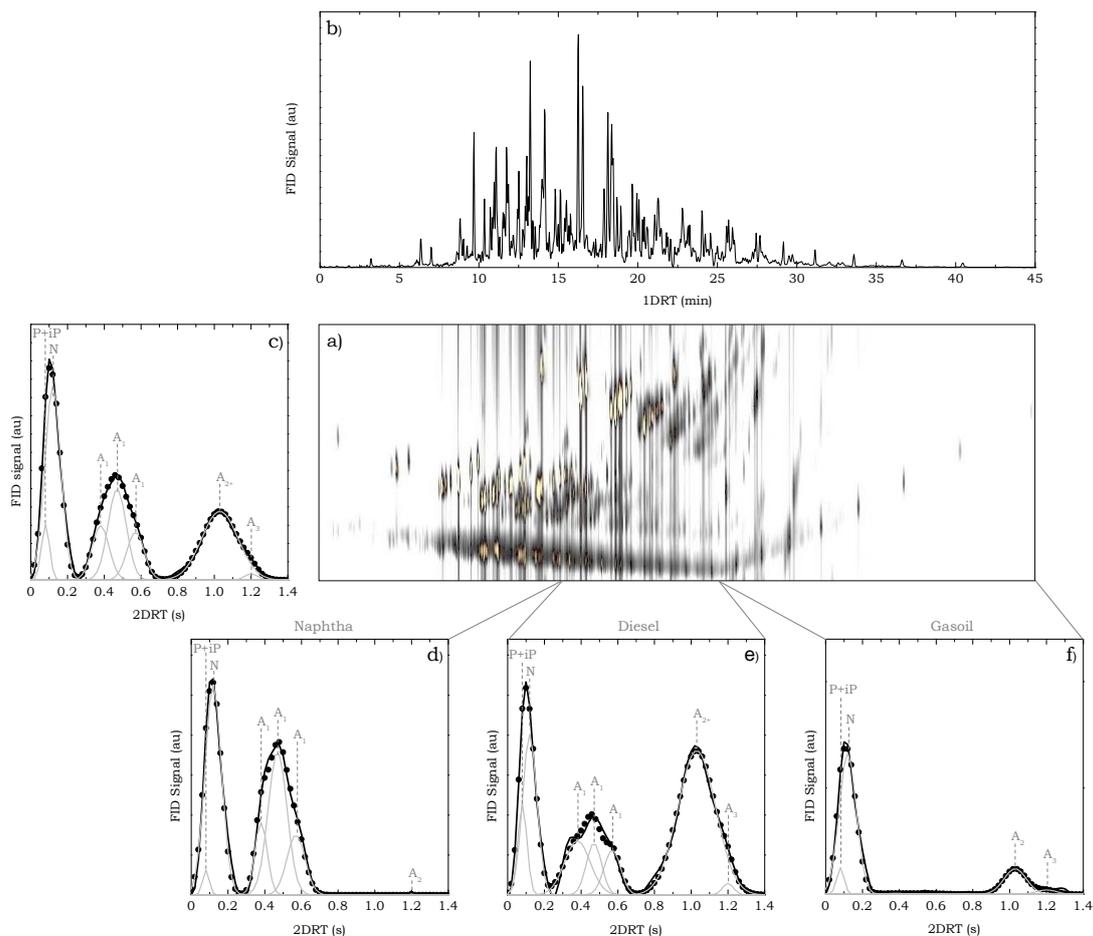


Figure 2.1. First dimension retention time (FDRT) projection (a), second dimension retention time (SDRT) projection (b), bi-dimensional chromatogram and deconvoluted profiles of the second projection corresponding to naphtha (d), diesel (e) and gasoil (f).

The elemental analysis has been carried out at the SGiker service at the University of the Basque Country (UPV/EHU). For the determination of the C-H-N content a LECO TruSpec CHN Macro analyzer has been used based on a 3-stage cycle: purge, combustion and analysis. After the purge, combustion of the sample is carried out in an oven at 950 °C in O₂ atmosphere. Combustion gases are collected, and then C is measured as CO₂ using infrared (IR) detectors, H is measured as H₂O using a H₂O detector, and a small gas sample contacts Cu to transform NO_x into N₂ to measure its content using a thermal conductivity detector (TCD). The content of sulphur is measured in a specific module (TruSpec S) using a high sensitivity IR detector for SO₂.

Table 2.2. LCO properties.

Property	LCO
Density, 15 °C (kg L ⁻¹)	0.887
Simulated distillation	
IBP–FBP (°C)	95.7–438.0
T ₁₀ (°C)	210.4
T ₃₀ (°C)	253.7
T ₅₀ (°C)	279.3
T ₇₀ (°C)	321.5
T ₉₀ (°C)	370.8
Elemental analysis (%wt)	
C	89.56
H	9.37
S	1.01
N	0.067

The simulated distillation analysis (SD) carried out according to ASTM D2887 standard, is shown in Table 2.2. Naphtha, diesel and gasoil fractions have been defined according to the following boiling point ranges: i) naphtha: $T_B < 216$ °C, ii) diesel: 216 °C $< T_B < 350$ °C, and iii) gasoil: $T_B > 350$ °C. According to this distribution, LCO is composed by 10.44 %wt naphtha, 68.20 %wt diesel and 21.36 %wt gasoil, therefore LCO is mainly composed by diesel.

The speciation of sulphur compounds has been performed by gas chromatography (GC), in an Agilent Technologies 7890A Gas Chromatograph equipped with a pulsed flame photometric detector (PFPD). The analysis conditions are listed in Table 2.12.

Several calibration lines have been used (Figure 2.2) for the sulphur measure calculations in the liquid products. For this purpose, sulphur standards have been prepared using some of the most representative sulphur compounds found in LCO: benzothiophene (BT), 3-methyl benzothiophene (M₃BT) and dibenzothiophene (DBT). Calibration lines have been obtained using the same analysis conditions that the ones used for the liquid products analyses. The β calibration coefficient has been considered as a constant ($\beta = 1.22$) based on the coefficients for PFPD-FID analysis reported by Del Río et al. [283].

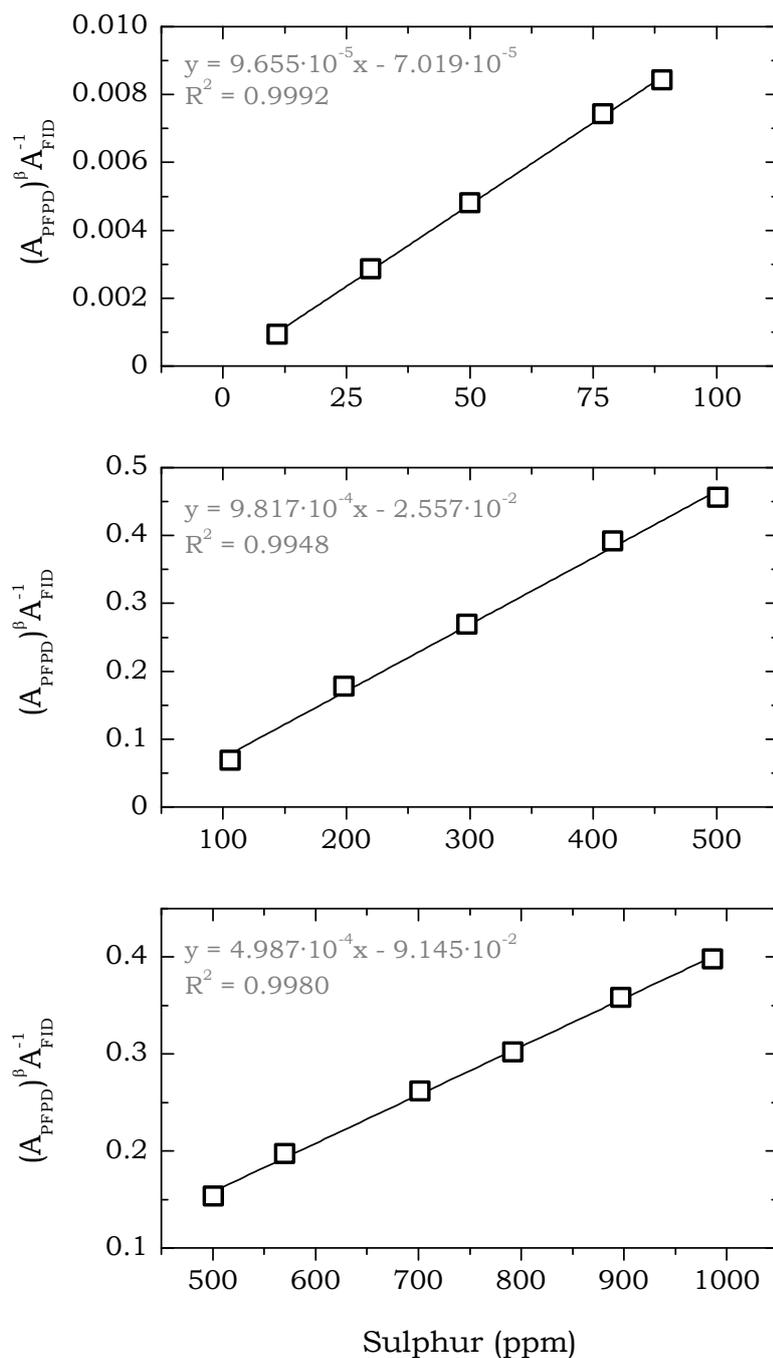


Figure 2.2. Calibration lines obtained from sulphur standards used for the sulphur content calculations in the liquid products based on chromatographic analyses.

The sulphur compounds distribution is shown in Figure 2.3, where two families can be clearly distinguished: the family of benzothiophene (BT) and its alkyl derivatives; and the family of dibenzothiophene (DBT) and its alkyl derivatives. Based on the number of carbon atoms and according to the figure, alkylated benzothiophenes and alkylated dibenzothiophenes have been classified as $M_1\text{BT}$, $M_2\text{BT}$, $M_3\text{BT}$; and

M₁DBT, M₂DBT, M₃DBT, respectively. Quantitative results on the different sulphur compounds in LCO have been detailed in Table 2.3.

Table 2.3. Sulphur speciation for LCO.

Compound	LCO (ppm)
Total sulphur	10212
BT	344
M ₁ BT	1414
M ₂ BT	2204
M ₃ BT	2641
DBT	280
M ₁ DBT	1093
M ₂ DBT	1255
M ₃ DBT	981

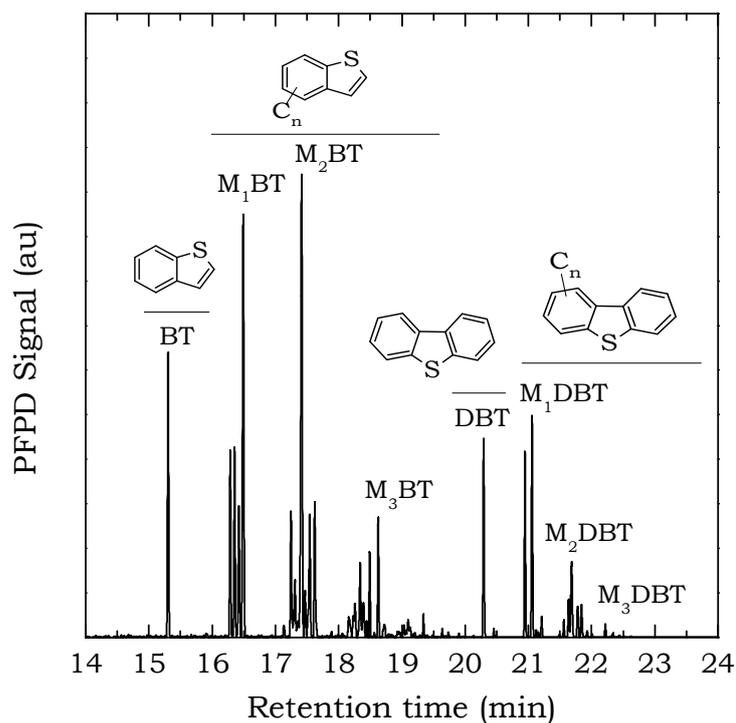


Figure 2.3. Speciation of sulphur compounds found in LCO.

2.1.2. Scrap tyres pyrolysis oil

2.1.2.1. Production

Scrap tyres pyrolysis oil (STPO) has been obtained in a pilot plant unit, equipped with a conical spouted bed reactor (CSBR) (Figure 2.4). The unit has been successfully used for the pyrolysis of quite a different kind of residues such as agroforestry residues [284–286], plastics [287,288] and sewage sludges [289,290]. The main components of the unit are: i) feeding section where a solid feeding device and a gas feeding system can be found; ii) a pyrolysis reactor; iii) a filtration section (a cyclone and a coalescence filter) for retaining the fine particles from the stream of volatile products; and, iv) a liquid condensation and collection section.

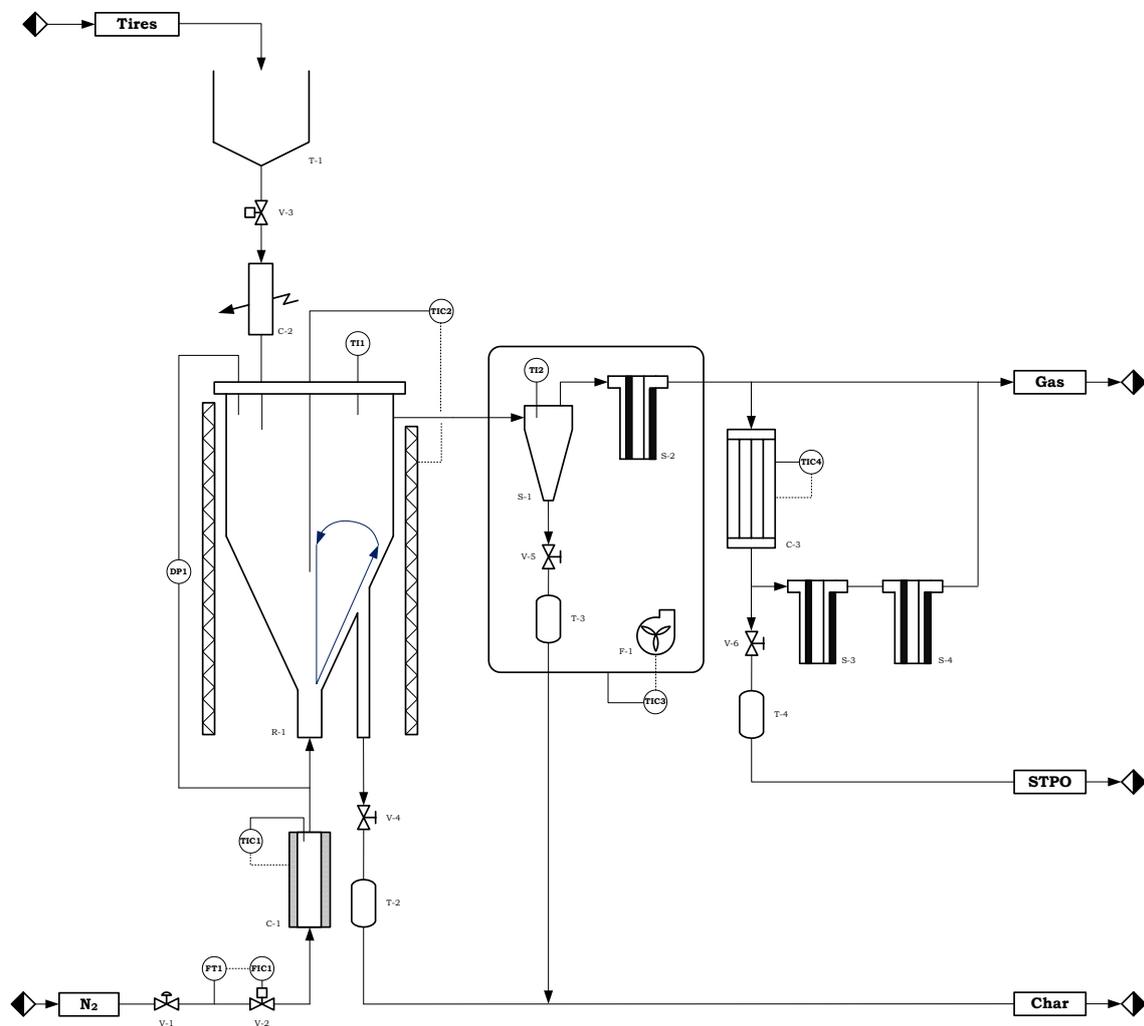


Figure 2.4. Conical spouted bed pyrolysis unit scheme.

The solid feeding device consists on a hopper where the previously grinded to desired particle size (2 cm) scrap tyres are deposited. The feed rate (up to 5 g min⁻¹) is controlled by modifying the load-unload cycles of a ball valve pneumatically actuated. On the other hand, the N₂ flow rate (inert gas used as fluidizing agent and for energy intake) is controlled by a Bronkhorst High-Tech B.V. mass flow controller, actuated by a three term controller, that allows for feeding up to 30 L min⁻¹. Prior to entering the reactor, the gas stream is heated up to the reaction temperature by means of a preheater.

Pyrolysis reactor consists of a spouted bed of conical geometry with a cylindrical upper section. Total height of the reactor is of 34 cm, being the height and the angle of the conical section 20.5 cm and 28°, respectively. In turn, upper cylindrical section has a diameter of 12.3 cm; whereas the diameter of the lower cylindrical section is 2 cm and the diameter of the inlet of the gaseous stream is 1 cm. In order to ensure stable spouting conditions, N₂ flow rate has been set in 9.5 L min⁻¹, that corresponds to 1.2 times minimum spouting velocity. Furthermore, according to López et al. [101], a bed of 35 g of sand (0.63–1 mm) has been used to ensure fluid dynamics, a proper heat transference and bed isothermality during continuous feeding.

Volatile products leave the reactor together with the finest carbon black adulterated particles and the inert gas (N₂). In order to separate solid particles, the stream goes through a high efficiency cyclone followed by a 25 µm sintered steel filter, located inside a forced convection oven at 280 °C to avoid the condensation of heavy hydrocarbons. Remaining stream circulates through two consecutive coalescence filters, which consist on a double shell tube cooled by tap water, ensuring total condensation of volatile hydrocarbons.

2.1.2.2. Characterization

STPO has been characterized by means of the same techniques and procedures that LCO, which have been previously described in Section 2.1.1. Moreover, in order to work under the closest operating conditions to those of an industrial hydroprocessing unit, STPO has been blended with LCO (20 vol%). Therefore, STPO/LCO blend has been also characterized.

The composition of STPO and the blend STPO/LCO are shown in Table 2.4. As it can be seen, STPO has a lower content of total aromatics, being of 56.24 wt% whereas in the LCO (Table 2.1) is of 62.10 wt%. Analyzing the nature of the aromatics compounds, both STPO and LCO have similar contents of 1-ring aromatics (31.74 and 31.10 wt%, respectively). However, the contents of 2- and 3-ring aromatics, are lower in STPO (20.35 and 4.16 wt%, respectively) than in LCO (25.50 and 5.50 wt%, respectively). The lower aromatics content in STPO is a consequence of its higher paraffins and isoparaffins content (38.17 compared with the 34.25 wt% in LCO) and naphthenes content

(5.59 compared with 3.65 wt%). The composition of STPO/LCO blend is obviously closer to that of LCO due to its moderate content of STPO (20 wt%).

Table 2.4. Composition of STPO and STPO/LCO blend.

Compound group	STPO (wt%)	STPO/LCO (wt%)
Paraffins and isoparaffins (P+iP)	38.17	35.03
Naphthenes (N)	5.59	4.04
Total aromatics	56.24	60.93
1-ring aromatics (A ₁)	31.74	31.23
2-ring aromatics (A ₂)	20.35	24.47
3-ring aromatics (A ₃)	4.16	5.23

Main properties of STPO and STPO/LCO blend have been summarized in Table 2.5. As for the LCO, they have been obtained from the corresponding ASTM standards and elemental analysis. Both STPO and LCO (Table 2.2) have very similar density (0.894 and 0.887 kg L⁻¹, respectively), explaining that density of the STPO/LCO blend shows a value pretty close to that of LCO (0.888 kg L⁻¹).

Table 2.5. Properties of STPO and STPO/LCO blend.

Property	STPO	STPO/LCO
Density, 15 °C (kg L ⁻¹)	0.894	0.888
Simulated distillation		
IBP–FBP (°C)	109.4–537.9	98.8–461.9
T ₁₀ (°C)	162.7	208.9
T ₃₀ (°C)	250.4	255.8
T ₅₀ (°C)	317.4	283.4
T ₇₀ (°C)	379.9	334.9
T ₉₀ (°C)	462.4	384.6
Elemental analysis (wt%)		
C	87.20	89.26
H	10.62	9.49
S	1.12	1.03
N	0.45	0.105

Concerning elemental analysis, STPO has a higher H content than LCO (Table 2.2) in detriment of C content. These values are consequence of the higher content of saturated compounds, both paraffins and isoparaffins and naphthenes, and of the lower content of aromatics.

Besides, STPO has a higher content of S and N (1.12 and 0.45 wt%, respectively). Sulphur found in STPO comes from the vulcanization process that consists on modifying the polymeric structure of rubber adding sulphur at high temperature, in order to obtain cross-linked structures that enhance its durability, resistance and mechanical properties [75].

The simulated distillation results carried out according to the ASTM D2887 standard are represented in Figure 2.5. As it can be seen, both feedstocks have quite similar initial boiling points, being slightly lower the one of the LCO (95.7 compared with 98.8 °C for the blend STPO/LCO). Therefore, the IBP in both cases is located within naphtha fraction ($T_B < 216$ °C). However, the main fraction of both feedstocks is in the boiling point range of medium distillates (216 °C $< T_B < 350$ °C), belonging to this cut the 69.7 wt% of LCO and the 60.7 wt% of the STPO/LCO blend. Above this boiling point range distillation curves separate becoming the STPO/LCO blend heavier than LCO. In this way, the final boiling point of both feedstocks is rather different being 438 °C for LCO and 461,9 °C for the STPO/LCO blend, which correspond in both cases to gasoil fraction ($T_B > 350$ °C).

Chromatographic analyses of the sulphur compounds of the STPO and of the STPO/LCO blend have been carried out as detailed in Section 2.1.1 for LCO. The result of chromatographic analysis for STPO can be found in Figure 2.6 and their concentration in STPO and in the blend STPO/LCO in Table 2.6. The different nature of the sulphur compounds found in both feedstocks is pretty clear, standing out the high content of benzothiazole (BTZ) in STPO (3663 ppm), compound not found in LCO. The large content of BTZ in STPO explains why the N content in STPO is almost an order of magnitude larger than that of LCO (0.45 and 0.067 wt%, respectively), as benzotiazol apart from an S atom, it also contains an N atom in its atomic composition. On the other hand, the larger contents of M₂DBT and M₃DBT in STPO should be underlined because they are compounds highly refractory in hydroprocessing.

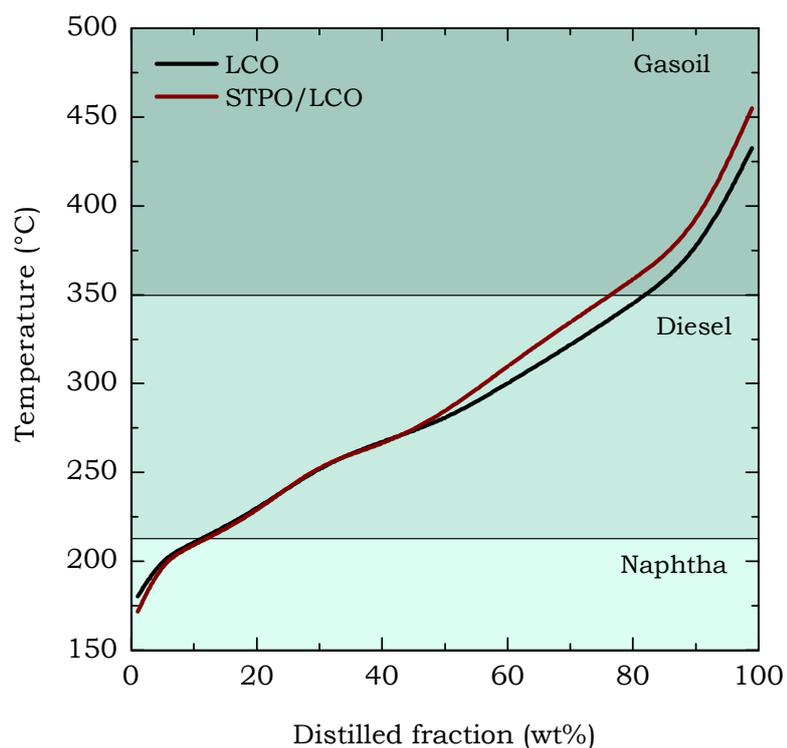


Figure 2.5. Simulated distillation curves of LCO and STPO/LCO blend obtained according to ASTM D2887 standard.

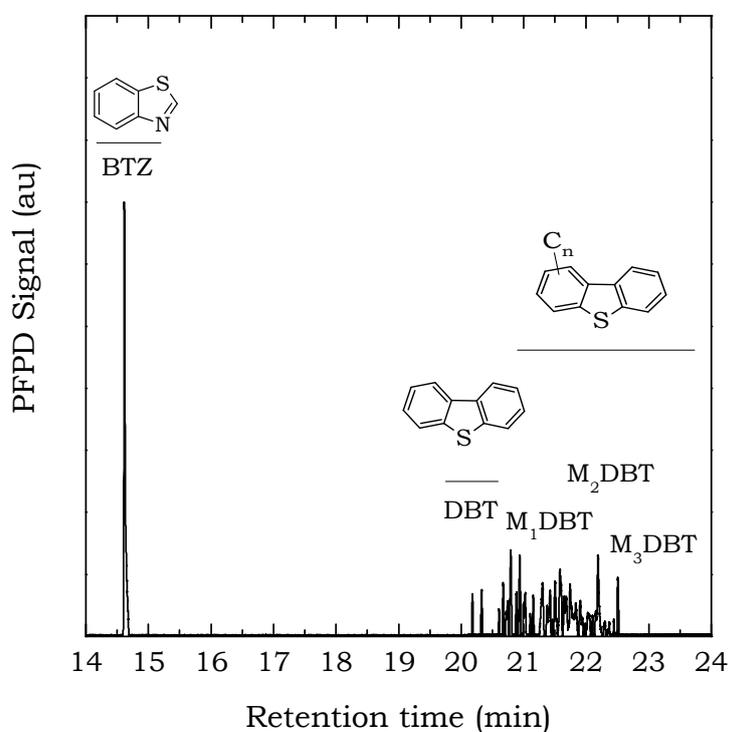


Figure 2.6. Speciation of sulphur compounds found in STPO.

Table 2.6. Sulphur speciation for STPO and STPO/LCO blend.

Compound	STPO (ppm)	STPO/LCO (ppm)
Total sulphur	11200	10410
BTZ	3663	733
BT	–	275
M ₁ BT	–	1131
M ₂ BT	–	1763
M ₃ BT	–	2113
DBT	176	259
M ₁ DBT	726	1020
M ₂ DBT	3341	1672
M ₃ DBT	3294	1444

2.1.3. High density polyethylene

High density polyethylene (HDPE) has been supplied by Dow Chemical (Tarragona) in the shape of 4 mm diameter pellets. Prior to its usage at the stirred tank reactor, HDPE particles have been milled to a particle size smaller than 500 μm , in order to maximize its contact surface with reaction medium. Its main properties are collected in Table 2.7.

Table 2.7. Properties of HDPE.

Property	HDPE
Average molecular weight (g mol^{-1})	46200
Density, 15 °C (kg L^{-1})	0.940
Dispersity	2.89
Heat capacity (MJ kg^{-1})	43

2.2. CATALYSTS

2.2.1. Description and preparation

In the hydroprocessing of the different feedstocks, two different blocks of catalysts have been used. Table 2.8 summarizes employed catalysts with their designations and the processes they have been tested for. The first one is composed by commercial catalysts which have been used in the hydroprocessing of LCO and the blends STPO/LCO (Blend 1) and HDPE/LCO (Blend 2) in order to assess three different catalytic configurations and to study their performance. Chosen commercial catalysts have been: i) a cobalt and molybdenum catalyst supported on alumina (CoMo/Al) orientated towards sulphur removal; ii) a nickel and molybdenum catalyst supported on silica-alumina (NiMo/SiAl), designed for ring opening and its consecutive aromatics reduction; and, iii) a nickel and wolframium catalyst supported on faujasite or Y type zeolite (NiW/HY) for ring opening and the cracking of heavy compounds.

Table 2.8. Catalyst designation and feedstock used with them.

Catalyst	Name	Hydroprocessed feedstocks
Commercial		
CoMo/Al ₂ O ₃	CoMo/Al	LCO, Blend 1, Blend 2
NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	NiMo/SiAl	LCO, Blend 1, Blend 2
NiW/HY	NiW/HY	LCO, Blend 1, Blend 2
Synthesized		
NiMoP/FCC	FCC	LCO
NiMoP/MCM-41	MCM-41	LCO
NiMoP/SBA-15	SBA-15	LCO

In order to obtain alternative supports to enhance obtained results or to modify the designing of the catalysts easing the valorisation of discarded materials, a second block of catalysts has been developed. Three NiMoP catalysts have been prepared with the same nominal content of Ni, Mo and P, of 3, 8 and 1 wt%, respectively. Catalysts have been doped with phosphorus due to following benefits [291]: i) decrease metal-support interaction; ii) inhibit the formation of inactive NiAl₂O₄ species; iii) easier solubility of molybdate by formation of phosphomolybdate complexes; iv) act as a second promoter; and, v) improve formation of type (II) Ni-Mo-S structures. Three different acidic materials, with different porous structure, have been used as support: discarded FCC catalysts, MCM-41 and SBA-15.

Discarded FCC catalyst, being its composition: 53.79 wt% alumina, 13.8 wt% zeolite, 4 wt% metals (Cu, Ni, V, Fe, Na, REO) and binder, removed from the catalytic cracking unit of the Petronor S.A. refinery (Muskiz, Biscay) and prior to its usage as support, it has been regenerated for about 12 h in oxidizing atmosphere at 550 °C, in order to remove the residual coke.

MCM-41 mesoporous silica has been synthesized from a sodium silicate solution using $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ as surfactant [292]. The synthesis of the MCM-41 silica has been carried out by subjecting the reaction mixture to heating in an autoclave at 100 °C for 6 days. After this time, template removal has been achieved by solvent extraction with ethanol at 45 °C by stirring 1 g of the product in 150 mL of ethanol for 1 h. This extraction procedure has been repeated twice, raising the temperature every single time until reaching the boiling point of ethanol (~78 °C) in the final extraction. The crystalline product obtained after solvent extractions has been air-dried in an oven at 80 °C for 1 h. In order to ensure the complete cross-linking of the structure of the solvent-extracted materials, a subsequent calcination in air at 630 °C for 4 h with a heating rate of 2 °C min⁻¹ has been performed.

The SBA-15 silicate has been prepared from triblock amphiphilic copolymers (polyethylene and polypropylene oxides) in acidic medium, with the aim of producing highly ordered bidimensional mesophases of hexagonal silica [293]. For this purpose, 4 g of the triblock copolymer P123 (EO₂₀-PO₇₀EO₂₀) have been dissolved in a mixture formed by 30 g of water and 120 g of HCl (2 M). Then, 8.5 g of tetraethoxysilane (TEOS) have been added and resulting mixture has been stirred for 5 min letting, afterwards, the mixture stand without stirring for 20 h at 35 °C. Obtained solid product has been filtered, cleaned with ethanol and air-dried in an oven at 140 °C for 4 h. In order to achieve template complete removal, the material has been suspended as a slurry in an ethanol/HCl solution for 30 min, and then filtered, air-dried in an oven at 140 °C for 4 h and calcined in oxidizing atmosphere at 550 °C for 4 h with a heating rate of 2 °C min⁻¹.

The incorporation of Ni, Mo and P has been carried out by means of consecutive wet impregnations with aqueous solutions (water solution ratio, 20:1) of H₃PO₄, then (NH₄)₆Mo₇O₂·4H₂O and, finally, Ni(NO₃)₆H₂O, comprising the following steps: i) stabilization via stirring for 24 h; ii) drying with air at 110 °C during 12 h, and; iii) calcination at 500 °C in N₂ atmosphere during 2 h. The catalysts have been tableted and sieved to obtain the right particle size (150–300 μm). The whole process of the incorporation of the metallic phases has been summarized in Figure 2.7.

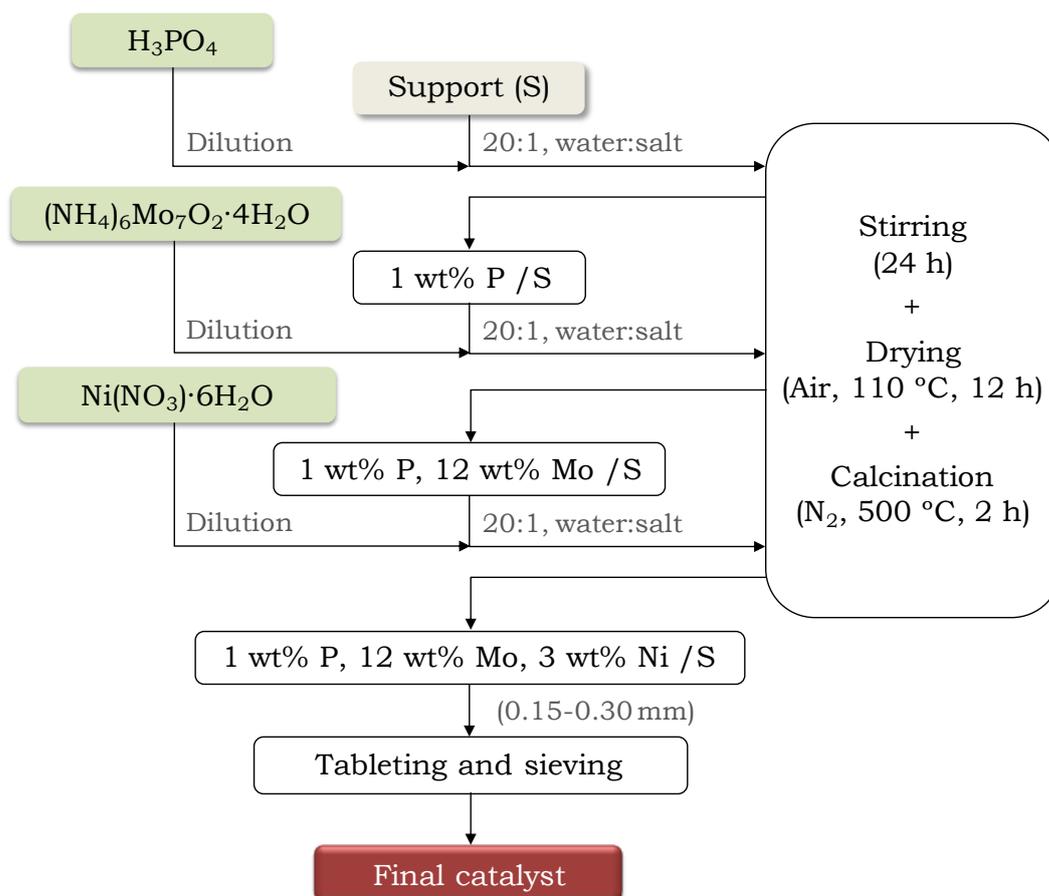


Figure 2.7. Metal incorporation procedure for the supported NiMoP catalysts.

2.2.2. Characterization

2.2.2.1. Metal content

The metal content on the catalysts has been determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) on the Geology Department of the Faculty of Science and Technology of the University of the Basque Country (UPV/EHU). Analyses have been performed on a Thermo quadrupolar mass spectrometer (XSeries 2 model) with a plasma source, equipped with Xt interphase, shielded torch and concentric nebuliser. The equipment calibration was carried out by using multielemental solutions of 1000 ppm diluted to expected media for the samples.

The dissolution was carried out by acidic attack in closed PFA Savillex® containers according to following procedure:

- 1) 100 mg of the sample are precisely weighted.

- 2) A mixture of HNO₃:HF (1:2) is added to the sample, and then heated up to 90 °C for 24 h.
- 3) The titration of HF excess is performed by adding HClO₄ and evaporating in a hotplate and using an epirradiator.
- 4) Afterwards, in order to remove chloride ions, HCl is added in a hotplate at 90 °C for 24 h, until complete evaporation of HCl and obtaining a solid waste.
- 5) Finally, the sample is diluted again in HNO₃ to a dilution factor of 1:10000.

2.2.2.2. N₂ adsorption-desorption isotherms

The superficial properties of the catalysts have been studied by N₂ adsorption-desorption on a Micromeritics ASAP 2000 equipment, obtaining information about the BET specific surface, pore volume and pore volume distribution.

Gas adsorption-desorption techniques for specific surface determination (S_{BET}), particularly when N₂ is used, are based on multilayer adsorption and the application of the simplified Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation on the 0.01–0.2 relative pressure interval. The micropore volume has been determined by t-method, which is based on the application of Harkins-Jura equation. Total pore volume is obtained from the total amount of adsorbed gas at saturation, according to Gursvitsch method. Pore size distribution and average pore diameter are determined by the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method.

The experimental procedure consists on: i) a degasification stage at 150 °C and $2,7 \cdot 10^{-6}$ bar vacuum for 8 h to remove impurities from the sample (at least 100 mg), followed by ii) a N₂ adsorption-desorption in multiple equilibrium stages until the sample is saturated at -196 °C, within the 0.01–1 relative pressure range.

2.2.2.3. Mercury porosimetry

Mercury porosimetry is the sole technique capable of determining the size distribution of macropores. The experimental procedure consists on injecting mercury under pressure and registering the progressively retained mercury volume. Taking into account that mercury enters the pores whose size is inversely proportional to applied pressure, for each pressure interval retained mercury volume indicates the pore volume of the sample with accessible size. The analysis has been carried out in a Micromeritics 9220 II porosimeter.

2.2.2.4. X-ray diffraction (XRD)

XRD analyses have been carried out on the SGIker service at the University of the Basque Country (UPV/EHU) using a Philips X'Pert PRO automatic diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, in theta-theta configuration, secondary monochromator with Cu-K α ($\lambda = 1,5418$) and PIX cell solid state detector (2θ range of 3.347°). Data were collected from 10 to 90° (step size, 0.026° ; time per step, 60 s) at room temperature. In order to ensure a constant volume of illuminated sample programmable anti scatter grids were used.

X-ray diffraction is a widely used technique to study the inner structure of crystalline solids given that every crystalline solid has its own characteristic diffractogram. It also allows for qualitative and quantitative identification of the crystalline compounds in a sample, crystal size determination, polymorphism studies, etc. X-rays with a wavelength of 1 \AA are used, because that is the interatomic distance in the crystals, allowing the occurrence of interference phenomena. When an X-ray incises on a crystal, it is diffracted on a particular direction that is characteristic of the crystal, according to Bragg's law:

$$\tilde{n}\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

where \tilde{n} is a positive integer, λ is the wavelength of the incident wave, d is the distance between atomic layers in a crystal and τ is the angle between incident ray and the scatter plane.

Diffractograms show a series of diffraction maxima which correspond to reflections, that appear at certain angular positions (Bragg's angle, 2θ). The whole set of diffractions describes the nature of the crystal, that can be studied by comparing its diffractogram with the characteristic diffraction of pure phases.

2.2.2.5. Temperature programmed desorption (TPD)

Total acidity and acidic strength distribution of the catalysts has been determined by tert-butylamine (t-BA) differential adsorption calorimetry. Tert-butylamine is an appropriate base for the characterization of weak acidic sites, such as the ones that can be found in hydroprocessing catalysts. The analyses have been carried out in a Setaram TG-DSC 111 calorimeter, equipped with a Harvard syringe pump and attached in line with a Balzers Instruments Thermostar mass spectrometer. Followed procedure consists on: i) sweeping of the sample with He (160 mL min^{-1}) at 500°C for 1 h to remove impurities. Then, ii) after stabilizing the sample at 100°C with a 20 mL min^{-1} He flow, the sample is saturated by continuous injection of t-BA ($150 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$) at 100°C ; iii) after saturation, the sample is again swept with He (20 mL min^{-1}) to eliminate the physisorbed fraction of adsorbate, and; iv) the desorption of the

base is performed by heating up the sample to 500 °C with a heating rate of 5 °C min⁻¹ in He (20 mL min⁻¹). During the TPD, tert-butylamine cracks releasing butenes as products, therefore both masses have to be registered in the mass spectrometer ($m/z = 58$ and 56 , respectively). Although main spectroscopic signal of butene is the one at $m/z = 41$, the signal chosen has been $m/z = 56$ to avoid possible masking effects of t-BA. The signal of the butene proves the existence of sites of enough acidity to be catalytically active, as they can crack the base releasing butenes. Moreover, since strong acidic sites are active for cracking at lower temperature, the temperature of the peaks for the formation of butene in the TPD indicates the acidic strength of the sites. Thus, the lower the temperature of the peak in the TPD, the higher the acidic strength of the sites.

As the study is carried out using a calorimeter, the heat flow can be also registered in parallel to the measurement of adsorbed mass. The ratio between these two signals is the acidic strength, which is obtained along the progressive and selective neutralization of acidic sites, from higher to lower acidic strength. The total amount of base chemically retained corresponds to total acidity, rather, the amount of acidic sites per unit of mass of catalyst.

2.2.2.6. Nature of acidic sites

The nature of the acidic sites (Brønsted or Lewis) has been determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), in a Thermo Nicolet 6700 apparatus, provided with a Specac transmission catalytic chamber. The procedure is as follows: i) the previously finely powdered sample (~20 mg) is tableted and loaded into the catalytic IR chamber; ii) the chamber is heated up to 380 °C following a heating rate of 5 °C min⁻¹ under vacuum (0.75 bar) for 30 min to clean the surface and remove possible impurities from the surface of the catalyst; iii) temperature is stabilized at 150 °C; iv) a pyridine pulse is injected until saturation of the sample, which is then subjected to vacuum at 150 °C for 15 min to eliminate physisorbed pyridine, recording the corresponding FTIR spectrum with a frequency of 2 cm⁻¹. The last step is repeated until saturation of the sample.

The identification of the types of acidic sites could be achieved by recognizing the adsorption bonds formed between the sites and the pyridine. These kinds of adsorptive sites are normally observed within the IR band region of 1400–1600 cm⁻¹. Brønsted acidic sites protonate the pyridine to form pyridinium ions that display C–C stretching vibrational frequencies at the bands 1545 and 1634 cm⁻¹, whereas at frequencies 1455 and 1610 cm⁻¹ the presence of Lewis sites is detected due to the stretching of C–C molecularly coordinated pyridine [294]. Besides, values of Brønsted/Lewis sites ratios are calculated from the aforementioned intensities and taking into account the coefficients of

molar extinction (ϵ) of both IR bands, being 1.67 and 2.22 cm μmol^{-1} for Brønsted and Lewis acidic sites, respectively [295].

2.2.2.7. Temperature programmed reduction (TPR)

Essays were carried out in a Micromeritics 2920 Autochem, according to the following procedure: i) approximately 150 mg of sample were loaded in a U-shape quartz reactor, ii) the sample is swept in a flow of He (50 mL min^{-1}) at 200 °C for 1 h to remove impurities with a heating rate of 10 °C min^{-1} ; iii) after turning back to room temperature, the sample is stabilized under a flow (50 mL min^{-1}) of 10 vol% H₂ in Ar; iv) once stationary state is reached, the sample is heated up to 900 °C with a heating rate of 5 °C min^{-1} , measuring and monitoring the H₂ consumption with a TCD detector. To ensure that water is not masking the results, prior to the detector, the effluent gases were cooled in an isopropanol-N₂ liquid trap at -89 °C.

The ability of TPR analyses to identify oxidized species on the surface of the catalysts, as well as, the temperature at which each reduction takes place is particularly noticeable. Furthermore, this technique provides information about support interaction with deposited metal species, as the stronger the interaction, the higher the reduction temperature.

2.2.2.8. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements have been carried out on the SGIker service at the University of the Basque Country (UPV/EHU). Measurements were performed in a SPECS apparatus equipped with a Phoibos 150 1D-DLD analyzer and an Al K α (1486.6 eV) monochromatic radiation source. An initial analysis was carried out to gather information on the solid surface of the catalysts (step energy, 1 eV; dwell time, 0.1 s; pass energy, 80 eV). Afterwards, detailed analyses were done to get information on the composition and chemical status of the elements found on the solid surface (step energy, 0.1 eV; dwell time, 0.1 s; pass energy, 30 eV). In both cases exit angle of electrons has been of 90°. The binding energies were referenced to the C 1s peak (284.6 eV) to compensate for the charging effect after calibrating the spectrometer with the 3d_{5/2} peak of Ag (368.28 eV). The areas of the peaks were computed (CasaXPS 2.3.16 software) after fitting of the experimental spectra to Gaussian/Lorentzian curves and removal of the background.

2.2.2.9. UV-Vis spectroscopy

Oxidation state of the metal species on the catalysts have been studied by UV-Vis spectroscopy, using a ARN-9151 Jasco spectrometer equipped with a diffuse reflectance integrating sphere. Samples were mounted on a Linkam Scientific Instrument support and spectra were collected at room temperature in the wavelength range of 200–1600 nm,

bandwidth of 5.0 nm and a scan rate of 400 nm min⁻¹. Bandwidth of UV/Vis radiation is of 2.0 nm and its response of 0.24 s; whereas bandwidth of NIR radiation is of 4.0 nm and its response of 0.24s. UV/Vis change takes place at 330 nm, whereas Vis/NIR at 850 nm. To ensure repeatability of results, each measure has been performed five times.

2.2.2.10. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM analyses have been performed on the SGIker service at the University of the Basque Country (UPV/EHU) using a SuperTwin CM200 Philips microscope (acceleration voltage, 200 kV; resolution, 0.235 nm) equipped with a lanthanum hexaboride filament and EDX microanalysis system. Each sample preparation began by i) dispersion in hexanol; ii) followed by deposition and extension of a drop of the solution on a 300 mesh copper grid; iii) coating with a porous carbon film; and, iv) drying of the sample under vacuum.

2.3. REACTION SYSTEMS AND PROCEDURES

2.3.1. Fixed bed reactor

2.3.1.1. Description

The fixed bed reactor system, also used for *ex situ* sulfidation of the catalysts, consists on a PID Tech Microactivity-Pro reactor equipment designed for laboratory scale heterogeneous catalytic processes. It allows to work at pressures up to 100 bar and temperatures up to 700 °C. Control system and data acquisition have been done using Akdir software, programming and defining a previously designed sequence of sessions so that the unit can operate autonomously.

Figure 2.8 shows the scheme of the unit, which can be divided into four different sections: i) feeding zone; ii) preheating zone; iii) reaction zone; and, iv) product output zone.

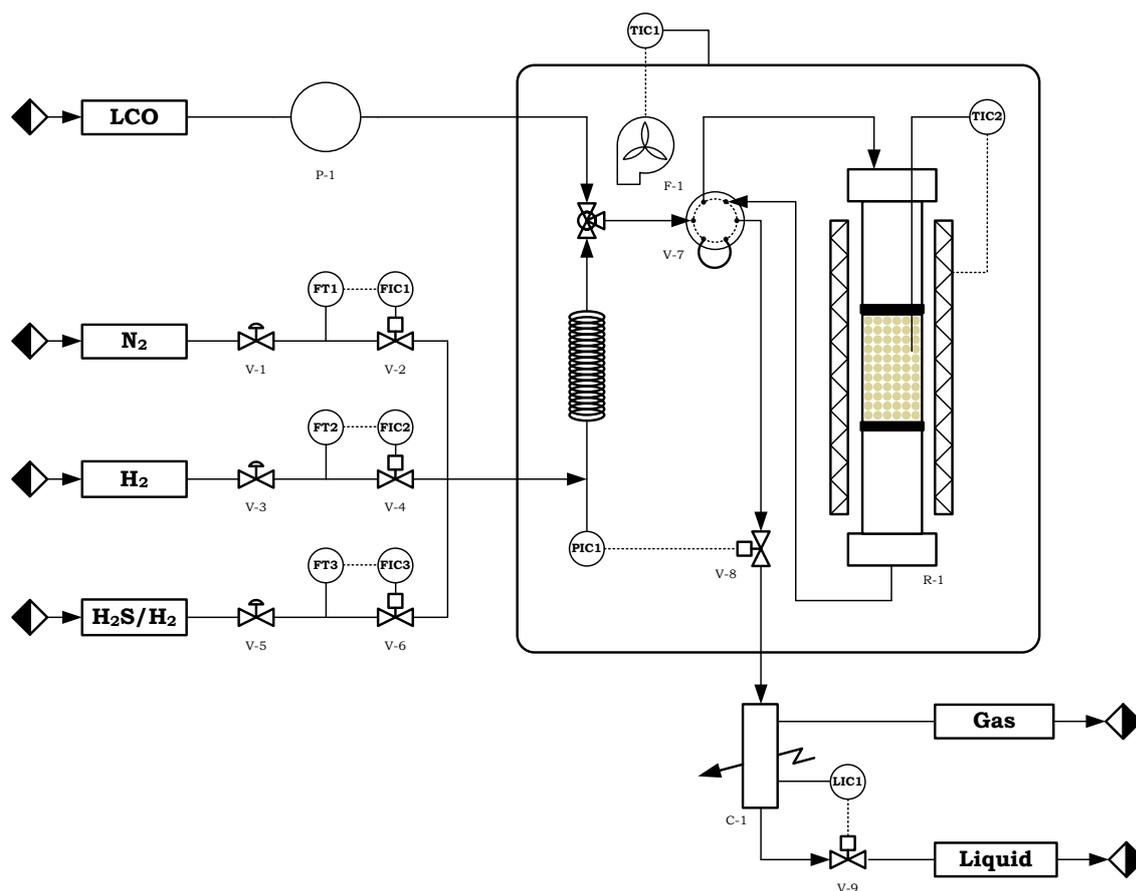


Figure 2.8. Fixed bed reactor unit scheme.

(i) Feeding of reactants. It consists of three gas lines. Each line is provided by a shutoff valve and a check valve, to avoid the return of the products through the lines, and a Bronkhorst High-Tech B.V. mass flow

controller actuated by a three term controller, that allows for operating at pressures in the range of 0–100 bar. Three gases are available:

- Gas 1: N₂. Used for setting up, cooling and cleaning the reactor. Maximum flow: 200 mL min⁻¹.
- Gas 2: H₂. Reactant. Maximum flow: 250 mL min⁻¹.
- Gas 3: H₂S diluted in H₂ (10 vol%). Used for catalyst sulfidation. Maximum flow: 250 mL min⁻¹.

The three gas lines are connected in a distributor with a unique gas-feed outline.

Liquids are fed by using an alternative positive displacement HPLC Gilson 307 pump, with a 5SC head, that allows for feeding liquids within the 0.01–5 mL min⁻¹ flow range, up to 600 bar and 40 °C. The pump is also equipped with a pressure restrictor that generates an overpressure of 30 bar, to improve its performance.

(ii) Preheating zone. Gas and liquid streams circulate inside an oven, which is heated at 80 °C by means of a forced-convection electric heater. This way, condensation in tubings and other elements is avoided.

(iii) Reaction zone. The fixed-bed downflow reactor is a stainless steel cylindrical tube, with an internal diameter of 0.8 cm, 30.3 cm length and volume of 15 mL. A porous plate of 2 mm thickness is located at 12.8 cm from the reactor base, to hold the catalyst bed. Moreover, in order to protect the valves from catalyst particles dragging, a stainless steel 10 μm filter can be found before and after the reactor.

The reactor, designed for working isothermally, is located within a furnace of a stainless steel case inside of which the resistance covered by a refractory material is placed. In the middle of the reactor, a K-type thermocouple measures the temperature, connected to a TOHO TTM-005 controller which allows for controlling and monitoring.

(iv) Product output. After exiting the reactor, the product stream goes to a low dead volume gas/liquid separator equipped with a Peltier cell which condenses liquids at 0 °C and reaction pressure. The liquid stream is depressurized with a micrometric valve actuated by a three term controller. Uncondensed gas stream goes to pressure control system, which consists on a micrometric valve located inside the thermally conditioned oven, allowing for a constant gas-flow output and keeping pressure from oscillating. After depressurization and before being vented out, gaseous stream is bubbled through a basic scrubber solution (NaOH) to adsorb H₂S.

2.3.1.2. Reaction procedure

The reactor loading is carried out as follows: first of all, an adequate amount of catalyst is weighted and mixed with silicon carbide (CSi, $d_p > 0.4$ mm). Silicon carbide is an inert material that avoids the formation of gas-flow preferential routes in the reactor. Then, above and below the catalyst bed, a 20 mm CSi layer is placed to keep the catalyst from being dragged by the gas.

As previously mentioned, the different experimental stages can be designed and configured sequentially by using Akdir software, as it follows:

Session 1. The position of the valves is checked, so that the run can be launched correctly.

Session 2. Pretreatment of the catalyst. A flow of activating gas goes through the reactor bed (50 mL min^{-1} of $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$), and the temperature is raised up to $400 \text{ }^\circ\text{C}$ by following a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ heating rate. Once activation temperature is reached, it is maintained for 4 h.

Session 3. Reaction conditions. Required reaction temperature and pressure setpoints are reached. A flow rate of 100 mL min^{-1} of H_2 is established.

Session 4. Reaction. The liquid flow is set on the pump, starting the reaction with both H_2 and liquid feed flowing through the catalytic bed. Every hour, a condensed liquid sample is collected in the gas-liquid separator in order to be analyzed and get the evolution of the distribution of the products with time on stream (TOS).

Session 5. Cooling and depressurizing. Both H_2 and hydrocarbons flows are cut and a 100 mL min^{-1} of N_2 stream goes through the reactor so that the catalyst is kept in an inert atmosphere while temperature and pressure drop.

Session 6. Valve closing. All valves are closed and data acquisition stops.

2.3.2. Stirred tank reactor

2.3.2.1. Description

The stirred tank reactor consists on an Autoclave Engineers Microclave™ reactor designed for laboratory scale heterogeneous catalytic processes. It allows for working at pressures up to 345 bar and temperatures up to 454 °C, with a proper versatility due to the broad range of conditions used in industrial hydroprocessing.

Figure 2.9 shows the scheme of the unit, which can be divided into four different sections: i) feeding zone; ii) reaction zone; iii) gas product sampling zone, and, iv) liquid product sampling zone.

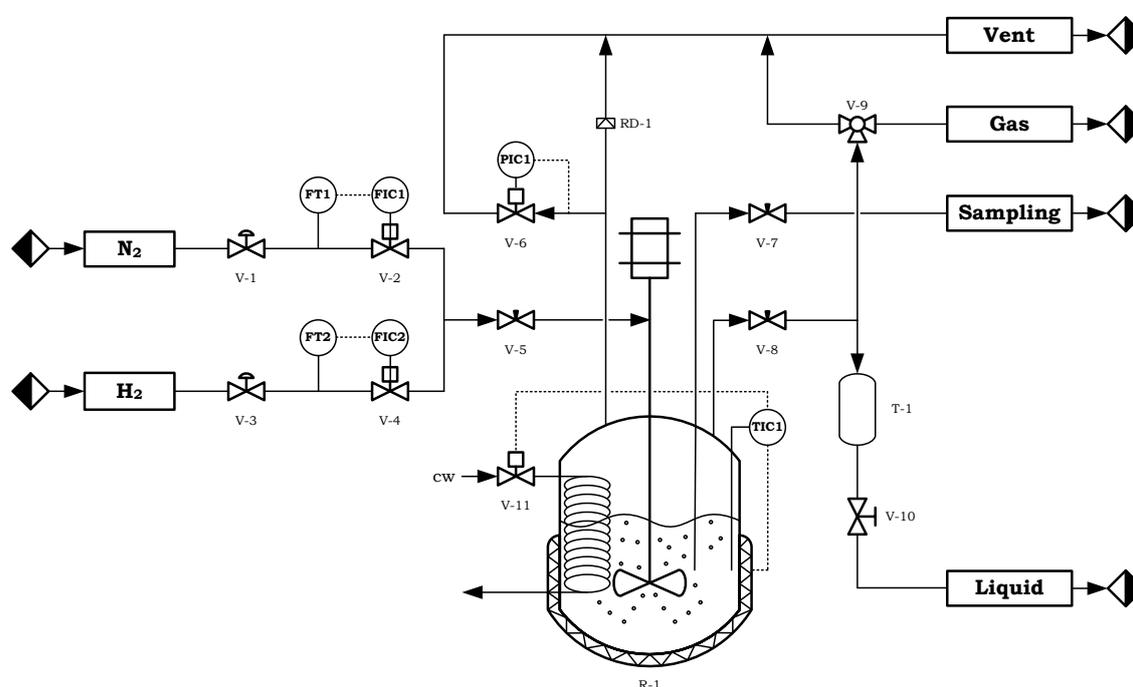


Figure 2.9. Stirred tank reactor unit scheme.

(i) Feeding zone. This zone has two gas input lines. Each line, provided with a shutoff valve and a check valve, to avoid the return of the products through the lines, and a Bronkhorst High-Tech B.V. mass flow controller actuated by a three term controller, that allows for operating at pressures in the range of 0–100 bar. Two gases are available:

- Gas 1: N₂. Used for setting up the reactor. Maximum flow: 100 mL min⁻¹.
- Gas 2: H₂. Reactant. Maximum flow: 100 mL min⁻¹.

Both gas lines are connected in a distributor with a unique gas-feed outline.

(ii) Reaction zone. The semicontinuous stirred tank reactor is a HASTELLOY® C-276 alloy cylindrical vessel, with an internal diameter of 1.6 cm, 11 cm length and volume of 50 mL.

Mixing was provided by a MagneDrive™ magnetic stirrer that allows for operating at stirring speeds up to 5000 rpm. As stirring system needs to be refrigerated, it is provided with a heat exchanger with continuous cold water feeding. Impeller consists on a 6-flat-blade disc-turbine in which both turbine and axis are hollow according to Dispersimax™ technology. It provides high speed radial flow stirring, while drawing head space gas down a hollow shaft and dispersing the gas through the impeller ports, for effective entrainment of the gas into the liquid and contact between three phases.

The reactor, designed for working isothermally, is located within a furnace (maximum power of 2000 W) of a stainless steel case inside of which the resistance covered by a refractory material is placed. Both inside the reactor and in the oven, a K-type thermocouple measures the temperature, connected to an IB50 control unit which allows for controlling and monitoring. A water-circulating cooling coil surrounds external face of the reactor for controlling the reactor temperature and easing the cooling to room temperature once reaction has finished.

(iii) Gas sampling zone. Reactor is provided with a gas outlet on the upper side of the vessel connected to a three-way valve for collecting gas samples. After each single run, a gas sample is collected in a gas sampling bulb (500 mL), whereas the rest of the gas before being vented out, is bubbled through a basic scrubber solution (NaOH) to adsorb H₂S.

(iv) Liquid sampling zone. Inside the reactor, an outlet tube for liquid, connected to a precision valve, allows the sampling of liquid aliquots along the reaction.

2.3.2.2. Reaction procedure

Reactor loading pattern has been carefully chosen according to the following protocol: i) reactor vessel is weighted empty; ii) weighted mass of feedstock (commonly 20 g) is introduced in the vessel; iii) weighted mass of catalyst (5 wt% of the feedstock) is introduced in the vessel; and, iv) the ensemble (reactor vessel, feedstock and catalyst) is weighted, so after the run the amount of formed gases can be obtained as the difference between the ensemble before and after the reaction. Reaction procedure consists on the following sessions:

Session 1. The position of the valves is checked, so that the run can be launched correctly.

Session 2. Atmosphere inertization and leak test. Inertization of the vessel is performed to remove the oxygen from the reactor. For this purpose, the reactor is flushed with N₂ (100 mL min⁻¹) for 5 min. Then, the reactor is pressurized and depressurized up to 10 bar (repeated three times), to ensure that the atmosphere inside the reactor only contains N₂. Afterwards, the leak test was performed at the same pressure at the reaction would take place checking if the system remains isobaric. If no leakage was detected, the nitrogen was vented and a second leak test using H₂ (100 mL min⁻¹). When the test was successful, the hydrogen was vented.

Session 3. Reaction conditions. First of all, refrigeration of the stirring system is switched on. Then, using a H₂ flow of 100 mL min⁻¹, reactor is pressurized up to half the pressure at the reaction would take place and heating system is turned on. Once reaction temperature is reached, reactor is pressurized up to reaction pressure. In order to know the amount of H₂ consumed during the runs, the flow counter is set to zero.

Session 4. Reaction. After a stabilization period of 5 min, stirring is enabled at a rate of 1000 rpm, considering this moment as zero time of reaction. The desired operating pressure was set on the H₂ gas regulator and maintained throughout the experiment. By this method, H₂ was added to the reactor as it was used in the reactions. H₂ feeding is monitored with FlowPlot software in order to know the extent of the reaction.

Session 5. Cooling. After the time of the test, stirring is stopped, as well as, H₂ feeding and the system is cooled to room temperature. Once the system is cooled to 100 °C, the cooling can be accelerated using refrigeration water of the cooling coil.

Session 6. Depressurizing and sampling. When room temperature is reached, both flow rates of the stirrer refrigeration system and of the cooling coil are set to zero. Then, the residual gas product is vented out after collecting a sample in a gas sampling bulb to analyze it on a cryogenic gas chromatograph.

Session 7. Finally, reactor vessel is dismantled and weighted. Afterwards, the catalyst is separated by vacuum filtration (50 µm filter), followed by washing with cyclohexane to remove soluble coke precursors and drying at 100 °C for 10 h. Liquid samples are stored in a refrigerated chamber to ensure their stability.

Session 8. Valve closing. All valves are closed and data acquisition stops.

2.4. PRODUCT IDENTIFICATION AND ANALYSIS

Gases collected in the gas sampling bulb are analyzed on a cryogenic gas chromatograph, whereas liquid products are analyzed via gas chromatography to determine both its composition and sulphur content.

2.4.1. Gas product

The equipment used for gas product quantification has been an Agilent Technologies 6890 GC System, equipped with: i) an insulated injector; ii) a capillary column: HP-PONA (length, 50 m; internal diameter, 0.20 mm; thickness, 0.50 μm); iii) a FID detector; and iv) a CO_2 gas bottle to reach cryogenic temperatures ($-30\text{ }^\circ\text{C}$).

In the analyses, a sample of 2 μL is taken from the gas sampling bulb with a gas syringe and manually injected into the gas chromatograph. The analysis conditions are listed in Table 2.9.

Table 2.9. Chromatographic analysis conditions for gas products.

Section	Variable	Value
Oven	T_0 ($^\circ\text{C}$)	-30
	t_0 (min)	5
	R_1 ($^\circ\text{C min}^{-1}$)	15
	T_1 ($^\circ\text{C}$)	235
	t_1 (min)	1
	R_2 ($^\circ\text{C min}^{-1}$)	30
	T_2 ($^\circ\text{C}$)	275
	t_2 (min)	0
Injector	T ($^\circ\text{C}$)	300
	P (bar)	0.85
	Column flow (mL min^{-1})	0.9
	Split ratio	100:1
FID	T ($^\circ\text{C}$)	320
	H_2 flow (mL min^{-1})	40
	Air flow (mL min^{-1})	450
	Make up flow (mL min^{-1})	20

In order to identify compounds found in gas products, a gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) analysis has been done in a Shimadzu GC-MS QP2010S mass spectrometer coupled in line with a

Shimadzu GC-2010 GC system. Used analysis conditions and capillary column were the same as listed in Table 2.9. Compounds have been identified according to NIST 147 database.

2.4.2. Liquid product

Liquids are most valuable products in hydroprocessing, so in order to know their properties and composition several analyses are required. Those analyses are described in the following Sections.

2.4.2.1. Simulated distillation

Simulated distillation analyses have been carried out according to ASTM D2887 standard in an Agilent Technologies 6890 GC System, equipped with: i) an insulated injector; ii) a semi capillary column: DB-2887 (length, 10 m; internal diameter, 0.53 mm; thickness, 3 μ m); and, iii) a FID detector. The analysis conditions are listed in Table 2.10.

Table 2.10. Chromatographic analysis conditions for simulated distillation analysis.

Section	Variable	Value
Oven	T ₀ (°C)	40
	t ₀ (min)	5
	R ₁ (°C min ⁻¹)	10
	T ₁ (°C)	125
	t ₁ (min)	0
	R ₂ (°C min ⁻¹)	5
	T ₂ (°C)	155
	t ₂ (min)	0
	R ₃ (°C min ⁻¹)	10
	T ₃ (°C)	300
Injector	T (°C)	350
	P (bar)	0.078
	Column flow (mL min ⁻¹)	9.4
	Split ratio	2.5:1
FID	T (°C)	320
	H ₂ flow (mL min ⁻¹)	40
	Air flow (mL min ⁻¹)	450
	Make up flow (mL min ⁻¹)	20

2.4.2.2. Composition

The identification of the liquid reaction products in order to know their composition has been carried out in an Agilent Technologies 5975C inert XL Mass Spectrometer coupled in line with an Agilent Technologies 7890A Gas Chromatograph, provided with the following components: i) an Agilent Technologies 7683B series autosampler, with 8-sample capacity and provided with a 10 μL syringe; ii) an insulated injector; iii) two capillary columns coupled in-line: a non polar DB-5 ms J&W 122-5532 (length, 30 m; internal diameter, 0.25 mm; thickness, 0.25 μm) and a polar HP-INNOWAX (length, 5 m; internal diameter, 0.25 mm; thickness, 0.15 μm); and, iv) a FID detector. The analysis conditions are listed in Table 2.11.

Table 2.11. Chromatographic analysis conditions for GC \times GC-MS.

Section	Variable	Value
Oven	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	40
	t_0 (min)	5
	R_1 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	10
	T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	260
	t_1 (min)	22
Injector	T ($^{\circ}\text{C}$)	300
	P (bar)	1.61
	1 st column flow (mL min^{-1})	0.75
	2 nd column flow (mL min^{-1})	30
	Split ratio	150:1
FID	T ($^{\circ}\text{C}$)	350
	H_2 flow (mL min^{-1})	20
	Air flow (mL min^{-1})	450
	Make up flow (mL min^{-1})	25

2.4.2.3. Sulphur content

The determination of the sulphur content in the liquid products has been carried out in an Agilent Technologies 7890A GS System, provided with a pulsed flame photometric detector (PFPD), and the following characteristics: i) an Agilent Technologies 6850 ALS GC autosampler, with 16-sample capacity and provided with a 1 μL syringe; ii) an insulated injector; iii) a capillary column: HP-PONA (length, 50 m; internal diameter, 0.20 mm; thickness, 0.50 μm); and, iv) a FID detector. The analysis conditions are listed in Table 2.12.

Table 2.12. Chromatographic analysis conditions for the sulphur content measurements.

Section	Variable	Value
Oven	T ₀ (°C)	40
	t ₀ (min)	3
	R ₁ (°C min ⁻¹)	15
	T ₁ (°C)	235
	t ₁ (min)	1
	R ₂ (°C min ⁻¹)	30
	T ₂ (°C)	320
	t ₂ (min)	20
Injector	T (°C)	250
	P (bar)	1.97
	Column flow (mL min ⁻¹)	0.85
	Split ratio	300:1
FID	T (°C)	320
	H ₂ flow (mL min ⁻¹)	30
	Air flow (mL min ⁻¹)	400
	Make up flow (mL min ⁻¹)	25
PFPD	T (°C)	340

2.4.2.4. RON index

RON index has been calculated as a linear combination of the isoparaffin index (Iso), the aromatic content (Arom) and the sulphur content (S) with the following expression proposed by Myers et al. [296]:

$$\text{RON} = 80.2 + 8.9 \cdot \text{Iso} + 0.107 \cdot \text{Arom} - 13.4 \cdot \text{S} \quad (2.2)$$

The isoparaffin index has been determined experimentally by nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry. For this purpose, the regions of primary interests are those due to methylene protons (1.0 to 1.5 ppm) and methyl protons (0.6 to 1.0 ppm) in paraffins. The integrals of these regions are referred to as MEP and MYP respectively; MEP/2 is proportional to the total number of methylene groups, whereas, MYP/3 is proportional to the total number of methyl groups. Therefore,

$$\text{CH}_3 : \text{CH}_2 = 2\text{MYP} : 3\text{MEP} \quad (2.3)$$

The CH₃:CH₂ ratio (Isoparaffin index), measured by NMR, is thus taken as a principal entry in the Eq. 2.2 previously described to calculate octane number.

2.4.2.5. Cetane index

Cetane index has been calculated as a function of density and distillation recovery temperature measurements with the following equation proposed by ASTM D-4737 method:

$$\begin{aligned} \text{CI} = & 45.2 + 170B + 0.0892 \cdot T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + \\ & + (0.0523 - 0.42B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 60B^2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

where $B = [e^{-3.5(\rho - 0.85)}] - 1$ (2.5)

With ρ the density at 15 °C according to D-1298 standard, T_{10N} is the temperature at which the 10 vol% distillates in °C minus 215, T_{50N} is the temperature at which the 50 vol% distillates in °C minus 260 and T_{90N} is the temperature at which the 90 vol% distillates in °C minus 310.

2.4.3. Coke content

The amount of solid product (coke deposited on used catalysts) has been determined by means of air combustion in a TA Instruments TGA Q5000 IR thermogravimetric apparatus, coupled in line with a Balzers Instruments Thermostar mass spectrometer. The standard procedure to determine coke content has been similar to that reported by Ibáñez et al. [138], and consists on a stabilization of the sample at 100 °C, followed by a stripping with N₂ (50 mL min⁻¹) up to 550 °C with a heating rate of 5 °C min⁻¹. Temperature was maintained for 30 min and then the sample was cooled down again to 100 °C. Gas is switched to air (50 mL min⁻¹) and the sample is heated by following a ramp of 5 °C min⁻¹ up to 550 °C. To ensure complete coke combustion, temperature is maintained for 2 h. Finally, the sample is cooled down to room temperature following a rate of 20 °C min⁻¹. During the whole analysis, signals of temperature, mass, and mass derivative are registered by the TGA, as well as CO, CO₂ and H₂O signals in the mass spectrometer.

2.4.4. Reaction indexes

Different reaction indexes have been defined for the evaluation of the extent of hydrodesulphurization (HDS), hydrodearomatization (HDA) and hydrocracking (HC) reactions, based on the concentration of sulphur, 2⁺-ring and total aromatics mass fraction and mass fraction of naphtha yield, respectively. Those indexes are:

Hydrodesulphurization conversion (HDS)

$$X_{\text{HDS}} = \frac{(S)_{\text{Feed}} - (S)_{\text{Prod}}}{(S)_{\text{Feed}}} \quad (2.6)$$

where $(S)_{\text{Feed}}$ and $(S)_{\text{Prod}}$ is the concentration of sulphur (mass fraction) in the feedstock and the liquid product, respectively.

Hydrodearomatization conversion (HDA)

$$X_{\text{HDA}} = \frac{(C_{\text{Arom}})_{\text{Feed}} - (C_{\text{Arom}})_{\text{Prod}}}{(C_{\text{Arom}})_{\text{Feed}}} \quad (2.7)$$

where $(C_{\text{Arom}})_{\text{Feed}}$ and $(C_{\text{Arom}})_{\text{Prod}}$ is the total concentration of aromatics (mass fraction) in the feedstock and the liquid product, respectively.

$$X_{\text{HDA } 2^+ \text{ Rings}} = \frac{(C_{\text{Arom } 2^+})_{\text{Feed}} - (C_{\text{Arom } 2^+})_{\text{Prod}}}{(C_{\text{Arom } 2^+})_{\text{Feed}}} \quad (2.8)$$

where $(C_{\text{Arom}2^+})_{\text{Feed}}$ and $(C_{\text{Arom}2^+})_{\text{Prod}}$ is the concentration of 2⁺-ring aromatics (mass fraction) in the feedstock and the liquid product, respectively.

Hydrocracking conversion (HC)

$$X_{\text{HCK}} = \frac{(C_{\text{Gasoil}})_{\text{Feed}} - (C_{\text{Gasoil}})_{\text{Prod}}}{(C_{\text{Gasoil}})_{\text{Feed}}} \quad (2.9)$$

where $(C_{\text{Gasoil}})_{\text{Feed}}$ and $(C_{\text{Gasoil}})_{\text{Prod}}$ is the concentration of gasoil (mass fraction) in the feedstock and the liquid product, respectively.

Polyethylene conversion (HDPE)

$$X_{\text{HDPE}} = \frac{(W_{\text{HDPE}})_{t=0} - (W_{\text{HDPE}})_t}{(W_{\text{HDPE}})_{t=0}} \quad (2.10)$$

where $(W_{\text{HDPE}})_{t=0}$ and $(W_{\text{HDPE}})_t$ is the amount of HDPE at zero time of reaction and at t time of reaction, respectively.

CHAPTER

3

LCO hydroprocessing

3. LCO HYDROPROCESSING

In previous works within the research group, hydroprocessing of LCO under severe conditions (hydrocracking) has been studied using different noble metals (Pt, Pd, Pt-Pd) supported on different acidic functions (amorphous Al_2O_3 , H β and HY type zeolites, and discarded FCC catalyst) [198,199,297,298]. Although encouraging results were obtained for the industry use of these catalysts [197,299], their fast deactivation caused by sulphur poisoning of metal sites and by coke deposition, suggests to address the hydroprocessing using a two-stage strategy. In this context, this Chapter deepens in the catalytic and operational conditions required for the first stage of LCO hydrotreating, pursuing the main goal of reducing the sulphur levels in order to obtain a hydrotreated LCO susceptible to be used in the second hydrocracking stage. This study has been done using two batches of transition metal based catalysts. In Section 3.1 results obtained with the batch of commercial catalysts are displayed, whereas in Section 3.2 the results corresponding to the batch of new catalysts synthesized in the lab can be found.

Experiments have been carried out in the previously described (Section 2.3.1) fixed bed reactor unit, under the following conditions:

- 320–400 °C
- 80 bar
- Time on stream (TOS): 0–8 h
- Space time (τ): 0.2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h g}^{-1}\text{LCO}$
- Volumetric H_2 /Feed ratio: 1000 vol%

As it has been demonstrated in previous works of LCO hydroprocessing [197–200,297–299], these are the optimal conditions for the sake of comparison the performance of the catalysts.

It should be mentioned that results have been studied for a TOS= 8 h, after checking that for TOS > 6 h results reach a constant value, as a consequence of stable trickle bed regime conditions and insignificant deactivation.

Results have been quantified by means of the reaction indexes defined in Section 2.4.4, following the extent of hydrodesulphurization, hydrodearomatization and hydrocracking reactions. Furthermore, the composition of naphtha and diesel fractions of the liquid product has been determined (Section 2.4.2.2), as well as, RON and cetane index of those fractions, respectively.

3.1. COMMERCIAL CATALYSTS

Three different transition metals based commercial catalysts have been selected according to their specific properties. In this way, cobalt and molybdenum catalyst supported on alumina (CoMo/Al) is pretty active in sulphur removal. Nickel and molybdenum catalyst supported on silica-alumina (NiMo/SiAl), stands out in ring opening with the subsequent aromatics reduction. And, nickel and wolframium catalyst supported on faujasite or Y type zeolite (NiW/HY) is active in aromatic rings opening and cracking of heavy compounds of the feedstock.

3.1.1. Properties

The main physicochemical properties of the three catalysts are displayed in Table 3.1, as determined by the procedures detailed previously in Section 2.2.2.

Table 3.1. Compositional and textural properties of the commercial catalysts.

Catalyst	CoMo/Al	NiMo/SiAl	NiW/HY
Ni (wt%)	–	2.98	4.54
Mo (wt%)	12.2	7.31	–
Co (wt%)	2.83	–	–
W (wt%)	–	–	22.7
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	144	208	317
$V_{P/P0=0,2}^{Ads}$ ($mL g^{-1}$)	41	58	90
$V_{P/P0=0,5}^{Ads}$ ($mL g^{-1}$)	58	82	111
$V_{P/P0=0,5}^{Des}$ ($mL g^{-1}$)	58	85	119
Mesopore volume ($mL g^{-1}$)	0.002	0.019	0.082
Pore diameter (nm)	10.8	7.4	4.3
Total acidity ($mmol_{t-BA} g^{-1}$)	0.542	0.458	0.405
Acidic strength ($J mmol^{-1}_{t-BA}$)	511	534	550
B:L ratio	2.16	2.25	2.39

As seen in Figure 3.1a, all catalysts show N_2 adsorption-desorption isotherms corresponding to type IV isotherms with type H1 hysteresis and adsorption along the whole pressure range. The H1-type hysteresis loop can be attributed to a percolation effect caused by metal groups inside the mesopores that lead to the formation of bottlenecks within the pores [300]. Furthermore, while the NiW/HY catalyst shows a great N_2 adsorption at relative pressures below 0.4 corresponding to micro

and mesopores, the other catalysts, in particular the CoMo/Al one, show their highest N₂ adsorption capacity at high relative pressures, corresponding to macropores. It should be pointed out that for all the catalysts at a relative pressure of 0.5, the difference between adsorption and desorption branches of the isotherms is quite low, showing the maximum difference the NiW/HY catalyst with 8 mL g⁻¹.

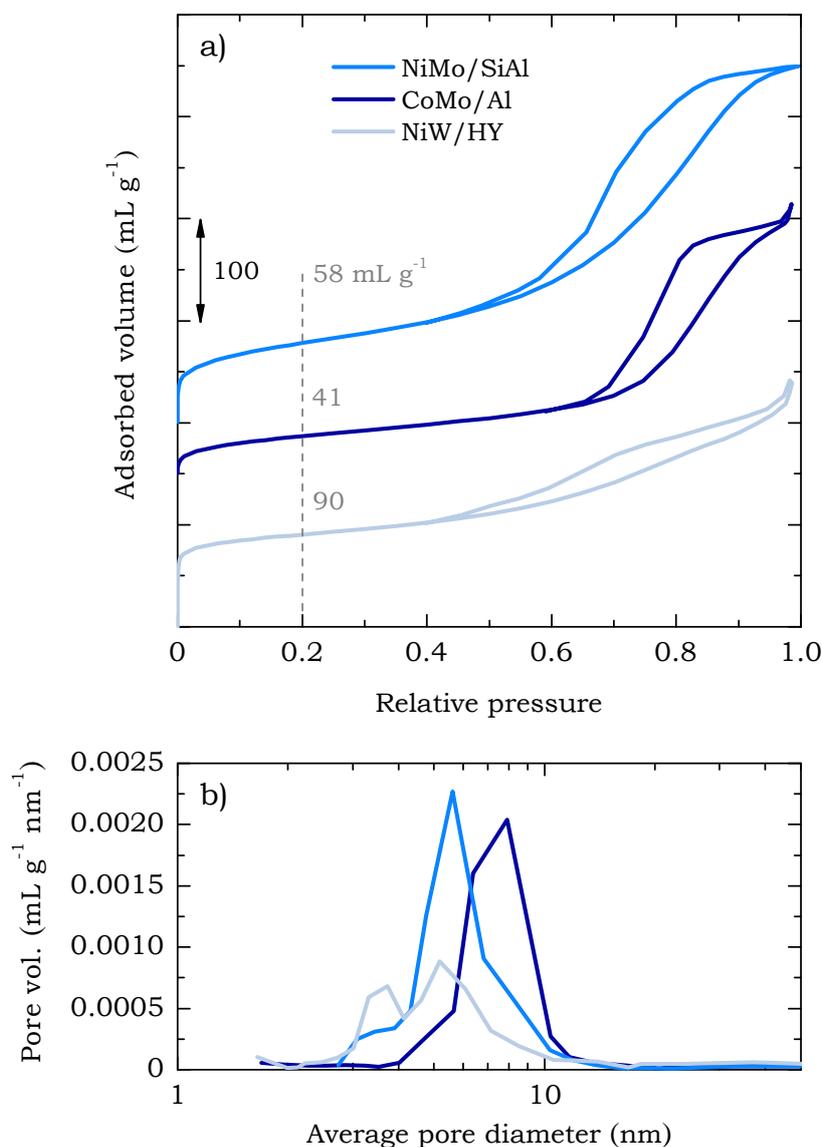


Figure 3.1. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore volume distributions of the commercial catalysts (b).

Figure 3.1b shows the pore size distributions, where it can be seen that NiMo/SiAl and CoMo/Al catalysts have unimodal distributions, with their peak values at 5.6 and 7.9 nm, respectively. On the contrary, the NiW/HY catalyst has a bimodal distribution with peaks at 3.7 and 5.2 nm, according to the existence of micro and mesopores within the porous structure. Moreover, broad pore size distributions were obtained

for the three catalysts, particularly for NiMo/SiAl and CoMo/Al catalysts, suggesting that all the supports are low crystallinity materials, as it is confirmed by XRD analyses.

The comparison of the textural properties of the catalysts (Table 3.1) clearly shows the importance of the nature of the different supports. In this way, NiW/HY catalyst, supported on Y zeolite, has the biggest specific surface, followed by NiMo/SiAl catalyst and, finally, CoMo/Al catalyst. NiMo/HY catalyst also has the highest volume of micro and mesopores.

The tert-butylamine (t-BA) desorption/cracking TPD profiles of the catalysts in the range of 200–300 °C are shown in Figure 3.2. The analysis, previously described in Section 2.2.2.5, gives information about the acidic strength of the sites because the t-BA adsorbed on sites with stronger acidity cracks at lower temperatures releasing butene as the main cracking product, registering this signal ($m/z = 56$) in the MS. Depending on the cracking temperature, different types of acidity can be distinguished. The fact that no cracking of t-BA is observed with none of the catalysts at temperatures below 200 °C and that their maxima are in the temperature range of 250–300 °C, evidence that these catalysts have weak acidic strength [301]. This property can be a consequence of the high metal content in the catalysts and of its passivation effect on the strong acidic sites.

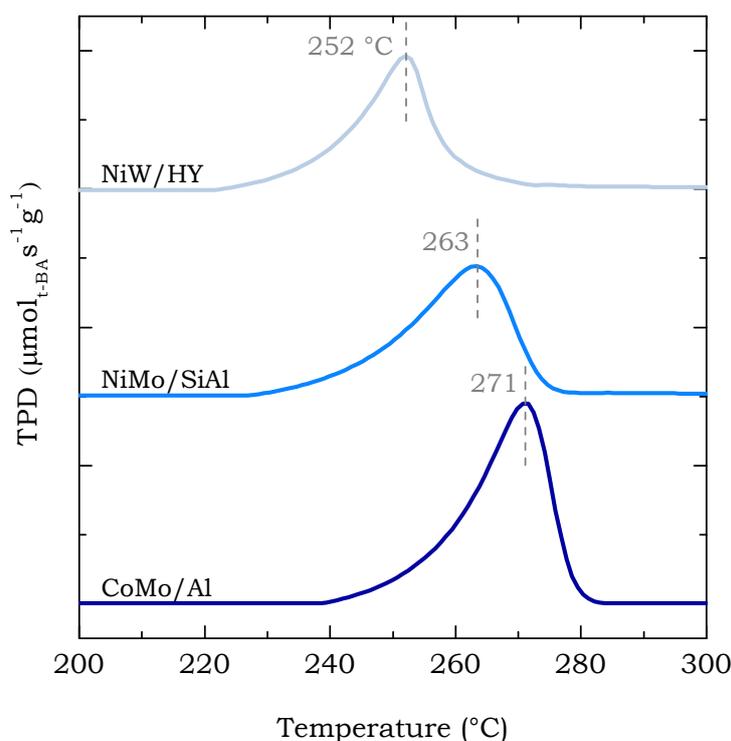


Figure 3.2. Tert-butylamine TPD profiles of the commercial catalysts.

Regarding the quantitative values for the acidity in Table 3.1, the following trend can be established for total acidity of the catalysts (determined from the areas below the curves plotted in Figure 3.2): CoMo/Al > NiMo/SiAl > NiW/HY. On the contrary, the trend for the acidic strength (obtained from the maxima of the curves plotted in Figure 3.2) is completely the opposite, but in concordance with the Brønsted:Lewis sites ratio trend (Table 3.1). This concordance allows for associating Brønsted sites with strong acidic sites and Lewis sites with the weak ones.

The crystalline nature of the supports have been studied by XRD (Figure 3.3), obtaining notorious differences. NiMo/SiAl catalyst diffraction pattern displays a broad signal between 15 and 35° that can be attributed to amorphous silica (SiO₂) [302]. This broad signal can also be noticed in the pattern of the NiW/HY catalyst, as well as the characteristic diffraction peaks of Y zeolite. Furthermore, the alumina (Al₂O₃) diffraction lines are clearly observed in all the samples in the 45–50° and 65–70° ranges [303]. The patterns corresponding to NiMo/SiAl and CoMo/Al catalysts reveal the poor crystallinity of their supports, given the amorphous nature of their structure.

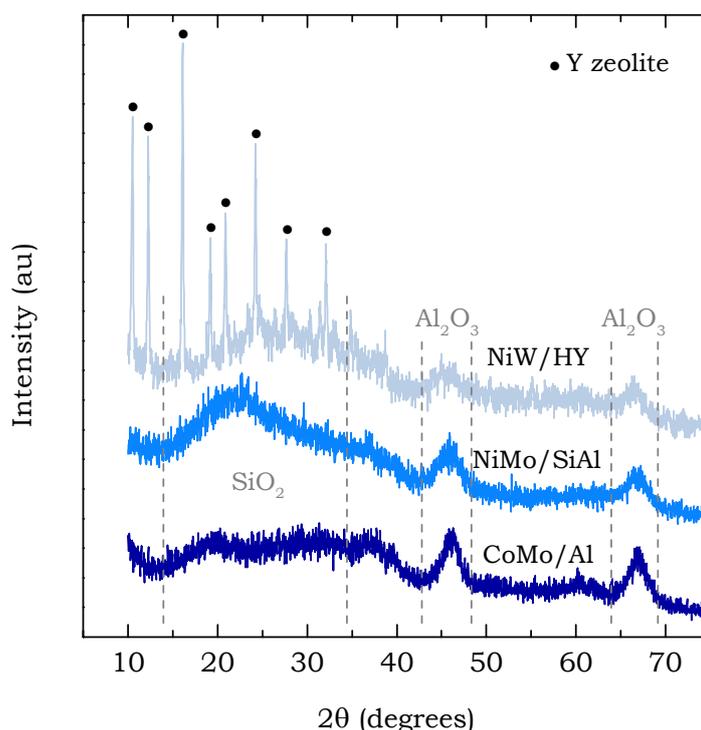


Figure 3.3. XRD patterns of the commercial catalysts.

The temperature programmed reduction (TPR) profiles shown in Figure 3.4 have been used to study the reducibility of metal particles deposited on the catalytic surface and to determine their oxidation/reduction state. A reduction peak at 369 °C can be seen for

NiMo/SiAl catalyst which is shifted towards 399 °C for the CoMo/Al catalyst. This peak is commonly assigned to partial oxidation of Mo species ($\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$), and its shifting towards higher temperatures is attributable to a stronger interaction between Mo and the support. Therefore, a stronger interaction is observed for CoMo/Al catalyst even if a lower amount of metal is reduced (less intense peak). A reduction peak (visible as a shoulder) is obtained in all the samples at ca. 430 °C as a consequence of the reduction of Ni^{2+} species to Ni^0 and of Mo^{6+} species to Mo^{4+} [304].

CoMo/Al catalyst shows a small reduction peak around 280 °C which, according to Nava et al. [305], can be assigned to the reduction of Co^{3+} species to Co^{2+} . In addition, a consecutive small shoulder at ca. 365 °C is appreciated, which can be attributable to the subsequent reduction of Co^{2+} species to Co^0 . Finally, the reduction peaks observed at 725 and 802 °C for NiMo/SiAl catalyst are assigned to the first step of reduction of tetrahedral Mo oxide species, whereas the shoulders observed between 500 and 700 °C are ascribed to the second step of reduction of Mo species, from Mo^{4+} to Mo^0 [306].

The TPR profile of the NiW/HY catalyst clearly shows two defined peaks at 598 and 694 °C, as well as a shoulder around 800 °C. The latter is assigned to the reduction of W species [307], whereas the other peaks could be ascribed to the reduction of the different mixed phases of Ni-W-O [308].

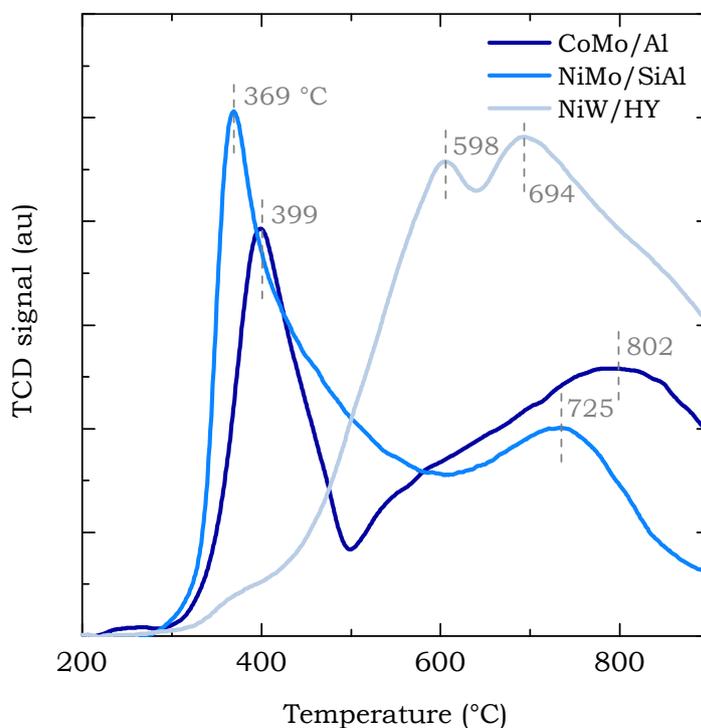


Figure 3.4. TPR profiles of commercial catalysts.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements have been made to evaluate the chemical species exposed on the catalyst surface. The spectra of Mo, Ni, Co and W are shown in Figure 3.5 (graphs a, b, c and d, respectively). The O(1s), C(1s), Al(2p) and Si(2p) core levels were detected in all the catalysts with the exception of the CoMo/Al one as it has no Si in its composition. For the Mo (Figure 3.5a) two well defined peaks are obtained at 232.5 and 235.7 eV which are attributed to $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ orbitals, respectively, of the Mo in its higher oxidation state (VI) [302]. XPS spectra of Ni (Figure 3.5b) show two peaks, the first one at a binding energy of 856.4 eV, corresponds to $2p_{3/2}$ orbital, whereas, the second one, at 862.2 eV, is a satellite peak of the first one [309].

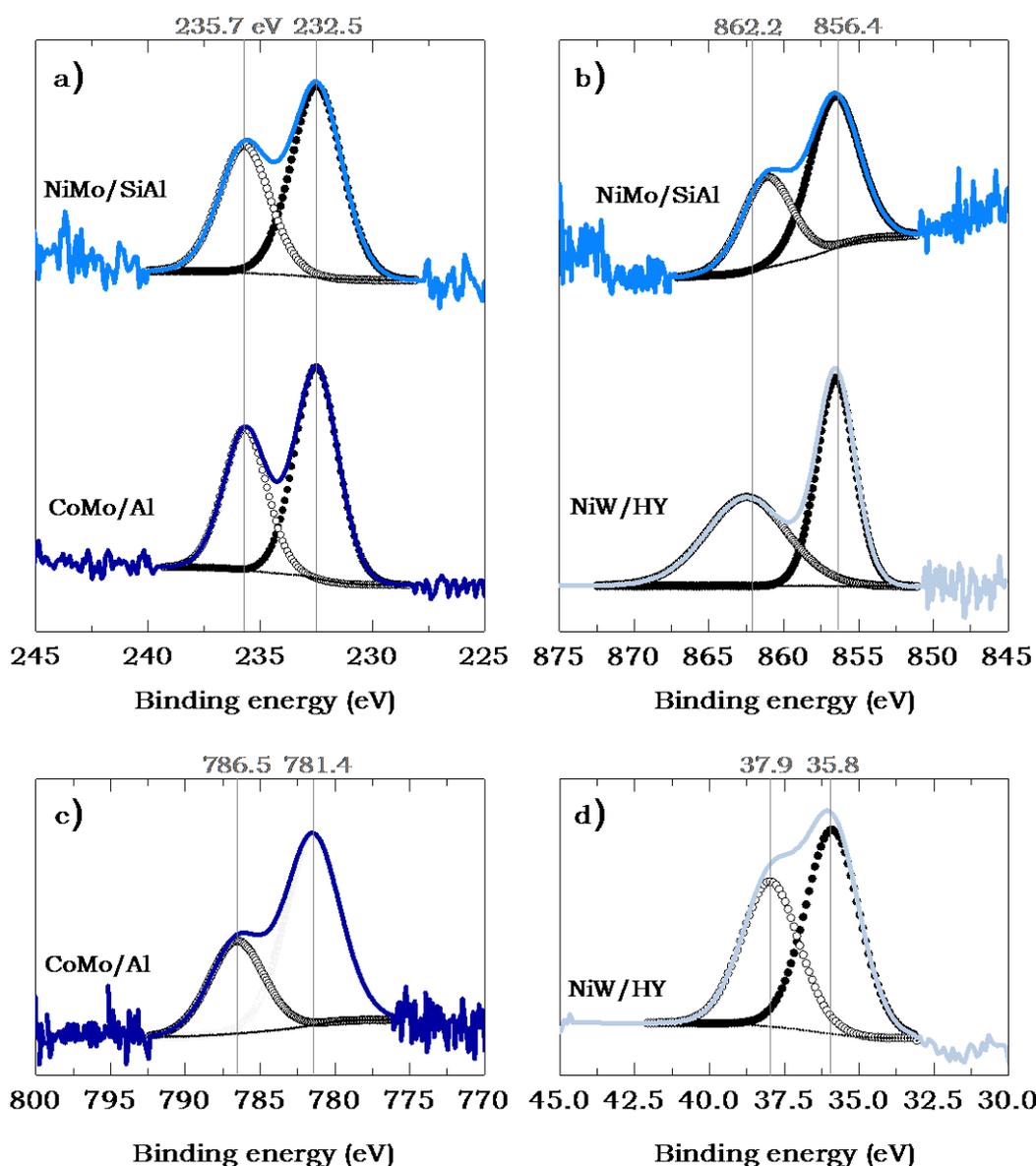


Figure 3.5. XPS spectra of Mo(3d) (a), Ni (2p) (b), Co (2p) (c) and W(4f) of commercial catalysts.

The Co(2p) spectrum of cobalt (Figure 3.5c) for the sample CoMo/Al displays the characteristic doublet corresponding to the spin-orbit coupling ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) with the most intense peak of the Co $2p_{3/2}$ component at a binding energy of 781.4 eV associated with the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ions in the spinel Co_3O_4 phase and a low intensity of the shake-up satellite peak at 786.5 eV, which is associated with the presence of Co^{2+} ions in an octahedral symmetry [310]. The spectra of W(4f) (Figure 3.5d) for the sample NiW/HY shows a doublet peak of $W4f_{7/2}$ and $W4f_{5/2}$ electrons at binding energies of 37.9 and 35.8 eV, respectively, which can be attributed to W^{6+} species, probably WO_3 [311].

Attending to elemental composition of the catalysts surface (Table 3.2), it can be seen that CoMo/Al and NiW/HY catalysts have a higher metal concentration being the values 4.11 and 3.58 at%, respectively; whereas, NiMo/SiAl catalyst has a lower concentration of 2.22 at%.

Table 3.2. Elemental composition of the surface of commercial catalysts.

Catalyst	CoMo/Al	NiMo/SiAl	NiW/HY
Ni (at%)	–	0.67	1.37
Mo (at%)	3.00	1.55	–
Co (at%)	1.11	–	–
W (at%)	–	–	2.21
Si (at%)	–	14.17	7.58
Al (at%)	30.48	20.28	24.53
O (at%)	65.41	63.32	64.32

The symmetries of the materials and the coordination states of Co, Mo, Ni and W species have been determined through UV-Vis spectroscopy. Obtained results are depicted in Figure 3.6 where for all the samples in the absorption 200–360 nm range, the metal-to-ligand charge transfer $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ or $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ can be appreciated [312]. Absorption peak observed at ca. 260 nm, well defined for CoMo/Al catalyst and as a shoulder for the others, corresponds to Mo species tetrahedrally coordinated for CoMo/Al and NiMo/SiAl catalysts and to W species tetrahedrally coordinated for NiW/HY catalyst. Absorption bands registered in the 300–330 nm range are attributed to polyimolybdate and polywolframate species with octahedral coordination, Mo(OH) and W(OH), respectively [313,314]. It should be mentioned that Klimova et al. [315] demonstrated that a weak interaction between Mo(OH) species and the support implies a better reducibility of metal species and, consequently, a higher activity in hydrodesulphurization reactions.

CoMo/Al catalyst shows three successive shoulders within the absorption interval of 500–650 nm, which can be associated with divalent Co species tetrahedrally coordinated, as well as the shoulder obtained at 590 nm that corresponds to β -CoMoO₄ species [316]. Finally, the broad band between 600 and 1000 nm, with a maximum at ca. 840 nm, is assigned to $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ species with octahedral coordination [317].

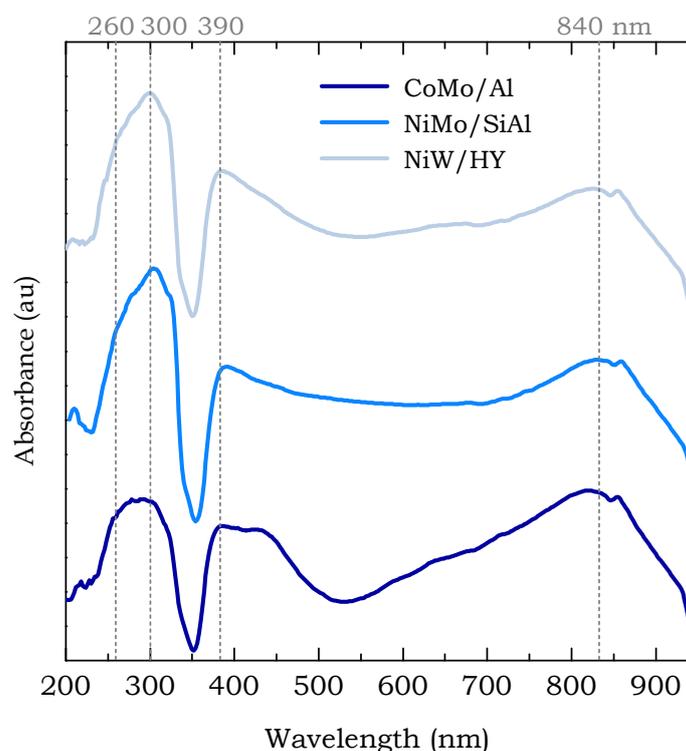


Figure 3.6. UV-Vis spectra of commercial catalysts.

Figure 3.7 shows TEM micrographs of the fresh (graphs a, c and e) and sulphided (graphs b, d and f) commercial catalysts. The images of the fresh catalysts clearly show the different nature of the supports, as well as dispersion degree of the metal phases. Overall, a good dispersion for metal phases can be seen with zones of higher density where its concentration is also higher. The TEM images of the sulphided catalysts reveal the typical layer-like structures randomly orientated, which can be attributed to MoS₂ in CoMo/Al and NiMo/SiAl catalysts [189], and to WS₂ in NiW/HY catalyst [318]. Besides, a more heterogeneous distribution of sulphided phases is observed in NiMo/SiAl and NiW/HY catalysts, which are well dispersed in some regions and forming clusters in others; whereas the CoMo/Al catalyst presents a more homogeneous surface (with a lower metal content). Calafat et al. [319] proved that Ni dispersion on the catalyst surface is a critical factor in the hydroprocessing activity of NiMo catalysts, while Mo dispersion is a less important factor.

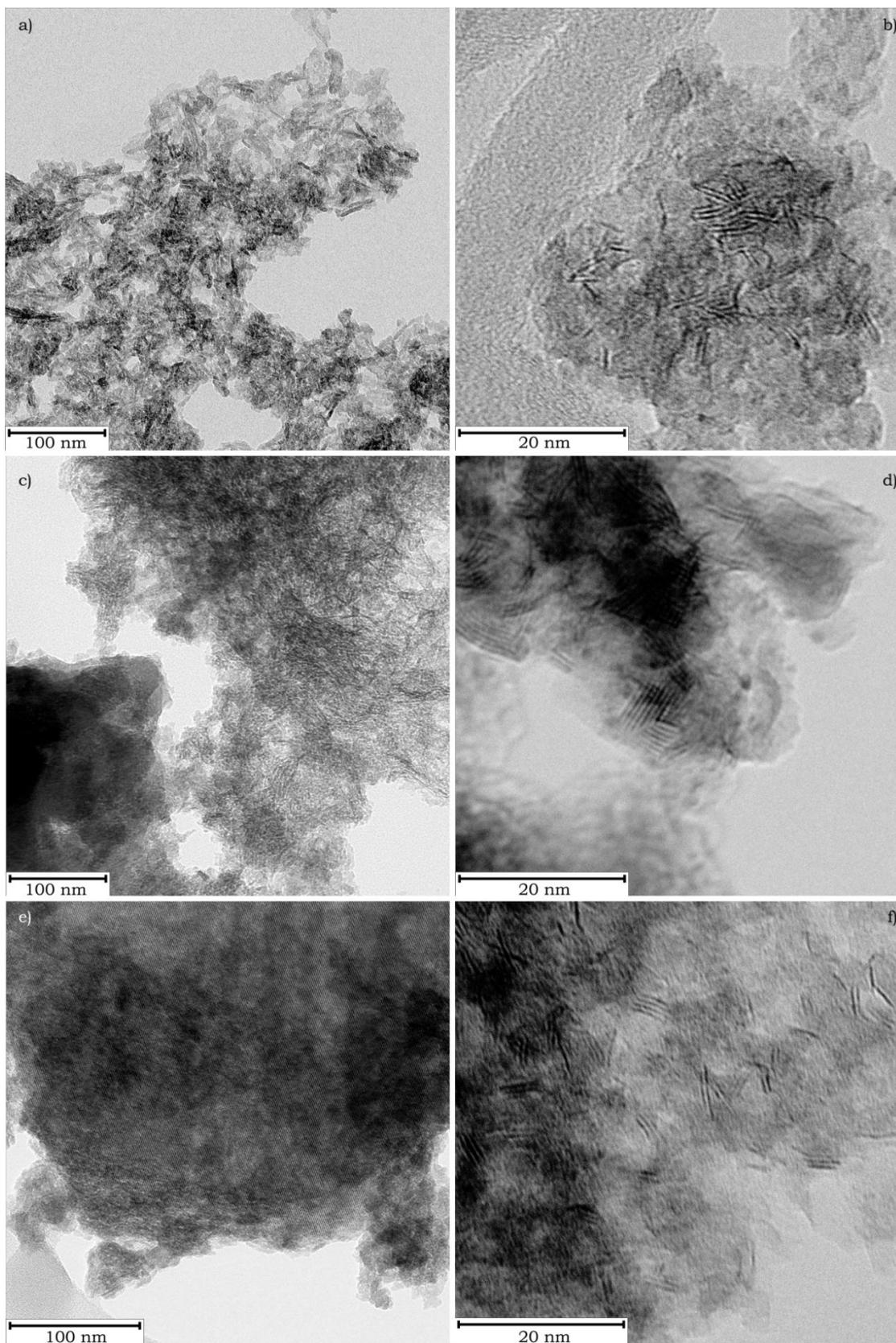


Figure 3.7. TEM micrographs of commercial catalysts: fresh (a) and sulphided (b) CoMo/Al; fresh (c) and sulphided (d) NiMo/SiAl; and, fresh (e) and sulphided (f) NiW/HY.

3.1.2. Kinetic behaviour

A catalyst screening has been performed with commercial catalysts by assessing the reaction indexes defined in Section 2.4.4, which quantify the activity for hydrodesulphurization, hydrodearomatization and hydrocracking reactions. Furthermore, the composition of hydroprocessed LCO has been also compared. The study has been extended to three different reaction temperatures, in order to evaluate the effect of this variable at once.

3.1.2.1. Hydrodesulphurization

Obtained results for LCO hydrodesulphurization are depicted in Figure 3.8, where achieved HDS conversion is also shown. Temperature has a marked influence on sulphur removal for the three catalysts, significantly decreasing the concentration of sulphur as the operation temperature is raised. In this way, the amount of sulphur detected has been lower than 800 and 225 ppm at 360 and 400 °C, respectively. Reached conversion levels fit the desired hydrodesulphurization level for the first stage as for sulphur concentrations below 1000 ppm the poisoning of the Pt-Pd catalysts of the second stage is considerably diminished [320].

Comparing the activity of the catalysts, NiMo/SiAl catalyst is the less active one, reaching sulphur contents of 795 and 219 ppm at 360 and 400 °C, respectively. NiW/HY and CoMo/Al catalysts are more active, obtaining at 360°C concentrations of 578 and 434 ppm, respectively. It should be noted that at 400 °C the difference between the behaviour of NiW/HY and CoMo/Al catalysts is pretty small as obtained sulphur contents have been of 68 and 36 ppm, respectively, which implies that the HDS conversions have been higher than 99 %.

Furthermore, as shown in Figure 3.8, at temperatures higher than 360 °C, benzothiophene (344 ppm in LCO) and its alkyl derivatives (6259 ppm in LCO) are completely removed, as they are pretty unstable and reactive because they only have one aromatic ring [185]. Therefore, most of the S compounds detected in the products are DBT type compounds, more resistant to HDS reactions [321]. Regarding alkyldibenzothiophenes, refractory species, it can be seen how the reduction of M₁DBT and M₂DBT groups occurs proportionally, which is in compliance with the results obtained by Hita et al. [282], probing that hydrodesulphurization velocity of these groups is quite similar, being slower the reaction velocity of the M₃DBT group.

In order to explain why CoMo/Al and NiW/HY catalysts have shown a very similar HDS performance, superior to that shown by NiMo/SiAl catalyst, within the studied temperature interval, the properties of the

catalysts listed in Table 3.1 should be assessed. In this way, even if CoMo/Al catalyst is not the one with the highest total acidity, is the one with the highest average acidic strength (550 J mmol_{t-BA}), which is a crucial factor in HDS [245]. Besides, CoMo/Al catalyst has the biggest average pore size (10.8 nm), which improves the accessibility of the bigger molecules of the LCO, commonly alkyldibenzothiophenes type molecules, toward the active sites inside the catalyst particles. The Co/Mo ratio of the catalyst must be taken into account too (0.23, Table 3.1), as is well established that for ratios within the range 0.2–0.4 promoting effect of Co is maximized, boosting hydrogenolysis reactions instead of hydrogenation reactions [322]. On the contrary, NiW/HY catalyst has the lowest average pore size and average acidic strength (4.3 nm and 511 J mmol_{t-BA}, respectively). Therefore, high HDS activity of this catalyst must be related to its higher total acidity, with acidic sites strong enough to activate cracking, isomerization and dealkylation reactions [191]. Its highest content of Brønsted sites (higher B:L ratio) also shows a positive effect as isomerization-desulphurization route is preferred, leading to a higher HDS yield [323].

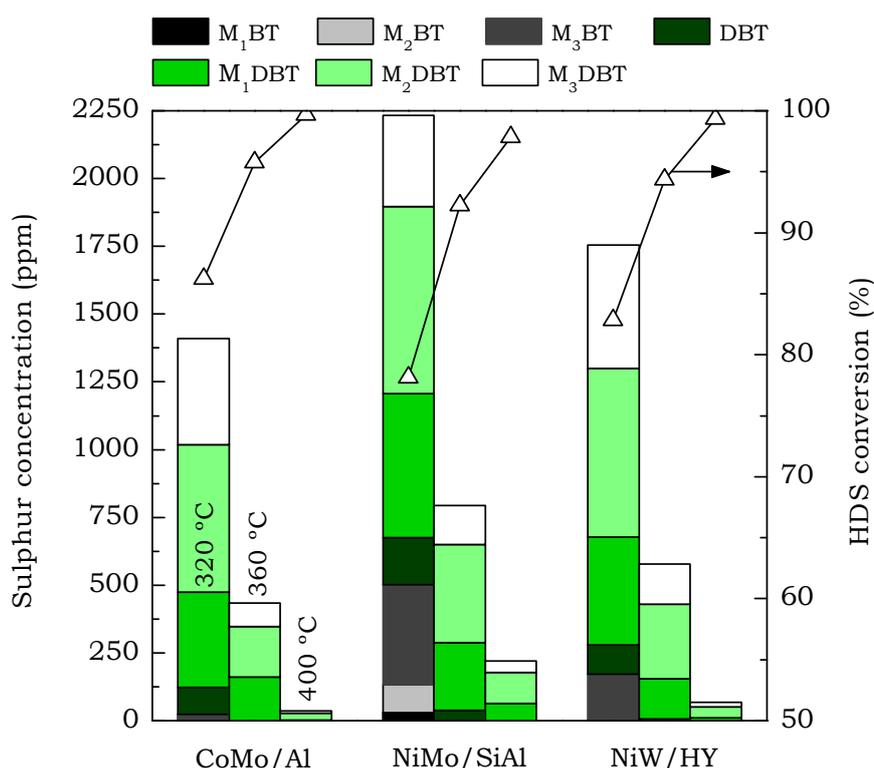


Figure 3.8. Comparison for different commercial catalysts and effect of temperature, in LCO hydrodesulphurization conversion and sulphur compounds distribution of hydroprocessed products.

3.1.2.2. Hydrodearomatization

Composition of LCO is shown in Figure 3.9 where its components have been grouped in paraffins and isoparaffins (P+iP), naphthenes (N) and 1-, 2- and 3-ring aromatics (A_1 , A_2 and A_3 , respectively). Second main goal of LCO hydroprocessing is the removal of aromatics compounds, which correspond to 62.1wt% of the feedstock. The composition of hydroprocessed LCO using commercial catalysts at the three reaction temperatures is also shown in the same figure.

Temperature has a significant effect on hydrogenation and hydrocracking reactions of the different aromatic compounds: mono-, di- and tri-aromatics. Thus, obtained hydrodearomatization conversions (X_{HDA}) are comprised in the 2.6–9.5 % range at 320 °C, values that increased up to 15.1–18.5 % at 400 °C. Moreover, a higher conversion of 2- and 3-ring aromatics is attained ($X_{\text{HDA } 2^+ \text{ Rings}}$), because their hydrogenation and hydrocracking is easier than that of 1-ring aromatics [185]. Focusing on partial hydrogenation of polyaromatics, obtained conversions at 320 °C have been of 27.1–41.6 and 41.8–80 % for 2- and 3-ring aromatics, respectively. Results significantly improved at 400 °C, reaching conversions of 68.2–82.7 and 85.5–90.9 % for 2- and 3-ring aromatics, respectively.

CoMo/Al catalyst has shown the worst hydrodearomatization activity, being similar the HDA performance of the NiMo/SiAl and NiW/HY catalysts with the latter standing out a bit. In this way, at 320 °C total aromatics content in hydroprocessed LCO is of 60.5, 56.8 and 56.2 wt% for CoMo/Al, NiMo/SiAl and NiW/HY catalysts, respectively. This content is reduced when reaction temperature is raised up to 400 °C to values of 52.7, 51.9 and 50.6 wt%, respectively. As deduced from the results, hydrodearomatization velocity of CoMo/Al catalyst is closer to that of the others at 400 °C. This improvement is due to the increase of hydrogenolysis activity of CoMo/Al catalyst for C–S bond scission [324], activity also boosted by the proper Co/Mo ratio of the catalyst (as explained in Section 3.1.2.1).

As a consequence of aromatics hydrogenation (Figure 3.9), the content of paraffins and isoparaffins and naphthenes are increased to a greater extent for higher temperatures. This effect is consequence of a thermal synergistic activation of selective ring opening reactions by metal and acidic phases of the catalysts, where strong Brønsted acidic sites, found in the support, activate the initial ring-contraction and protonation processes, generating carbenium ions and liberating H_2 via protolytic dehydrogenation process. The metal particles are very critical for the activation as the adsorption and hydrogenation of the reactants, of the products obtained in ring opening reactions and of the isomerised products on them enhance the route that take place on acidic sites [16].

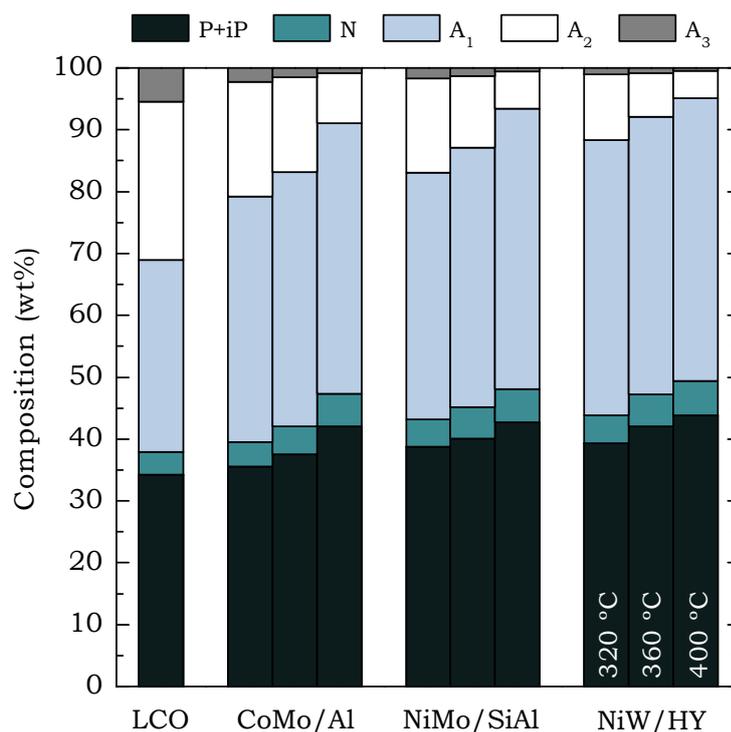


Figure 3.9. Effect of commercial catalyst and temperature in the composition of hydroprocessed LCO.

3.1.2.3. Hydrocracking

The results of LCO hydroprocessing concerning the distribution of the fractions in the products are shown in Figure 3.10, comparing obtained results for commercial catalysts at three reaction temperatures with the original composition of LCO. As a general trend, an increase in temperature leads towards higher concentrations of lighter fractions, naphtha (< 216 °C) and diesel (216–350 °C), at the expense of lower amounts of gasoil (> 350 °C). It should be pointed out the increase of naphtha fraction from 11 wt% in the LCO, to values in the range 35.4–35.6 wt%, depending on reaction temperature. Diesel fraction, in spite of diminishing its concentration with respect to that in LCO (69.7 wt%), is the major fraction in all the cases, with values of 54.2–56.3 wt%. These variations in naphtha and diesel amounts might be attributed to the relevance of hydrogenation, hydrogenolysis and hydrocracking reactions during hydroprocessing.

Attending to kinetic behaviour of the catalysts, it can be seen that obtained results and their tendency are quite similar in all the cases. However, higher amounts of naphtha and diesel fractions are obtained with NiW/HY catalyst due to its higher average acidic strength (Table 3.1), a key aspect to enhance hydrocracking reactions [297]. Its higher mesopores volume will also contribute to the hydrocracking

mechanism, even if its average pore diameter is smaller than that of the other catalysts. Therefore, results depicted in Figure 3.10 (obtained by means of simulated distillation analysis of hydroprocessed products) indicate that the properties of the catalysts have a moderate influence on product fractions distribution. Although, analyzing the composition of the naphtha and diesel fractions (Figure 3.11) it can be seen how relevant the composition of employed catalyst is.

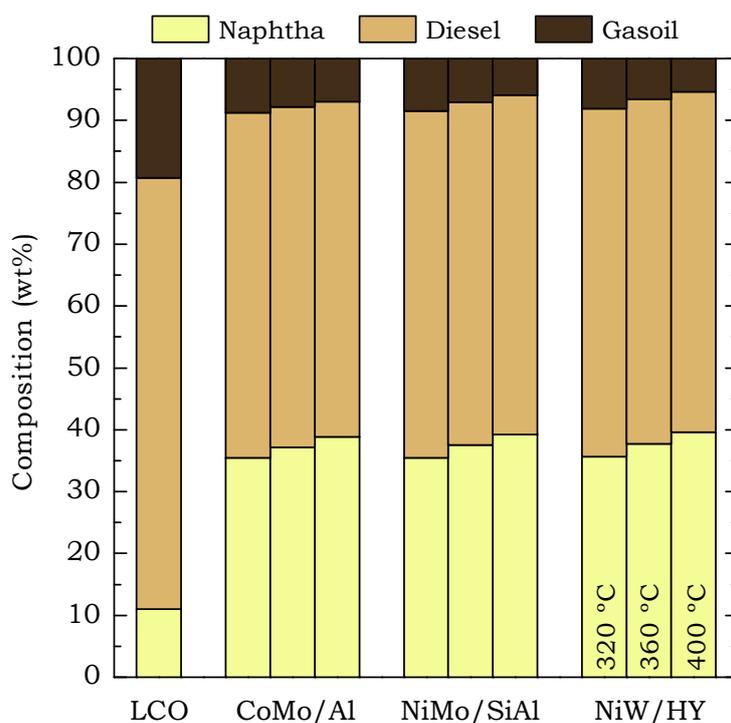


Figure 3.10. Effect of commercial catalyst and temperature in the product fractions distribution on the hydroprocessing of LCO.

Analyzing the composition of naphtha fraction (Figure 3.11a), an increase in the concentration of paraffins and isoparaffins is observed, growing from 13.5 wt% in the LCO to values close to 50 wt% in the products. This rising is even more marked at higher temperatures as cracking and hydrocracking reactions are favoured, promoting ring opening reactions that lead to formation of aliphatics [16]. With regard to catalyst effect, a naphtha fraction mainly formed by aromatic compounds is obtained in all the cases as a consequence of the partial hydrogenation of the polyaromatics found in the LCO. Furthermore, it can be seen that even with the NiW/HY catalyst a bigger amount of naphtha is obtained, with the NiMo/SiAl catalyst the lower aromatic compounds concentration is obtained, being, therefore, higher the concentrations of paraffins, isoparaffins and naphthenes than those obtained with the rest of the catalysts.

In order to assess the commercial interest of obtained naphtha fractions, RON values have been determined. Obtained values, shown in Figure 3.11a, have been determined according to the method described by Myers et al. [296], based on isoparaffins, aromatics and sulphur content of the samples. The RON index of the LCO is 73 and increases significantly to average values of 87. The influence of temperature is clear as the RON values increase as temperature is increased, because the sulphur and aromatics contents decrease. Comparing the results obtained for the different catalysts, the highest RON index value has been obtained for the NiW/HY catalyst, attributed to the proper configuration of the metal phase that favours isomerization reactions obtaining a higher amount of isoparaffins, which contribute to increase the RON [325].

In Figure 3.11b the effect of the catalyst and the temperature on the composition of the diesel fraction of hydroprocessed LCO is shown. As a general trend, a favourable effect of the temperature is observed in the composition of the diesel fraction. When the temperature is raised from 320 to 400 °C, the average concentration of aliphatics increases from 42.2 to 48.2 wt%, whereas the concentration of aromatics decreases from 57.8 to 50.6 wt%. Best results have been obtained with NiW/HY catalyst, followed by NiMo/SiAl catalyst and, finally, CoMo/Al catalyst.

Cetane index of the diesel fraction (Figure 3.11b) has been calculated from simulated distillation curves according to ASTM D4737 standard. Adopting the cetane index of the LCO (26) as a reference, hydroprocessed LCO has higher indexes (28.9–30.5) as a consequence of polyaromatics reduction. Attending to the performance of the different catalysts, generally, obtained results are quite similar just like the hydrocracking results (Figure 3.10).

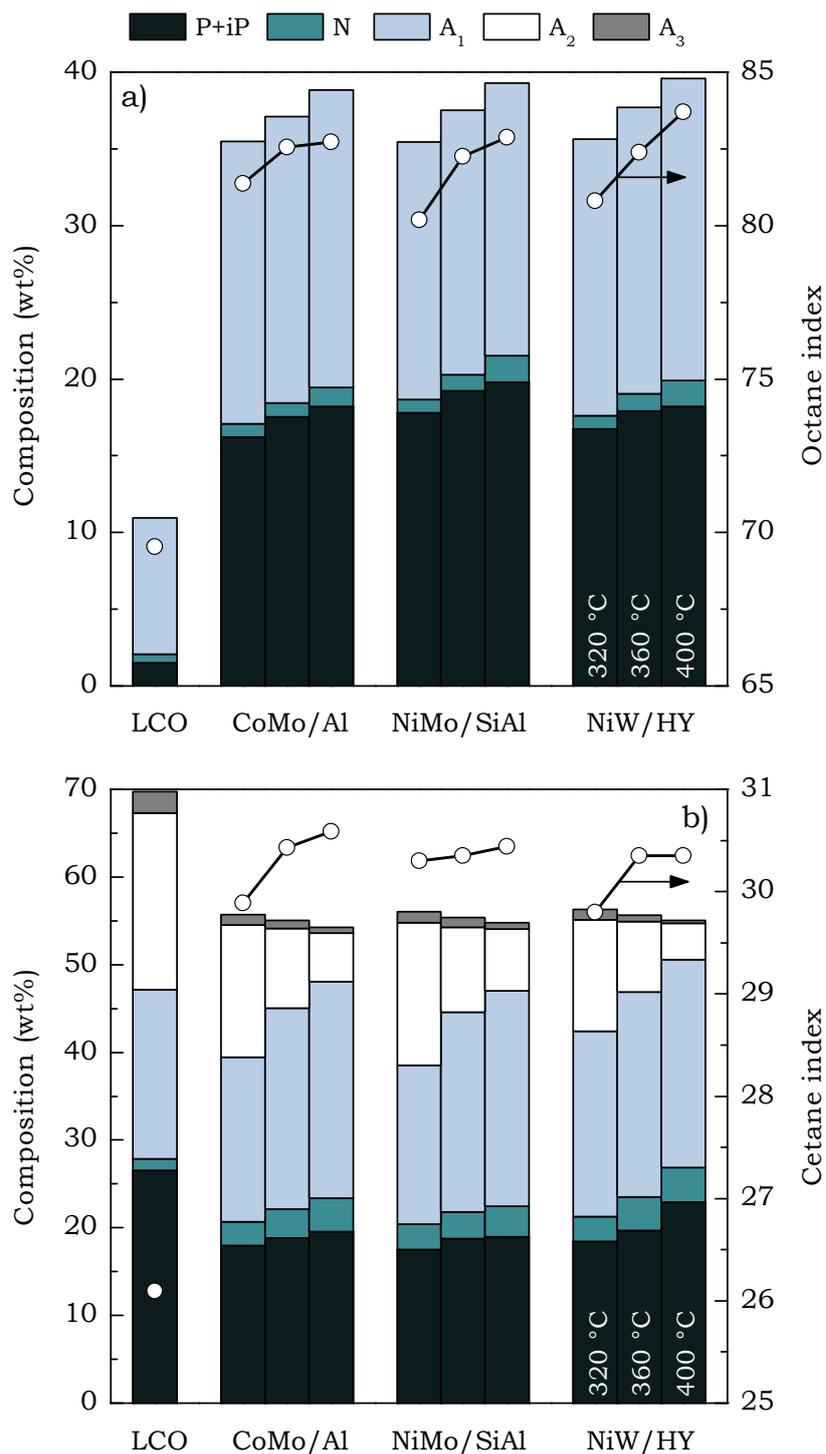


Figure 3.11. Comparison for the different commercial catalysts and effect of temperature in the composition and octane index of naphtha fraction (a) and in the composition and cetane index of the diesel fraction.

3.2. NEW CATALYSTS

The development of new catalysts to increase their catalytic activity in hydrodesulphurization, seeks by means of modifying the formulation of the catalysts the improvement of the following properties: i) aromatic rings hydrogenation capacity; ii) acidic properties to induce the isomerization of methyl groups away from refractory positions; and, iii) removal of inhibiting substances, such as nitrogen species in the feedstock or H₂S in the gas phase; adapting operational conditions to specific catalytic functions.

3.2.1. Properties

The metal contents (obtained by ICP-AES analysis), surface and acidic properties of the synthesized catalysts, as described in Section 2.2.1, are shown in Table 3.3. The three catalysts have metal contents close to nominal loading, with contents ca. 8 wt% of the main metal (Mo) and with contents around 3 and 1 wt% of the promoters, Ni and P, respectively. However, due to the different porous structure of the supports, the catalysts have noticeably different superficial properties.

Table 3.3. Properties of the fresh synthesized catalysts.

Catalyst	FCC	MCM-41	SBA-15
Ni (wt%)	3.04	2.21	2.40
Mo (wt%)	7.34	8.09	8.50
P (wt%)	0.89	0.63	0.74
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	89	477	309
V _{P/P0=0,2} ^{Ads} (mL g ⁻¹)	24	137	88
V _{P/P0=0,5} ^{Ads} (mL g ⁻¹)	27	183	117
V _{P/P0=0,5} ^{Des} (mL g ⁻¹)	28	196	121
Mesopores vol. (mL g ⁻¹)	0.083*	0.40	0.55
Macropores vol. (mL g ⁻¹)	0.69	–	–
Average pore diameter (nm)	26.6*	5.8	11.3
Total acidity (mmol _{t-BA} g ⁻¹)	0.132	0.860	0.471
H ₂ uptake (10 ⁻³ mL g ⁻¹)	17.1	13.0	3.1

* without considering the macropores of the matrix

N₂ adsorption-desorption isotherms (Figure 3.12a) of NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts are type IV, with type H1 cycles of hysteresis characteristic of mesoporous materials with one-dimensional cylindrical channels [326], that is well established for the MCM-41 [327,328] and SBA-15 [302,305] materials. In Figure 3.12b it is observed that NiMoP/MCM-41 catalyst has a unimodal pore distribution with a maximum at 3.5 nm, whereas, NiMoP/SBA-15

catalyst presents a bimodal distribution with maxima at 3.7 and 5.5 nm corresponding to two hysteresis cycles in the adsorption-desorption isotherm of the Figure 3.12a. NiMoP/FCC catalyst has an apparent unimodal frame, with a maximum at 3.8 nm that can be attributed to the high dilution of HY zeolite, which is embedded in a meso and macroporous matrix of Al₂O₃ and SiO₂/Al₂O₃ [329]. The structure of the matrix has been studied by means of Hg porosimetry (Figure 3.12c), observing that it has macropores in the 0.02–0.3 μm range. Due to the existence of this matrix, the porous structure of the FCC catalyst, with a macropore volume of 0.69 mL g⁻¹ is different to that of MCM-41 and SBA-15 mesoporous supports, which do not have macropores. Because of mesoporous contribution, NiMoP/MCM-41 catalyst has the biggest specific surface (477 m² g⁻¹) and the NiMoP/FCC catalyst the lowest (89 m² g⁻¹).

The crystalline nature of the supports have been studied by XRD (Figure 3.13a), and it can be seen that the diffractograms of NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts show a wide signal between 15 and 35° corresponding to the amorphous SiO₂ [330]. Besides, for the NiMoP/SBA-15 catalyst, two diffraction peaks are obtained corresponding to the formation of orthorhombic crystals of MoO₃, perceptible also in the NiMoP/FCC catalyst. This MoO₃ formation is attributable to the high Mo concentration in the catalyst surface, due to the heterogeneous impregnation of the support [331]. In the NiMoP/FCC catalyst the characteristic peaks of Y zeolite can be seen, with a low intensity as a consequence of both the low zeolite content (13.8 wt%) and the consecutive steaming cycles that it has been subjected to in the industrial unit. Moreover, the deposition of the metallic phase, also contributes to the low intensity [297].

Figure 3.13b shows low-angle XRD patterns obtained for the catalysts. It can be seen that NiMoP/FCC catalyst has no signal. On the contrary, the other catalysts show characteristic diffraction peaks of the supports. So, for the NiMoP/MCM-41 catalyst a very well defined peak can be seen at 2.88° corresponding to the (1 0 0) plane, as well as other less pronounced peaks between 3.5 and 4.0°, corresponding to (1 1 0) and (2 0 0) planes, which is in agreement with the crystalline disordered structure of NiMoP/MCM-41 [332]. On the other hand, the NiMoP/SBA-15 catalyst shows a characteristic diffractogram of this material, with a hexagonal *p6mm* type mesopore arrangement, with a unique peak at 0.95° corresponding to (1 0 0) plane. Due to the high metallic content of the catalyst (~12 wt%), the diffraction signals corresponding to (1 1 0) and (2 0 0) planes, which are typical of this material [333], are imperceptible.

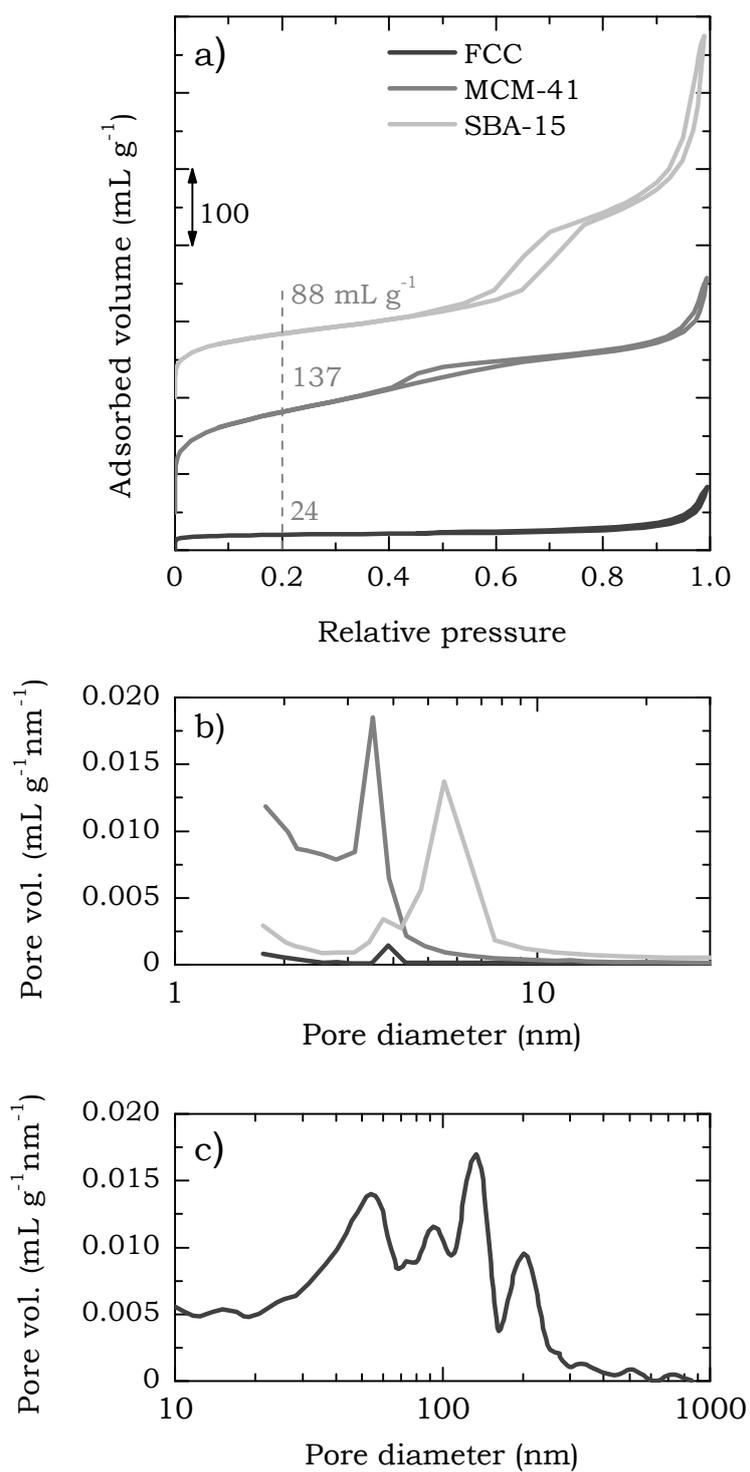


Figure 3.12. N_2 adsorption-desorption isotherms (a), mesopores distribution of the synthesized catalysts (b) and macropores distribution of NiMoP/FCC catalyst.

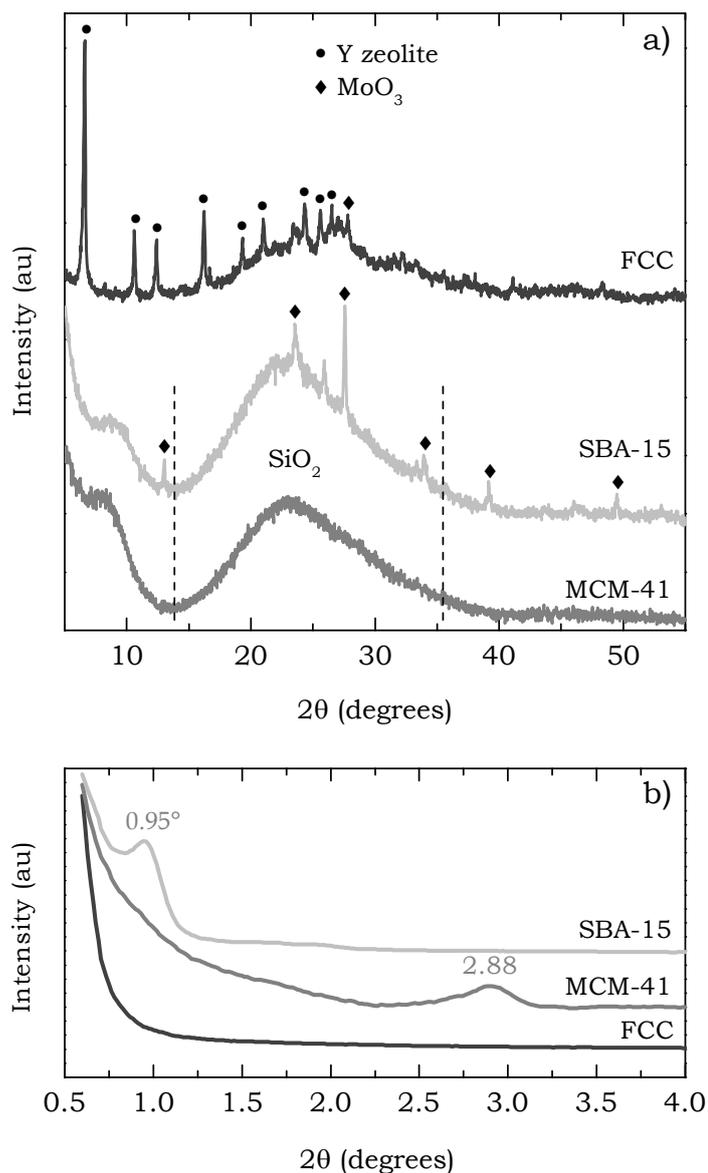


Figure 3.13. Wide angle (a) and low angle (b) XRD patterns of the synthesized catalysts.

As stated by Epelde et al. [334], the measurement of the acidity by means of tert-butylamine (t-BA) TPD, is an appropriate technique to quantify the amount and strength of weak and medium strength acidic sites. The peaks of TPD curves show the formation of butenes resulting from the cracking of adsorbed t-BA and their position correspond to a higher temperature when the catalysts show a lower cracking activity (as a consequence of their lower acidic strength).

The results of tert-butylamine (t-BA) TPD are shown in Figure 3.14, where peaks at temperatures below 200 °C are not found, indicating the absence of strong acidic sites and that catalysts have medium acidic

strength, which can be attributed to the passivation of the strong acidic sites in the support by the deposition of the metals [335]. The NiMoP/FCC catalyst shows a slightly higher acidic strength than the other two catalysts, as it cracks the t-BA at 243 °C, instead of 250 °C.

On the other hand, the total acidity of the catalysts (determined by means of the integration of the area below the curves of the Figure 3.14) follows the trend: NiMoP/MCM-41 > NiMoP/SBA-15 > NiMoP/FCC, with values of 0.860, 0.471 and 0.132 mmol_{t-BA} g⁻¹, respectively. Therefore, even if NiMoP/FCC catalyst has the strongest acidity, it also has the lowest total acidity of synthesized catalysts.

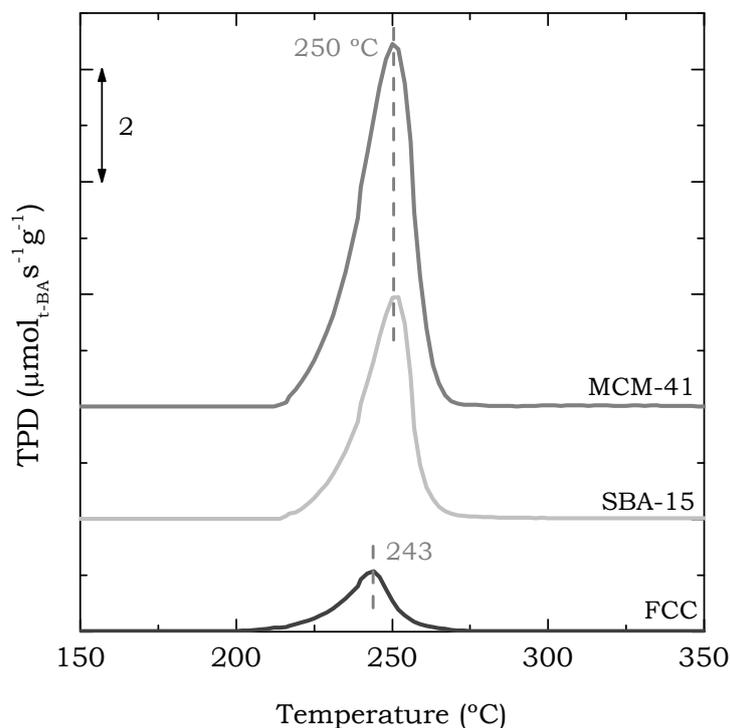


Figure 3.14. t-BA desorption/cracking profiles of the synthesized catalysts.

The TPR profiles of synthesized catalysts are depicted in Figure 3.15. These analyses have been done just up to 550 °C, because that is the temperature at FCC and SBA-15 supports have been calcined. For NiMoP/MCM-41 catalyst a peak at 370 °C can be seen, which is shifted for NiMoP/SBA-15 and NiMoP/FCC catalysts until 375 and 390 °C, respectively. This peak is commonly related to the partial reduction of the molybdate species (e.g. Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺), and the shift towards higher temperatures is attributed to a stronger metal–support interaction. The reductions of the Ni²⁺ to Ni⁰ and Mo⁶⁺ to Mo⁴⁺ species take place at higher temperatures, at around 440 °C and with a well defined peak for the NiMoP/FCC catalyst, and with a shoulder for the other two

catalysts. At temperatures around 550 °C the reduction of the Mo⁴⁺ species to Mo⁰ takes place [306], which is clearer observed for the NiMoP/FCC and NiMoP/MCM-41 catalysts.

Moreover, the intensity of the peaks follows the trend: NiMoP/FCC > NiMoP/MCM-41 > NiMoP/SBA-15, which is in concordance with the H₂ uptake results obtained in the chemisorption analyses (Table 3.3).

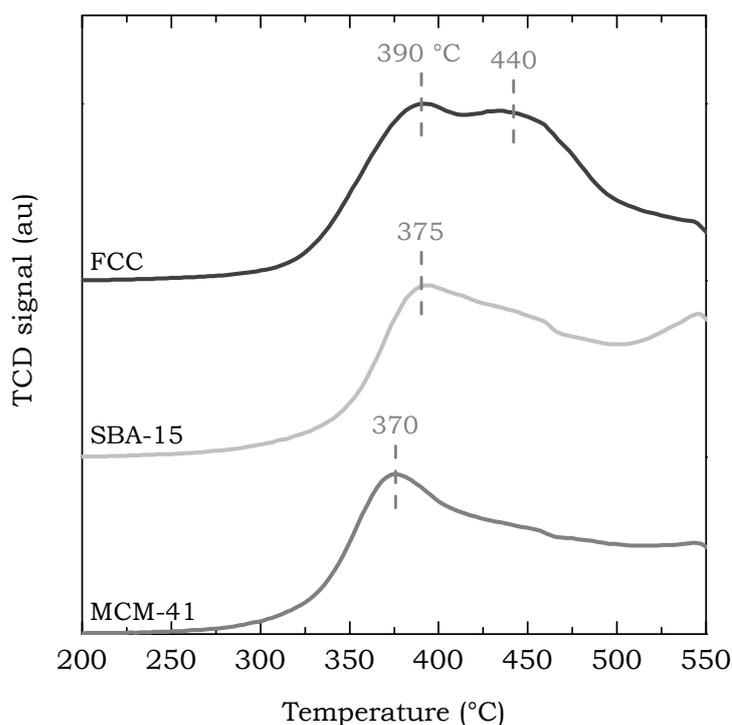


Figure 3.15. TPR profiles of the synthesized catalysts.

XPS analyses have been made to evaluate the chemical species exposed on the catalyst surface and their proportion. The XPS spectra corresponding to Mo and Ni are depicted in Figure 3.16a and b, respectively. It should be noted that the spectra corresponding to orbitals 1s of O and 2p of Si have been identified in all the catalysts but the one corresponding to the orbital 2p of P has only been found in NiMoP/FCC catalyst. For the Mo (Figure 3.16a) two well defined peaks are obtained, at 232.2 and 235.6 eV, which can be assigned to binding energies corresponding to 3d_{5/2} and 3d_{3/2} orbitals, respectively, of the Mo in its highest oxidation state (IV) [302]. Ni shows two peaks, the first one with a binding energy of 856.4 corresponds to 2p_{3/2} orbital, while the second one, at 862.2 eV is a satellite peak of the previous one [309]. Analyzing the results of the elemental composition of the catalysts (Table 3.4), remarkable differences can be seen. NiMoP/SBA-15 catalyst has the lowest metal concentration, due to the poor dispersion of the metallic phases, as it has been determined by XRD analysis (Figure 3.13). The greatest metal content corresponds to the

NiMoP/FCC catalyst, which is also, the one with the greatest metallic dispersion and H₂ chemisorption capacity (Figure 3.15).

Table 3.4. Elemental composition of the surface of synthesized catalysts.

Catalyst	FCC	MCM-41	SBA-15
Ni (at%)	4.13	0.39	0.38
Mo (at%)	3.88	1.88	0.63
P (at%)	1.89	–	–
Si (at%)	13.26	24.51	25.93
O (at%)	76.83	73.21	73.17

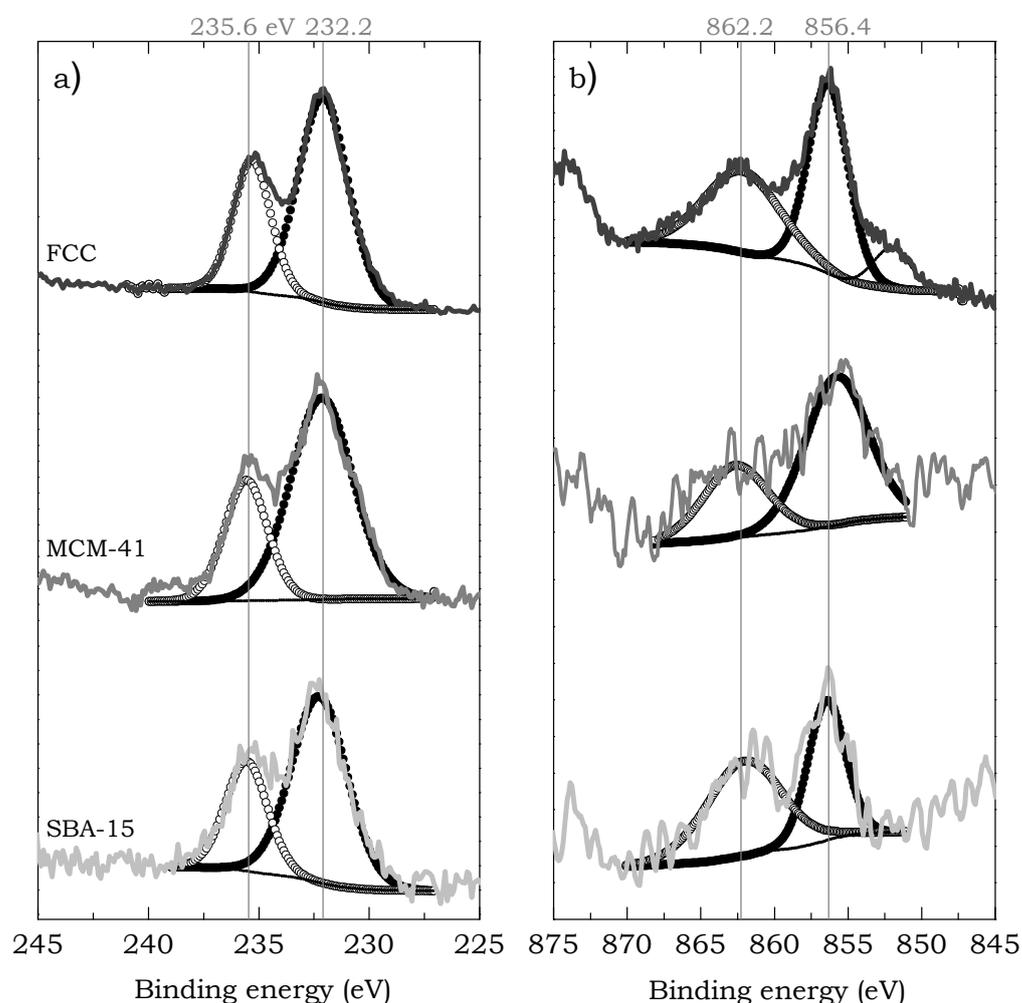


Figure 3.16. XPS spectra of Mo(3d) (a) and Ni(2p) (b) of synthesized catalysts.

UV-Vis spectra (Figure 3.17) provide information about the coordination and aggregation states of the oxidized Ni and Mo species. The absorption band in the 200–400 nm range corresponds to the $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ ligand-to-metal charge transfer transition. The bands in the ranges of 260–280 and 300–320 nm are related to the tetrahedral Mo species and polymolybdate species in octahedral coordination, respectively, and these two species have a second absorption band at 220 nm [331,336]. Although the three catalysts show tetrahedral and octahedral Mo species, the relative presence of these species is different. In this way, NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts have more octahedral species and NiMoP/FCC catalyst has a similar quantity of both Mo species. The presence of Ni becomes evident with a well defined band at 390 nm and a broad band in the 600–1000 nm range, with a maximum at around 840 nm. These bands are related to octahedral Ni species and to $[Ni^{2+}6O^{2-}]$ species with octahedral coordination, respectively [317].

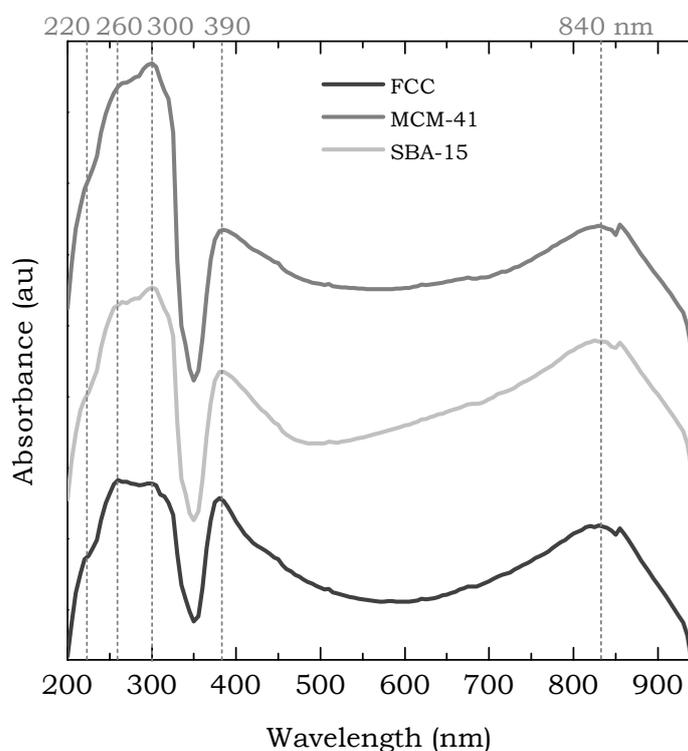


Figure 3.17. UV-Vis spectra of synthesized catalysts.

TEM images of fresh catalysts before and after sulfurization are shown in Figure 3.18. Analyzing the images of the fresh catalysts before sulfurization, the corresponding morphology of every support can be observed as well as Ni crystals of 10–20 nm. The TEM images of the fresh sulfided catalysts reveal the typical layer-like structures randomly orientated, which can be attributed to MoS_2 species.

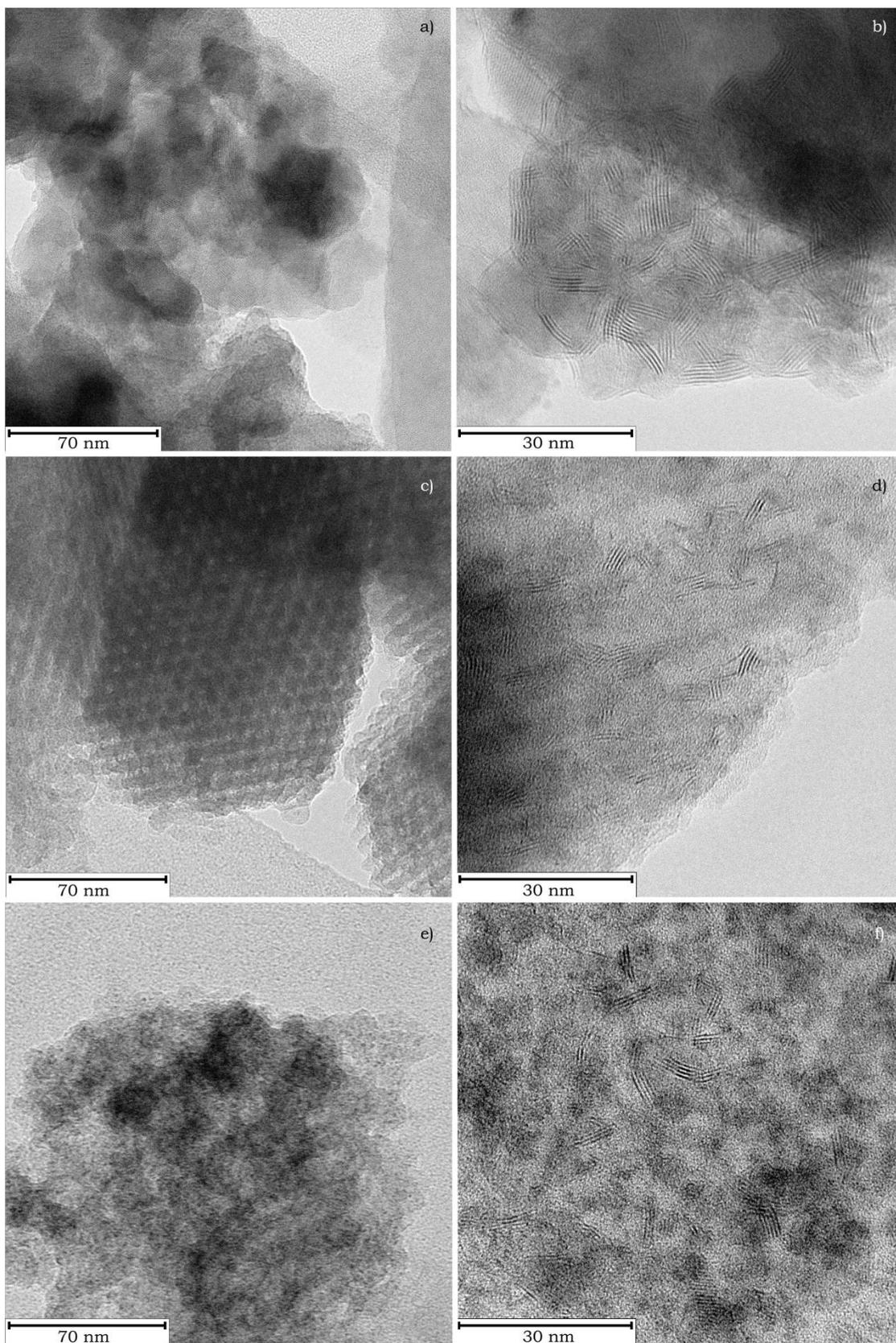


Figure 3.18. TEM micrographs of commercial catalysts: fresh (a) and sulphided (b) NiMoP/FCC; fresh (c) and sulphided (d) NiMoP/SBA-15; and, fresh (e) and sulphided (f) NiMoP/MCM-41.

3.2.2. Kinetic behaviour

In this Section the behaviour of the catalysts has been compared, focusing on their hydrodesulfurization, hydrodearomatization and hydrocracking activities and the coke formation. As it is widely known in the hydroprocessing of aromatic streams with remarkable sulphur content, the catalyst suffers from a fast deactivation (in the first hour of reaction) as a consequence of both coke deposition and the stabilization of the oxidation-reduction and sulfurization states of the metallic phases [197]. Afterwards, a pseudoequilibrium state is reached, in which; the coke formation rate is null because the coke precursors are effectively hydrogenated and/or cracked. As a consequence, the results that are shown in this work are those obtained after this initial deactivation period (1 h) as they remain steady during the following 7 h on stream.

3.2.2.1. Hydrodesulfurization

Figure 3.19 shows the results for the hydrodesulfurization conversion and sulphur compounds content in the liquid products, for the three employed catalysts at studied temperatures. These results correspond to a relatively small space time (0.2 h) with the aim of comparing the catalysts and evaluate the effect of the temperature, although under these conditions there is a partial sulphur removal. For the first stage of LCO hydroprocessing, as an industrial objective, it can be established a reduction of sulphur content from 10212 ppm (Table 2.3) to values lower than 1000 ppm, to be able to hydrocrack the hydroprocessed stream in a second stage with a noble metal based catalyst without a several poisoning of the metallic functions [320]. In Figure 3.19 it can be seen that the hydrodesulfurization activity trend corresponds to: NiMoP/FCC > NiMoP/MCM-41 > NiMoP/SBA-15. Furthermore, NiMoP/FCC catalyst is the only one that reached a sulphur concentration lower than 1000 ppm at temperatures higher than 360 °C. With NiMoP/MCM-41 catalyst, this result is only reached at 400 °C.

In Figure 3.19 it is also clear the different reactivity of the sulphur compound families present in the LCO [282]. On the one hand, benzothiophene and its derivatives are almost completely removed at 400 °C with conversions of 99.4, 99.7 and 98.6 % for the NiMoP/FCC, NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts, respectively. On the other hand, the dibenzothiophene and its derivatives are more refractory and the highest conversion of these compounds (with an initial concentration of 3609 ppm) is of 87.2 % and it is achieved with NiMoP/FCC catalyst at 400 °C.

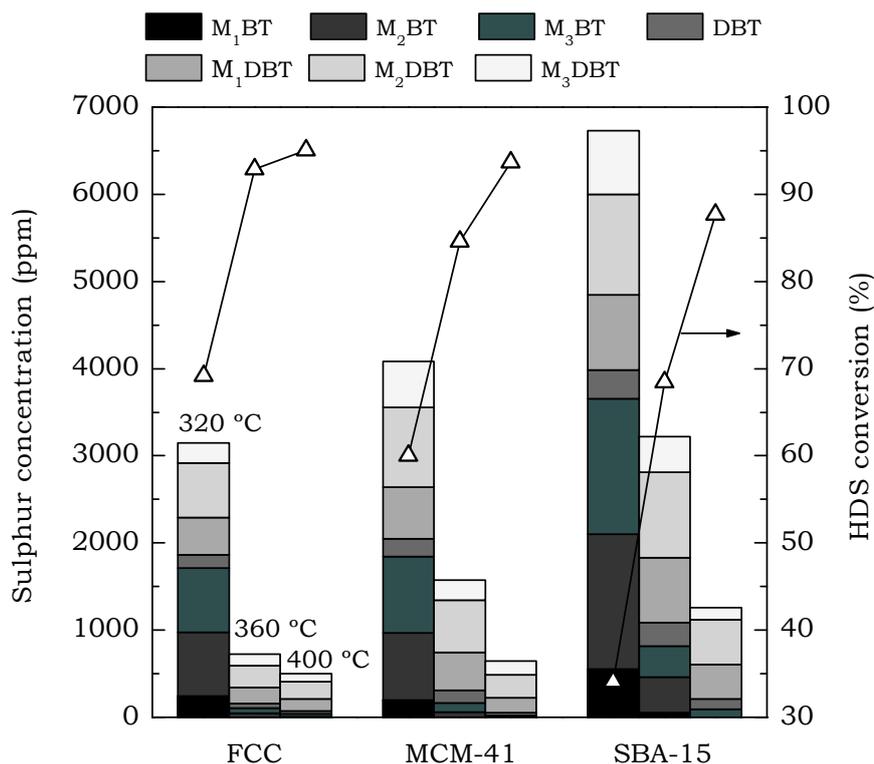


Figure 3.19. Comparison for different synthesized catalysts and effect of temperature, in LCO hydrodesulphurization conversion and sulphur compounds distribution of hydroprocessed products.

The aforementioned results can be justified considering the different properties of the catalysts (Table 3.3) and the importance of the porous structure and acidity in the hydroprocessing stages of LCO and other streams of high molecular weight [139,180,337]. Thus, the greatest conversion achieved with NiMoP/FCC catalyst can be attributed to the macroporous structure of the support, which makes easier the access of the LCO components. Moreover, the conversion will be favoured by its higher metal phase content and superficial dispersion. The elevated dispersion is boosted by the higher amount of P which favours the formation of type (II) Ni-Mo-S structures, highly dispersed on the catalyst surface. Therefore the existence of those structures added to the less acidic sites and the bigger porous structure favours all kind of reactions that take place in hydroprocessing of LCO (cracking, hydrogenation, hydrogenolysis, chain scission and ring opening).

On the other hand, the high activity of the NiMoP/MCM-41 catalyst, with a much lower average pore diameter, can be explained by the contribution of the high acidity and good dispersion of the metals (even though lower than that of NiMoP/FCC catalyst).

3.2.2.2. Hydrodearomatization

Figure 3.20 compares the distribution of the components of the liquid products for the three catalysts at three different reaction temperatures. According to the reaction mechanism established for the LCO hydroprocessing, 1-, 2- and 3-rings aromatic compounds are sequentially hydrogenated in the metallic sites of the catalyst, leading to naphthenes formation, leading them, in turn, to the formation of paraffins and isoparaffins after ring opening reactions [181,338].

According to this mechanism, in Figure 3.20 it can be seen that the polyaromatics compounds are partially converted into mono- and di-aromatics, diminishing the concentration of 2- and 3-ring aromatics, respectively, and increasing the concentration of 1-ring aromatics, as well as the concentration of paraffins and isoparaffins. Besides, it can be seen that the hydrodearomatization is favoured at higher temperatures, reaching a minimum value for aromatics of 52.7 wt% with NiMoP/MCM-41 catalyst at 400 °C. The increasing of the paraffins concentration reveals the capacity of the three catalysts to crack C–C bonds of naphthenic rings, which is also favoured at higher temperatures obtaining a maximum concentration of paraffins and isoparaffins of 42.3 wt% with NiMoP/MCM-41 catalyst at 400 °C.

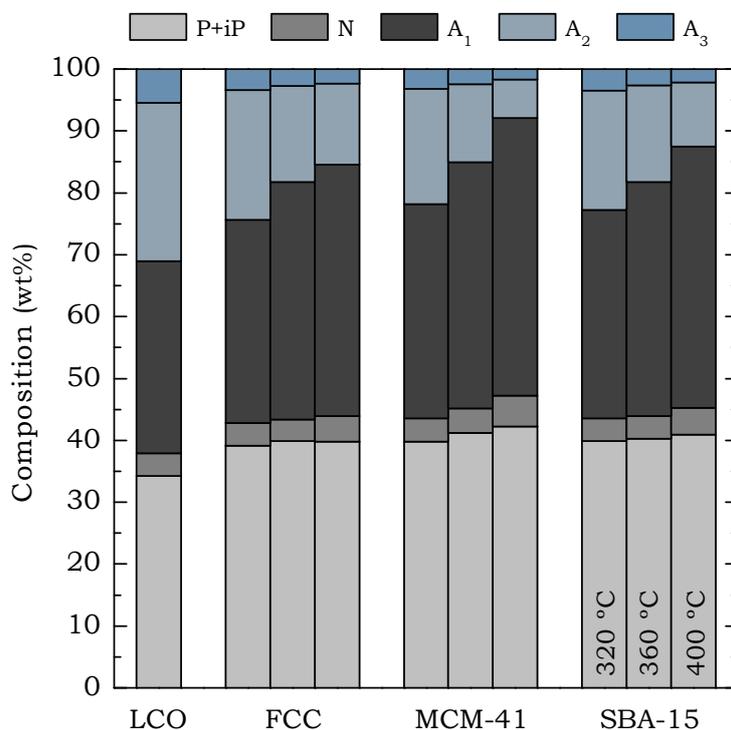


Figure 3.20. Effect of synthesized catalyst and temperature in the composition of hydroprocessed LCO.

With NiMoP/MCM-41 catalyst a reduction of the total content of aromatics and polyaromatics of 15 and 74.6 %, respectively, is achieved, while for NiMoP/FCC and NiMoP/SBA-15 catalysts the reduction of the total aromatics is of 9.7 and 11.8 %, respectively, and the polyaromatics reduction is of 50.3 and 59.7 %, respectively. According to the properties of the catalysts (Table 3.3) the higher hydrodearomatization activity of the NiMoP/MCM-41 catalyst could be attributed to its greater acidity as that is the required property for the formation of mono-aromatics via hydrogenolysis of saturated rings, that shifts the equilibrium of the previous hydrogenation reaction, obtaining a higher dehydrogenation conversion than that obtained with other two catalysts. As it has been previously explained, the best results for the three catalysts have been obtained at 400 °C. However, high acidities bring drawbacks related to the cracking and to the blocking of micro- and mesopores due to the coke deposition that diminishes the accessibility of the LCO molecules to the acidic sites [185].

3.2.2.3. Hydrocracking

The results of the simulated distillation of the liquid product (Figure 3.21) reveal that diesel and naphtha are the main fractions, with average concentrations of 55 and 37 wt%, respectively. These facts indicate that the cracking is moderate, with a HC conversion of about 35.9 %. The results for the different catalysts are very similar, being slightly better the performance of NiMoP/MCM-41 catalyst at 400 °C, as the amount of gasoil is reduced to 4.3 wt%, due to the higher acidity of this catalyst (Table 3.3).

These hydrocracking results, as well as the ones obtained with commercial catalysts (Section 3.1.2.3), report that the properties of the catalysts have very little influence on the product distribution. Although, the composition of naphtha and diesel fractions and their corresponding octane and cetane indexes (Figure 3.22) are highly dependent on the features of the catalysts.

Focusing on naphtha fraction (Figure 3.22a), a significant increase in the concentration of paraffins and isoparaffins with respect to LCO is obtained, from 13.5 wt% to values close to 37 wt%. This effect is boosted at higher temperatures as cracking and isomerization reactions are favoured [339]. Comparing the behaviour of the different catalysts, despite the fact that with NiMoP/ FCC and NiMoP/MCM-41 catalysts obtained naphtha fraction is slightly higher (36.4–39.8 and 35.5–39.7 wt%, respectively) than that obtained with NiMoP/SBA-15 catalyst (33.7–37.7 wt%), almost identical concentrations of paraffins and isoparaffins are obtained, within the range 35–38.2 %.

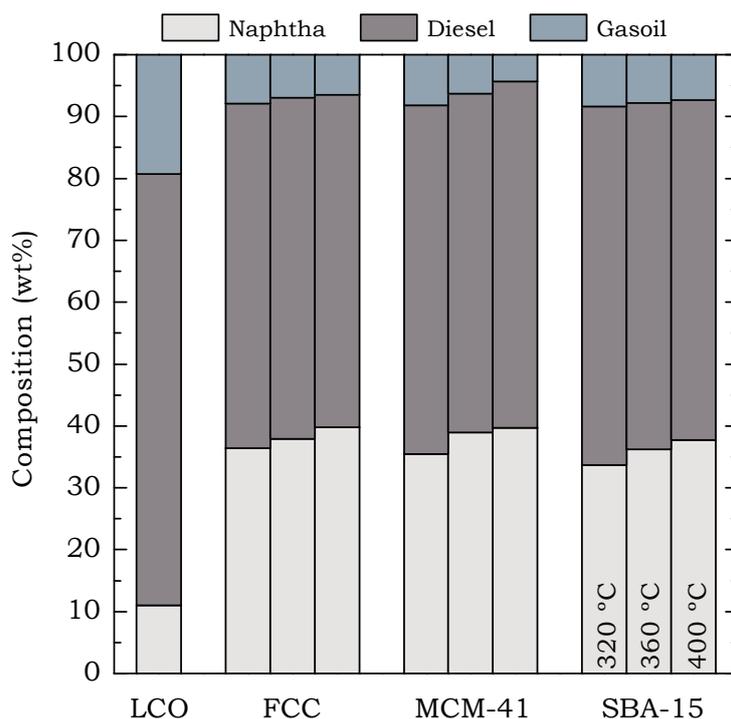


Figure 3.21. Effect of synthesized catalyst and temperature in the concentration of the liquid product lumps.

In spite of this similarity, attending to calculated values for octane index (dependent on sulphur content, isoparaffins concentration and aromatics content), it can be assured that different catalytic routes are favoured with one or another catalyst. Thus, with NiMoP/FCC catalyst lower values for RON index have been obtained, as a consequence of the lower sulphur content and the reduction of aromatics compounds in the hydroprocessed LCO. Moreover, calculated values for RON index with NiMoP/MCM-41 catalyst are lower than those of NiMoP/FCC catalyst, but this difference is reduced at 400 °C reaching values of 82.3 and 82.5, respectively. This approach is due to the higher hydrogenation activity of NiMoP/MCM-41 catalyst that leads to a lower content of aromatics (20.2 and 21.5 wt%, respectively) despite the sulphur content is higher than that of NiMoP/FCC catalyst (642 and 498 ppm, respectively). On the other hand, at 400 °C it is also reduced the difference between RON values of NiMoP/SBA-15 catalyst with respect to the rest of the catalysts. In this case, both sulphur content (1260 ppm) and aromatics ratio in the products (57.5 %) are quite high; and the increase in RON values can only be attributed to a higher isoparaffins content because isomerization reactions of lineal paraffins are favoured with NiMoP/SBA-15 catalyst.

Figure 3.22b shows the effect of the catalyst and reaction temperature in the composition of diesel fraction and cetane index. A notorious reduction in the amount of diesel is observed with respect to LCO, from 67 to 52.8–55.9 %wt.

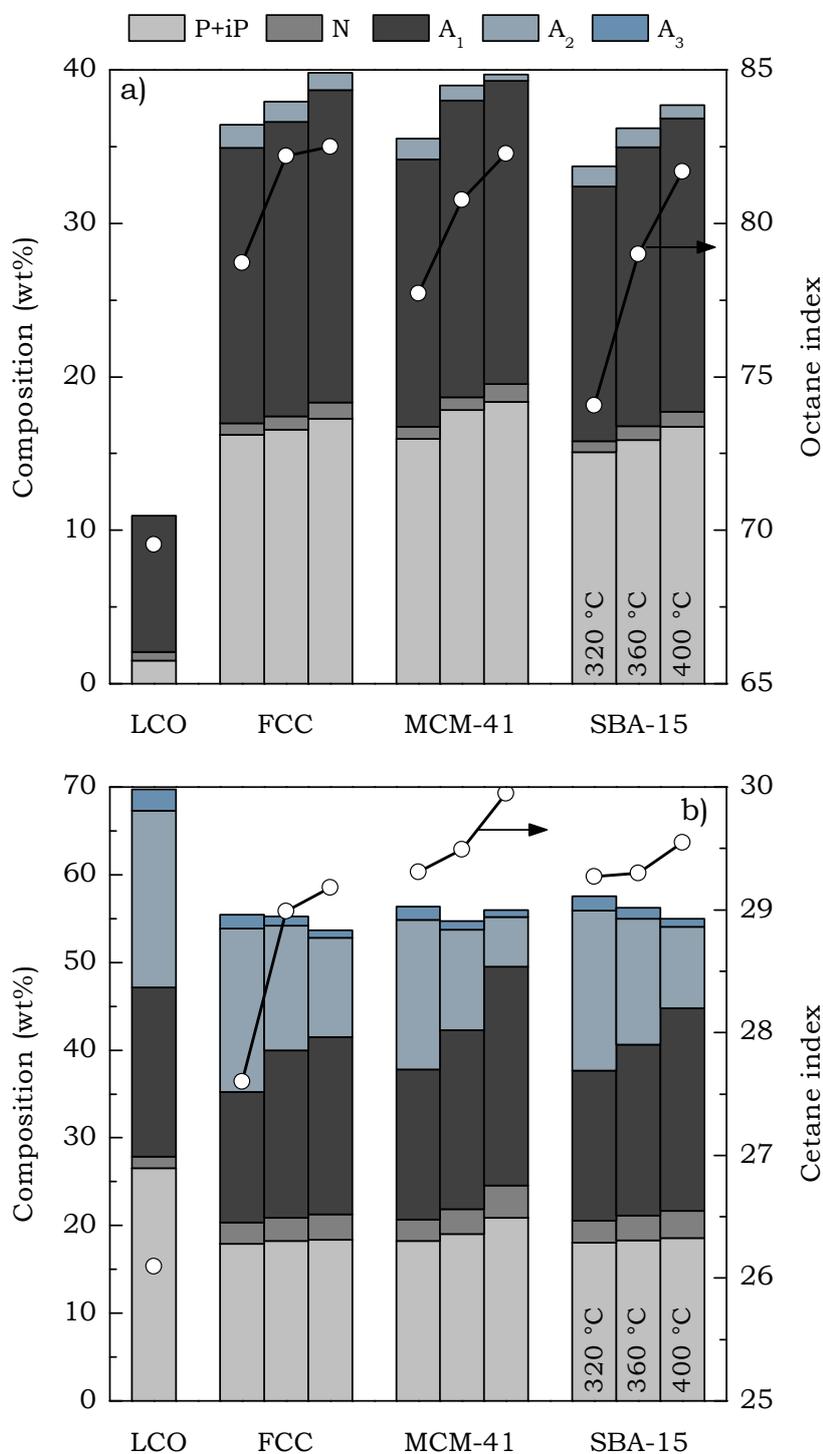


Figure 3.22. Comparison for the different synthesized catalysts and effect of temperature in the composition and octane index of naphtha fraction (a) and in the composition and cetane index of the diesel fraction.

Total aromatics concentration in diesel fraction remains steady (~60 %) independently of used catalyst or reaction temperature. However, analyzing in detail the composition of aromatics fraction, significant differences can be appreciated. On the one hand, at higher temperatures, 2- and 3-ring aromatics content diminish significantly leading to the formation of 1-ring aromatics. Comparing the activity of the different catalysts, with NiMoP/MCM-41 catalyst a higher hydrogenation of polyaromatics to monoaromatics is achieved, as well as the lowest total aromatics concentration and, consequently, the highest of naphthenes. NiMoP/SBA-15 catalyst has the second better hydrogenation capacity, being the NiMoP/FCC catalysts the worst catalyst to hydrogenate aromatic rings. Attending to calculated cetane index values, the results follow the same trend as the results of aromatics depletion. In this way, higher cetane index values are obtained at higher temperatures, being the NiMoP/MCM-41 catalyst the one with the highest cetane index values.

3.2.3. Catalyst deactivation

Given the importance of catalysts deactivation, in this case fast and prior to reaching the pseudo stability state in which results have been obtained, deposited coke has been analyzed. In Figure 3.23 the N₂ sweeping and coke combustion at programmed temperature (TPS and TPO, respectively) are shown for the three used catalysts. The contents of coke precursors and coke (displayed in Table 3.5) have been determined from the area below the curves depicted in Figure 3.23.

After analyzing the coke precursors content of the samples, it can be seen the following trend for coke precursors content: NiMoP/SBA-15 > NiMoP/MCM-41 > NiMoP/FCC. This order corresponds to the different capacity of the supports to retain the components of the reaction medium in their porous structure. The lower value (16.03 wt%) corresponds to NiMoP/FCC catalyst, which also requires a lower temperature for the desorption of retained compounds (186.5 °C) than that required for NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts (204.5 °C). This result can be attributed to the hierarchical porous structure of the discarded FCC catalyst used as support. This macroporous matrix is suitable to make easier the entrance of the LCO molecules to the active sites, but also to minimize the retention of the heaviest molecules as it favours their diffusion outside the catalyst particles.

Comparing the results of the coke combustion for the three used catalysts, it can be seen that coke content (Table 3.5), as well as, TPO profiles (Figure 3.23) are different. The less coke content for the NiMoP/FCC (2.42 wt%) catalyst can be related to the properties of the FCC catalyst (weak acidity and presence of a macroporous matrix). The role of these properties has been well established in the catalytic

cracking and is crucial to mitigate the coke formation in the hydroprocessing [140,340]. Wang et al. [341] have studied the mechanism of coke formation in the deep hydroprocessing of vacuum residue (VGO), obtaining that coke is mainly formed by fast condensation of intermediate polyaromatics obtained after a hydrogenation and latter cracking of phenanthrene and pyrene molecules, to form heavier compounds. In addition to the proper porous structure, the cracking capacity of strong acidic sites of NiMoP/FCC catalyst (Table 3.3) is a crucial factor to limit the development of coke.

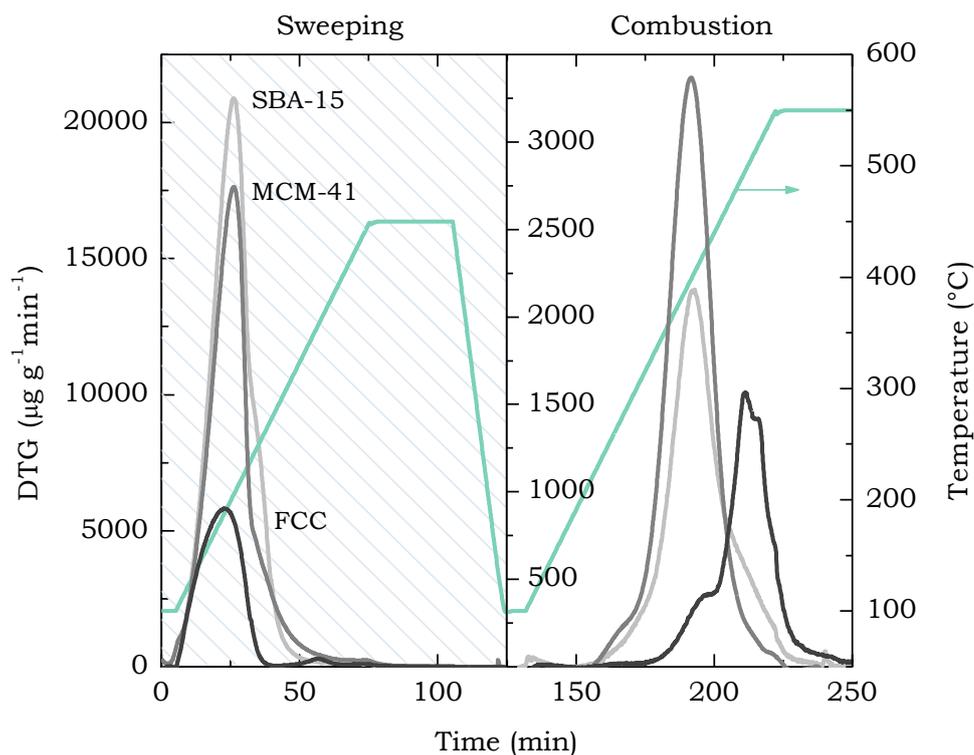


Figure 3.23. Profiles of coke sweeping and combustion stages for synthesized catalysts used in LCO hydroprocessing.

In the TPO profiles plotted in Figure 3.23, it can be seen that coke combustion over NiMoP/SBA-15 and NiMoP/MCM-41 catalysts start at lower temperature and leads to well defined peaks, with the maximum combustion rate at around 400 °C. However, the TPO profile for NiMoP/FCC catalyst corresponds to the combustion of a heterogeneous coke, which shows only a shoulder at 400 °C and a maximum in the 500–520 °C range. The greater difficulty in the combustion of the NiMoP/FCC catalyst can also be related to the porous structure of this catalyst that allows the entrance of big molecules from LCO. The macroporous of the matrix ease the condensation reactions of these polyaromatics towards structures that burn at higher temperatures due to its low H/C ratio [55].

Another remarkable fact is that combustion temperature and coke content (2.42 wt%) of the used NiMoP/FCC catalyst are inside the usual range in the FCC unit, so it is expected that this catalyst can recover its activity by means of regeneration via coke combustion in oxidizing atmosphere. The character of equilibrated material of the support guarantees that it will maintain its properties (porous structure and acidity) along reaction-regeneration cycles, which is a clear advantage for the industrial use of the discarded FCC catalyst as a support of LCO hydroprocessing catalyst.

Table 3.5. Coke precursors and coke contents in used synthesized catalysts.

Catalyst	FCC	MCM-41	SBA-15
Coke precursors (wt%)	16.03	31.43	39.81
Coke (wt%)	2.42	6.82	4.62

The key role of the porous structure of the support becomes clear when the superficial properties of the used catalysts are studied and compared with those of the fresh catalysts (Table 3.3). In Figure 3.24a the N₂ adsorption-desorption isotherms for the used catalysts after N₂ sweeping, in order to remove hydrocarbons retained within the pores, are shown. From these results, their superficial properties have been obtained (Table 3.6).

Table 3.6. Properties of the used catalysts after N₂ sweeping.

Catalyst	FCC	MCM-41	SBA-15
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	42	114	149
V _{P/P0=0,2} ^{Ads} (mL g ⁻¹)	11.7	32.3	42
V _{P/P0=0,5} ^{Ads} (mL g ⁻¹)	12.7	49.7	61
V _{P/P0=0,5} ^{Des} (mL g ⁻¹)	12.9	55.7	63
Mesopore vol. (mL g ⁻¹)	0.045	0.12	0.28
Average pore diameter (nm)	16.0	6.2	11.0

The adsorption-desorption isotherms are type IV, with hysteresis cycles type H1, the same as for the fresh catalysts, characteristic of mesoporous materials. But, a remarkable blocking of the micro and mesopores is seen, leading to a reduction of the surface area for the three catalysts, revealing at the same time the selective coke deposition in the different size pores. In this way, the specific surface of the used NiMoP/FCC and NiMoP/SBA-15 catalysts is about half of that corresponding to the fresh catalysts (Table 3.3), whereas, the specific surface of the NiMoP/MCM-41 catalyst has decreased by the third part.

Besides, the mesopore average pore diameter of NiMoP/FCC catalyst has decreased from 26.6 to 15.0 nm, revealing that coke deposition takes place in macro and mesopores of the catalyst, leading to smaller species. However, the average pore volume of NiMoP/MCM-41 and NiMoP/SBA-15 catalysts remains practically constant indicating a homogeneous blocking of mesopores in both catalysts.

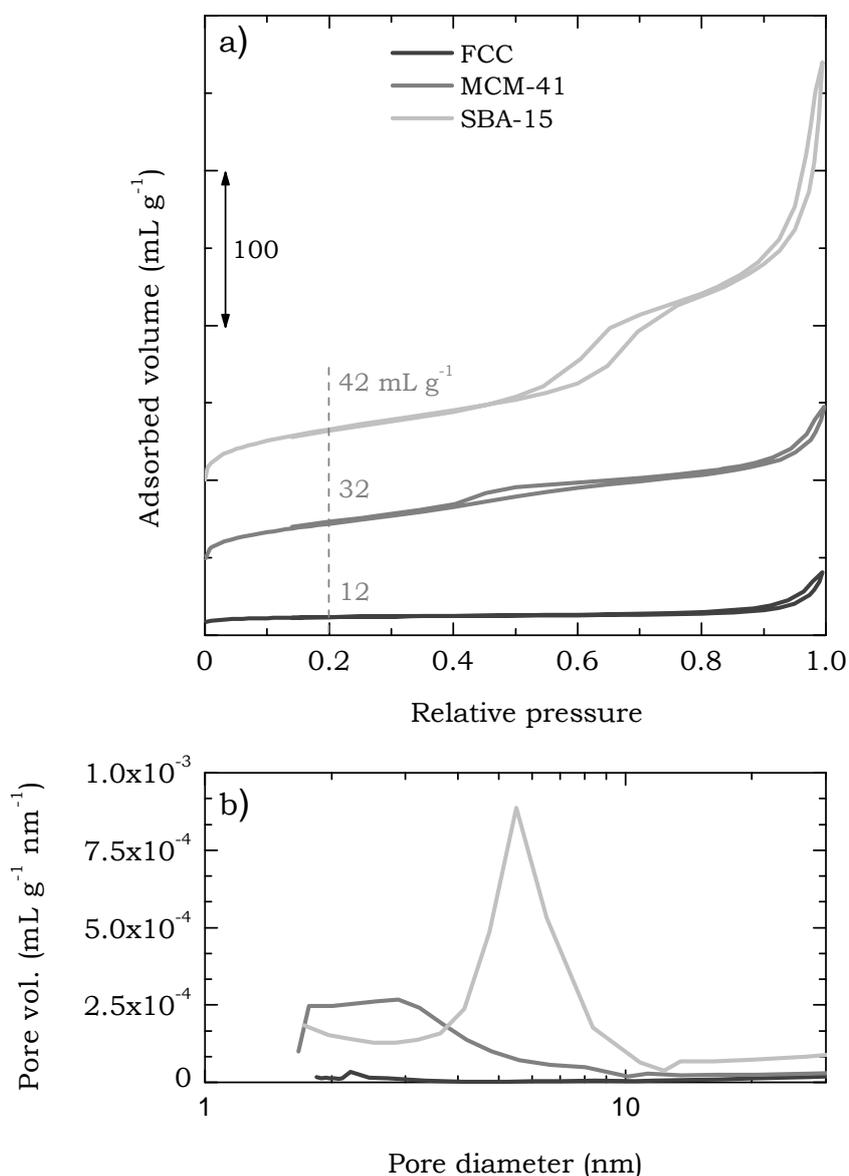


Figure 3.24. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the used catalysts.

CHAPTER 4

Lump based kinetic modelling of the hydroprocessing of LCO

4. LUMP BASED KINETIC MODELLING OF THE HYDROPROCESSING OF LCO

In this Chapter a lump based kinetic model is established for the hydroprocessing of LCO on a NiMo/SiO₂-Al₂O₃ commercial catalyst. The model quantifies individually the extent of implied reactions, thus, hydrodesulphurization, hydrocracking and hydrodearomatization. The consideration of the three different phenomena within the kinetic modelling, looking for different goals, is a useful strategy in order to simulate the behaviour of the reactor. Therefore, hydrodesulphurization of the LCO should be maximized (essential for a later process of hydrocracking using a noble metal based catalyst) as well as hydrodearomatization, but with a moderate and controlled extent of hydrocracking reactions, to obtain a high yield of commercially interesting naphtha and diesel fractions. Employed methodology for the proposal of kinetic schemes and parameters, calculation of kinetic parameters and discrimination between models, has been based on progress achieved in previous Doctoral Thesis within the research group, where lump based kinetic models were proposed for the hydroprocessing of pyrolysis gasoline (PyGas) [342] and of scrap tyres pyrolysis oil (STPO) [2].

NiMo/SiAl catalyst has been the one selected for the study as its composition is representative of the most industrially used catalysts in the hydroprocessing of heavy fractions, and, as previously seen in Section 3.1.2, this catalyst shows a good overall kinetic behaviour in considered reactions (HDS, HDA and HC).

4.1. METHODOLOGY

LCO hydroprocessing runs have been carried out in the fixed bed reactor unit using the NiMo/SiAl catalyst, under the following conditions:

- 320–400 °C
- 80 bar
- Space time (τ): 0–0.5 g_{cat} h g⁻¹LCO
- Time on stream (TOS): 0–8 h
- Volumetric H₂:LCO ratio: 1000 LN L⁻¹

It should be mentioned that employed results correspond to TOS = 8 h, after checking that for TOS > 6 h, the catalyst has reached a stability state, in which H₂S adsorption and coke deposition have reached the equilibrium and posterior deactivation is insignificant.

As a general trend, proposed reaction schemes for hydrocracking, hydrodesulphurization and hydrodearomatization are composed of j reactions where i lumps take part. Therefore, kinetic equations of the formation of each i lump are defined as:

$$r_i = \sum_j v_j r_j \quad (4.1)$$

where r_i and r_j are the formation velocity of i lump and j reaction, respectively, and v_i is the stoichiometric coefficient of the i lump in each j reaction.

The system of kinetic equations (differential equations) considered for each reaction scheme, has been solved by developing a program using Matlab, following the scheme shown in Figure 4.1. The main program reads the experimental data, as well as, the initial values assigned to the kinetic parameters and activation energies, so it can start with the iterative process. The function *fminsearchbnd*, obtained by modifying the Matlab function *fminsearch* adding bounds to quadratically transformed variables, is used to determine the numeric values of the kinetic parameters that minimize the sum of errors in regression between predicted and actual empirical values of data by using the function *ode45*. Thus, the parameters that minimize the following objective function are calculated:

$$OF = \sum_{i=1}^{n_i} \left(\frac{x_i^* - \bar{x}_i}{\bar{x}_i} \right)^2 \quad (4.2)$$

where x_i^* is the mass fraction of lump i , \bar{x}_i is the corresponding predicted value and \bar{x}_i^* is the arithmetic mean of experimental mass

fractions of lump i . It should be noted that in hydrodesulphurization the values of x_i^* and x_i correspond to sulphur concentrations (in ppm) in each family (lumps) of sulphur compounds.

Finally, results are displayed in an Excel file where both kinetic parameters (kinetic parameters at the reference temperature of 360 °C and activation energies) and required statistics to define the goodness of fit are exported.

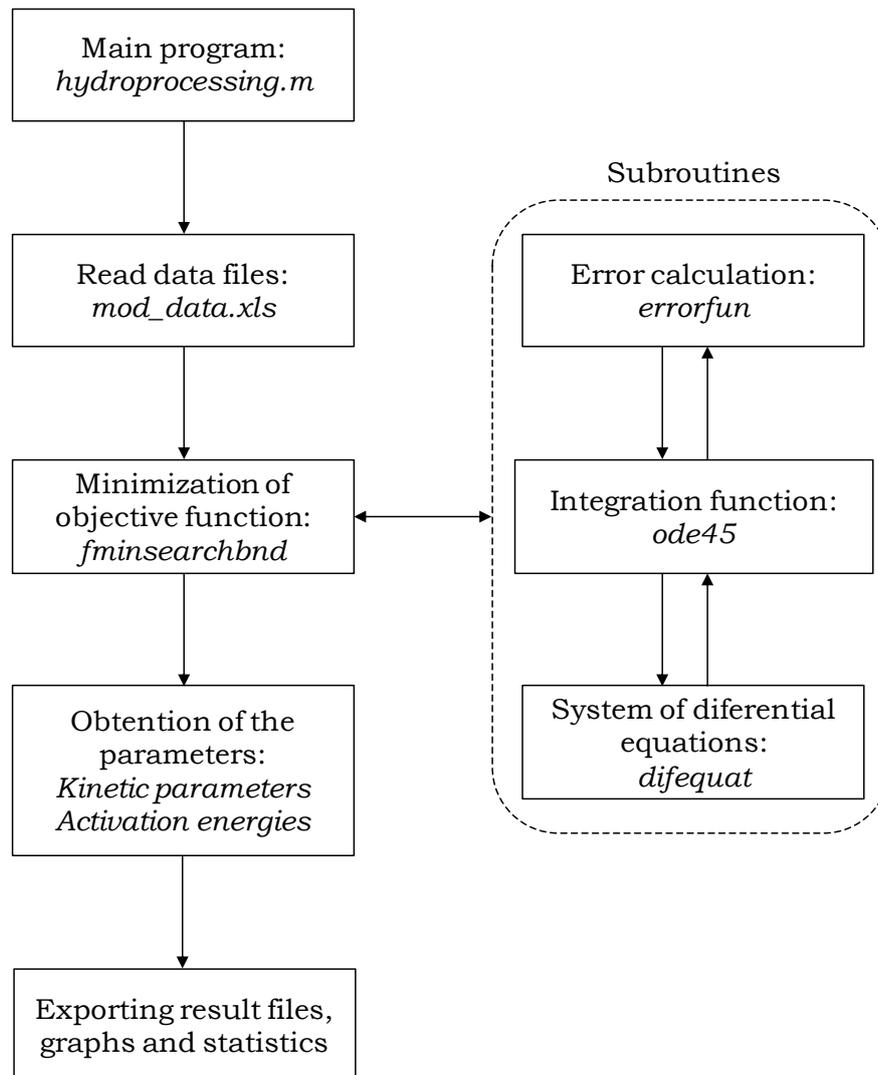


Figure 4.1. Block diagram for the computation of the kinetic parameters in the lump base kinetic modelling.

Furthermore, the calculation requires the determination of the concentration of dissolved H_2 in LCO, which depends on fugacity, activity coefficient and H_2 solubility in the LCO. These parameters have been calculated following the empirical correlations described by Riazi et Roomi [343], taking into account the aromatic nature of the LCO, that conditions the solubility of the H_2 [344].

4.2. HYDRODESULPHURIZATION

4.2.1. Experimental results

Figure 4.2 shows the evolution of the different sulphur species at different temperatures and space times. It should be mentioned that, due to the different concentration of the families, the scale of ordinate axis is different for each graph. As observed, an increase on space time (and therefore in the amount of catalyst loaded in the reactor) significantly reduces the sulphur concentration. Cao et al. [345] and Wang et al. [346] reported very similar effect of space time working with NiMo catalysts supported on SBA-16 and mesoporous Al₂O₃, in the hydrodesulphurization of pure sulphur compounds.

Considering the original concentrations of the different sulphur families in the LCO (Table 2.3) and in reaction products, it should be pointed out that both BT and the whole M₁BT family are totally hydrodesulphurized in the range of studied operating conditions. The reactivity of the M₂BT and M₃BT-type species (Figure 4.2a and b, respectively) is also noteworthy, as they are completely removed for space times higher than 0.2 g_{cat} h g⁻¹LCO and above 360 °C.

Focusing on initial concentrations of refractory sulphur families of the LCO (Table 2.3) and the most favourable HDS conditions, at 0.5 g_{cat} h g⁻¹LCO and 400 °C, dibenzothiophene has a higher reaction velocity than its alkyl derivatives, reaching conversions of 77–100 % (Figure 4.2c). Between its alkyl derivatives, the M₃DBT-type species are the ones with the highest hydrodesulphurization velocity (Figure 4.2f). This result show how relevant the position of alkyl substituents is, as substituents located close C–S bonds reduce their HDS activity and change the ratio between rates of the two HDS routes (Figure 1.15) [347,348]. The lower reactivity of M₁DBT and M₂DBT families (Figure 4.2d and e, respectively) can be explained because their alkyl substituents are mainly located in 4- and 4,6- positions, respectively. This species are the most refractory sulphur compounds and both steric hindrance and electronic factors are claimed to be responsible for their low reactivity [349].

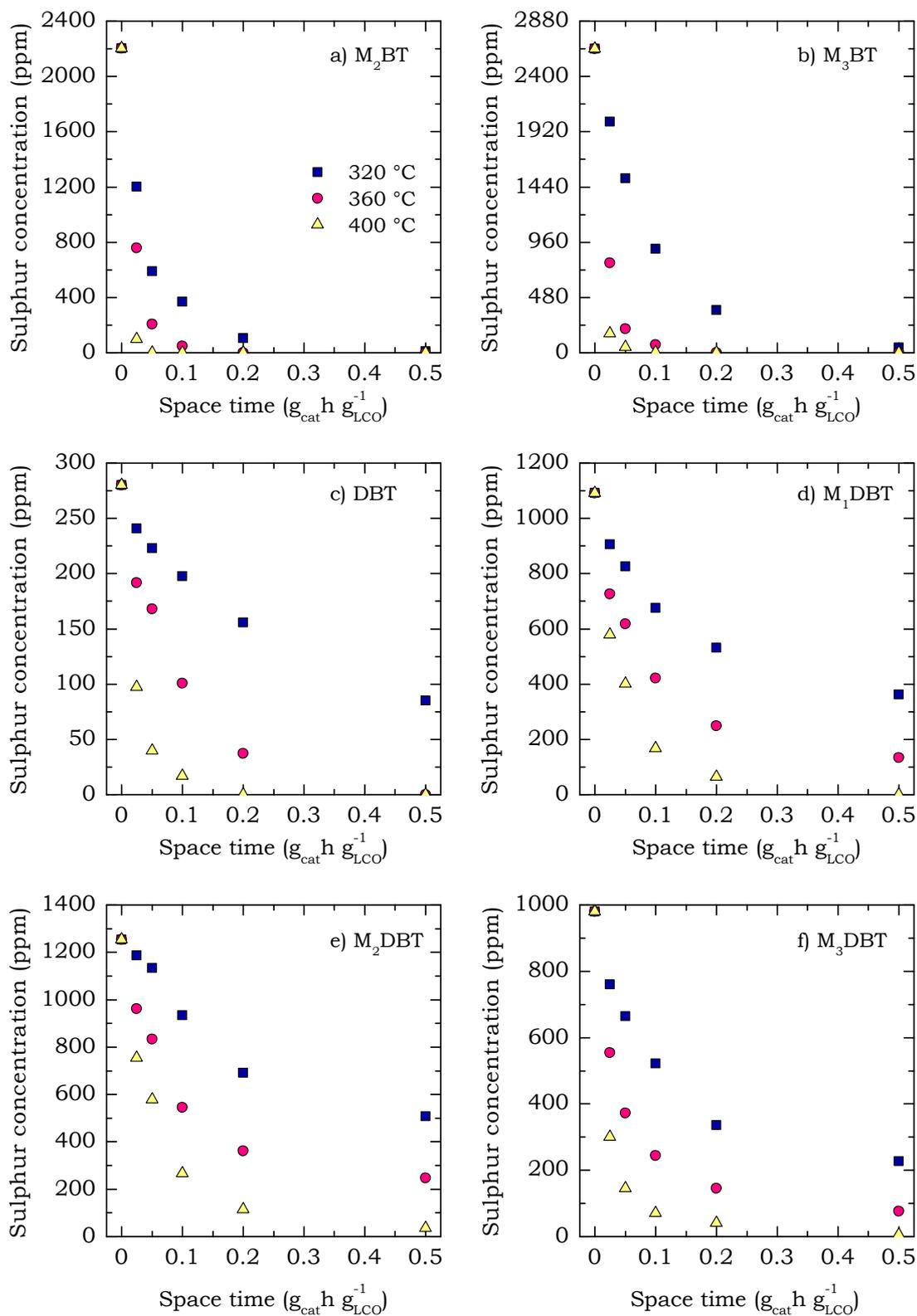


Figure 4.2. Effect of temperature and space time on the removal of the M_2BT (a), M_3BT (b), DBT (c), M_1DBT (d), M_2DBT (e) and M_3DBT (f) species (lumps) on the hydroprocessing of LCO.

4.2.2. Kinetic modelling

Langmuir-Hinshelwood (LH) type of mechanism, which postulates that the surface reaction takes place only between two adjacently adsorbed reactants, is the most common form expression for HDS kinetics [350–352]. Besides, H₂S produced from reactive sulphur compounds in the early stage of the reaction is one of the main inhibitors for HDS of the unreactive species [353], therefore, it should be considered in kinetic equations by including an equilibrium constant for adsorption (K_{H_2S}).

Regarding obtained experimental results (Section 4.2.1), the kinetics of the hydrodesulphurization of BT and M₁BT families have been impossible to determine, so due to their high velocity this reactions can be assumed instantaneous. Thus, the study has only included the evolution of the 6 lumps shown on Figure 4.2.

In order to establish the kinetic equations, the following assumptions have been done: i) HDS reactions are irreversible and first order reactions with respect to the concentration of each reactant; ii) there is no interaction between the different sulphur species, so the hydrodesulphurization of the different sulphur species occurs concurrently via independent reactions; iii) due to the large excess of H₂ used in the experiments a constant concentration of it can be assumed; iv) the equilibrium constant for H₂S adsorption is (initially) considered independent of reaction temperature; and, v) catalyst deactivation is insignificant, so it can be omitted. With these premises, the reaction rate for each sulphur species has been defined as:

$$-\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{k_i' x_i x_{H_2}}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} = \frac{k_i x_i}{(1 + K_{H_2S} x_{H_2S})^2} \quad (4.3)$$

where k_i is the hydrodesulphurization kinetic parameter for the i species, x_i is the sulphur concentration (ppm) of the i lump, and x_{H_2} and x_{H_2S} are the mass fractions of H₂ and H₂S in the reaction medium, respectively. The exponent 2 of the denominator in Eq. (4.3), in concordance with general principles of LH, is representative of the number of active sites in adsorption for H₂S [354].

To avoid the dependence of pre exponential factor and activation energy in the calculation, kinetic parameter has been related to temperature by means of reparametrized Arrhenius equation (Eq. (1.8)).

The obtained parameter values are listed in Table 4.1. According to these values, the model predicts that hydrodesulphurization of M₂BT and M₃BT lumps is faster than that of refractory species, with kinetic parameters 4 times bigger. Comparing the reactivity of refractory

species, the model predicts the trend: $M_3\text{DBT} > M_1\text{DBT} > M_2\text{DBT}$, as explained in Section 4.2.1, due to the position of their substituents.

Table 4.1. Kinetic parameters for the HDS model.

<i>Lump</i>	$k_{i,360} \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
$M_2\text{BT}$	87.95	76.58
$M_3\text{BT}$	83.48	120.11
DBT	23.96	122.52
$M_1\text{DBT}$	21.26	83.72
$M_2\text{DBT}$	15.97	88.76
$M_3\text{DBT}$	34.78	93.71

The quality and accuracy of the fitting can be evaluated from the parity diagram (Figure 4.3) representing experimental and calculated data, as well as from the comparison between the results predicted by the model equation (lines) and the experimental (symbols) in Figure 4.4.

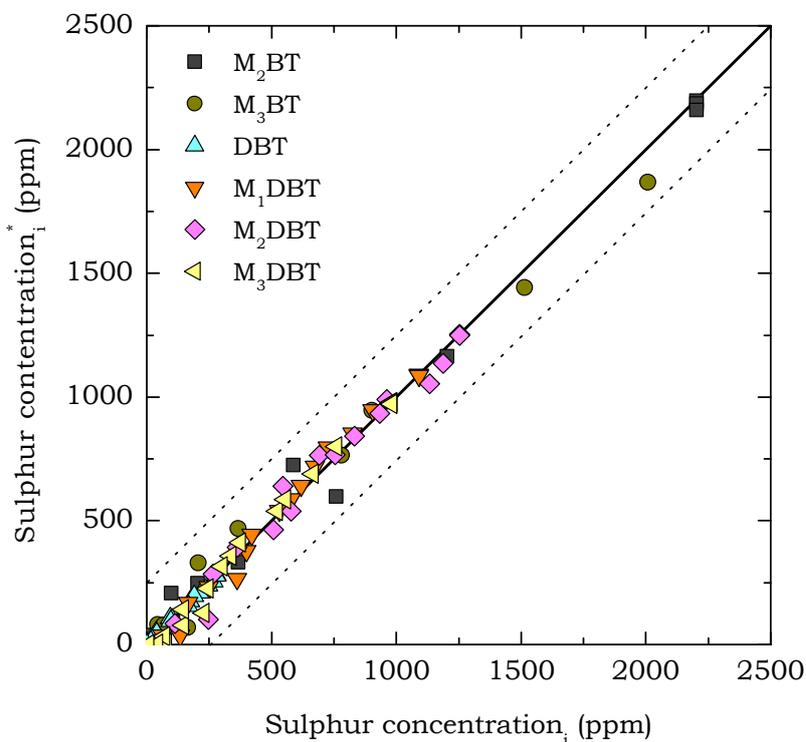


Figure 4.3. Parity diagram for the proposed HDS kinetic model.

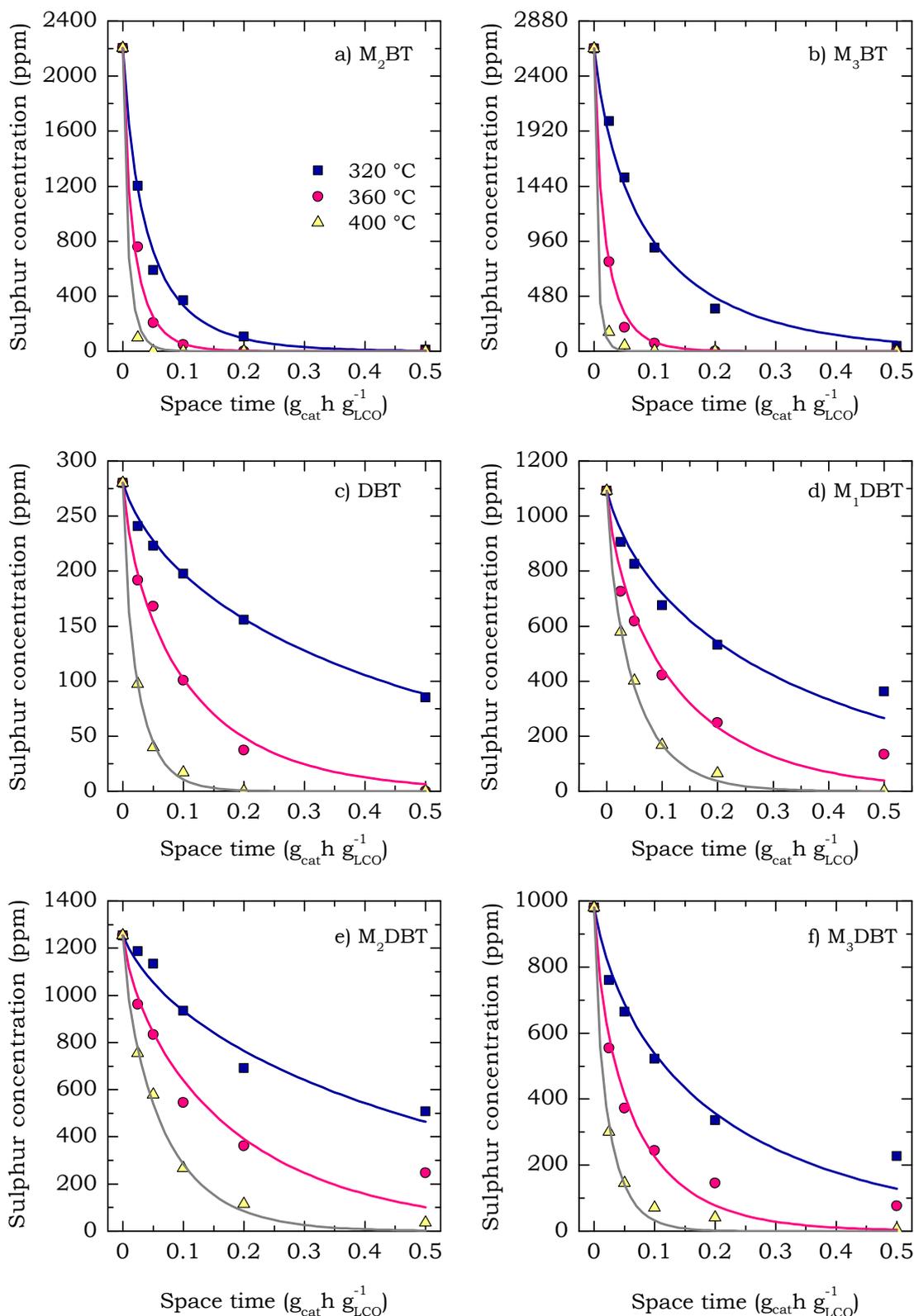


Figure 4.4. Comparison between the experimental data (symbols) and predicted data (lines) for the evolution of M_2BT (a), M_3BT (b), DBT (c), M_1DBT (d), M_2DBT (e) and M_3DBT (f) lumps.

Analyzing the effect of temperature in the results shown in Figure 4.4, it can be seen that the increase in HDS conversion for more refractory compounds (Figure 4.4d-f) is more pronounced raising the temperature from 320 to 360 °C than from this latter temperature to 400 °C, which is not fully predicted by the model. This result is in concordance with the results obtained by Mann et al. [355] on the hydrotreatment of heavy gasoil with a NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst, proving that a higher increase is obtained in hydrodesulphurization conversion raising the temperature in the range 300–350 °C than in the range 350–400 °C.

The goodness of fit of results depicted in Figure 4.4 was not improved considering the equilibrium parameter for H₂S adsorption temperature dependent. Therefore, the deviation of the fitting can be attributed to the higher internal diffusional limitations of refractory compounds on the catalyst particles at higher temperatures, so that real activation energy is higher than calculated.

4.3. HYDRODEAROMATIZATION

4.3.1. Experimental results

The evolution of the concentration with space time of the lumps in hydroprocessed LCO (P+iP, N, A₁ and A₂₊) at studied temperatures is shown in Figure 4.5. As it can be seen, at higher space times a notorious reduction of polyaromatics concentration and the subsequent increments of 1-ring aromatics, naphthenes and paraffins and isoparaffins concentrations are attained. It is noteworthy to point out that at space times higher than 0.2 g_{cat} h g⁻¹LCO an apparent equilibrium state is reached as the composition of obtained reaction products is similar to that obtained for 0.5 g_{cat} h g⁻¹LCO. This phenomenon was already observed by other authors [282,298].

4.3.2. Kinetic modelling

Kinetic modelling has been carried out according to the lumps of compounds shown in Figure 4.5. Thus, lumps A₂ and A₃ have been grouped into lump A₂₊, in order to obtain a simpler reaction scheme without losing quality in its representation, as the only reaction that 3-ring aromatics (lump A₃) are subjected to is their conversion into 2-ring aromatics (lump A₂) [356]. Furthermore, the concentration of 2-ring aromatics in the feedstock is close to 4 times the concentration of 3-ring aromatics.

In this case, the relation between the lumps corresponds to a complex system of individual reactions. Figure 4.6 shows the kinetic schemes, involving four lumps (P+iP, N, A₁ and A₂₊), proposed to describe the reactions of hydrodearomatization that take place on the hydroprocessing of LCO. Scheme A (Figure 4.6a), the simplest one, considers that different lumps are formed by reversible reactions in series. In the following schemes possible alkyl cleavages from 1-ring aromatics (scheme B, Figure 4.6b) and 2⁺-ring aromatics (scheme C, Figure 4.6c) are added, leading to the formation of paraffins. The consideration of reversibility is based on, as detailed in Section 4.3.1, the apparent equilibrium state reached by composition media for high space time values ($\tau = 0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}\text{LCO}$). This state can be attributed to the reversibility of implied individual hydrogenation reactions.

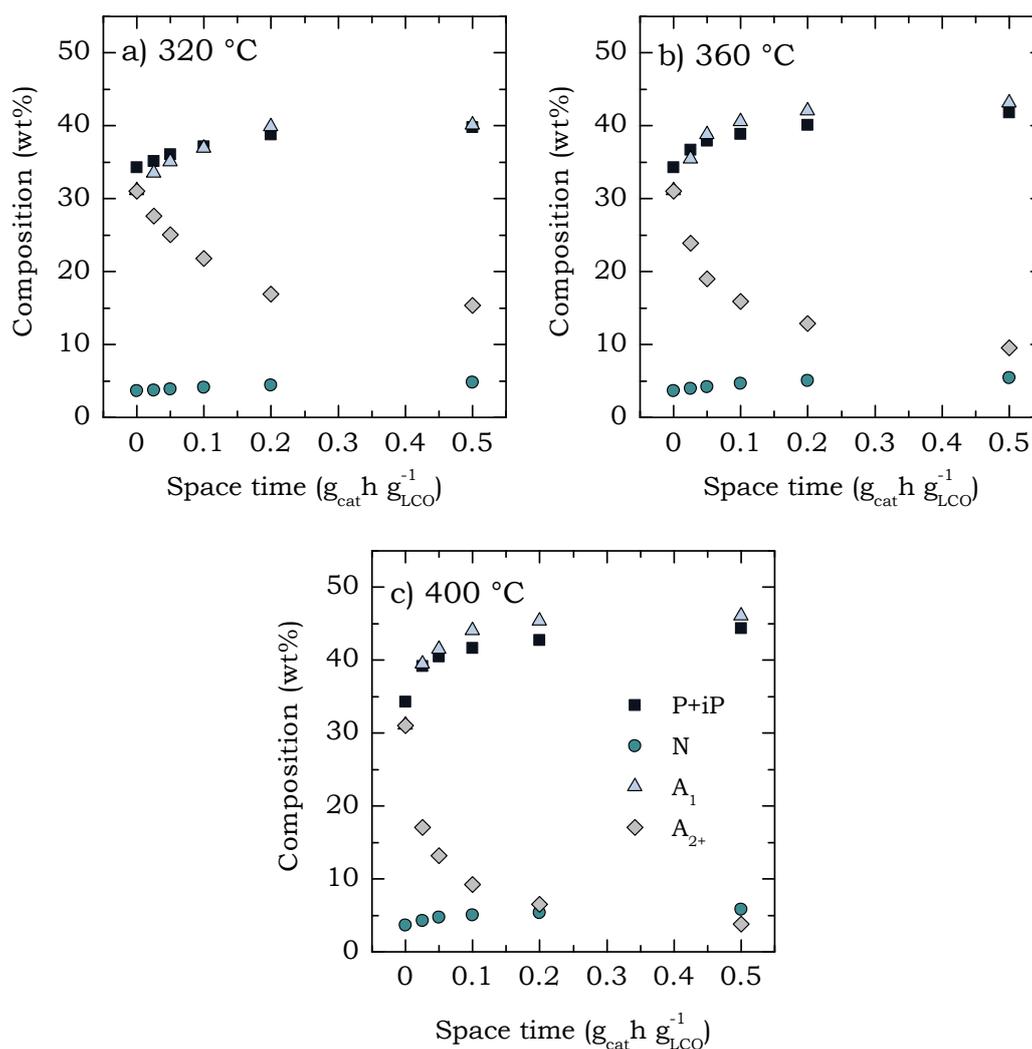


Figure 4.5. Evolution with space time of concentration of the paraffins and isoparaffins (P+iP), naphthenes (N), 1-ring aromatics (A_1), and 2⁺-ring aromatics (A_{2+}) lumps, at temperatures of 320 (a), 360 (b) and 400 °C (c).

Therefore, equilibrium parameters for each j stage of the kinetic scheme have been defined as:

$$K_{eq,j} = \frac{k_j}{k_{-j}} = \frac{[Prod]_j}{[React]_j} \quad (4.4)$$

where k_j and k_{-j} are the direct and reverse kinetic parameters, respectively, of reaction j .

Due to complexity of the feedstocks and of considered lumps, equilibrium parameters have not been determined from thermodynamic properties of the components, but from experimental data at the highest

value of space time ($\tau = 0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$), obtaining the following empiric correlations with dependence on temperature:

$$K_{\text{eq},1} = 1.798 \cdot 10^{-3} T^2 - 1.175 T + 1.945 \cdot 10^2 \quad (4.5)$$

$$K_{\text{eq},2} = -2.414 \cdot 10^{-6} T^2 + 1.814 \cdot 10^{-3} T - 2.135 \cdot 10^{-1} \quad (4.6)$$

$$K_{\text{eq},3} = 1.962 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.492 \cdot 10^{-1} T + 3.594 \cdot 10^1 \quad (4.7)$$

where $K_{\text{eq},1}$ corresponds to the equilibrium between lumps A_{2+} and A_1 , $K_{\text{eq},2}$ the equilibrium between lumps A_1 and N , and $K_{\text{eq},3}$ to the equilibrium between lumps N and $P+iP$.

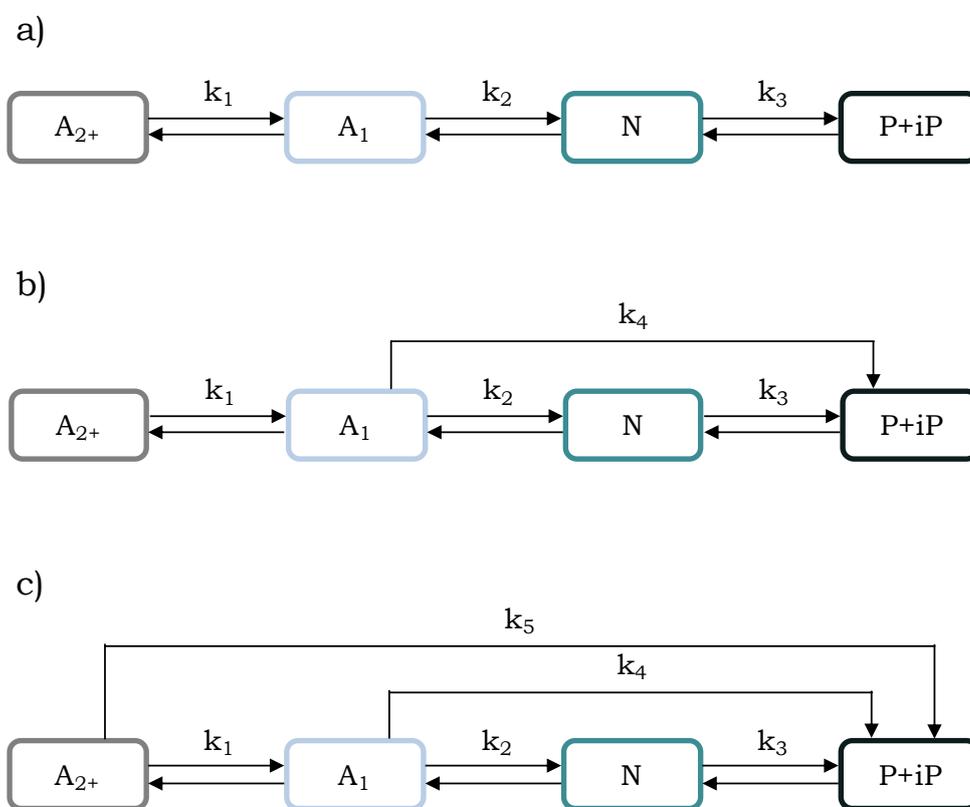


Figure 4.6. Proposed reaction schemes for hydrodearomatization.

After an intensive search in the literature, we have not found equilibrium parameters for systems of such complexity and for operation conditions similar to those used in this study: liquid-vapour system, 80 bar and high temperature (320–400 °C). Nevertheless, for a simpler process, such as benzene hydrogenation to cyclohexane in gas phase, Carrero-Mantilla and Llano-Restrepo [357] have obtained an empiric correlation to determine the equilibrium parameter, obtaining similar values to those calculated by Eq. (4.6). Besides, equilibrium parameter $K_{\text{eq},2}$ reaches its maximum value at 376 °C, indicating that at

higher temperatures, as reaction is highly exothermic, reverse reaction is favoured. Phenomenon also observed by Mapiour et al. [358] at 380 °C in the hydroprocessing of heavy gasoil.

In view of the above, kinetic model for HDA has been proposed assuming that: i) aromatic compounds are formed by two different lumps: mono and polyaromatics, grouping in a single lump 2- and 3-ring aromatics; ii) each of the aromatic lumps acts as reactant and product of reversible hydrogenation reactions; iii) due to the large excess of H₂ used in the experiments, hydrogenation reactions are of pseudo first order with respect to aromatics concentration; iv) reverse reactions are of first order with respect to products, and v) catalyst deactivation is insignificant, so it can be omitted. Hence, the equations that describe the evolution with space time of the concentration of each lump are:

$$\frac{dx_{A_2}}{d\tau} = -k_1 \left(x_{A_2} x_{H_2} - \frac{x_{A_1} x_{H_2}}{K_{eq,1}} \right) - k_5 x_{A_2} x_{H_2} \quad (4.8)$$

$$\frac{dx_{A_1}}{d\tau} = k_1 \left(x_{A_2} x_{H_2} - \frac{x_{A_1} x_{H_2}}{K_{eq,1}} \right) - k_2 \left(x_{A_1} x_{H_2} - \frac{x_N x_{H_2}}{K_{eq,2}} \right) - k_4 x_{A_1} x_{H_2} \quad (4.9)$$

$$\frac{dx_N}{d\tau} = k_2 \left(x_{A_1} x_{H_2} - \frac{x_N x_{H_2}}{K_{eq,2}} \right) - k_3 \left(x_N x_{H_2} - \frac{x_{P+iP} x_{H_2}}{K_{eq,3}} \right) \quad (4.10)$$

$$\frac{dx_{P+iP}}{d\tau} = k_3 \left(x_N x_{H_2} - \frac{x_{P+iP} x_{H_2}}{K_{eq,3}} \right) + k_4 x_{A_1} x_{H_2} + k_5 x_{A_2} x_{H_2} \quad (4.11)$$

In this system of equations, k₄ should be considered null for kinetic scheme A (Figure 4.6a) and k₅ for kinetic schemes A and B (Figure 4.6a and b, respectively). Moreover, as it has been explained for the kinetic modelling of HDS, kinetic parameters have been related to temperature by means of reparametrized Arrhenius equation (Eq. (1.8)).

Table 4.1 lists the obtained fitting parameters for the proposed kinetic schemes. A test of significance based on Fisher's method has been done, checking that the following criterion is fulfilled [281]:

$$F_S = \frac{S_{aj}^2}{S_{exp}^2} > F_{1-\alpha}(v_{aj}, v_{exp}) \quad (4.12)$$

where S_{aj}² and S_{exp}² are the variance of the lack of fitting and of the experimental error, respectively, and v_{aj} and v_{exp} the corresponding degrees of freedom.

To obtain the critical value for the Fisher's distribution, the function "*finv* ($1-\alpha$, ν_{aj} , ν_{exp})" included in Matlab has been used, for a level of significance of 95 % ($\alpha = 0.05$).

Since different kinetic schemes have been proposed, discrimination between them has been done by means of a test of statistical significance based on Fisher's method. As proposed kinetic models have different degrees of freedom, Fisher's exact test for the comparison of two models A and B ($\nu_A \neq \nu_B$), when model B shows a smaller sum of squared errors than model A ($SSE_A > SSE_B$), considers that the improvement of model B in comparison with model A is significant, when the following condition is fulfilled [359]:

$$F_{A-B} = \frac{\frac{SSE_A - SSE_B}{SSE_B}}{\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_B}} > F_{1-\alpha}(\nu_A - \nu_B, \nu_B) \quad (4.13)$$

If the condition is not fulfilled, the improvement is not significant, and, if compared models have different number of parameters, the model with less number of parameters must be chosen.

To carry out the statistical test, the sum of squared errors and degrees of freedom of kinetic models are defined as:

$$SSE = (\mathbf{x}_i^* - \mathbf{x}_i)^2 \quad (4.14)$$

$$\nu = n_l n_e - n_p \quad (4.15)$$

where n_l , n_e and n_p are the number of lumps, experiments and parameters of the model, respectively.

In order to show the application of the methodology of kinetic models discrimination, main statistical parameters of the experimental data fitting using three different kinetic models are listed on Table 4.2. Regarding the sum of squared errors (SSE), model B exhibits the best fitting (lowest SSE). On the other hand, it should be take into account that both the number of experimental data points and the lumps used for the experimental data fitting are the same for all the three cases, although, the number of parameters was increased for models B and C: $n_{p,A} < n_{p,B} < n_{p,C}$. Consequently, having in mind the definition of degrees of freedom (Eq. (4.15)), it is fulfilled that $\nu_A > \nu_B > \nu_C$. Consequently, taking model A as the simpler one and looking for its improvement with models B and C, it has been obtained that $F_{A-B} < F_{1-\alpha}$ and $F_{A-C} < F_{1-\alpha}$, which indicates that not model B nor model C are statistically better than model A, even though model A shows the worst fitting to experimental data (highest value of SSE).

Table 4.2. Statistic comparison of three kinetics models, formed by the reaction schemes A, B and C.

Model	A	B	C
n_e	18	18	18
n_l	4	4	4
n_p	6	8	10
v	66	64	62
SSE	$1.093 \cdot 10^{-1}$	$1.002 \cdot 10^{-1}$	$1.009 \cdot 10^{-1}$
F		2.892 (F_{A-B})	1.285 (F_{A-C})
$F_{1-\alpha}$		3.140	3.145

Table 4.3 lists the obtained kinetic parameters for the HDA model. As it can be seen, kinetic parameters k_2 and k_3 are higher than parameter k_1 meaning that, as observed experimentally, 2⁺-ring aromatics are highly reduced with the subsequent formation of 1-ring aromatics and paraffins and isoparaffins, but the concentration of naphthenes remained almost constant nevertheless. Proposed kinetic model predicts these results, being the fastest reactions the hydrogenation of 1-ring aromatics and ring opening of naphthenes; thus, it can be assumed that almost every 1 ring aromatic formed by partial hydrogenation of a 2-ring aromatic compound becomes a paraffin. These results make clear the hydrogenation activity of the catalyst, as well as, an interesting cracking ability.

Table 4.3. Kinetic parameters for the HDA model (scheme A in Figure 4.6).

Reaction	$k_{i,360\text{ °C}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	E (kJ mol⁻¹)
$A_{2+} \rightarrow A_1, k_1$	$1.32 \cdot 10^2$	39.34
$A_1 \rightarrow N, k_2$	$4.99 \cdot 10^2$	10.85
$N \rightarrow P+iP, k_3$	$4.99 \cdot 10^2$	94.32

The accuracy of the kinetic model prediction can be seen in Figure 4.7. On the other hand, Figure 4.8 offers a more detailed evaluation of the capacity of the kinetic model to predict the lumps distribution in the liquid products. As it can be seen, a pretty good fitting of calculated values for the concentration (lines) to experimental data (symbols) is obtained. It should be mentioned also that kinetic model predicts the marked effect of the temperature in the concentration of lumps, as also does the steady state previously mentioned on Section 4.3.1.

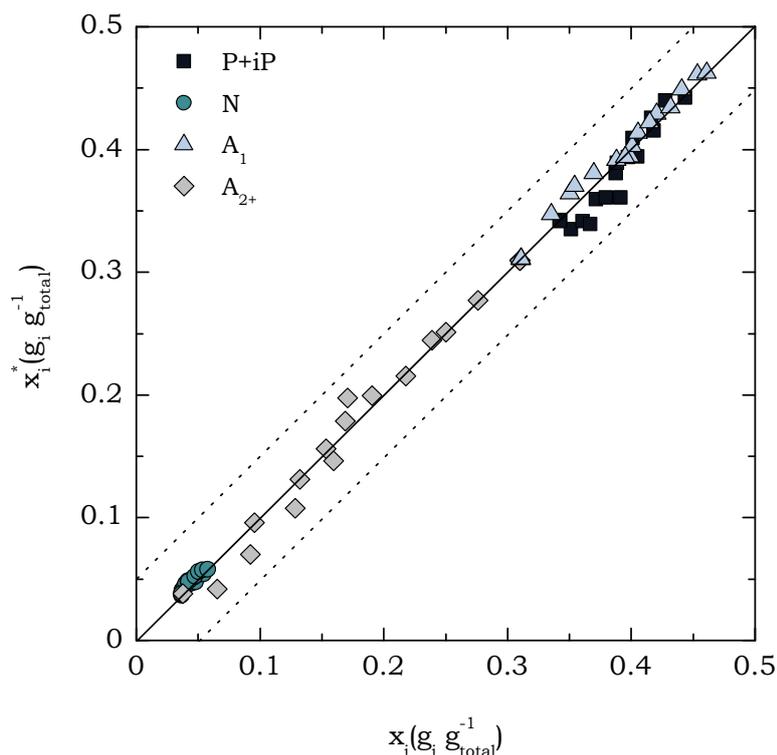


Figure 4.7. Parity diagram for the proposed HDA kinetic model.

Furthermore, the effect of the temperature is clearly observed in Figure 4.8, as steady state is reached more rapidly when working at higher temperatures. Additionally, temperature has an effect on final compositions. At higher temperatures, lower amount of total paraffinic compounds is obtained, together with higher 1-ring aromatics amount. The composition of naphthenes is not significantly affected.

For a given space time conditions, similar trend for aromatics was reported by Tang et al. [360] on the low temperature mild hydrotreatment of a coal distillate as product composition was seriously influenced by thermodynamics equilibrium shift. Several authors [282,298] have reported the effect of space time on aromatic hydrogenation kinetics, predicting higher hydrogenation rates at higher space time values, same trend to what has been observed on Figure 4.8.

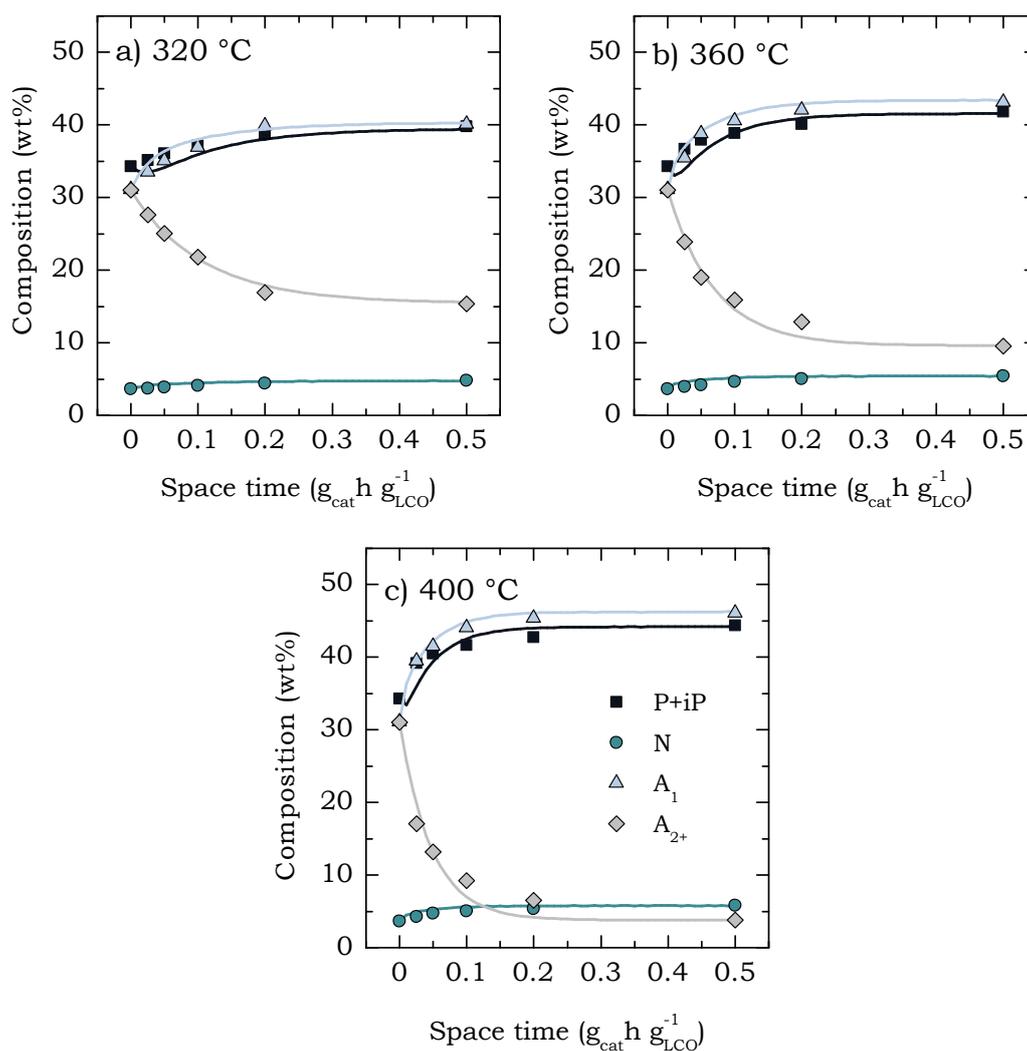


Figure 4.8. Comparison between the experimental data (symbols) and predicted data (lines) for the evolution with space time of product composition on the hydroprocessing of LCO at three different temperature conditions.

4.4. HYDROCRACKING

Hydrocracking activity of the catalyst is quantified following the evolution of the different fractions of products (lumps), based on their boiling point criteria (naphtha, diesel and gasoil) as previously established for simulated distillation analyses (2.4.2.1).

4.4.1. Experimental results

The evolution with space time of the different product lump yields at three different temperatures is shown in Figure 4.9. Diesel is the most abundant lump, also in the LCO (Table 2.2), at all temperatures. For values of space time below $0.2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$, significant variations can be seen, especially regarding naphtha and diesel yields. Thus, when both temperature and space time are increased diesel and gasoil fractions decreased in 14–15 and 10–13 wt%, respectively. Consequently naphtha fraction increases in approximately 24–28 wt%. Therefore, the highest naphtha yield is obtained at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$, reaching a value of 40 wt%, coinciding with the lower gasoil concentration in the products of 6 wt%. It should be highlighted that for space times higher than $0.2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$, the concentrations of the different fractions remain practically steady, suffering a minimum variation with respect to values obtained at $0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$. A similar trend was observed in Figure 4.5 when evaluating HDA of the LCO, because both are different views of the same results.

4.4.2. Kinetic modelling

The lack, in the literature, of lump based kinetic models to describe the hydrocracking of LCO is pretty notorious, even though previously developed kinetic schemes within the Research Group for toluene [361], pyrolysis gasoline [362] and STPO [282] hydrocracking have been taken as reference, as well as, kinetic schemes for the hydrocracking of heavy hydrocarbons collected by Ancheyta et al. [270]. With those precedents and taking into account the experimental data plotted in Figure 4.9, the kinetic scheme shown in Figure 4.10 has been proposed for hydrocracking of LCO. This scheme considers the interconversion of distinguished lumps, based on traditional distillate cuts. The interconversion takes place by first order reaction, basically in series, so the components of a lump are transformed into other components of a lighter lump.

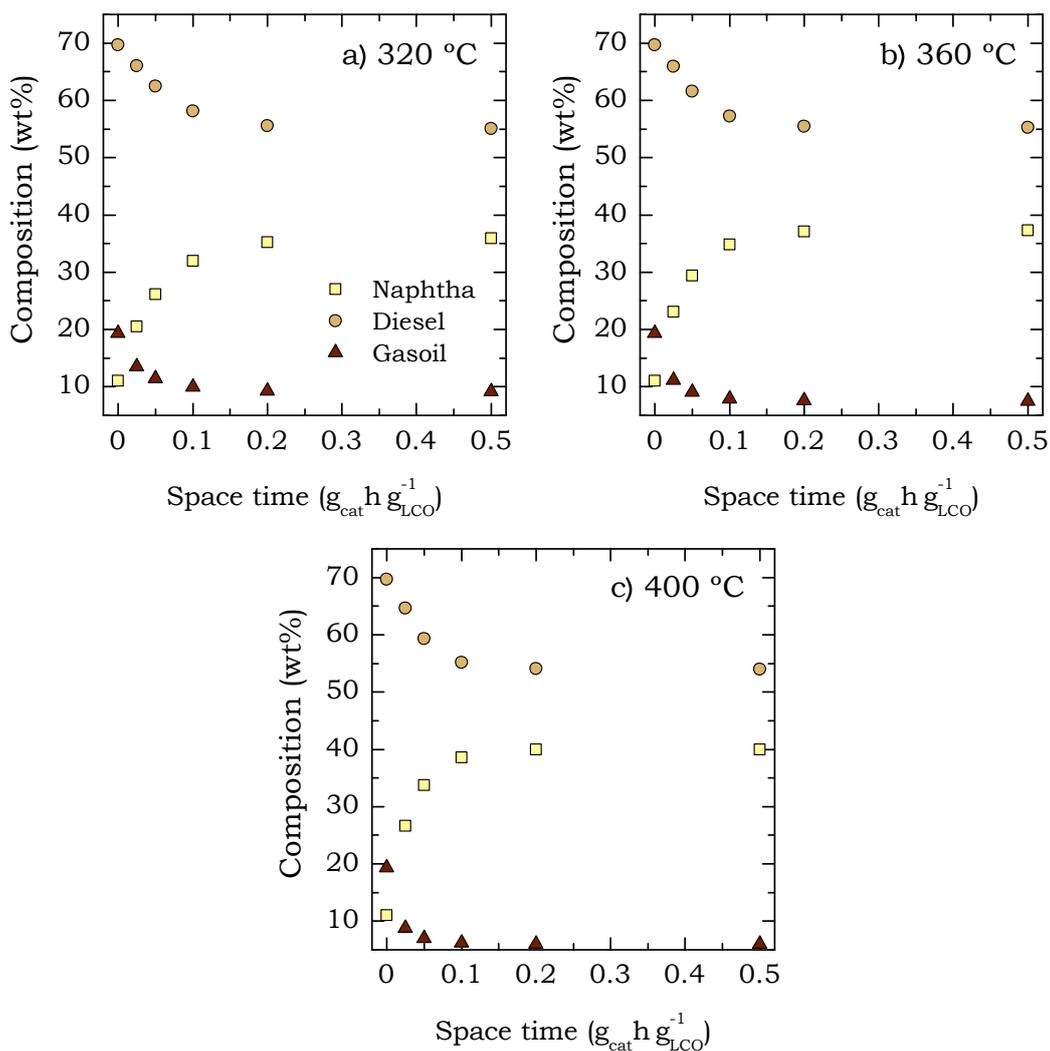


Figure 4.9. Evolution with space time of concentration of the naphtha, diesel and gasoil lumps, at temperatures of 320 (a), 360 (b) and 400 °C (c).

Proposed kinetic scheme of Figure 4.10 is based on the evolution with the space time of the lumps depicted in Figure 4.9 and on the following statements: i) once steady state is reached coke formation is insignificant, so is not necessary the inclusion of a coke lump in the model; ii) a certain degree of conversion from gasoil to naphtha can be assumed; and, iii) it has been checked that the formation of lighter compounds than naphtha (liquefied petroleum gases) is minimum for tested catalyst (designed to avoid overcracking) and for the range of studied experimental conditions (working at temperatures below 400 °C), thus is not necessary the inclusion of a lump for these compounds.

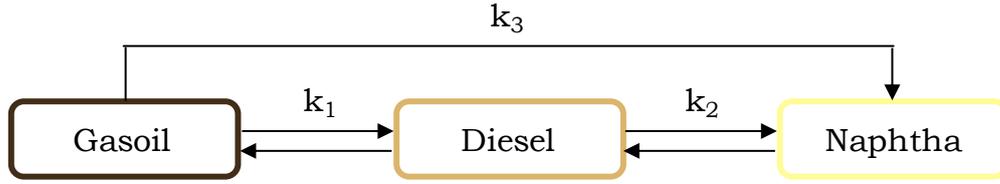


Figure 4.10. Proposed kinetic model for the HC of LCO.

In view of the above, kinetic model for HC has been proposed assuming that: i) reactions stages are reversible; ii) due to the large excess of H_2 used in the experiments, hydrocracking reactions are of pseudo first order with respect to reactant lump; and, iii) the activity of the catalyst remains constant, no catalyst deactivation is observed. Thus, the equations that describe the evolution with space time of the concentration of each lump are:

$$\frac{dx_G}{d\tau} = -k_1 \left(x_G x_{H_2} - \frac{x_D x_{H_2}}{K_{eq,1}} \right) - k_3 x_G x_{H_2} \quad (4.16)$$

$$\frac{dx_D}{d\tau} = k_1 \left(x_G x_{H_2} - \frac{x_D x_{H_2}}{K_{eq,1}} \right) - k_2 \left(x_D x_{H_2} - \frac{x_N x_{H_2}}{K_{eq,2}} \right) \quad (4.17)$$

$$\frac{dx_N}{d\tau} = k_2 \left(x_D x_{H_2} - \frac{x_N x_{H_2}}{K_{eq,2}} \right) + k_3 x_G x_{H_2} \quad (4.18)$$

Besides, as it has been explained for the kinetic modelling of HDS and HDA, kinetic parameters have been related to temperature by means of reparametrized Arrhenius equation (Eq. (1.8)).

Temperature dependence correlations for the calculation of equilibrium parameters have been obtained from experimental results (Figure 4.9), as it has been done for the calculation of equilibrium parameters of hydrodearomatization reactions. Therefore, obtained correlations have been:

$$K_{eq,1} = 8.299 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.307 \cdot 10^{-2} T + 4.928 \quad (4.19)$$

$$K_{eq,2} = 1.318 \cdot 10^{-5} T^2 - 8.399 \cdot 10^{-3} T + 1.990 \quad (4.20)$$

The kinetic parameters, kinetic parameters at 360 °C and activation energy, obtained for the model are summarized in Table 4.4. As observed, the gasoil to diesel conversion rate is higher than the rest, being 5 times faster than the formation of naphtha from diesel. In addition, a minor conversion of gasoil to naphtha fraction is obtained, as its direct transformation velocity is various orders of magnitude smaller ($k_3 \ll k_2 < k_1$). This marked difference for k_3 kinetic parameter,

indicates that the direct route of naphtha formation from gasoil is insignificant.

Table 4.4. Reaction parameters for the HC model.

<i>Reaction</i>	$k_{i,360\text{ °C}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
Gasoil \rightarrow Diesel, k_1	$6.72 \cdot 10^1$	23.01
Diesel \rightarrow Naphtha, k_2	$1.12 \cdot 10^1$	23.23
Gasoil \rightarrow Naphtha, k_3	$1.01 \cdot 10^{-2}$	62.10

The good of fitting of the model can be proved from the parity diagram shown in Figure 4.11 as well as from the comparison between experimental data (symbols) and model predictions (lines) in Figure 4.12. As it can be seen, a good fitting of the experimental results is obtained for the different conditions shown and in the whole studied operating range.

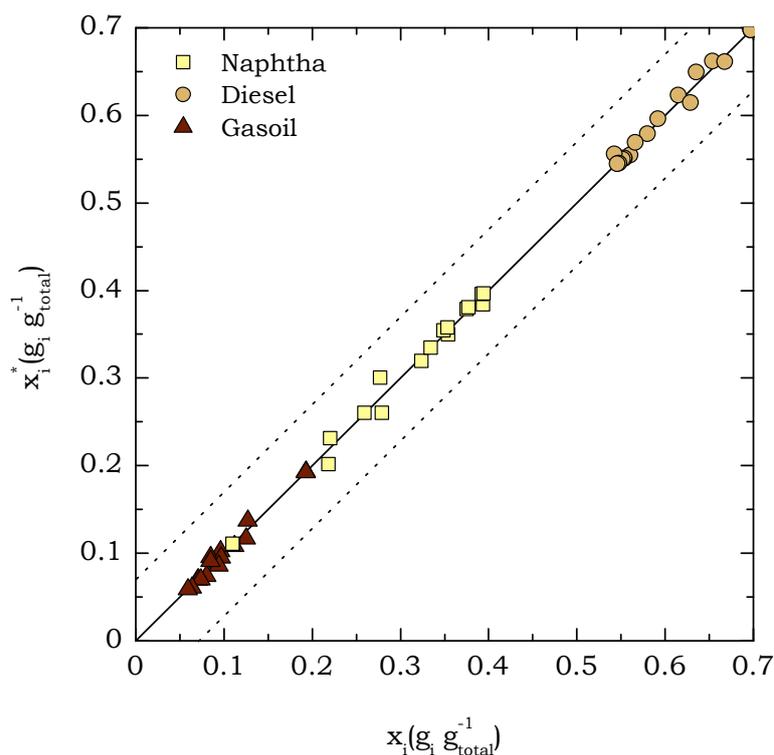


Figure 4.11. Parity diagram for the proposed HC kinetic model.

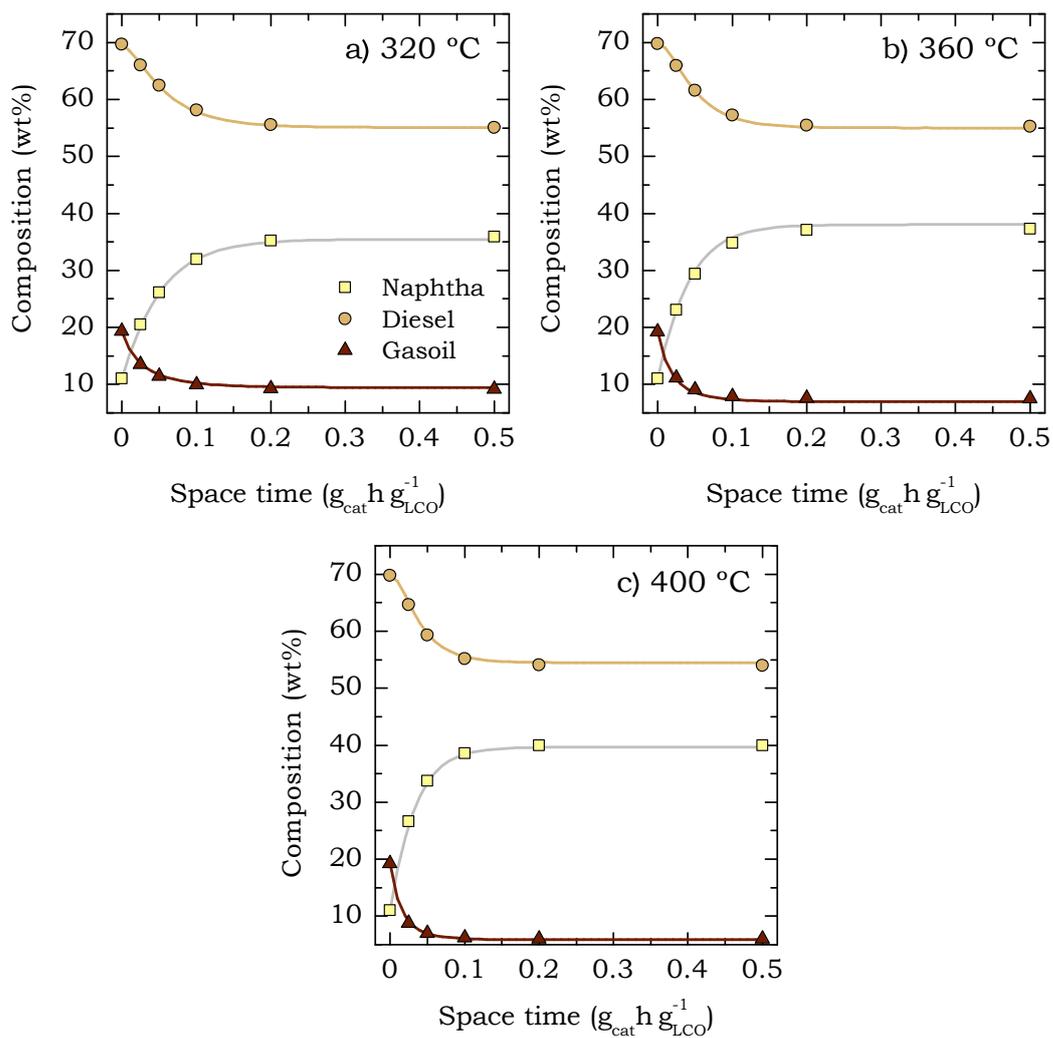


Figure 4.12. Comparison between the experimental data (symbols) and predicted data (lines) for the evolution with space time of product lumps at temperatures of 320 (a), 360 (b) and 400 °C (c).

4.5. OPTIMAL OPERATING CONDITIONS

Using the three models proposed for i) HDS (Section 4.2.2), ii) HDA (Section 4.3.2) and iii) HC (Section 4.4.2), and the corresponding kinetic parameters calculated for each one, the evolution of the conversion of each model with space time ($0.2\text{--}0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$) and temperature ($320\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$) has been studied. Obtained results are depicted in Figure 4.13, Figure 4.14 and Figure 4.15.

The graphs evidence the enhancing effect of space time for the three hydroprocessing goals, as it favours both sulphur and aromatics removal (Figure 4.2 and Figure 4.5, respectively), as well as the destruction of gasoil as the heaviest lump (Figure 4.9). In this way, for the highest studied space time ($0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$) HDS conversions higher than 90 % are obtained above 340 ° , whereas to reach this level of conversion for $0.25 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$, temperature should be raised above $355 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 4.13). The effect of space time in HC conversion (Figure 4.14) is less evident than in HDS processes, being more relevant the effect of temperature. Kinetic modeling of HDA has been used to obtain the conversion of total aromatics (Figure 4.15a) and polyaromatics (Figure 4.15b). Even though obtained conversion levels are very different, the effect of space time and temperature are pretty similar. In both cases a local minimum of conversion is observed at temperatures ca. $340 \text{ }^\circ\text{C}$, caused by thermodynamic control of hydrogenation processes.

According to these results, it can be concluded that for determining the optimal conditions for hydroprocessing of LCO, a compromise between HDS, HDA and HC conversions should be established. Within the range of conditions studied, temperatures between $380\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ and space times of $0.4\text{--}0.5 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{LCO}}$ allow for obtaining almost complete HDS conversions with interesting HC conversion (50–60 %) and acceptable total aromatic and polyaromatics removal rates (18 and 80 %, respectively).

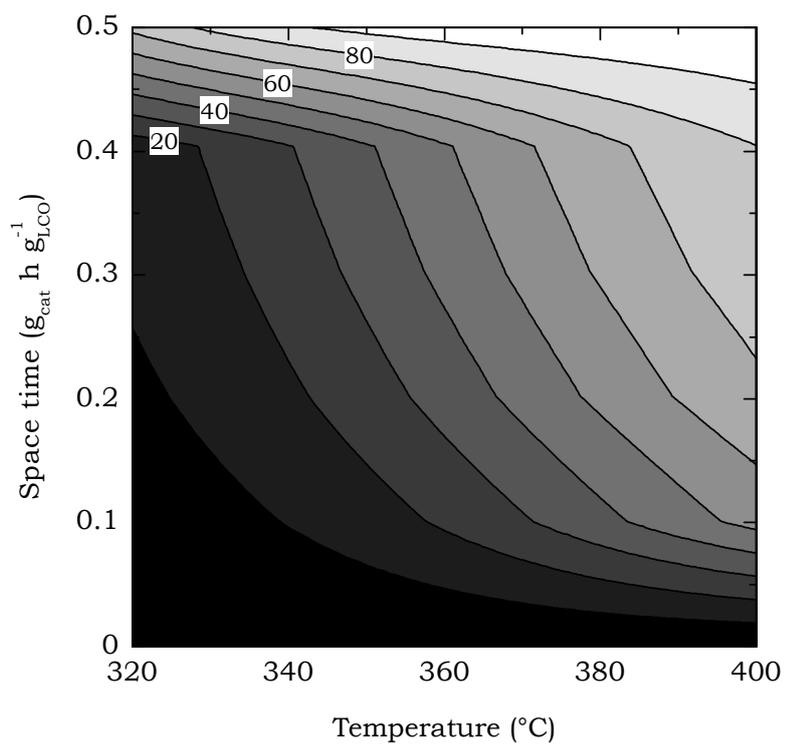


Figure 4.13. Evolution of the HDS conversion (in %).

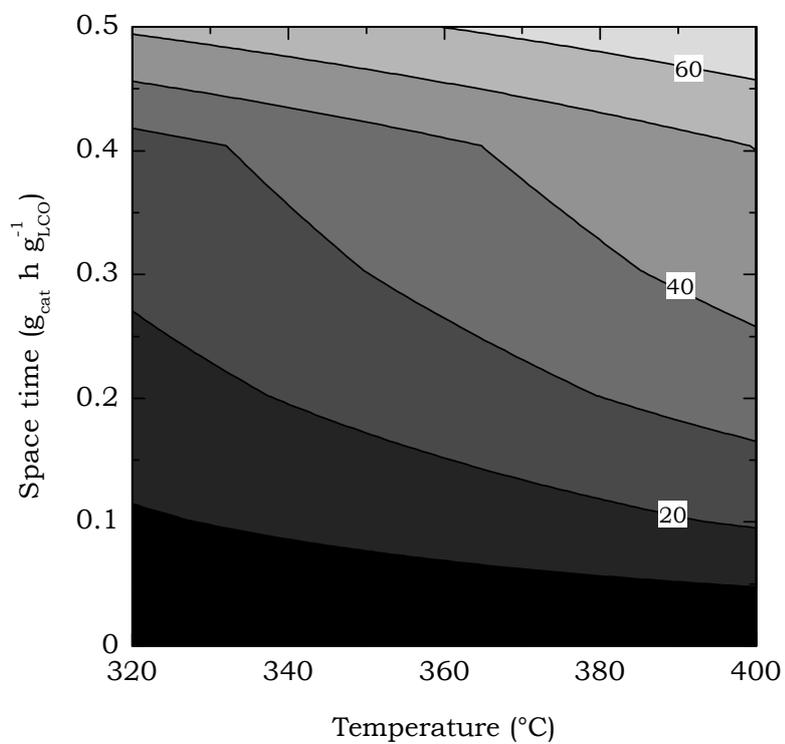


Figure 4.14. Evolution of the HC conversion (in %).

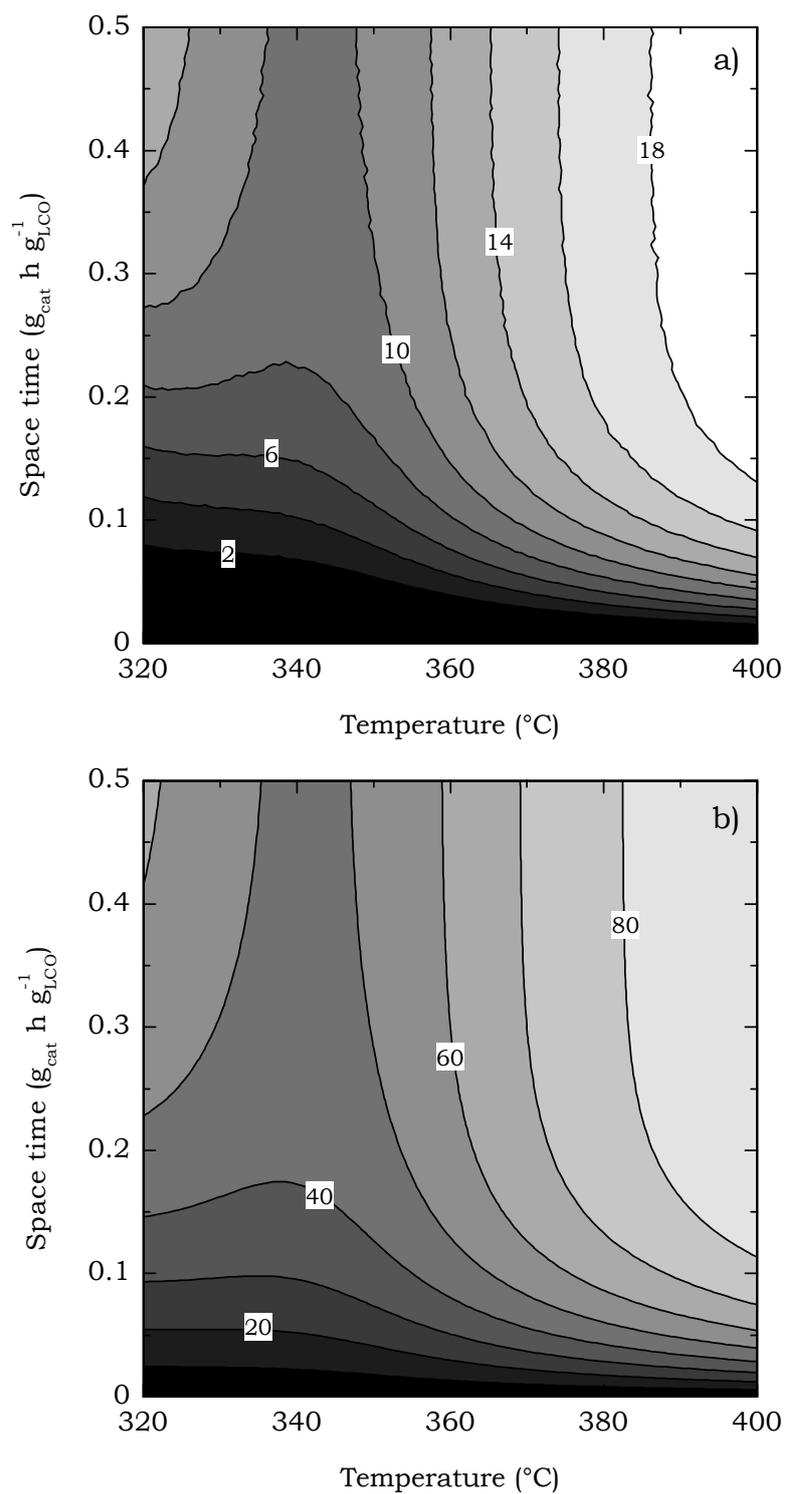


Figure 4.15. Evolution of HDA conversion (in %) for total aromatics (a) and for polyaromatics (b).

CHAPTER

5

**Single-event microkinetic modelling of
the hydroprocessing of LCO**

5. SINGLE-EVENT MICROKINETIC MODELLING OF THE HYDROPROCESSING OF LCO

The single-event microkinetic (SEMK) methodology goes beyond the aforementioned types of kinetic models (Section 1.2.4.2). Therefore, the goal of the SEMK methodology is to account all elementary steps involved in the reaction mechanism of the process, considering all the events that condition the kinetic at the molecular level with the goal of quantifying the evolution of each component in the reaction medium.

The basis of this methodology were originally established by Clymans and Froment [363] and Baltanas and Froment [364]. Successively, applying the knowledge of the mechanisms, the SEMK methodology has been applied to different types of processes. So that, it has been applied to thermal cracking, considering the corresponding free radicals mechanism [365], to reactions catalyzed by acidic catalysts with carbocations as intermediates, such as catalytic cracking [366], hydrocracking [367,368], butane and xylenes isomerization [369,370], oligomerization [371], methanol to olefins [372]; and to metal catalyzed reactions, such as Fischer-Tropsch synthesis [373,374]. For the development of these models, it should be pointed out the importance of the knowledge of the reaction mechanism and the progress reached in the application of the methodology from the reactions that involve only one reactant to those complex ones, which demand a grouping of the components in lumps, according to mechanistic basis.

Schematically, the stages considered in the SEMK methodology for complex reactions are [133,373]: i) molecular reconstruction; ii) generation of the reaction scheme; iii) consideration of the total amount of single-events in the kinetic parameters; and, iv) mathematical resolution of the model.

It should be pointed out that single-event methodology has been applied to reactions involved in hydrocracking, whereas to describe the kinetics of hydrodearomatization and hydrodesulphurization auxiliary models also established from mechanistic basis has been used. The complexity of the system of hydrocracking reactions makes more interesting the application of the single-event microkinetic model, with regard to industrially use obtained results.

5.1. SINGLE-EVENT CONCEPT

Single-event concept follows directly from the transition state theory [375] where the rate coefficient for each of the elementary reactions is given by:

$$k' = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_{ac}^{0,\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{ac}^{0,\ddagger}}{RT}} \quad (5.1)$$

with k_B the Boltzmann constant ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h the Planck constant ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$) and $\Delta H_{ac}^{0,\ddagger}$ and $\Delta S_{ac}^{0,\ddagger}$ the standard enthalpy and the standard entropy of activation in the transition state, respectively. The standard entropy of a compound consists on the sum of several contributions: i) translation of the molecule; ii) rotation of the molecule; and, iii) vibration modes of the bonds within the molecule:

$$\Delta S^0 = \Delta S_{\text{Trans}}^0 + \Delta S_{\text{Rot}}^0 + \Delta S_{\text{Vib}}^0 \quad (5.2)$$

Rotational entropy is composed of an external contribution, due to the rotation of the molecule as a whole, and another internal, caused by internal rotation of parts of the molecule around specific bonds. Besides, both rotational contributions can be analogously described by means of a single-event entropy term ($\Delta \check{S}^0$) and a symmetry number (σ) according to:

$$\Delta S_{\text{Rot,ext}}^0 = \Delta \check{S}_{\text{Rot,ext}}^0 - R \ln \sigma_{\text{ext}} \quad (5.3)$$

$$\Delta S_{\text{Rot,int}}^0 = \Delta \check{S}_{\text{Rot,int}}^0 - R \ln \sigma_{\text{int}} \quad (5.4)$$

The symmetry numbers are dependent on the molecule and contain information about the number of planes in which the rotation of the molecule gives as a result an identical structure. On the other hand, if the reactant molecule contains \bar{n} chiral centres $2^{\bar{n}}$ possible enantiomers of the molecule can be distinguished. Therefore, assuming a racemic mixture of the distinctive enantiomers, the global symmetry number is defined as follows:

$$\sigma_{\text{Glob}} = \frac{\sigma_{\text{ext}} \sigma_{\text{int}}}{2^{\bar{n}}} \quad (5.5)$$

Consequently, the contribution of the symmetry to the activation entropy can be isolated allowing the writing of the Eq. (5.1) as:

$$k' = \frac{\sigma_{\text{Glob}}^{\text{r}}}{\sigma_{\text{Glob}}^{\ddagger}} \cdot \frac{k_{\text{B}} T}{h} e^{\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right)} e^{\left(\frac{-\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right)} = n_{\text{SE}} \tilde{k} \quad (5.6)$$

with:
$$n_{\text{SE}} = \frac{\sigma_{\text{Glob}}^{\text{r}}}{\sigma_{\text{Glob}}^{\ddagger}} \quad (5.7)$$

In Eq. (5.6) \tilde{k} is the single-event kinetic parameter, in which the properties of the molecule are included with the exception of the symmetry, the calculation of which is detailed in Annex A (Section A.1). The ratio of the global symmetry number of the reactant and that of the activated complex is called the number of single-events, n_{SE} , and it is usually related to the number of ways that an elemental step can occur [376].

5.2. REACTION SCHEME AND KINETIC EQUATIONS

As it has been detailed along the memory, catalysts used on hydroprocessing consist on a metallic phase (NiMo, in this case) supported on an acid carrier ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, in this case). Based on this composition, the chemical steps to be considered in the elaboration of a SEMK model are: i) protonated cyclopropane (PCP) and β -scission (acyclic, endocyclic and exocyclic) reactions, that take place through olefinic intermediates protonated into carbenium ions; ii) cyclization reactions, occurring through diolefinic intermediates, that are subsequently protonated into olefinic carbenium ions; iii) dealkylation of aromatics, protonating directly the aromatic ring; iv) saturation of aromatic rings on the metal phase of the catalyst; and, v) hydrogenolysis of sulphur content molecules. Furthermore, a certain number of physical steps also have to be accounted for, such as adsorption-desorption of the components and thermodynamic equilibrium.

Figure 5.1 shows the relation between physical and the different types of chemical steps. The different steps are colour-coded, where the blue colour represents the main conversion path where olefinic intermediates are formed on the metal sites, which subsequently are protonated on acidic sites into carbenium ions. Aromatics can be saturated on acidic sites (purple colour) or be dealkylated after protonation on acidic sites (maroon colour). Diolefins can be produced on the metal sites (orange colour) which are transformed into olefinic carbenium ions. Colour green shows the hydrogenolysis route of the sulphur compounds.

5.3. RATE EQUATIONS

5.3.1. Hydrocracking

Applying the law of mass action to each one of elementary steps considered in the reaction medium, rate equations with carbenium ions as variables are obtained. In order to obtain net values of the formation of hydrocarbons at the exit of the reactor, the concentration of the reaction intermediates must be known. Along the Section, the different kinetic equations considered in the kinetic modelling will be described. A more detailed explanation of the basis in which the kinetic modelling is substantiated as well as of the reasoning followed to obtain the kinetic equations is shown in Annex A (Section A.1). Aforementioned reasoning requires adopting a series of assumptions that can be summarized as:

- The intermediate steps (de/hydrogenation, de/protonation and carbenium ion formation reactions) of each type of reactions (alkyl group isomerization, PCP branching and β -scission) are very fast (in equilibrium).
- The amount of olefins is negligible with respect to those of saturated species and aromatics.
- The position of methyl groups in the ramifications is irrelevant.
- Equilibrium is assumed within a lump.
- Four single-event kinetic parameters are considered for each reaction, with respect to the nature of involved carbocations: primary and/or secondary.

5.3.1.1. Rate equations for the elementary steps

PCP branching and β -scission reactions

These steps occur through carbenium ions resulting from the protonation of olefinic intermediates. Prior to that, the paraffins, naphthenes and aromatics from the feedstock have to access inside the catalyst pores, as shown in Figure 5.1. Assuming that sorption has reached equilibrium, for a hydrocarbon k found in liquid phase, its concentration will be described by the Langmuir isotherm:

$$C_{Ad,k} = \frac{Hn_k C_k^{liq}}{1 + \sum_{z=1}^N K_{L,z} C_z^{liq}} = \frac{Hn_k C_k^{liq}}{D_L} \quad (5.8)$$

where Hn_k is Henry's law coefficient for the adsorption of a hydrocarbon k , $K_{L,z}$ is the Langmuir physisorption coefficient for each z hydrocarbon found in the mixture and D_L is the concentration of all adsorbed components.

Then, adsorbed species on the metal sites are dehydrogenated, becoming into olefinic intermediates in an intrinsic way depending upon the nature of each k species. When the rate determining step takes place on the acidic sites, cited dehydrogenation steps can be considered in equilibrium and, thus, the concentration of the olefinic species is given by:

$$C_{Ad,ok} = \frac{Hn_k C_k^{liq} K_{DH}^{liq}}{D_L C_{H_2}^{liq}} \quad (5.9)$$

where K_{DH}^{liq} is the dehydrogenation equilibrium coefficient in the liquid phase.

Afterwards, olefinic species are transferred to acidic sites where they are protonated into carbenium ions, step intrinsically much faster than the rest of steps that occur on the acidic sites. Therefore, the concentration of the carbenium ions can be written as:

$$C_{Ad,R^+} = \frac{K_{Pr} C_{Ad,ok} C_k}{1 + \sum_{ok} K_{Pr} C_{Ad,ok}} \quad (5.10)$$

And the rate of formation of a reaction, such as branching isomerization through a PCP mechanism, is written as (Annex A.2):

$$r_{isom} = n_{SE} \tilde{k}_{dealk} K_{DH}^{liq} K_{Pr} C_{Ad,ok} C_k \frac{Hn_k C_k^{liq}}{D_L D_A C_{H_2}^{liq}} \quad (5.11)$$

with:
$$D_A = 1 + \sum_{ok} K_{Pr} C_{Ad,ok} \quad (5.12)$$

Cyclization reactions

Cyclization of paraffins requires the formation of intermediate diolefins, on the metal sites of the catalyst, followed by a protonation step to form the carbocation. Assuming again that rate-determining steps are those occurring on the acidic sites, the concentration of the diolefins is given by the following equation:

$$C_{Ad,ok} = \frac{Hn_k C_k^{liq} K_{DH(P\rightleftharpoons O)}^{liq} K_{DH(O\rightleftharpoons DO)}^{liq}}{D_L (C_{H_2}^{liq})^2} \quad (5.13)$$

Therefore, the cyclization rate equation can be written as (Annex A.2):

$$r_{cyc} = n_{SE} \tilde{k}_{dealk} K_{DH(P\rightleftharpoons O)}^{liq} K_{DH(O\rightleftharpoons DO)}^{liq} K_{Pr} C_{ad,ok} C_k \frac{Hn_k C_k^{liq}}{D_L D_A (C_{H_2}^{liq})^2} \quad (5.14)$$

Dehydrogenation of paraffins

Five different types of dehydrogenations are considered for the paraffins, depending on the nature of the double-bonded carbon atoms (C=C) in the formed olefins. The kinetic equations established as explained in Annex A.2 contain specific activation energies but a unique common frequency factor for all of them.

5.3.1.2. Re-lumping

As it can be seen in Figure 5.1, the hydroprocessing of a complex mixture such as LCO (compounds from C₆ to C₂₅) comprises an enormous amount of compounds, which leads to obtain an excessive total amount of rate equations, describing the formation and conversion of the species, to be used in the simulation of any type of reactor. Therefore, the grouping of compounds is unavoidable, so that the total amount of involved rate equations is reduced to a convenient number. Along this lines and trying to cause the less loss of scientific rigor with the grouping, the groups (lumps) have been established according to the carbon atoms and the chemical nature of the species, obtaining the following lumps: i) lineal paraffins; ii) iso-paraffins with 1, 2 and 3 methyl substituents; iii) naphthenes formed by 1-, 2- and 3-rings; iv) aromatics formed by 1-, 2- and 3-rings; v) tetrahydronaphthalene; vi) benzothiophene; and, vii) dibenzothiophene.

Therefore, in order to increase the precision of the definition of lumps and increase the certainty that equilibrium is reached within each lump, it has been considered that the lumps formed by rings, both naphthenic and aromatic, can also contain from 0 to 3 substituents. Hence, a total amount of 155 lumps has been obtained.

5.3.1.3. Lumped rate equations

For a generic reaction scheme in which the species of a lump *i* are transformed into species of a lump *i'*, as shown in Figure 5.2, the rate equation of this step can be found by appropriately summing all the elementary steps (PCP branching and acyclic, endocyclic and exocyclic β-scissions). In this way, assuming that rate-determining reactions only

take place on acidic sites of the catalyst, the following expression is obtained:

$$r_{\text{type}(i;i')} = \frac{k_{\text{type}(i;i')}^L Hn_{L,i} C_i^{\text{liq}} C_B}{D_L C_{H_2}^{\text{liq}}} \quad (5.15)$$

with C_B the total concentration of Brønsted type acidic sites.

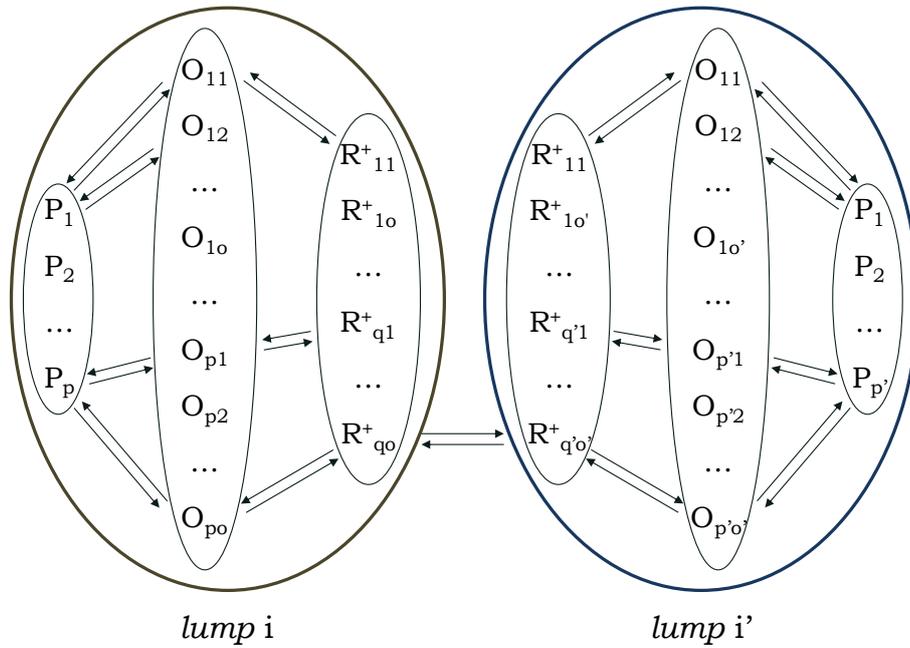


Figure 5.2. Schematic representation of the lumping of paraffins and the corresponding olefins and carbenium ions [377].

Each type of reaction quantified by Eq. (5.15) can correspond to: isomerization through PCP mechanism, β -scission of paraffins or side-chains without a carbocation in the ring, β -scission of chains or endocyclic β -scission (ring opening). Moreover, it should be taken into account that the concentration of reacting species is obtained from the equilibrium distribution of the isomers contained in each lump and that only one value is given to the Henry coefficient. Thus, coefficient $k_{\text{type}(i;i')}^L$ is given by:

$$k_{\text{type}(i;i')}^L = LC_{\text{type}(i;i')} \tilde{K}_{Pr} k_{\text{isom}} \quad (5.16)$$

Defining the lumping coefficient $LC_{\text{type}(i;i')}$ as:

$$LC_{\text{type}(i;i')} = \sum n_{SE} \left(\frac{\sigma_O}{\sigma_{R^+}} \right) K_{DH} x_{q,i} \quad (5.17)$$

It is worth mentioning that followed procedure as well as required assumptions for obtaining the aforementioned equations are described in detail in the Annex A (Section A.3).

5.3.2. Hydrodearomatization

The hydrodearomatization of aromatic compounds has been described using an analytical Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson (LH/HW) rate expression that is easy to implement and interpret. The LH/HW model developed in this Section is based on four assumptions which have been explained using the hydrogenation of benzene as model reaction (Figure 5.3).

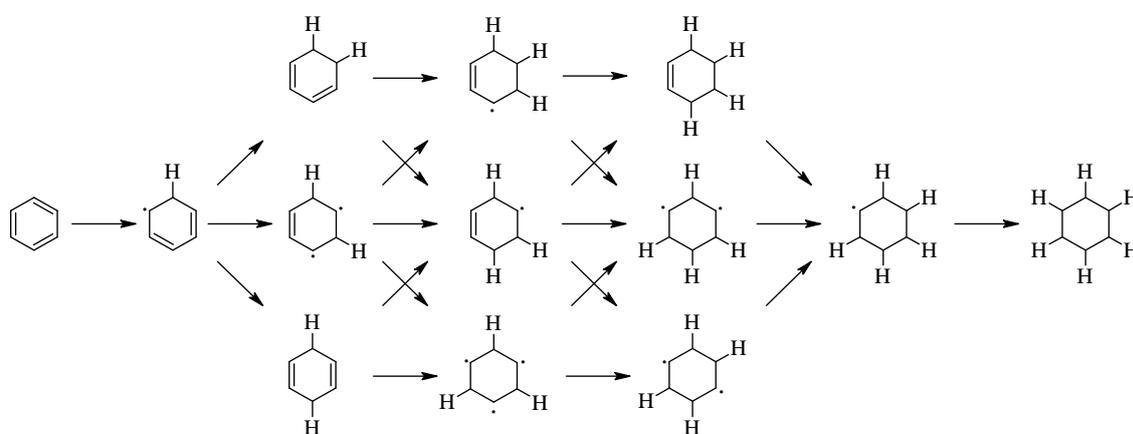


Figure 5.3. Different reaction pathways for benzene hydrogenation.

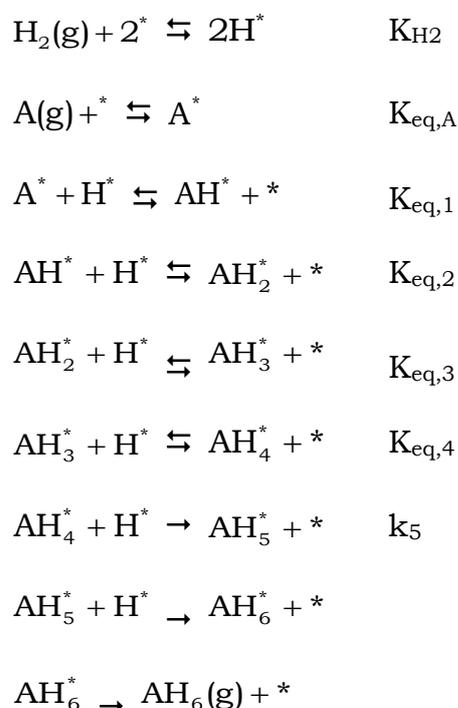
First assumption. Competition between the dissociative adsorption of H_2 and H_2S and the molecular chemisorption of the benzene for identical active sites. The chemisorption of H_2 , H_2S and benzene are considered in quasi equilibrium. Although some author in the literature affirm that benzene adsorbs at both bridge and hollow sites, only hollow site adsorption has been considered in the model, as it has been solidly established that adsorption takes place preferentially at this sites [378,379].

Second assumption. Desorption of hydrogenated product is fast and irreversible. According to values obtained from literature [380], adsorption enthalpy of cyclohexane is -27 kJ mol^{-1} and that of benzene is -71 kJ mol^{-1} . Thus, attending to these values, desorption can be assumed to be fast and irreversible.

Third assumption. Hydrogenation follows a single reaction path where the addition of the fifth hydrogen is the rate-determining step, as it can be seen in the mechanism proposed in Figure 5.3.

Fourth assumption. The lower activation barriers for steps 1–4 in Figure 5.3 suggest that they can be assumed to be quasi-equilibrated. Steps 1–3 have an activation energy of $\sim 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ reaching a value of 88 kJ mol^{-1} for the fourth step, being in all the cases the activation energy of the reverse dehydrogenation reactions lower than 64 kJ mol^{-1} [381]. Nevertheless, the energetic barrier for the fifth step (rate-determining step) is 104 kJ mol^{-1} , which is at least 16 kJ mol^{-1} higher than for the barriers for the first four steps. Consequently, the catalytic surface covered by the AH_4^* reaction intermediate will be lower than the surface covered by hydrogen, benzene, or the less hydrogenated intermediates because of the endothermicity of the hydrogenation reactions. This lower coverage limits, in turn, the hydrogenation rate of the fifth step. Therefore, it is possible to assume that the first four steps are in quasi equilibrium.

Established assumptions lead to the following sequence of elementary steps:



According to second and third assumptions, the rate formation of the final product (AH_6) can be written as:

$$r_{\text{AH}_6} = C_t k_5 \Theta_{\text{SC,AH}_4^*} \Theta_{\text{SC,H}^*} \quad (5.18)$$

where $\Theta_{\text{SC},k}$ is the surface coverage of k species, k_5 is the reaction rate coefficient of the rate-determining step and C_t is the total concentration of active sites.

On the other hand, the surface covered by hydrogen (H^*), aromatic compounds (A^*) and hydrogen sulfide (H_2S^*) can be obtained from the first assumption. H_2S has not been included in the scheme of elementary steps as it does not take part in the hydrogenation reactions. Even so, as the H_2S competes in the adsorption with aromatic compounds and H_2 it must be taken into account. Hence, the surface coverage of the different active species can be obtained as:

$$\Theta_{SC,A^*} = \Theta_* K_A p_A \quad (5.19)$$

$$\Theta_{SC,H^*} = \Theta_* \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \quad (5.20)$$

$$\Theta_{SC,H_2S^*} = \Theta_* K_{H_2S} p_{H_2S} \quad (5.21)$$

where K_k and p_k are the chemisorption coefficient and the partial pressure of the k species, respectively; and Θ_* is the surface concentration of empty sites. According to fourth assumption, the surface coverage of the hydrogenated intermediates can be obtained from the quasi equilibrium as:

$$\Theta_{SC,AH_k^*} = \left(\prod_{j=1}^k K_j \right) \frac{\Theta_{SC,A^*} \Theta_{SC,H^*}^k}{\Theta_*^k} \quad (k = 1, \dots, 4) \quad (5.22)$$

This leads to the following expression for the calculation of the rate equation for the formation of the final product:

$$r_{AH_6} = C_t k_5 \left(\prod_{j=1}^4 K_j \right) K_A p_A \left(\sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \right)^4 \Theta_*^2 \quad (5.23)$$

The concentration of free active sites in the surface (Θ_*) of the Eq. (5.23) can be obtained from a site balance:

$$1 = \Theta_* + \Theta_{SC,A^*} + \Theta_{SC,H^*} + \Theta_{SC,H_2S^*} \quad (5.24)$$

$$\Theta_* = \frac{1}{1 + K_A p_A + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2S} p_{H_2S}} \quad (5.25)$$

This leads to the following LH/HW kinetic expression used for the lumps of aromatic compounds:

$$r_k = \frac{C_t k_k \left(\prod_{j=1}^k K_j \right) K_A p_{A_k} (K_{H_2} p_{H_2})^{k/2}}{\left(1 + K_A \sum p_{A_k} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2S} p_{H_2S} \right)^2} \quad (5.26)$$

5.3.3. Hydrodesulphurization

The cleavage of the C–S bond of a molecule, with its corresponding desulphurization and H₂S formation, can occur by elimination or hydrogenolysis. Figure 1.15 (Section 1.2.1.1) depicts the possible hydrodesulphurization routes of dibenzothiophene, with its corresponding reaction intermediates and obtained final products. For the cleavage of the C–S bond by elimination, a previous hydrogenation of a phenolic ring is required, which leads to the formation of an H-β hydrogen atom. Furthermore, the hydrogenation of the double bond requires a π-type adsorption [382], which is hindered by the steric constraints caused by the presence of the methyl groups in positions 4- and 6-. This circumstance is pretty common in alkyl derivatives of dibenzothiophene with two substituents (M₂DBT) as explained in Section 4.2. Even though, steric hindrances caused by substituents in hydrogenated intermediates do not play a key role in the elimination route of DBT (Figure 1.15), as the rate-determining step is the addition of two hydrogen atoms to one of the aromatic rings of DBT. Thus, it is possible to assume that main hydrodesulphurization route is the direct one in which, for the specific case of the dibenzothiophene, both DBT and H₂ adsorb on metallic sites of the catalyst leading to the direct formation of biphenyl (BF) [383].

In concordance with the previous, it has been assumed that hydrodesulphurization reactions take place through direct route, according to the following stoichiometry:



Therefore, a LH type mechanism has been proposed for the determination of the rate equations of the hydrodesulphurization considering the inhibiting effect of the H₂S. Therefore, the kinetic equation that describes the extinction of each lump of sulphur containing species is the following:

$$r_{\text{HDS},i} = - \frac{k_i x_i}{(1 + K_{\text{H}_2\text{S}} x_{\text{H}_2\text{S}})^2} \quad (5.28)$$

5.4. SIMULATION OF THE FIXED BED REACTOR

Industrially the hydroprocessing of petroleum derived fractions is performed in multiphase adiabatic fixed bed reactors (trickle bed), comprising three phases: i) a fixed bed of catalyst particles, ii) a gas phase, and iii) a liquid phase circulating co-currently downwards with the gas phase. The liquid phase comprises feed hydrocarbons with dissolved gases (mainly H₂ and H₂S). On the other hand, in the gas phase, mainly formed by H₂, a small amount of evaporated feed components could be found.

Attending to the adiabatic character of an industrial reactor, as well as to the notorious pressure drop, developed programme also takes into account these parameters. Although, in employed laboratory scale reactor (simulated conditions), a reduced temperature profile (with a maximum divergence of 3 °C) and a negligible pressure drop are obtained, that do not incidence in the results.

5.4.1. Design tools

5.4.1.1. Mass balance

Attending to the regime in which the reactor operates (trickle bed), it can be considered that laboratory-scale reactors operate with a level of longitudinal dispersion, in the liquid phase, forming a thin film on the packing, and in the gas phase, occupying the remaining porous space, as both fluid phases circulate at moderate flow rates. However, for industrial scale trickle bed reactors the regime can be considered ideal (of plug flow), because of the higher flow rate of the fluid phases, particularly, that of the gas phase. For the conditions used (Section 4.1), heterogeneous one-dimensional plug flow models both for the liquid and the gas phase have been considered as valid. So that, the continuity equation of a component k of the gas phase is given by:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_{G,k}}{dz} = -K_{Lv} a'_v \left(\frac{C_{G,k}}{Hn_k} - C_{L,k} \right) \quad (5.29)$$

where Ω is the cross section of the reactor, $F_{G,k}$ is the molar flow of the species k in the gas phase, a'_v is the gas-liquid interphase per unit of reactor volume and K_{Lv} is the overall mass transfer coefficient in the liquid phase. The product $(K_{Lv} a'_v)$ is obtained according to the correlation proposed by Reiss [384].

Since the reaction takes place in a multiphase system in which gas and liquid phases are in contact with each other, but in which the reaction occurs in the solid phase (catalyst), the compound k of the gas phase should diffuse through the fluid layer surrounding the catalyst

particles. Applying the two-film theory to describe the mass transfer, the molar flux of a compound k is determined considering the resistances to mass transfer in both films:

$$N_{F,k} = K_{Lv} \left(\frac{C_{G,k}}{Hn_k} - C_{L,k} \right) \quad (5.30)$$

with $C_{G,k}$ and $C_{L,k}$, the concentration of the compound k in the gas and liquid phase, respectively. The overall mass transfer coefficient between both phases, K_{Lv} , is described as:

$$\frac{1}{K_{Lv}} = \frac{1}{k_{MT,G} Hn_k} + \frac{1}{k_{MT,L}} \quad (5.31)$$

where $k_{MT,G}$ and $k_{MT,L}$ are the mass transfer coefficients between the gas and liquid films in the interphase gas-liquid, respectively.

The Henry coefficients (Hn_k) are calculated from the distribution coefficients ($K_{Dist,k}$) obtained from a gas-liquid equilibrium calculation:

$$Hn_k = K_{Dist,k} \frac{\rho_G M_{w,L}}{\rho_L M_{w,G}} \quad (5.32)$$

where ρ_G and ρ_L are the density of the gas and liquid phases, respectively, and $M_{w,L}$ and $M_{w,G}$ the corresponding molecular weights.

Compound k , in turn, is also present in liquid phase. As a consequence, to obtain the evolution of its concentration along the longitudinal position in the reactor the following continuity equation must be solved:

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dF_{L,k}}{dz} = K_L a'_v \left(\frac{C_{G,k}}{Hn_k} - C_{L,k} \right) \quad (5.33)$$

5.4.1.2. Energy balance

Due to industrial hydroprocessing units operate adiabatically, an energy conservation equation is required for each of the phases, in order to obtain the evolution of their temperature with the longitudinal position in the reactor. The energy equation for the gas phase is given by:

$$u_G \rho_G C_{pG} \frac{dT_G}{dz} = \sum_{k=1}^N N_{F,k} a'_v C_{pG,k} (T_G - T_I) \quad (5.34)$$

where u_G is the superficial velocity of the gas phase, C_{pG} is the specific heat capacity of the gas phase, and T_I is the temperature at the interface, given by:

$$T_I = \frac{h_{T,G} a'_v T_G + h_{T,L} a'_v T_L}{h_{T,G} a'_v + h_{T,L} a'_v} \quad (5.35)$$

with $h_{T,G}$ and $h_{T,L}$ heat transfer coefficient for the gas and liquid phase, respectively, which are calculated according to Chilton-Colburn analogy [385]:

$$h_{T,G} a'_v = k_{MT,G} \rho_G C_{p,G} \left(\frac{Sc_G}{Pr_G} \right)^2 \quad (5.36)$$

$$h_{T,L} a'_v = k_{MT,L} \rho_L C_{p,L} \left(\frac{Sc_L}{Pr_L} \right)^2 \quad (5.37)$$

where Sc and Pr are the Schmidt and Prandtl number, respectively.

In the energy equation for the gas phase, apart from the heat transmission between phases, the heat consumed or released in the vaporization or condensation of component k is considered, due to its transfer from the liquid phase to the gas phase or vice versa:

$$u_L \rho_L C_{p,L} \frac{dT_L}{dz} = \sum_{k=1}^N N_{F,k} a'_v \left[\Delta H_{vap,k} + C_{p,L,k} (T_I - T_L) \right] \quad (5.38)$$

5.4.1.3. Pressure drop

The pressure drop in the reactor is obtained according to the following expression [386,387]:

$$-\frac{dP}{dz} = (\delta_L + \delta_G) \cdot 10^{\left[\frac{0.416}{\left(\log_{10} \sqrt{\frac{\delta_L}{\delta_G}} \right)^2 + 0.666} \right]} \quad (5.39)$$

where δ_G and δ_L are the flow pressure drop of the gas and liquid phase, respectively; and they are calculated according to the Ergun equation [388].

5.4.1.4. Thermodynamic equilibrium

The design of a reactor with two fluid phases in equilibrium requires the knowledge of physical and thermodynamic properties of the compounds as well as equilibrium parameters. Classic thermodynamic obtains these properties from equations that relate pressure, molar volume and temperature, known as equations of state. Between the equations of state proposed in the literature, the one proposed by Peng and Robinson [389] is considered appropriate for systems that contain

heavy hydrocarbons and, besides, it only requires two parameters that can be determined from critical temperature (T_c) and pressure (P_c). Therefore, the expression for a pure-component is:

$$P = \frac{RT}{v - b_k} - \frac{a_k}{v(v + b_k) + b_k(v - b_k)} \quad (5.40)$$

where P is the total pressure, R the universal gas constant, T the temperature, v the molar volume and a_k and b_k specific constants to the equation of state for the component k , which are obtained from the following expressions:

$$a_k = 0.457235529 \cdot \frac{R^2 T_{c,k}^2}{P_{c,k}} \left[1 + m_k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,k}}} \right) \right]^2 \quad (5.41)$$

$$b_k = 0.0777960739 \cdot \frac{RT_{c,k}}{P_{c,k}} \quad (5.42)$$

where m_k is defined according to Eq. (5.34) for values of the acentric factor higher than 0.491 ($\omega_k > 0.491$) and according to Eq. (5.35) for lower values:

$$m_k = 0.37964 + 1.48503\omega_k - 0.16442\omega_k^2 + 0.01666\omega_k^3 \quad (5.43)$$

$$m_k = 0.37464 + 1.54226\omega_k - 0.26992\omega_k^2 \quad (5.44)$$

To apply the equation state to mixtures, the interaction of the compounds in the mixture must be considered, to obtain the global values of the parameters a and b . Furthermore, when high variations of the molecular weight occur, the incorporation of a miscibility factor ($k_{k-k'}$) from the mixing rules of Van der Waals is necessary. With these considerations, the parameters of the equation of state are calculated according to:

$$a = \sum_{k=1}^N \sum_{i'=1}^N x_k x_{k'} \sqrt{a_k a_{k'}} (1 - k_{k-k'}) \quad (5.45)$$

$$b = \sum_{k=1}^N x_k b_k \quad (5.46)$$

where x_k and $x_{k'}$ are the molar fractions of the compounds k and k' , respectively, in the mixture, and N is the total number of compounds. The binary interaction parameter $k_{k-k'}$ can be directly obtained from experimental gas-liquid equilibrium data, but in absence of that, the predictive Peng-Robinson equation of state [390] calculates this parameter by group contribution methods as follows:

$$k_{k-k'} = \frac{-\frac{1}{2} \cdot E_{k-k'} - \left(\frac{\sqrt{a_k}}{b_k} - \frac{\sqrt{a_{k'}}}{b_{k'}} \right)^2}{2 \cdot \frac{\sqrt{a_k a_{k'}}}{b_k b_{k'}}} \quad (5.47)$$

with:

$$E_{k-k'} = \left[\sum_{l=1}^{N_g} \sum_{k'=1}^{N_g} (\alpha_{kl} - \alpha_{k'l}) (\alpha_{kl'} - \alpha_{k'l'}) A_{ll'} \cdot \left(\frac{298.15}{T} \right)^{\left(\frac{B_{ll'}}{A_{ll'}} - 1 \right)} \right] \quad (5.48)$$

In Eq. (5.39), N_g is the number of groups in each individual component. Although a total of 31 groups are defined in the literature [391,392], only 13 different groups can be identified in the composition of the LCO: CH_3 (group 1), CH_2 (group 2), CH (group 3), C (group 4), CH_{arom} (group 5), C_{arom} (group 6), $\text{C}_{\text{fused arom. rings}}$ (group 7), $\text{CH}_{2,\text{cyclic}}$ (group 8), $\text{CH}_{\text{cyclic}}$ o C_{cyclic} (group 9), N_2 (group 10), H_2S (group 11), SH (group 12) and H_2 (group 13); α_{kl} is the fraction of compound k occupied by group l (occurrence of group k in the molecule l divided by the total number of groups present in molecule k); and, $A_{ll'}$ and $B_{ll'}$ are the group interaction parameters between two different l and l' groups obtained from the literature [393,394] (with $A_{ll'} = A_{l'l}$, $B_{ll'} = B_{l'l}$ and $A_{ll} = B_{ll} = 0$).

5.4.1.5. Estimation of physical properties

In order to develop the calculations of the SEMK methodology, an extensive database with physical and thermodynamic properties of the compounds is required. Due to the difficulty to found those properties for all the compounds considered in the model, group contribution methods must be used to determine them. Hence, standard enthalpy of formation (ΔH_f^0), Gibbs enthalpy of formation (ΔG_f^0) and the parameters required for the specific heat capacity (C_p) has been calculated from the method developed by Benson and Buss [395]. The critical pressure (P_c), critical volume (V_c) and boiling point (T_{eb}) has been determined by the method of Joback and Reid [396], whereas critical temperature (T_c) has been obtained with the method developed by Fedors [397]. Employed method for the calculation of atomic diffusion volumes (V_{DA}) has been the one proposed by Fuller et al. [398]. Molar volume (v) at boiling temperature has been determined with Le Bas method [399]. The acentric factor (ω) is calculated by means of Lee-Kesler method [400]. Finally, the viscosity of both gas and liquid phase (μ_L and μ_G , respectively) is derived from the correlation proposed by Chung et al. [401] and the binary diffusion coefficient is obtained from the Wilke-Chang method [402].

5.4.2. Simulation results

Lump based kinetic models are able to simulate the yields, requiring much less computational, analytical and theoretical effort than microkinetic models. They can also provide some rough information of the effluent composition (Section 4.1). They lack, however the full detail of the fundamental chemistry which makes the microkinetic modelling (SEMK) approach so attractive, as the reality of the reaction is more faithfully considered. This detail is presented in this Section.

Using the microkinetic model equations described along the Section 5.3 the simulations of the laboratory-scale reactor employed for the runs of LCO hydroprocessing have been performed. Thermodynamic equilibrium is assumed between the gas and liquid flows at the reactor inlet with the equilibrium composition calculated according to predictive Peng-Robinson equation of state (Section 5.4.1.4). The reactor geometry, catalyst properties and inlet operating conditions are listed in Table 5.1. Chosen operating conditions for the simulations have been those described as optimal operating conditions in Section 4.5, in which hydrodesulphurization (HDS), hydrodearomatization (HDA) and hydrocracking (HC) conversions are maximized.

Table 5.1. Conditions used in the simulations.

Reactor geometry	
Reactor diameter (m)	0.008
Reactor length (m)	0.1
Catalyst properties	
Density of the bed (kg L ⁻¹)	803
Catalyst mass (g)	0.25
Particle diameter (m)	0.003
Porosity of the bed	0.5
Operating conditions	
Temperature (°C)	360
Pressure (bar)	80
Space time (g _{cat} h g ⁻¹ LCO)	0.5
Gas flow rate (mL h ⁻¹)	3000
Liquid flow rate (mL h ⁻¹)	3

5.4.2.1. Fitting of experimental results

In order to evaluate the quality and accuracy of the fitting obtained with the SEMK model; the parity diagrams, representing experimental and calculated data, have been obtained. Figure 5.4 shows the good fitting of the results for the distribution of product lumps, as a result of the hydrodearomatization and hydrocracking reactions. On the other hand, depicted results in Figure 5.5 correspond to the concentration of sulphur compounds after hydrodesulphurization of the LCO. The accuracy obtained in the fitting exposes the capacity of the SEMK model to predict the distribution of the products at the exit of the reactor in a broad range of conditions.

5.4.2.2. Axial profile of the components in the reactor

SEMK model has been applied to obtain the evolution of the different components in the reaction medium with the longitudinal position along the reactor. The results are shown in a way that the applicability of the model for predicting the extent of the individual reactions of hydrodesulphurization, hydrodearomatization and hydrocracking can be appreciated.

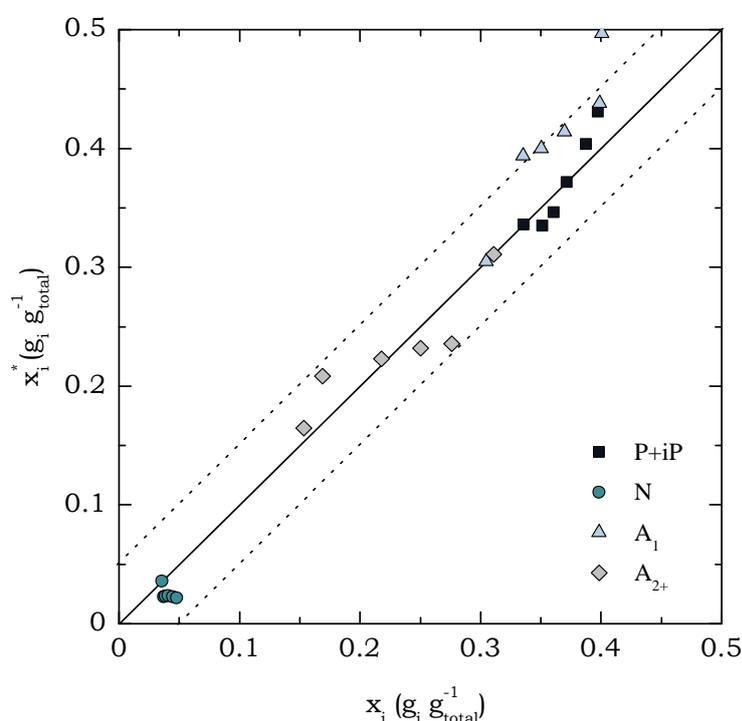


Figure 5.4. Comparison of experimental results (ordinate) with calculated with SEMK model (abscissa) for the concentration of lump products.

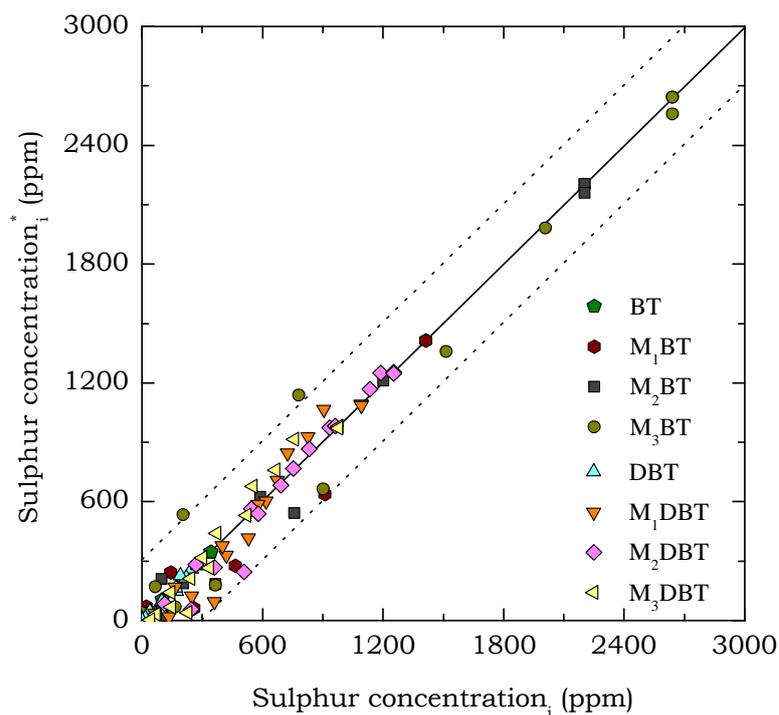


Figure 5.5. Comparison of experimental results (ordinate) with calculated with SEMK model (abscissa) for the concentration of sulphur compounds (in ppm of S).

Sulphur containing molecules

The axial concentration profiles of reactive and refractory sulphur compounds lumps are shown in Figure 5.6a and b, respectively. As it can be seen, benzothiophene and its alkyl-derivatives are pretty reactive species as their concentration is rapidly reduced in the first half of the catalytic bed, especially for BT, M₁BT and M₂BT lumps, whereas M₃BT lump shows a catalytic behaviour closer to that shown by refractory species (dibenzothiophene and its alkyl-derivatives). The reduction of these latter species take place more gradually, reaching lower values of hydrodesulphurization.

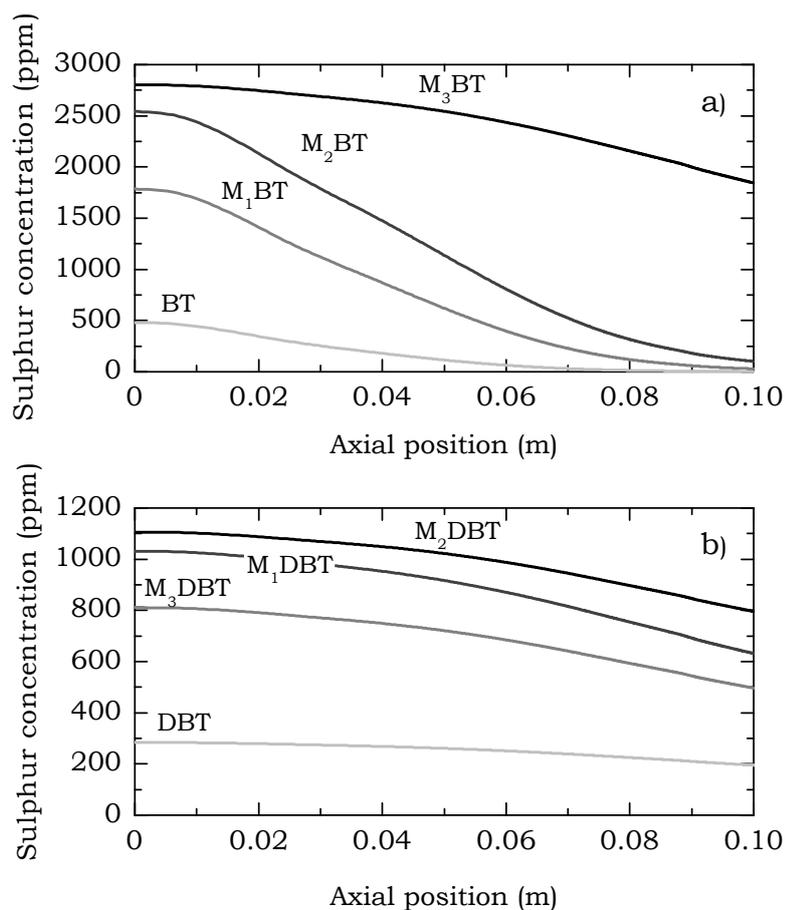


Figure 5.6. Axial profile along the reactor of the concentration (in ppm) of reactive (a) and refractory (b) sulphur containing lumps.

Aromatics

The evolution of the molar flux (per unit or reactor section) of aromatic species is shown below in Figure 5.7. This figure makes the distinction between tri-, di- and mono-aromatic compounds (TriA, DiA and MoA, respectively), and tetrahydronaphthalenes with one saturated and one unsaturated cycle (ThN), while the number written next to each type of hydrocarbon represents the carbon atoms of the lump. Therefore, the lump TriA15 contains all the molecules with 3 aromatic rings and a total amount of 15 carbon atoms.

Decrease in content of cyclic species is due to two phenomena: i) ring opening causes a reduction in the number of cycles at equal molecular mass; and, ii) cracking of lateral chains causes a reduction of molecular mass for an unchanged number of cycles.

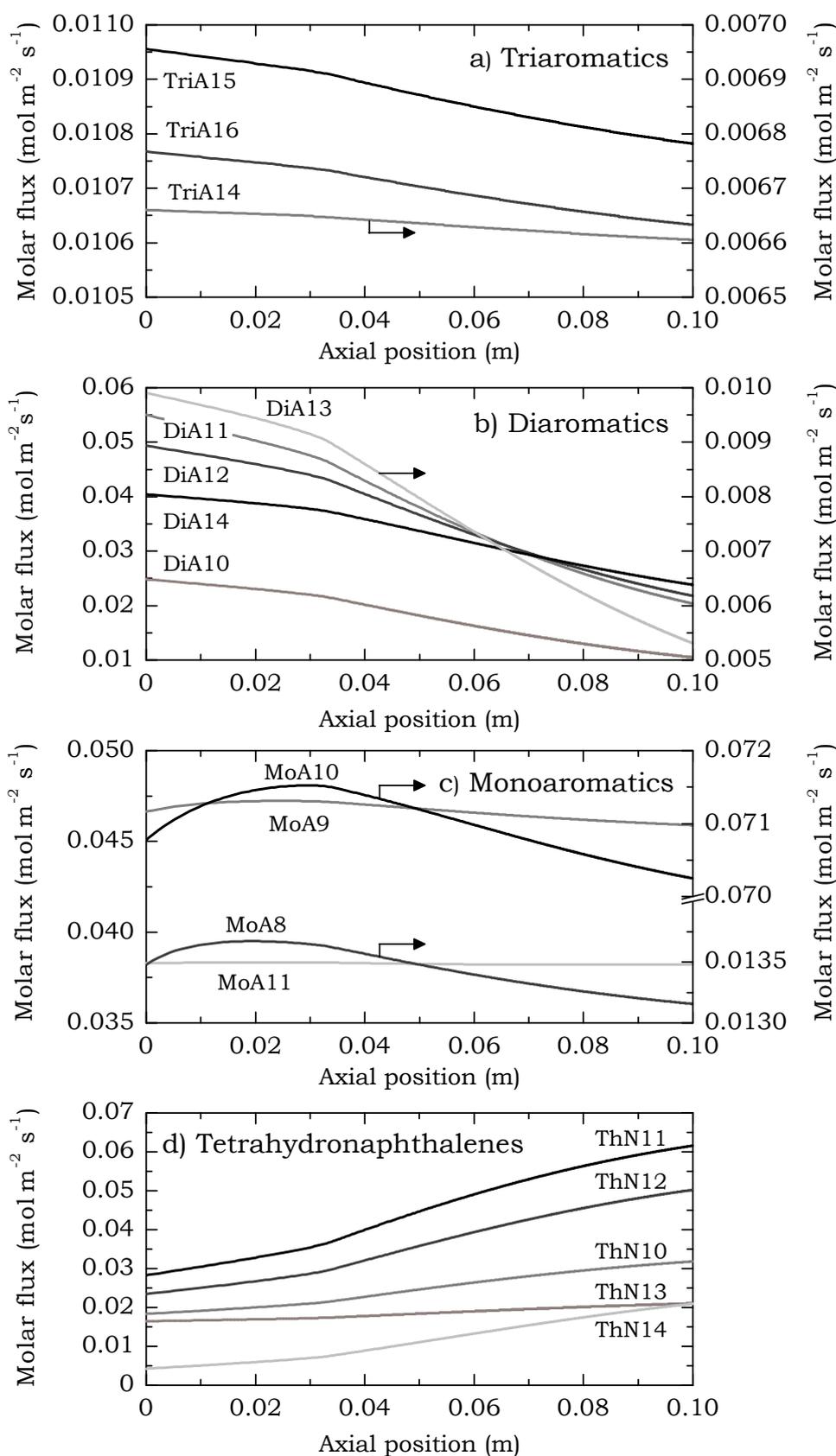


Figure 5.7. Axial profile of the molar flux (per per unit or reactor section) of some triaromatics (a), diaromatics (b), monoaromatics (c) and tetrahydronaphthalenes (d).

The content of the different species containing aromatic rings shows different tendencies depending on the lump considered. Triaromatics (Figure 5.7a) show the lower reduction (check the scale of the figure) because their removal has been assumed to occur by direct hydrogenation to obtain trinaphthenes. However, this reaction is thermodynamically unfavoured causing a lesser reduction of them. An option to correct this deviation could be to introduce two new chemical families in the structure of lumps, which should be tetrahydroanthracenes (one saturated and two unsaturated cycles) and octahydroanthracenes (two saturated and one unsaturated cycles), in order to establish a more detailed evolution of 3-ring aromatics.

Focusing on diaromatics (Figure 5.7b) a reduction of them along the bed is observed, tending to zero. For an axial position higher than c.a. 0.03 m, a more marked removal of them is observed which can be related to a higher hydrogenation of the aromatic ring from this point on, whereas before reaching this point their removal is more related to the breaking of lateral chains. On the other hand, monoaromatics (Figure 5.7c) go through a maximum as they are initially formed as a consequence of the hydrogenation of polyaromatics. Their decrease is much lower than that of poly-cyclic compounds. This suggests that hydrogenation of a single aromatic ring is much slower than hydrogenation of multiple condensed rings. Tetrahydronaphthalenes (Figure 5.7d) increase continuously along the catalyst bed as they are obtained as the product of the hydrogenation of diaromatics, which, as previously stated, decrease continuously.

Naphthenes

The distribution of some naphthenic molecules is shown in Figure 5.8, lump mono- (MoN) and dicyclic (DiN) molecules. Analyzing the evolution of dinaphthenes in the bed (Figure 5.8a), it can be seen that DiN12 is the only one found in the feedstock and its concentration decreases monotonously along the axial position due to cracking and ring opening reactions. Other dinaphthenes, however, are not found in the feedstock and are formed in the first half of the reactor via hydrogenation of tetrahydronaphthalenes, further on in the reactor they are mainly subject to cracking and ring opening reactions resulting in a lowering of their concentration. Attending to mononaphthenes (Figure 5.8b), C₆-C₈ naphthenes are the predominant in the effluent of the reactor, whereas MoN6 and MoN7 are found in the feedstock, MoN8 and MoN9 are practically formed along the bed via exocyclic cracking of heavier mononaphthenes, such as C₁₀-C₁₂ mononaphthenes, and ring opening of dinaphthenes [366].

These observations, together with the results presented in the previous section suggest that ring opening reactions play a minor role in the case of mononaphthenes. The size reduction is entirely due to cracking of lateral chains. Therefore, the predominant mononaphthenes correspond to naphthenes with 1, 2 and 3 methyl substituents. These species will

not further reduce in size because the lateral chains are too small to be removed and ring opening reactions hardly occur. On the other hand, ring opening reactions do occur in a higher extent in dinaphthenes as the concentration of all of them tends to zero and the end of the reactor.

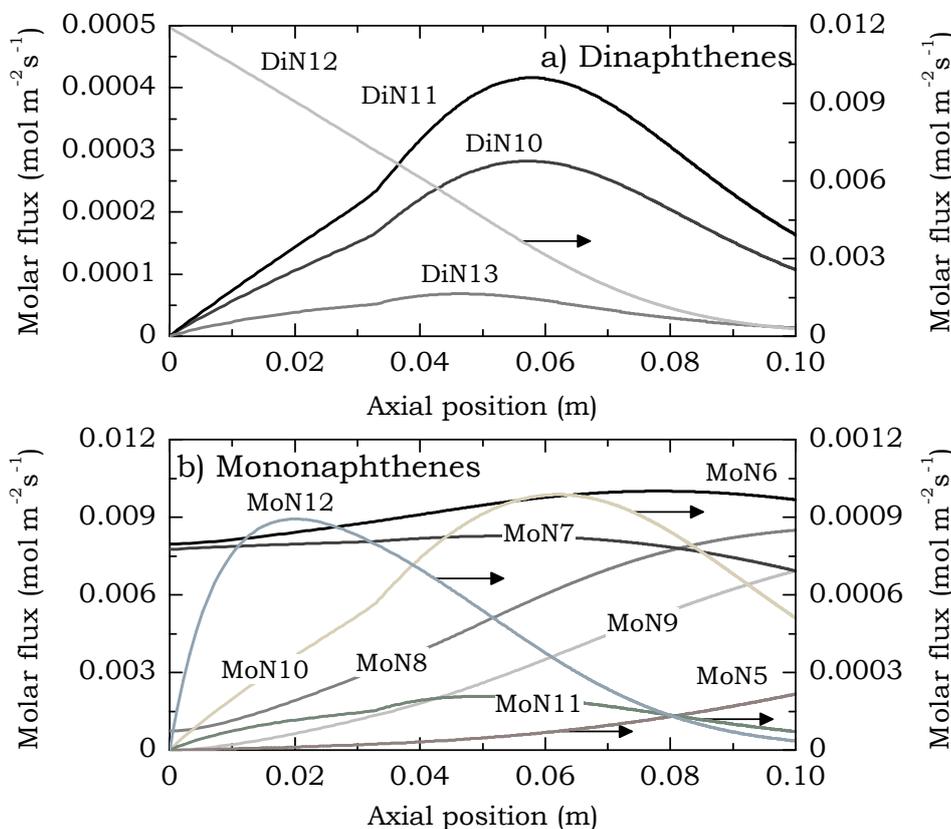


Figure 5.8. Axial profiles along the reactor of the molar flux of some dinaphthenes (a) and mononaphthenes (b).

Paraffins

The axial profiles of various paraffinic lumps are shown in Figure 5.9. Those depicted in Figure 5.9a correspond to light paraffins (C₄–C₆) produced by cracking (not found in LCO), where the linear, n-, and ramified with a single lateral chain, mo-, are differentiated. On the other hand, Figure 5.8b-d show some lumps of heavier paraffins found in LCO. In this latter paraffin lumps, apart from linear and mono-branched paraffins (n- and mo-, respectively), di- and tri-branched paraffins are distinguished. The predominance of the acyclic and exocyclic cracking modes results in the high concentration of single branched alkanes, clearly shown in Figure 5.9a and b. Besides, the monobranched alkanes of high molecular weight are subject to cracking reactions and undergo further subsequent isomerization to di-branched and tri-branched alkanes, which finally crack into smaller alkanes.

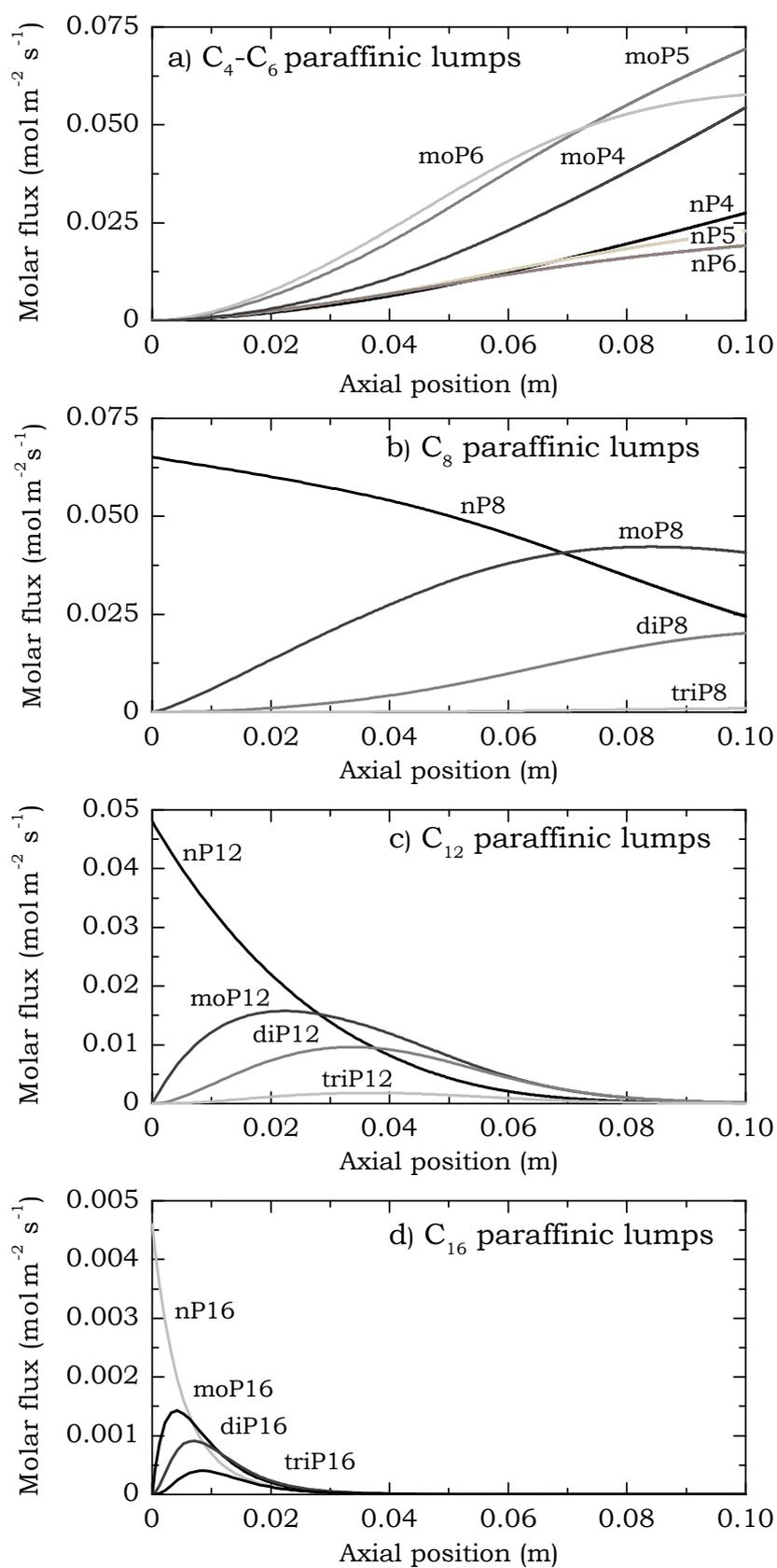


Figure 5.9. Axial profiles along the reactor of the molar flux (of some paraffinic lumps: C₄-C₆ (a), C₈ (b), C₁₂ (c) and C₁₆ (d).

CHAPTER

6

**Co-feeding of STPO and HDPE with
LCO**

6. CO-FEEDING OF STPO AND HDPE WITH LCO

As it has been explained before in Section 1.1.2.3, the liquid product of scrap tyres obtained by flash pyrolysis (STPO) has an economic interest as a source of high value-added chemicals such as d-limonene and BTX (benzene, toluene, xylenes) [100,403,404]. However for the valorisation on a large scale of scrap tyres, the possibility of valorise them as fuel becomes really interesting. Despite the fact that in the literature several studies can be found where without any pre-treatment STPO is co-fed to a diesel engine obtaining promising results in matter of yield [405,406], its high sulphur and heavy compounds contents make compulsory a previous treatment in order to obtain a product capable of satisfying the severe requirements of automotive fuels established by environmental legislation. Among all the different refinery processes, hydroprocessing is the only one that allows for simultaneously solving the main compositional barriers of STPO for increasing the value of the feedstock allowing its direct application as fuel [75,407].

With these premise, in previous works within the research group the hydroprocessing of STPO with catalysts based on transition metals (NiMo) supported both on inorganic materials [245] and on activated carbons [180] has been studied, obtaining good results in matter of sulphur removal and aromatics hydrogenation. In Section 6.1 the hydroprocessing of STPO co-fed with LCO has been studied. This approach pretends to get closer to refinery goals, where the valorisation of a secondary stream such as LCO, derived from FCC unit, is imperative for the economy of the refinery. The co-feeding of 20 vol% of STPO with LCO would be feasible as the unit would work with a moderate co-feeding that would not require any important modification of the operational conditions used in the hydroprocessing unit with respect to those used for the LCO, neither a relevant change in the quality of product streams. Besides, these co-feeding will simultaneously pursue two goals: (i) complement the industrial objective of intensifying the valorisation of crude oil; and, (ii) contribute to the recycling of tyres.

The hydrocracking of LCO on a single stage (without a prior removal of S, N and metals) has been previously explored, with a noble metal based catalyst (Pt-Pd) supported en HY zeolite, obtaining good yields of naphtha and medium distillates [197,198,297]. However, the high deactivation of the metal function (by coke deposition and sulphur poisoning), advises to do a prior stage of hydroprocessing with a metal function based on transition metals (less expensive) in order to obtain a hydrodesulphurized and hydrodearomatized stream suitable of be treated in a posterior hydrocracking stage using a noble metal based catalyst. The precedents found in the literature about hydroprocessing of LCO and of model compounds, evince the stability of the sulphurized transition metal based catalysts, whose activity strongly depends on the

strength of the acidic sites of the support and on the average pore size [189,408,409].

Concerning the valorisation of plastics in refinery units, the catalytic cracking of polyolefins dissolved in toluene [410], vacuum gasoil (VGO) [68] and light cycle oil (LCO) [72], in conditions similar to those of the industrial FCC unit, has been studied. The hydroprocessing of polyolefins [411] and blends of polyolefins and VGO [412,413] has been also studied in laboratory scale reactors. Employed catalysts have been mainly prepared with transition metals (Co, Fe, Ni, Mo...) supported on different acidic phases (γ -alumina, amorphous silica-alumina or HY and HZSM-5 zeolites). In Section 6.2 the hydroprocessing of a polyolefin (HDPE) solved in LCO has been studied in order to achieve simultaneously two interesting goals: the recycling of polyolefins (which constitute more than 2/3 of the waste plastics found in municipal solid wastes) and the valorisation of a refinery secondary stream (LCO). The co-feeding of 10 wt% with respect to LCO avoids to modify hugely the operating conditions of the industrial unit, but to obtain an evident incidence in the products composition and distribution, that could suggest the tendency and aspects of interest of the co-feeding.

6.1. CO-FEEDING OF STPO

Experiments have been carried out in the fixed bed reactor unit (described in Section 2.3.1) using the commercial catalysts (characterized in Section 3.1.1), under the following conditions:

- Feedstock: STPO (20 vol%) in LCO
- 320–400 °C
- 80 bar
- Time on stream (TOS): 0–8 h
- Space time (τ): $0.2 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}^{-1}_{\text{feed}}$
- Volumetric H_2 /Feedstock ratio: 1000 LN L^{-1}

It should be mentioned that, as it has been done in the case of the LCO, results have been studied for a TOS= 8 h, after checking that for TOS > 6 h results reach a constant value, as a consequence of stable trickle bed regime conditions and insignificant deactivation. Results have been obtained following the procedures described in Section 2.4.2. In this way, the extent of hydrodesulphurization, hydrodearomatization and hydrocracking reactions has been followed; also determining the composition of naphtha and diesel fractions of the liquid product (Section 2.4.2.2), as well as, RON and cetane index of those fractions, respectively.

6.1.1. Hydrodesulphurization

Figure 6.1 shows the sulphur content of the products at steady conditions where the effect of the catalyst and the temperature in the hydroprocessing of the STPO/LCO blend can be distinguished. As previously detailed in Section 2.1.2.2, the initial sulphur concentration of the STPO/LCO blend is 10410 ppm, slightly higher than that of the LCO (10212 ppm), with a higher amount of refractory species (4395 and 3609 ppm, respectively). Considering the reaction as a first stage of a two-stage hydroprocessing strategy, main goal is to obtain a product with less than 1000 ppm of sulphur, to drastically reduce the deactivation caused by poisoning of the noble metal based catalysts used in the second hydrocracking stage [414]. Comparing reached conversion levels with the different catalysts, the following trend of activity is observed: CoMo/Al > NiW/HY > NiMo/SiAl, the same that for the hydroprocessing of LCO (Section 3.1.2.1). A notorious effect of the temperature is observed as with CoMo/Al and NiW/HY catalysts sulphur concentrations below 1000 ppm are obtained at 360 and 400 °C, being below 250 ppm for the highest temperature. In particular, obtained sulphur concentrations at 400 °C with CoMo/Al and NiW/HY

catalysts have been of 214 and 222 ppm, which correspond to a conversion level of 97.9 and 97.8 %, respectively. However, with NiMo/SiAl catalyst, a sulphur content below 1000 ppm it is only achieved at 400 °C, reaching a value of 325 ppm, which corresponds to a conversion of 96.8 %.

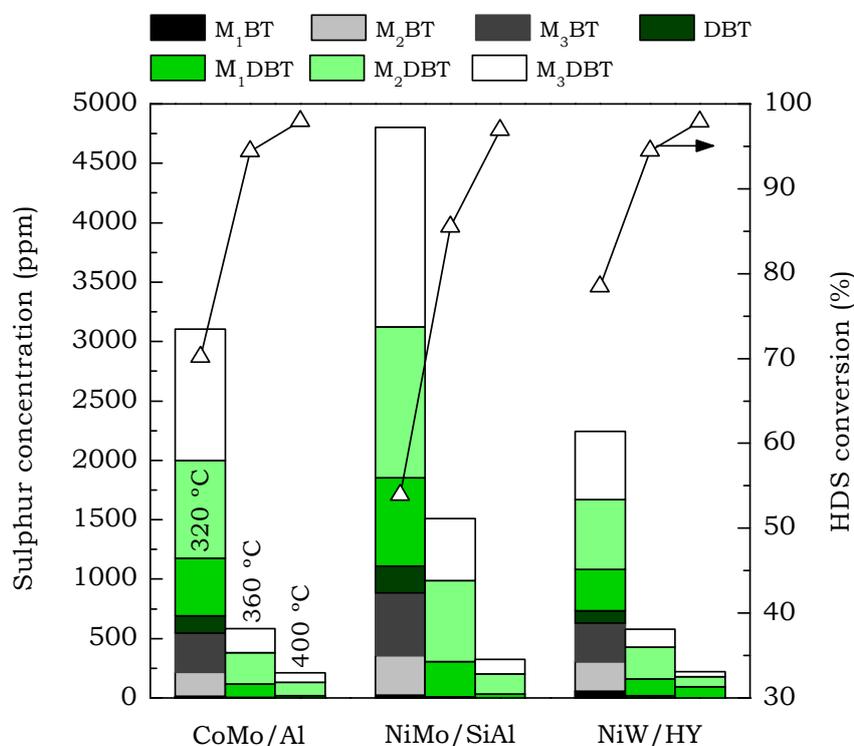


Figure 6.1. Effect of commercial catalyst and temperature, in the hydrodesulphurization conversion and sulphur compounds distribution of hydroprocessed products in the hydroprocessing of the STPO/LCO blend.

The different reactivity of the families of sulphur containing compounds found in the STPO/LCO blend is clearly appreciable in Figure 6.1. On the one hand, benzothiazole found in the feedstock (733ppm) is completely hydrodesulphurized in the whole range of studied operating conditions, since it is not detected in any liquid product. Moreover, it can be seen that benzothiophene and its alkyl derivatives (5282 ppm in the feedstock) are very reactive, as they are only detected in the reaction products obtained at 320 °C, being totally removed at 360 and 400 °C. On the other hand, dibenzothiophene and its alkyl derivatives (4395 ppm in the feedstock) are more refractory compounds, reaching conversions at 400 °C with CoMo/Al and NiW/HY catalysts of 95.1 and 94.9 %, respectively. This clear difference in the reactivity of the different families of sulphur containing compounds has already been observed by Hita et al. [245] in the hydroprocessing of STPO solved in decane with NiMo based catalysts.

Comparing achieved HDS conversions with CoMo/Al and NiMo/HY catalysts, it can be seen that, just like in the hydroprocessing of LCO (Section 3.1.2.1), they show quite similar kinetic activity, higher than that of NiMo/SiAl catalyst, outstanding the behaviour of the CoMo/Al catalyst. This can be directly attributed to its higher acidic strength, higher average pore size and proper Co/Mo ratio. These factors are fundamental in the HDS of big size molecules, as they allow the access of the highest sulphur containing molecules to the interior of the porous structure of the catalyst, promoting at the same time the reactions of hydrogenolysis [415–417]. For its part, the good performance of the NiW/HY catalyst is a consequence of its higher total acidity and of its higher content of Brønsted type acidic sites. These properties enhance the direct route of isomerization-desulphurization [418], as well as, cracking and dealkylation reactions [419], which contribute to a higher hydrodesulphurization.

6.1.2. Hydrodearomatization

The effect of the catalyst and reaction temperature on product lumps composition and on HDA conversion reached in the hydroprocessing of the STPO/LCO blend is depicted in Figure 6.2. Just like in the hydroprocessing of the LCO, it can be seen that despite the fact that obtained products maintain the aromatic nature of the feedstock, total content of aromatics is lower than that of the STPO/LCO blend. This reduction of aromatics compounds is higher when temperature is raised, reaching contents within the range of 48.66–49.67 wt% for the three catalysts at 400 °C. Focusing on the distribution of aromatics, it can be seen that the heaviest aromatics are partially hydrogenated into lighter ones. Being the initial concentrations of 2- and 3-ring aromatics of 24.47 and 5.23 wt%, respectively, the maximum reduction levels are reached at 400 °C with NiW/HY and NiMo/SiAl catalysts, reaching conversions of 67.7 and 56 %, respectively. Consequently, the concentration of 1-ring aromatics increases in the liquid product, being of 39.24, 39.34 and 37.98 wt% for the CoMo/Al, NiMo/SiAl and NiW/HY catalysts, respectively, at 400 °C.

Therefore, as it has been previously obtained in the hydroprocessing of LCO, the reduction of aromatic compounds and the subsequent increase of the paraffins and isoparaffins concentration expose the activity of the three catalysts for the cleavage of the C–C bonds of the naphthenic rings.

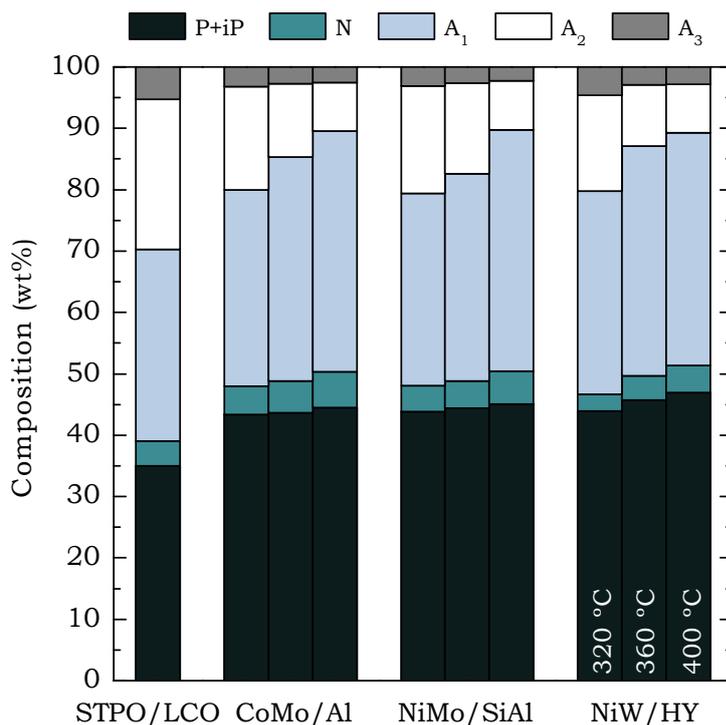


Figure 6.2. Effect of commercial catalyst and temperature, in the composition of the hydroprocessed products in the hydroprocessing of the STPO/LCO blend.

6.1.3. Hydrocracking

Liquid products obtained with the different catalysts at the three temperatures have been analyzed by means of simulated distillation, obtaining the distributions of fractions shown in Figure 6.3. As it can be seen, diesel fraction is the main one in all the cases (55.4–60.6 wt%), with values slightly below than that of the feedstock (60.7 wt%). Even though, the amounts of naphtha and gasoil fractions are notoriously modified. On the one hand, gasoil fraction diminishes from 26.1 wt% for the STPO/LCO blend to 9.1–17.4 wt% in the liquid products. As a direct consequence, naphtha fraction increases in the same amount that gasoil fraction is reduced, as the diesel fraction remains practically constant. Therefore, it is again probed the moderate capacity for cracking of these catalysts, with a sensible reduction of gasoil fraction without overcracking the lighter fractions [314].

The effect of temperature is similar to that of the catalyst, increasing the concentration of lighter fractions when the temperature is raised. It should be pointed out that higher concentrations of naphtha fraction are obtained with the NiW/HY catalyst, especially at 400 °C, as a consequence of its higher total acidity (Table 3.3), which enhances hydrocracking reactions instead of the hydrogenation ones [297].

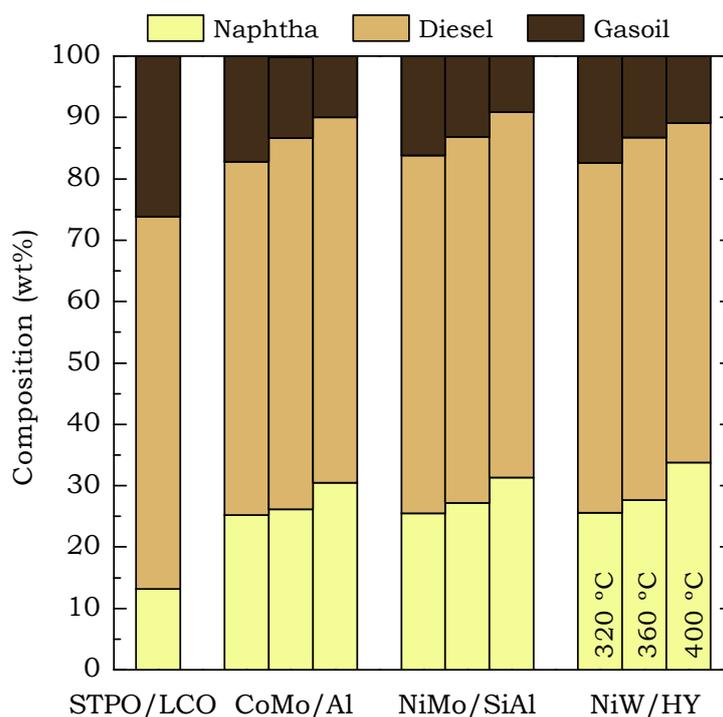


Figure 6.3. Effect of the catalyst and temperature in the distribution of the fractions of hydroprocessed STPO/LCO blend.

Figure 6.4 analyzes the composition of naphtha and diesel fractions obtained with the different catalysts at studied temperatures, as well as, octane and cetane index of those fractions. As it can be seen, the amount of naphtha (Figure 6.4a) increases considerably with respect to the feedstock from 13.2 wt% to values within the range 25.2–33.7 wt%, being the difference higher at 400 °C, as reached values are in the range of 30.5–33.7 wt%. Focusing on its composition, feedstock is mainly composed by paraffins and isoparaffins and 1-ring aromatics (43.8 and 50.2 wt%, respectively). Different reaction products have a similar composition to that of the feedstock, being slightly lower the amount of 1-ring aromatics (47.4–49.3 wt%), which implies an increment in the amount of naphthenes (2.6–4.9 wt%) with respect to the feedstock (2.2 wt%). Comparing obtained results with the different catalysts, the composition of the naphtha fraction is quite similar, being slightly lower the concentration of aromatics with the NiW/HY catalyst.

Octane index, calculated according to the method described by Myers et al. [296], increase notoriously during hydroprocessing, from 69.5 from the STPO/LCO blend to values up to 79.1–83.3. Considering the effect of the temperature, it can be seen that octane index increases with temperature. This effect is due to the enhancement of HDS reactions and, thus, the sulphur content in the products obtained at 400 °C, as previously shown in Figure 6.1. It is also lower the amount of aromatics

at 400 °C, which also contributes to obtain higher values of octane index at this temperature.

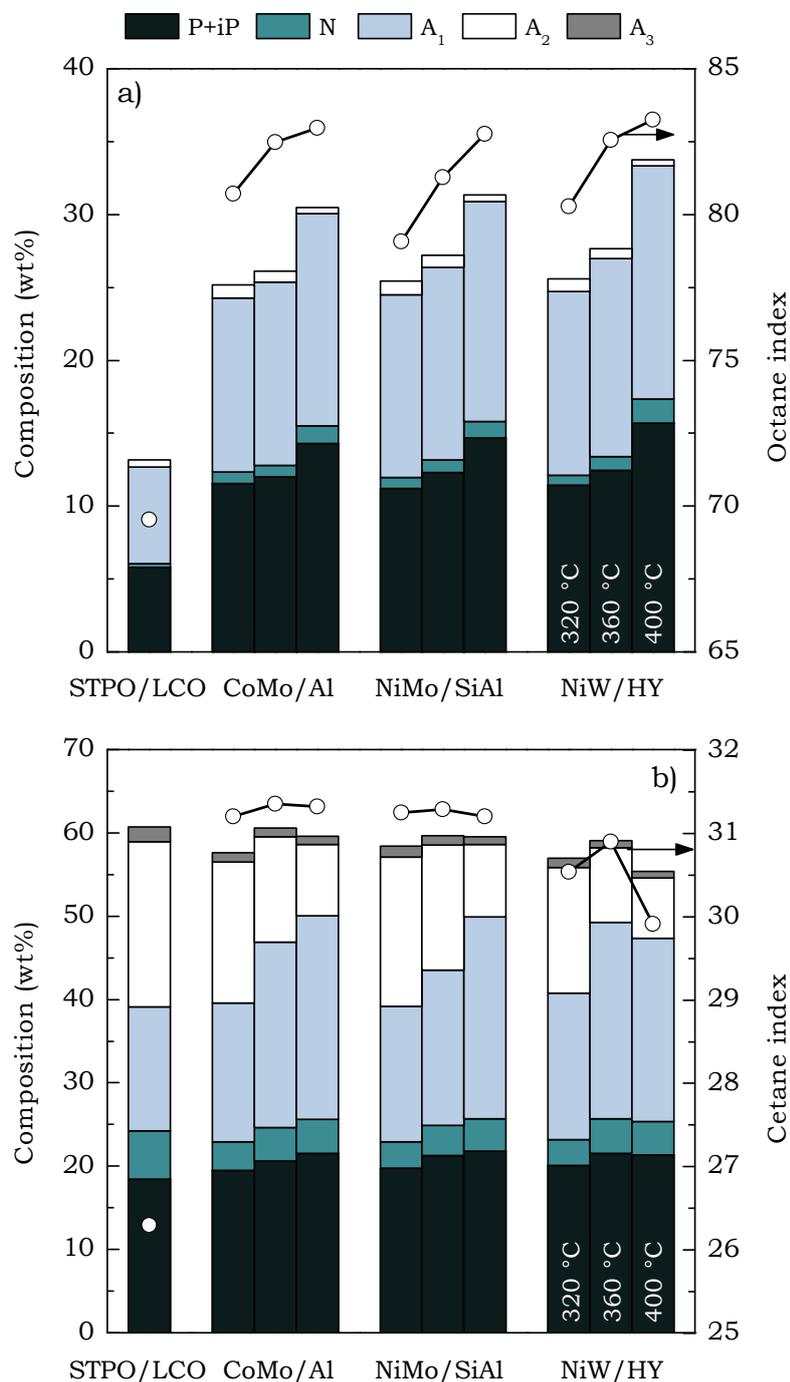


Figure 6.4. Comparison for the different synthesized catalysts and effect of temperature in the composition and octane index of naphtha fraction (a) and in the composition and cetane index of the diesel fraction, in the hydroprocessing of the STPO/LCO blend.

Comparing obtained values for the octane index with the different catalysts, it can be seen that with the CoMo/Al catalyst, high values are obtained because is the most active one in HDS. Although, those values are slightly improved by NiW/HY catalyst, as even its yield in HDS is lower, its HDA activity is higher. Exactly the same way, with NiMo/SiAl catalyst, its higher activity in HDA compensates for its worst HDS activity, reaching values of octane index comparable to those obtained with other catalysts.

The composition of the diesel fractions of the products have been also compared with the composition of the diesel fraction of the feedstock (Figure 6.4b). The amount of paraffins and isoparaffins has increased in the whole range of studied conditions, from 18.5 wt% in the feedstock up to 19.5–21.8 wt% in the products. However, the highest variation with respect to the feedstock is the composition of the aromatic compounds. The amount of 2- and 3-ring aromatics is notably reduced, as their concentration in the feedstock is of 32.7 and 2.9 wt%, respectively; whereas their concentration in the liquid products is of 13.1–30.7 and 1.4–2.2 wt%, respectively. Therefore, as a consequence of the partial hydrogenation of the polyaromatics, the concentration of 1-ring aromatics increases from 24.5 to 27.9–41.1 wt%. An evident effect of the temperature is observed in the distribution of aromatic compounds, being the reduction of 2- and 3-ring aromatics a 45 and 17 % higher, respectively, at 400 than at 320 °C. And, comparing the performance of the catalysts, the highest HDA activity of the NiW/HY catalyst stands out, as obtained products show the lowest concentration of 2- and 3-ring aromatics within the range of studied temperatures.

Cetane index of the diesel fraction (Figure 6.4b) have been obtained according to ASTM D4737 standard. With the hydroprocessing an increase of the index is obtained from 26.3 in the feedstock up to 29.9–31.4 in the products, being the highest values those obtained at the intermediate temperature (360 °C). With respect to the catalysts, the following trend is observed: CoMo/Al > NiMo/SiAl > NiW/HY.

6.2. CO-FEEDING OF HDPE

For the hydroprocessing of the HDPE/LCO blend a major experimental difficulty occurs due to HDPE is solid at room temperature, with a high melting point (135 °C), which hinders the use of the fixed bed reactor. Therefore, for the hydroprocessing of the blend, the semicontinuous stirred tank reactor (described in Section 2.3.2) has been used with the commercial catalysts (characterized in Section 3.1.1) under the following operating conditions:

- Feedstock: HDPE/LCO blend (2 g/20 g)
- 320–400 °C
- 80 bar
- Reaction time: 3 h
- Stirring: 1500 rpm
- Feedstock/Catalyst mass ratio: 10 wt%

On account of a different reaction system has been used than that used in previous Sections for the hydroprocessing of LCO (Chapter 3) and of the STPO/LCO blend (Section 6.1), it has been convenient to study once again the hydroprocessing of the LCO using the stirred tank reactor, comparing obtained results with those of the HDPE/LCO blend along this Section. Obtained results are not identical but pretty similar to those obtained with the fixed bed reactor shown in Section 3.1.2, as it can be seen in Annex B, where the effect of the properties of the commercial catalysts in the conversion and product distribution are related. Just like for the fixed bed reactor, the commercial catalyst with the highest hydrodesulphurization activity is the CoMo/Al catalyst, thus, being the one used for hydroprocessing the HDPE/LCO blend.

Results have been obtained according to the protocols previously described in Section 2.4.2. In order to accomplish the chromatographic analyses of the liquid product and to determine the HDPE conversion, two successive extractions are required, a first one with tetrahydrofuran (THF) to separate the liquid from the unconverted HDPE and the catalyst [420]; and, a second one with xylene to separate the HDPE from the catalyst [421], following the protocol detailed in Figure 6.5.

Due to the interest of using two different reaction systems for the hydroprocessing of LCO, in continuous regime (fixed bed) (Section 3.1.2) and semicontinuous regime (stirred tank) (Annex B), in trickle bed and slurry regimens, respectively, the comparison of obtained results is quite attractive, remarking the following conclusions:

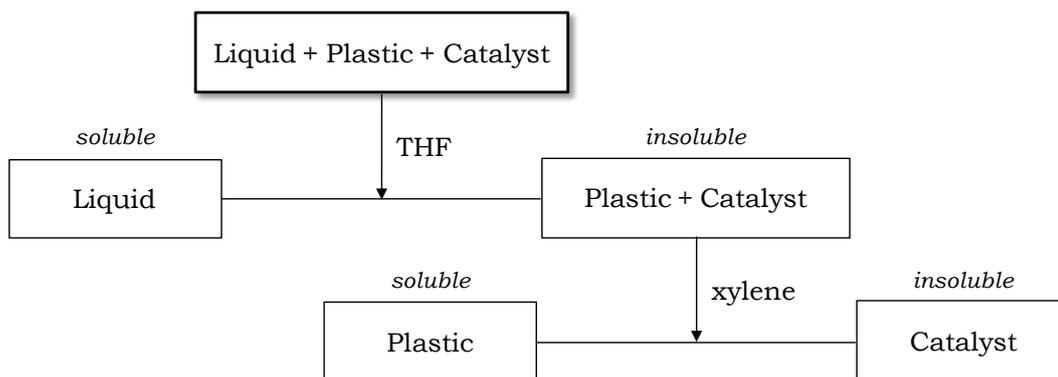


Figure 6.5. Separation scheme of the products obtained in the hydroprocessing of the HDPE/LCO blend.

Even though a raise in the reaction temperature has a similar effect on both reactors, favouring the extent of hydrodesulphurization reactions, at low temperature (320 °C) reached HDS conversion is higher for semicontinuous reactor, and above 360 °C is higher that of the fixed bed reactor. This phenomenon is consequence of the inhibitor effect of the H₂S produced in the hydrodesulphurization reactions [321,422]. In the fixed bed reactor, removed H₂S from the reactor inlet goes through the whole catalytic bed. Indeed, in reactions where a desulphurization conversion of 99 % is achieved, is commonly accepted that the 90 % of the sulphur contained in the feedstock is removed in less than 10 % of the length of the catalytic bed [423]. Consequently, the catalytic bed works, almost entirely, in a medium rich in H₂S, affecting to the HDS conversion. On the contrary, this phenomenon does not take place in the same extent in the stirred tank reactor, where the G-L-S contact will be worst that in the fixed bed reactor, although all the catalyst particles will be in a liquid medium with a uniform H₂S concentration. Therefore, in the fixed bed reactor the inhibitor effect of the H₂S at 320 °C will be more important because of its high adsorption parameter. On the other hand, at 360 and, mainly, at 400 °C the value of the adsorption parameter for the H₂S will be lower and a better G-L-S contact, characteristic of the trickle bed regime in the fixed bed reactor, will prevail.

This interpretation of the small difference between the results obtained in both reaction systems is in concordance with the result obtained for the NiW/HY catalyst. It shows a higher apparent activity in the fixed bed reactor that can be attributed to a higher concentration of H₂S in the reaction medium, and to a higher value of the adsorption parameter for the H₂S. As it has been checked, the catalysts less sensible to this type of inhibition are the CoMo based ones [415].

However, the hydrocracking conversion is slightly higher in the fixed bed reactor, due to the better G-L-S contact (with a higher relative gas velocity with respect to liquid and solid phases), although the existence

of a favourable temperature profile in the reactor cannot be rejected, different from the stirred tank reactor where a uniform temperature can be assured.

6.2.1. Hydrodesulphurization

The results obtained for CoMo/Al catalyst (hydrodesulfurization conversion and composition of the hydrodesulphurized liquid product) for both feedstocks LCO (results discussed in Annex B, Section B.2) and HDPE/LCO blend are compared in Figure 6.6. It can be seen that at 320 °C a lower hydrodesulphurization conversion is obtained for the blend, as a consequence of the competitive adsorption of the polymer chains and the sulphurized aromatic rings on the active sites. The hydrodesulphurization conversion reached is higher for the blend at 360 and 400 °C (97.9 and 99.4 wt%, respectively) than that obtained for the LCO (95.8 and 99.3 wt%, respectively), which is an evidence of the selective effect of the temperature towards the adsorption of sulphurized compounds.

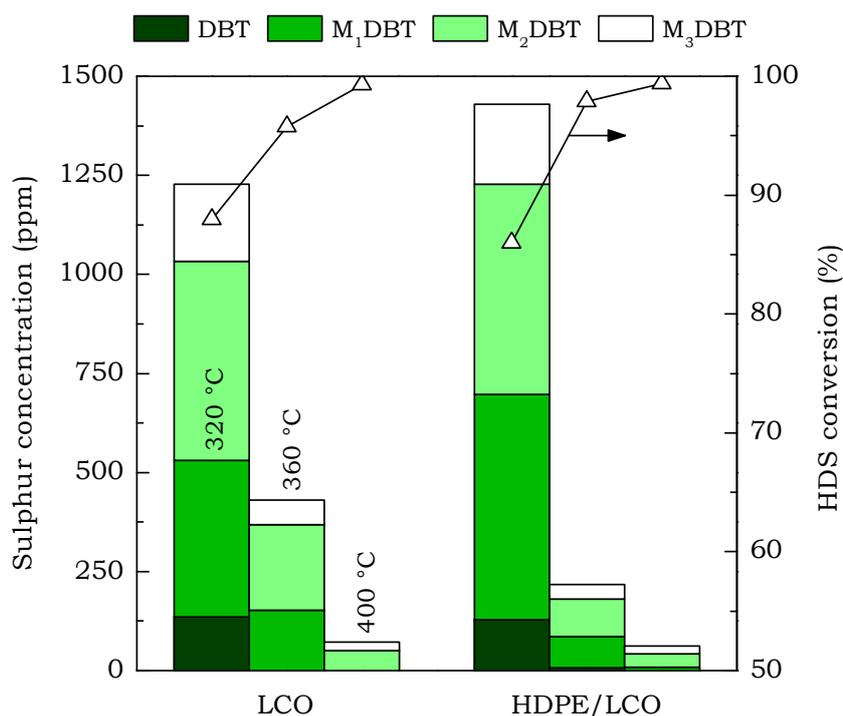


Figure 6.6. Comparison for the hydroprocessing of LCO and its blend with HDPE of the effect of temperature on the HDS conversion and on the distribution of sulphur compounds.

Furthermore, it must be taken into account that, in the reactions where the blend is hydroprocessed a higher catalyst LCO ratio is used than that when only LCO is fed. Besides, a lower concentration of sulphur free aromatics in the blend, whose adsorption on the active sites competes with the adsorption of the sulphur compounds [424], contributes to increase the conversion. A possible synergetic effect of dissolved hydrogenated chains of HDPE enhancing the hydrogenation mechanisms cannot be ignored.

6.2.2. Hydrodearomatization

Figure 6.7 shows the effect of reaction temperature has on the HDPE conversion and on the distribution of the components in the hydroprocessing of the blend, comparing, at the same time, obtained results with those obtained for the LCO. As the reaction temperature is higher HDPE conversion is also higher, reaching a maximum value of 31 wt% at 400 °C. An identical effect of temperature was observed by Ali et al. [425] co-feeding HDPE with vacuum gasoil. Nevertheless, at higher temperatures (not shown here) the conversion diminished due to a displacement in the thermodynamic equilibrium of the hydrogenation reactions involving aromatics [426], which also affects the cracking and hydrogenation reactions of HDPE chains.

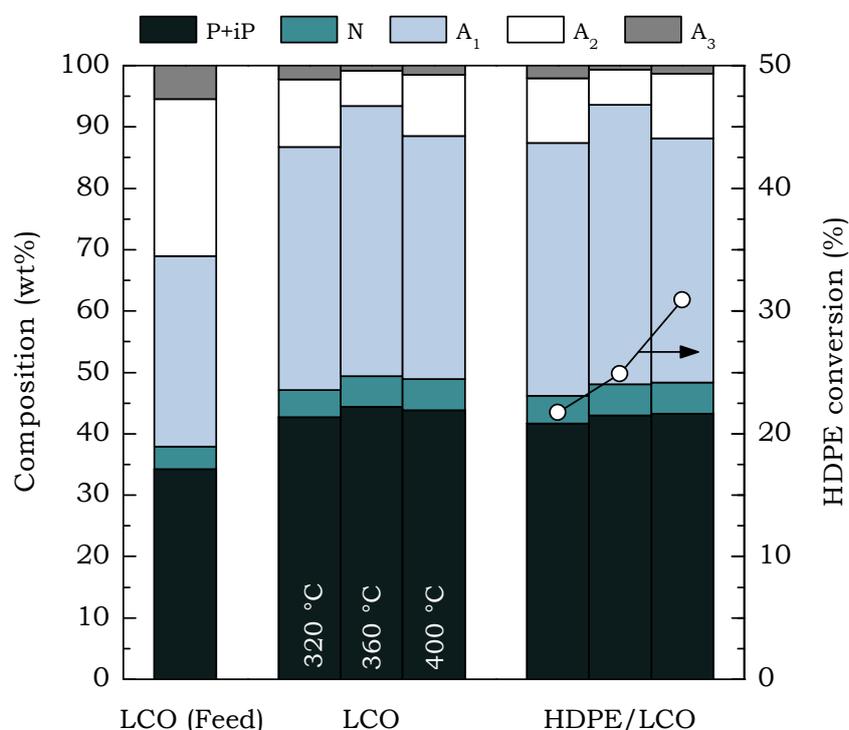


Figure 6.7. Effect of temperature on the HDPE conversion and on the composition of the liquid product fractions in the hydroprocessing of LCO and of HDPE/LCO blend.

Furthermore, in Figure 6.7 can also be seen that the distribution of product fractions (paraffins and isoparaffins, naphthenes and 1-, 2- and 3-ring aromatics) is similar to that corresponding to LCO, evidencing that the co-feeding of HPDE has no significant impact on the product fraction distribution.

6.2.3. Hydrocracking

Assessing obtained results for the distribution of fractions, obtained by means of simulated distillation analyses (Figure 6.8), it can be concluded that the hydroprocessing of the blend is a complex task where the yield to each particular fraction is governed by different catalyst properties. In this context, the paraffins obtained from the cracking of HDPE were rather heavy, increasing the amount of gasoil in the liquid product in 5.5-7.2 wt%. This result is a consequence of the weak acidic strength of the catalyst and its poor cracking activity for paraffins at temperatures below 400 °C. The same low cracking activity was reported by other authors in the hydroprocessing of heavy feedstocks at low temperatures [427].

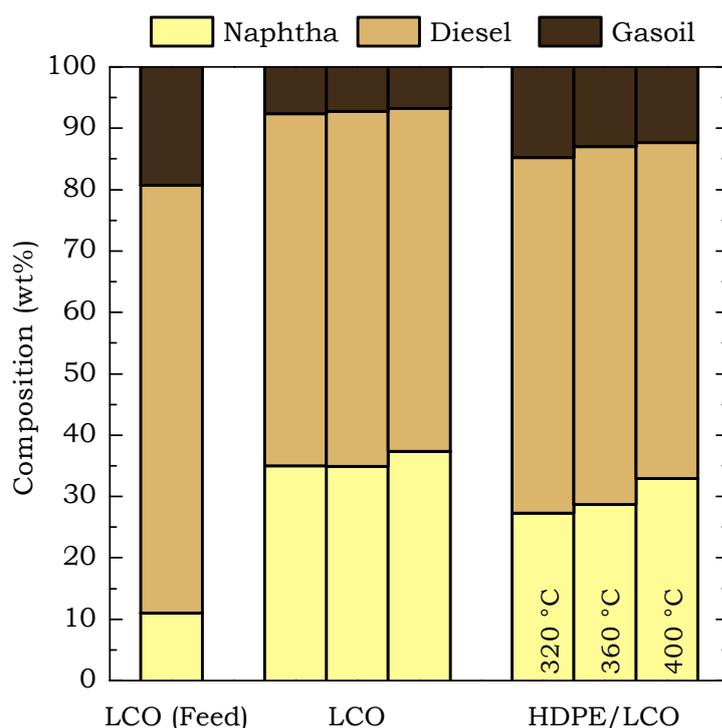


Figure 6.8. Comparison for the hydroprocessing of LCO and its blend with HDPE of the effect of temperature on the distribution of fractions.

On the other hand, Figure 6.9 shows the effect of temperature on the composition of naphtha and diesel fractions, as well as, their respective octane and cetane index in the hydroprocessing of LCO and its blend with HDPE.

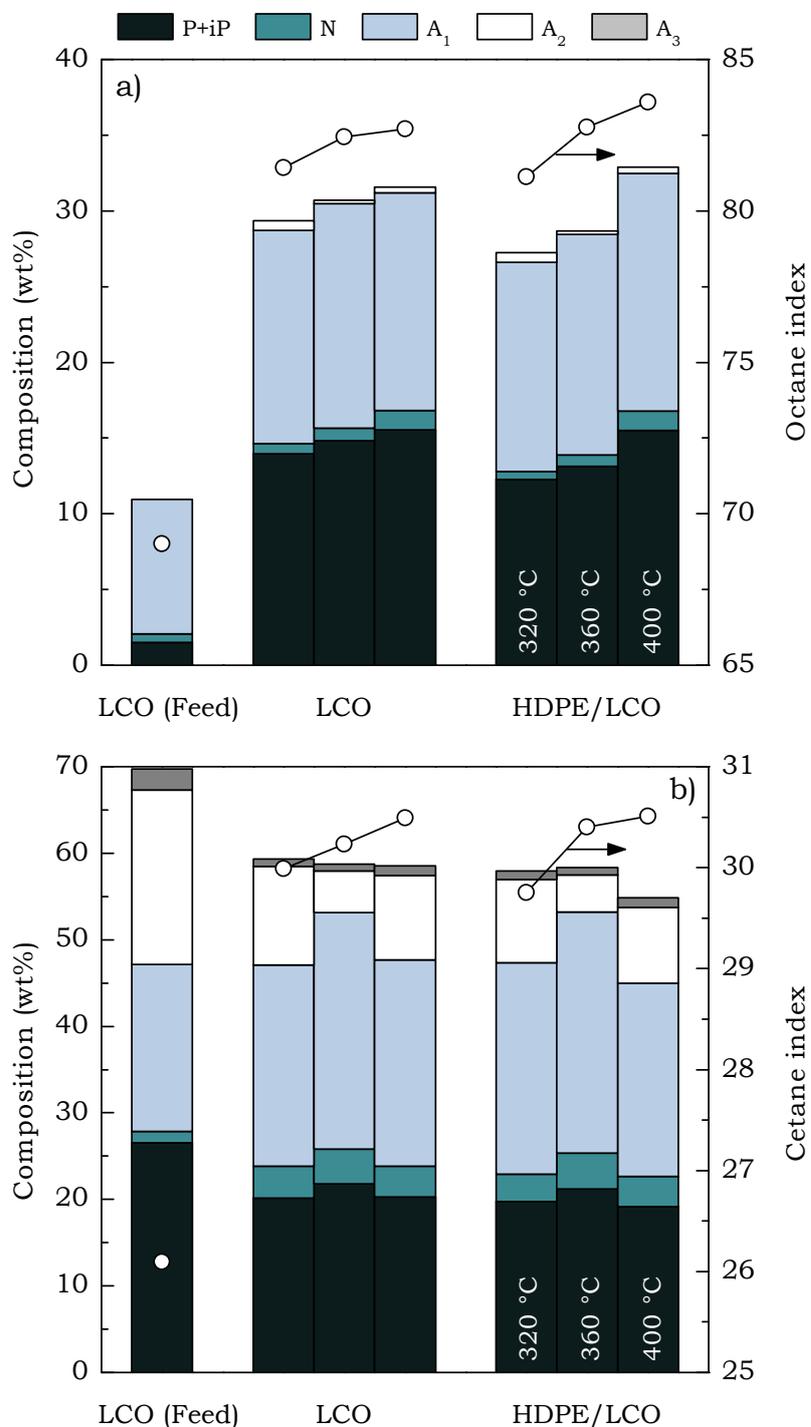


Figure 6.9. Effect of the temperature in the composition of the naphtha fraction and its octane index (a), and in the composition the diesel fraction and its cetane index, in the hydroprocessing of LCO and its blend with HDPE.

The amount of naphtha (Figure 6.8) obtained both in the hydroprocessing of LCO and of HDPE/LCO blend (29–31 and 27–33 wt%, respectively) is much higher than the amount of naphtha contained in the LCO (10.4 wt%). Moreover, the composition of the naphtha fraction is rather different as shown in Figure 6.9a. Thus, the naphtha fraction of the LCO is only composed by a 19 wt% of aliphatics, increasing this concentration up to 47.5–49.2 wt% in the hydroprocessing of LCO and up to 44.9–47.1 wt% in the hydroprocessing of the HDPE/LCO blend. As a consequence of the increase of aliphatics, a significant increase in the octane index of the hydroprocessed products is obtained. LCO shows an octane index of 69, being of 81.4–82.7 for the products of the hydroprocessing of LCO and of 81.1–83.6 for the products of the hydroprocessing of the HDPE/LCO blend. This rise is caused by several changes in the composition: the reduction of the sulphur amount and aromatics content, and the increase in the amount of isoparaffins. As it can be seen, the products obtained for the HDPE/LCO blend at 360 °C show values slightly higher for octane index, due to their sulphur content is slightly lower (Figure 6.6) and the amount of isoparaffins is higher; since the paraffins obtained from HDPE, prior to cracking reaction, are subjected to isomerization reactions [428], yielding in a higher amount of isoparaffins in the products.

Analyzing diesel fractions of the liquid products (Figure 6.9b), a reduction of this fraction with respect to LCO (69.7 wt%) is achieved, yielding values of 58.5–59.3 wt% in the hydroprocessing of LCO and of 54.8–58.3 wt% in the hydroprocessing of the HDPE/LCO blend. Obtained composition is pretty similar in both cases, being the concentration of aliphatics (39.5–43.9 wt%) almost identical to that of LCO (39.9 wt%). With respect to calculated cetane index values, comparing with LCO (26.1) an interesting increase is attained in the liquid products (29.7–30.5). Comparing these values for the different feedstocks, it can be seen that for temperatures higher than 360 °C higher values are obtained for the HDPE/LCO blend (30.4–30.5) with respect to LCO (30.2–30.4). This difference is caused by the lower sulphur concentration in the hydroprocessed products of the blend.

6.2.4. Hydrogen consumption

Hydrogen consumption is a key factor in the economy of the hydroprocessing. This consumption is determined in the tests carried out in the semicontinuous reactor as H₂ is continuously fed to keep a constant pressure inside the reactor, as previously detailed in Section 2.3.2.

In Figure 6.10 the H₂ consumption registered during the hydroprocessing of LCO and of HDPE/LCO blend is shown. It can be clearly appreciated that for the co-feeding of HDPE registered H₂

consumption is pretty higher. This difference is accentuated at 360 °C as the consumption registered, during the 3 h of reaction, for the LCO is of 1850 mL whereas for the blend is of 2241 mL. In order to explain this increase in the H₂ consumption when HDPE is co-fed, the increase of the extent of the hydrodesulphurization (Figure 6.6) and hydrodearomatization (Figure 6.7) reactions when HDPE is co-fed must be taken into account. However, the magnitude of the improvement is not enough to justify the increase of 21 % in the H₂ consumption. Therefore, the increase in the H₂ consumption can be attributed to a change in the mechanisms of the reactions, particularly in hydrodesulphurization reactions. Thus, the presence of HDPE in the reaction medium favours the indirect route of hydrodesulphurization instead of the direct one, so that prior to sulphur removal by means of C–S bond cleavage, the hydrogenation of one of the aromatic ring is required. This indirect route requires 2.5 times the H₂ required in direct hydrodesulphurization route [429], which could justify the increase in the H₂ consumption shown in Figure 6.10 for the HDPE co-feeding.

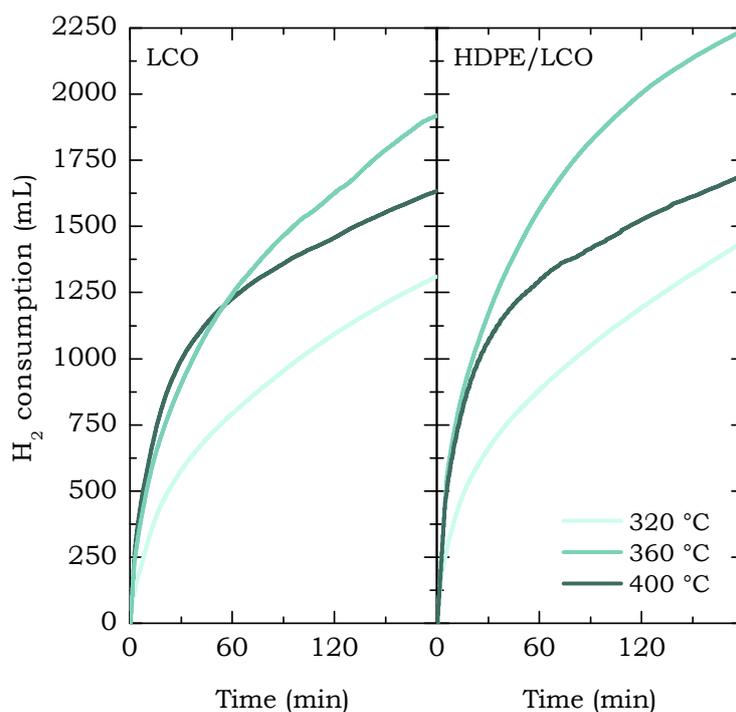


Figure 6.10. Evolution with reaction time of the H₂ consumption in the hydroprocessing of LCO and HDPE/LCO blend.

CAPÍTULO

7

Resumen

7. RESUMEN

Se ha estudiado la valorización mediante hidropcesado de una corriente de refinera de intere secundario (aceite de ciclo ligero, LCO), y de dos alimentaciones derivadas de los residuos de consumo como son el liquido de pirólisis de neumáticos (STPO) y el polietileno de alta densidad (HDPE) (representativa de las poliolefinas, mayoritarias en los residuos plásticos), co-alimentando ambas con LCO. El objetivo de estudio ha sido progresar hacia una Refinería Sostenible, obteniendo corrientes de productos con la composición adecuada para su incorporación en los *pools* de combustibles (gasolina y diésel), contribuyendo así a intensificar la valorización del petróleo y el reciclado de residuos sólidos urbanos.

Los equipos de reacción utilizados han sido diseñados para el hidropcesado de alimentaciones pesadas. El hidropcesado de LCO y de la mezcla STPO/LCO, se ha realizado en un reactor de lecho fijo de 0,8 cm de diámetro interno y 30,3 cm de longitud y flujo descendente, en régimen de *trickle bed*. Para la mezcla HDPE/LCO se ha empleado un reactor semicontinuo agitado, de 50 mL, en régimen de *slurry*. El análisis de los productos líquidos se ha realizado por cromatografía de gases bidimensional, para la medida de la concentración de las fracciones (parafinas e isoparafinas, naftenos y aromáticos de 1, 2 y 3 anillos) y con detector PFPD específico para la cuantificación de los compuestos de azufre. Los catalizadores bifuncionales utilizados (comerciales y preparados en el laboratorio) están constituidos por metales de transición (Co, Ni, Mo y W) con diferentes soportes ácidos (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeolita HY, catalizador de FCC, y sílices MCM-41 y SBA-15). Las propiedades de los catalizadores han sido analizadas con diferentes técnicas (adsorción-desorción de N_2 , porosimetría de Hg, difracción de rayos X, adsorción diferencial y desorción a temperatura programada de tert-butilamina, adsorción y espectroscopía infrarroja de piridina, reducción a temperatura programada, espectroscopía fotoeléctrica de rayos X, espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión), para determinar las propiedades físicas (superficie específica, distribución de volumen de poros), propiedades del metal soportado, propiedades ácidas (acidez total, naturaleza de los centros ácidos), y las propiedades químicas y estructurales.

Las condiciones de reacción en el hidropcesado de las diferentes alimentaciones han sido las siguientes. Para el LCO: presión, 80 bar; temperatura, 320–400 °C; tiempo espacial, 0–0,5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h g}^{-1}\text{LCO}$; TOS, 0–8 h. Para la mezcla STPO/LCO (20 %m): presión, 80 bar; temperatura, 320–400 °C; tiempo espacial, 0,2 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h g}^{-1}\text{LCO}$; TOS, 0–8 h. Para la mezcla HDPE/LCO (10 %m): presión, 80 bar; temperatura, 320–400 °C; tiempo de reacción, 3 h; agitación, 1500 rpm; relación másica catalizador:alimentación, 10 %m. Se ha prestado atención a las principales reacciones en el hidropcesado: hidrodeshulfuración (HDS),

hidrodearomatización (HDA) e hidrocraqueo (HC), mediante el estudio del efecto de las propiedades de los catalizadores y de las condiciones de reacción sobre la distribución de productos y su naturaleza. Los resultados con los catalizadores seleccionados han permitido establecer, en primer lugar, esquemas de reacción de *lumps*, y posteriormente, mediante un programa de análisis de datos de Matlab, un modelo cinético para el hidropesado de LCO que cuantifica el avance de las reacciones de HDS, HDA e HC. Estos modelos cinéticos se han utilizado en la simulación del reactor para la obtención de las condiciones óptimas de reacción, maximizando la conversión de las tres reacciones.

Asimismo, para el hidropesado de LCO se ha desarrollado la metodología de modelado microcinético *single-event*, con la utilización de un programa, en el lenguaje de programación C++, que permite la simulación del reactor de lecho fijo, considerando gran parte de las etapas individuales implicadas en el mecanismo. La simulación permite determinar los perfiles en el reactor de la concentración de los componentes del LCO alimentado, en las condiciones experimentales y en otras.

Además de contribuir al mejor conocimiento de los catalizadores, mecanismos de reacción y modelos cinéticos, los resultados ponen de manifiesto la capacidad del hidropesado (bien en nuevas unidades o adecuando las actualmente existentes a las nuevas corrientes) para la valorización en refinería de estas nuevas alimentaciones constituidas por una corriente secundaria de refinería (LCO) y derivados de los residuos de consumo, obteniendo combustibles que pueden incorporarse a los *pools* de refinería, e incorporando eficazmente a las refinerías con esta iniciativa en el reciclado a gran escala de materiales que en origen son derivados del petróleo.

CAPÍTULO

8

Conclusiones

8. CONCLUSIONES

Como resultado de esta Tesis Doctoral se han extraído las siguientes conclusiones, que se han seleccionado atendiendo a su interés desde la perspectiva de contribución al conocimiento, a la implantación industrial, o por su interés como soporte de trabajos futuros.

Sobre los catalizadores y condiciones para el hidroprocesado del aceite de ciclo ligero (LCO)

- Los catalizadores comerciales utilizados en el hidroprocesado de LCO ofrecen buenas perspectivas, ya que se alcanzan niveles notables de eliminación de azufre (conversión de hidrodesulfuración, 78–99 %) e interesantes de hidrogenación de aromáticos (conversión de aromáticos, 3–19 %), especialmente de poliaromáticos (conversión, 34–87 %), sin dar lugar a un sobrecraqueo excesivo (conversión de hidrocraqueo, 28–45 %) de manera que las fracciones nafta y diésel son mayoritarias en la corriente de productos.
- Los nuevos catalizadores sintetizados en el laboratorio se presentan como una alternativa atractiva, ya que permiten alcanzar conversiones en los intervalos, 34–95 %, 8–15 %, 22–75 % y 57–78 % en las reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación de aromáticos y poliaromáticos, e hidrocraqueo, respectivamente.
- Las propiedades ácidas del catalizador junto con la topología de la estructura porosa gobiernan las reacciones de HDS, ya que la acidez favorece el avance de las reacciones implicadas y la estructura porosa condiciona la difusión de los reactantes y su acceso a los centros activos, y la dispersión de la fase metálica en el soporte.
- El comportamiento del catalizador comercial de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ destaca entre los catalizadores comerciales utilizados. Debido a su mayor acidez total y a la composición óptima de la fase metálica, este catalizador promueve la eliminación de azufre por mecanismos directos, con un menor consumo de H_2 . Además, debido a su mayor actividad de hidrogenólisis, se consigue una notable eliminación de compuestos aromáticos.
- Entre los nuevos catalizadores sintetizados en el laboratorio, el catalizador de NiMoP/FCC claramente presenta los mejores resultados. La estructura porosa jerarquizada de la matriz del catalizador de FCC empleado como soporte es apropiada para el hidroprocesado de los componentes del LCO, al facilitar el acceso de las moléculas de gran tamaño al interior de la partícula de catalizador, disminuyendo las limitaciones difusionales. A su vez,

la baja acidez del catalizador de FCC equilibrado lo convierte en idóneo para mitigar el craqueo de las cadenas que conforman la fracción diésel.

Sobre el modelado cinético de *lumping* del hidroprocesado del aceite de ciclo ligero (LCO)

- Se ha establecido un modelo cinético de *lumps* para el hidroprocesado de LCO, contemplando de manera separada las reacciones de hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación e hidrocraqueo, para el catalizador comercial de NiMo/SiO₂-Al₂O₃, seleccionado por su comportamiento general y por ser utilizado habitualmente en la industria.
- En el modelado cinético de hidrodeshidrosulfuración, las diferentes especies de azufre han sido agrupadas en *lumps*, en base a su naturaleza química y refractariedad en la hidrodeshidrosulfuración: BT, M_xBTs, DBT y M_xDBTs. El mecanismo de reacción propuesto ha sido de tipo LH, considerando el efecto de la concentración de H₂ en el medio de reacción, así como el efecto inhibitorio del H₂S formado. El ajuste del modelo a los resultados experimentales es bueno, con ligeras desviaciones del ajuste de los compuestos refractarios a tiempos espaciales elevados. Estas desviaciones se atribuyen a las limitaciones difusionales de estos compuestos.
- Para modelizar la hidrodeshidrogenación del LCO, éste ha sido dividida en los siguientes *lumps*: parafinas e isoparafinas, naftenos, aromáticos de 1 anillo y aromáticos de 2 o más anillos. Se han propuesto 3 esquemas cinéticos diferentes, seleccionando, tras análisis estadístico, un esquema secuencial, con las siguientes reacciones reversibles: A₂₊ ⇌ A₁ ⇌ N ⇌ P+iP. Se han determinado las constantes de equilibrio de estas etapas a partir de los resultados de pseudo-equilibrio (para tiempo espacial elevado), lo que permite una certera predicción de los resultados experimentales.
- Un modelo secuencial de formación: gasóleo ⇌ diésel ⇌ nafta, con la transformación adicional de: gasóleo → nafta predice de manera muy precisa el hidrocraqueo, o transformaciones que tienen lugar entre estos *lumps* en el intervalo de temperatura (320–400 °C) y de tiempos espaciales estudiado (0–0,5 g_{cat} h g⁻¹LCO). Atendiendo a las constantes cinéticas, la ruta de transformación directa de gasóleo en nafta puede ser considerada minoritaria.

Sobre el modelado cinético de tipo *single-event* del hidroprocesado del aceite de ciclo ligero (LCO)

- El programa de simulación desarrollado resulta adecuado para representar con un elevado grado de realismo, las consideraciones mecanísticas de un proceso multifásico tan complejo como el hidroprocesado del LCO.
- Partiendo del conocimiento de la cinética de las etapas elementales, dada la complejidad del mecanismo de reacción, ha sido precisa la agrupación de los diferentes compuestos en ciertos *lumps*, cuyas características puedan ser bien conocidas mediante las técnicas analíticas de laboratorio, manteniendo a la vez el suficiente rigor científico.
- Las reacciones de hidrogenación de aromáticos han sido consideradas como reacciones reversibles, con expresiones cinéticas de tipo LH/HW, en las que la adsorción de los compuestos aromáticos compite tanto con el H₂, requerido para que tengan lugar las reacciones, como con el H₂S presente en el medio de reacción, actuando como agente inhibidor.
- Las reacciones de hidrodesulfuración han sido contempladas mediante mecanismos de tipo LH, teniendo en cuenta, también, el efecto del H₂S formado en las sucesivas reacciones de HDS.
- El modelo predice el perfil axial de la concentración de un amplio abanico de *lumps* de moléculas conteniendo azufre, aromáticos, naftenos y parafinas, describiendo así el realismo del avance del hidroprocesado de LCO.

Sobre el hidroprocesado del líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso co-alimentado con LCO (STPO/LCO)

- La co-alimentación de STPO (20 %m) en LCO no conlleva ningún problema operacional reseñable respecto al hidroprocesado de LCO, ya que se trata de dos corrientes con densidad y viscosidad similares, a pesar de ser el STPO una alimentación más pesada que el LCO.
- En el hidroprocesado de la mezcla STPO/LCO se obtienen buenos resultados con buenas perspectivas para el escalado, ya que se alcanzan niveles notables de eliminación de azufre (conversión de hidrodesulfuración del 98 % a 400 °C) e interesantes de hidrogenación de aromáticos (conversión, 12–20 %), especialmente de poliaromáticos (conversión, 31–65 %), sin dar lugar a un sobrecraqueo excesivo (conversión de hidrocraqueo, 33–65 %) de manera que las fracciones nafta y diésel son mayoritarias.

Sobre el hidroprocesado de polietileno de alta densidad co-alimentado con LCO (HDPE/LCO)

- Los resultados de la co-alimentación de HDPE (10 %m) en LCO son interesantes, obteniéndose a 400 °C una conversión del 31 %m de HDPE, una conversión de hidrodesulfuración del 99,4 % y una eliminación del contenido de poliaromáticos en el producto líquido del 76 %m.
- La temperatura tiene un efecto significativo. De manera que a bajas temperaturas (320 °C) las cadenas de polímeros compiten con las moléculas de azufre por la adsorción de los centros activos, disminuyendo la conversión de HDS. No obstante, a mayor temperatura (400 °C) se obtienen conversiones mayores a las obtenidas alimentando únicamente LCO, debido a la menor concentración de compuestos aromáticos en la mezcla y al efecto sinérgico de las cadenas disueltas de HDPE, cuya presencia favorece reacciones de transferencia de hidrógeno a los compuestos de azufre presentes en el LCO.
- En el hidroprocesado de la mezcla se obtiene un notable aumento de parafinas, en particular a 360 y 400 °C, al cual contribuye la formación directa por craqueo de las cadenas lineales del HDPE. Además, la co-alimentación de HDPE favorece el craqueo de los naftenos y en menor medida el craqueo de los enlaces C-C entre anillos aromáticos, formando parafinas y disminuyendo la concentración de aromáticos en el producto respecto a la correspondiente al hidroprocesado de LCO.
- La limitada reactividad de craqueo de las cadenas de HDPE con el catalizador de CoMo/Al₂O₃ son factores adecuados para el aumento en el producto líquido del *lump* de gasóleo.

Sobre el interés general, académico y aplicado, de los resultados

- Los resultados obtenidos con un amplio abanico de catalizadores (comerciales y preparados en el laboratorio) han permitido alcanzar una visión general del papel de las propiedades de los catalizadores en su comportamiento en las reacciones de hidroprocesado de estas alimentaciones derivadas de residuos, lo que servirá de base para futuros estudios de mejora de estas propiedades, especialmente en aras de su optimización para la utilización de los catalizadores a mayor escala o con otros reactores.

- El desarrollo de nuevos modelos cinéticos ha llevado aparejada la realización de contribuciones metodológicas, teniendo un particular interés la correspondiente a la consideración de las reacciones de diferente naturaleza (hidrodesulfuración, hidrodearomatización e hidrocraqueo) en el modelado de *lumps*, y la adecuación de la metodología *single-event* de modelado microcinético a un sistema de reacciones tan complejo como el del hidroprocesado del LCO.
- La información adquirida sobre los mecanismos de reacción y en particular los modelos cinéticos calculados para predecir la composición de la distribución de productos, tienen un elevado interés para progresar en el diseño de los reactores a mayor escala para el hidroprocesado de estas nuevas alimentaciones, en el marco de los retos actuales de las refinerías.
- Atendiendo a los resultados, la iniciativa de co-alimentar los plásticos y el líquido de pirólisis de neumáticos en unidades de refinería (en este caso en las de hidroprocesado) debe considerarse una oportunidad para ampliar las expectativas de futuro de este sector, que se podría integrar con la industria del reciclado, lo que puede contribuir a favorecer la consecución de unas condiciones económicas favorables para la instalación de nuevas unidades de hidroprocesado.

CHAPTER

9

Nomenclature

9. NOMENCLATURE

Capital and lowercase letters / Letras mayúsculas y minúsculas

A, B	Interaction parameters between groups / Parámetros de interacción entre grupos
A _C	Number of carbon atoms / Número de átomos de carbono
Ar, Br	Parameters for reactivity function / Parámetros para la función de reactividad
a, b	Parameters for the equation of state / Parámetros de la ecuación de estado
a' _v	G-L interfacial area per unit of reactor volume / Área de interfase G-L por unidad de volumen de reactor
C	Concentration / Concentración
C _B	Total concentration of Brønsted acidic sites / Concentración total de centros ácidos de tipo Brønsted
C _{H+}	Concentration of free Brønsted acidic sites / Concentración de centros ácidos de tipo Brønsted libres
C _{Ad}	Concentration of adsorbed species / Concentración de las especies adsorbidas
C _p	Specific heat capacity / Calor específico
C _t	Total concentration of active sites / Concentración total de centros activos
D _A	Concentration of all the protonated components / Concentración de todas las especies protonadas
D _L	Concentration of all the adsorbed components / Concentración de todas las especies adsorbidas
d	Lattice spacing / Distancia entre los planos de la red cristalina
d _p	Particle diameter / Diámetro de partícula
E	Activation energy / Energía de activación
F	Molar flow / Caudal molar

$F_{(1-\alpha)}$	Fisher's distribution critic value / Valor crítico de la función de distribución de Fisher
f	Reactivity function / Función de reactividad
g	Gaussian distribution function / Función de distribución Gaussiana
H_n	Henry's law coefficient / Coeficiente de Henry
h	Planck's constant / Constante de Planck
h_T	Heat transfer coefficient / Coeficiente de transferencia de calor
io	Optical isomers / Isómeros ópticos
\tilde{K}	Single-event equilibrium coefficient / Coeficiente de equilibrio <i>single-event</i>
K_{Dist}	Distribution coefficient / Coeficiente de distribución
K_{eq}	Equilibrium constant / Constante de equilibrio
K_L	Langmuir physisorption coefficient / Coeficiente de adsorción de Langmuir
K_{Lv}	Overall mass transfer coefficient in the liquid phase / Coeficiente de transferencia de material global en la fase líquida
k	Kinetic coefficient / Constante cinética
k'	Rate coefficient of an elementary step / Coeficiente de reacción de una etapa elemental
\tilde{k}	Single-event kinetic coefficient / Constante cinética <i>single-event</i>
k_B	Boltzmann constant / Constante de Boltzmann
$k_{k-k'}$	Binary interaction parameter between two molecules / Parámetro de interacción binaria entre dos compuestos
k_{MT}	Mass transfer coefficient / Coeficiente de transferencia de materia
LC	Lumping coefficient / Coeficiente de <i>lumping</i>
M_w	Molecular weight / Peso molecular
m	Shape parameter / Parámetro de forma

m_1, m_2	Type of carbenium ion (secondary or tertiary) / Tipo de ion carbenio (secundario o terciario)
N	Number of species / Número de compuestos en la mezcla
N_F	Molar flux / Flujo molar
N_g	Number of groups used for the obtention of binary interaction parameter / Número de grupos empleados para el cálculo del factor de interacción binaria
n	Number of moles / Número de moles
n_e	Number of experiments / Número de experimentos
n_l	Number of lumps / Número de <i>lumps</i>
n_p	Number of parameters / Número de parámetros
n_{SE}	Number of single-events / Número de eventos <i>single-event</i>
\tilde{n}	Integer number / Número entero
P	Pressure / Presión
Pr	Prandtl number / Número de Prandtl
p	Partial pressure / Presión parcial
R	Universal gas constant / Constante de los gases ideales
r	Chemical reaction / Reacción química
r_F	Formation velocity / Velocidad de formación
S	Sulphur content / Contenido de azufre
S_{BET}	BET specific surface / Superficie específica BET
Sc	Schmidt number / Número de Schmidt
T	Temperature / Temperatura
T_B	Boiling temperature / Temperatura de ebullición
T_I	Interfase temperature / Temperatura de la interfase
u	Superficial velocity / Velocidad superficial
V	Volume / Volumen
V_{DA}	Atomic diffusion volume / Volumen de difusión atómica

v	Molar volume / Volumen molar
X	Conversion / Conversión
x	Molar fraction / Fracción molar
z	Axial coordinate in the reactor / Coordinada axial en el reactor

Greek letters / Letras griegas

ΔG	Gibbs free energy / Energía libre de Gibbs
ΔH	Enthalpy / Entalpía
ΔH_{ac}	Activation enthalpy / Entalpía de activación
ΔH_{vap}	Vaporization enthalpy / Entalpía de vaporización
ΔS	Entropy / Entropía
ΔS_{ac}	Activation entropy / Entropía de activación
$\Delta \tilde{S}$	Single-event entropy / Entropía <i>single-event</i>
E	Number of reactions / Número de reacciones
Ω	Cross section of reactor / Sección transversal del reactor
\emptyset	Molar extinction coefficient / Coeficiente de extinción molar
α	Fraction occupied by a certain group in a certain compound / Fracción ocupada por un determinado grupo en un determinado compuesto
α_r	Extinction reaction parameter / Parámetro de reacción de desaparición
β	Calibration parameter / Parámetro de calibración
γ	Selectivity parameter / Parámetro de selectividad
δ	Pressure drop / Caída de presión
θ	Angle between incident rays and dispersity planes / Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
θ_B	Normalized temperature / Temperatura normalizada
θ_{sc}	Covered surface / Superficie cubierta

θ^*	Concentration of free active sites / Concentración de centros activos libres
λ	Wavelength / Longitud de onda
μ	Viscosity / Viscosidad
ν	Degrees of freedom of the model / Grados de libertad del modelo cinético
ξ	Number of phases / Número de fases
ρ	Density / Densidad
σ	Symmetry number / Número de simetría
τ	Space time / Tiempo espacial
u	Stoichiometric coefficient / Coeficiente estequiométrico
x	Mass fraction / Fracción másica
ω	Acentric factor / Factor acéntrico

Superscripts / Superíndices

\neq	Transition state / Estado de transición
0	Standard conditions / Condiciones estándar
L	Lumping
liq	Liquid phase / Fase líquida
r	Reactant / Reactivo

Subscripts / Subíndices

ac	Acyclic / Acíclico
Rot	Rotation / Rotación
Ad	Adsorption / Adsorción
C	Quaternary atom / Átomo cuaternario
c	Critical state / Estado crítico
cíc	Cyclic / Cíclico

cyc	Cyclization / Ciclación
cr	Cracking / Craqueo
DH	Dehydrogenation / Deshidrogenación
De	Deprotonation / Desprotonación
dealk	Dealkylation / Dealquilación
diN	Dinaphthene / Dinafteno
ext	External / Externo
f	Formation / Formación
G	Gas phase / Fase gaseosa
Glob	Global / Global
gch	Gauche type interaction / Interacción de tipo <i>gauche</i>
i, i', i''	Certain lump / <i>Lump</i> en particular
int	Internal / Interno
isom	Isomerization / Isomerización
j	Certain reaction / Reacción en particular
k, k'	Certain compound / Compuesto en particular
L	Liquid phase / Fase líquida
l, l'	Certain group / Grupo en particular
máx	Maximum / Máximo
mín	Minimum / Mínimo
moN	Mononaphthene / Mononafteno
o, o', o''	Certain olefin / Olefina en particular
P	Primary atom / Átomo primario
Pr	Protonation / Protonación
p, p', p''	Certain paraffin / Parafina en particular
Q	Chemisorption / Quimisorción
q, q'	Certain carbenium ion / Ion carbenio en particular

r	Reference / Referencia
S	Secondary atom / Átomo secundario
s	Secondary carbenium ion / Ion carbenio secundario
T	Tertiary atom / Átomo terciario
Tras	Translation / Traslación
t	Tertiary carbenium ion / ion carbenio terciario
teN	Tetranaphthene / Tetraafteno
triN	Trinaphthene / Trinafteno
Vib	Vibration / Vibración
v	Certain class / Clase en particular
z	Number of hydrocarbons / Número de hidrocarburos
β	β -scission / Escisión- β

Abbreviations and acronyms / Abreviaturas, siglas y acrónimos

#	Number of paraffins / Número de parafinas
A ₁	1-ring aromatics / Aromático de 1 anillo
A ₂	2-ring aromatics / Aromático de 2 anillos
A ₃	3-ring aromatics / Aromático de 3 anillos
A ₂₊	2 ⁺ -ring aromatics / Aromático de 2 o más anillos
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
Alim	Feedstock / Alimentación
Arom	Total aromatics / Aromáticos totales
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Biphenyl / Bifenilo
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BT	Benzothiophene / Benzotiofeno

BTX	Benzene, toluene, xylenes / Benceno, tolueno, xilenos
BTZ	Benzothiazole / Benzotiazol
CI	Cetane index / Índice de cetano
CSBR	Conical spouted bed reactor / Reactor de <i>spouted bed</i> cónico
CSi	Silicon carbide / Carburo de silicio
cat	Catalyst /Catalizador
cw	Cold water / Agua fría
DBT	Dibenzothiophene / Dibenzotiofeno
DDS	Direct desulphurization / Desulfuración directa
DM	Medium distillates / Destilados medios
DO	Diolefin / Diolefina
DiA	Diaromatic / Diaromático
DiN	Dinaphthene / Dinafteno
DiP	Disubstituted paraffin / Parafina disustituida
EAU	United Arab Emirates / Emiratos Árabes Unidos
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy / Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva
EEUU	United States of America / Estados Unidos de América
FBP	Final boiling point / Punto final de ebullición
FCC	Fluid catalytic cracking / Craqueo catalítico
FDRT	First dimension retention time / Tiempo de retención en la primera dimensión
FID	Flame ionization detector / Detector de ionización de llama
FT	Fisher-Tropsch
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy / Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
GC	Gas chromatography / Cromatografía de gases
HC	Hydrocracking / Hidrocraqueo

HCI	Unburned hydrocarbons / Hidrocarburos inquemados
HDA	Hydrodearomatization / Hidrodearomatización
HDM	Hydrodemetallation / Hidrodesmetalización
HDN	Hydrodenitrogenation / Hidrodesnitrogenación
HDO	Hydrodeoxygenation / Hidrodesoxigenación
HDPE	High density polyethylene / Polietileno de alta densidad
HDS	Hydrodesulphurization / Hidrodesulfuración
HGO	Heavy gasoil / Gasóleo pesado
HT	Hydrotreatment / Hidrotratamiento
HV	Heating value / Poder calorífico
IBP	Initial boiling point / Punto inicial de ebullición
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy / Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción
IR	Infrared / Infrarrojos
Iso	Isoparaffin index / Índice de isoparafinas
LCO	Light cycle oil / Aceite de ciclo ligero
LDPE	Low-density polyethylene / Polietileno de baja densidad
LLDPE	Linear low-density polyethylene / Polietileno de baja densidad lineal
LGO	Light gasoil / Gasóleo ligero
LH	Langmuir Hinshelwood
LH/HW	Langmuir Hinshelwood/Hougen Watson
LPG	Liquefied petroleum gas / Gas licuado del petróleo
M ₁ BT	Methylbenzothiophene / Metilbenzotiofeno
M ₁ DBT	Methyldibenzothiophene / Metildibenzotiofeno
M ₂ BT	Dimethylbenzothiophene / Dimetilbenzotiofeno
M ₂ DBT	Dimethyldibenzothiophene / Dimetildibenzotiofeno

M ₃ BT	Trimethylbenzothiophene / Trimetilbenzotiofeno
M ₃ DBT	Trimethyldibenzothiophene / Trimetildibenzotiofeno
MEP	Methylene protons / Protones metileno
MHC	Mild hydrocracking / Hidrocraqueo moderado
MoA	Monoaromatic / Monoaromático
MoN	Mononaphthene / Mononafteno
MoP	Monosubstituted paraffin / Parafina monosustituida
MP	Particulate matter / Materia particulada
MS	Mass spectrometry / Espectrometría de masas
MTPP	Metal-Tetraphenylporphyrin / Metal-Tetrafenilporfirina
MTO	Methanol to olefins / Metanol a olefinas
MYP	Methyl protons / Protones metilo
N	Naphthene / Nafteno
NIST	National Institute of Standards and Technology / Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
nP	Normal paraffin / Parafina normal
NFU	Scrap tyres / Neumáticos fuera de uso
NMR	Nuclear magnetic resonance / Resonancia magnética nuclear
NIR	Near Infrared / Infrarrojo cercano
NO _x	Nitrogen oxides / Óxidos de nitrógeno
O	Olefin / Olefina
OF	Objective function / Función objetivo
ONU	United Nations Organization / Organización de las Naciones Unidas
P+iP	Paraffin and iso-paraffin / Parafina e iso-parafina
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons / Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PCB	Protonated cyclobutane / Ciclobutano protonado

PCP	Protonated cyclopropane / Ciclopropano protonado
PE	Polyethylene / Polietileno
PET	Polyethylene terephthalate / Tereftalato de polietileno
PFA	Polytetrafluoroethylene / Politetrafluoroetileno
PFPD	Pulsed flame photometric detector / Detector fotométrico de llama por pulsos
PP	Polypropylene / Polipropileno
PS	Polystyrene / Poliestireno
PVC	Polyvinyl chloride / Cloruro de polivinilo
PyGas	Pyrolysis gasoline / Gasolina de pirólisis
R ⁺	Carbenium ion / Ion carbenio
REO	Rare earth oxides / Óxidos de tierras raras
RON	RON index / Índice RON
RSU	Municipal solid waste / Residuos sólidos urbanos
SD	Simulated distillation / Destilación simulada
SDRT	Second dimension retention time / Tiempo de retención en la segunda dimensión
SEMK	Single-event microkinetic / Microcinética <i>single-event</i>
SHC	Severe hydrocracking / Hidrocraqueo severo
SO _x	Sulphur oxides / Óxidos de azufre
STPO	Scrap tyres pyrolysis oil / Líquido de pirólisis de neumáticos fuera de uso
SSE	Sum of squared error / Suma del cuadrado de los errores
t-BA	tert-Butylamine / tert-Butilamina
TBP	Boling point distribution / Distribución puntos de ebullición
TCD	Thermal conductivity detector / Detector de conductividad térmica
TEM	Transmission electron microscopy / Microscopía electrónica de transmisión

TEOS	Tetraethyl orthosilicate / Tetraetil ortosilicato
TGA	Thermogravimetric analyzer / Analizador termogravimétrico
THF	Tetrahydrofuran / Tetrahidrofurano
ThN	Tetrahidronaphthalene / Tetrahidronaftaleno
TOS	Time on stream / Tiempo de reacción
TPD	Temperature programmed desorption / Desorción a temperatura programada
TPR	Temperature programmed reduction / Reducción a temperatura programada
TPS	Temperature programmed sweeping / Barrido a temperatura programada
TriA	Triaromatic / Triaromático
TriP	Trisubstituted paraffin / Parafina trisustituida
UE	European Union / Unión europea
ULSD	Ultra-low sulphur diesel / Diésel ultra-bajo en azufre
UV-Vis	Visible ultraviolet / Ultravioleta visible
VGO	Vacuum gasoil / Gasóleo de vacío
WGS	Water gas shift
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy / Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
XRD	X-ray diffraction / Difracción de Rayos X

CHAPTER 10

Bibliography

10. BIBLIOGRAPHY

- [1] A. Gutiérrez, Valorización por hidrocraqueo de corrientes aromáticas en la refinería sostenible, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2010.
- [2] I. Hita, Valorization of Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) through a 2-stage hydrotreating-hydrocracking strategy. Process variables and kinetic modeling, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2015.
- [3] G. Li, J. Yang, D. Chen, S. Hu, *Appl. Energy* 195 (2017) 837–849.
- [4] R.N. Killins, P.V. Egly, D. Escobari, *J. Econ. Bus.* 93 (2017) 15–28.
- [5] BP, BP statistical review of world energy 2017, London, 2017.
- [6] J.G. Speight, in: *The refinery of the future*, Elsevier, London, 2011, 1–37.
- [7] J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser, in: *Petroleum refining: technology and economics*, CRC Press, Boca Raton, 2007, 57–70.
- [8] M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani, in: M.A. Fahim, T.A. Alsahhaf, A. Elkilani (Eds.), *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier, Amsterdam, 2010, 11–31.
- [9] J.G. Speight, N.S. El-Gendy, in: *Handbook of refinery desulfurization*, CRC Press, Boca Raton, 2015, 127–156.
- [10] E. Lazzaroni, M. Elsholkami, E. Martelli, A. Elkamel, *Energy* 141 (2017) 880–891.
- [11] S. George, *Hydrocarb. Eng.* 16 (2011) 17–22.
- [12] P. Saiyasitpanich, M. Lu, T.C. Keener, F. Liang, S.-J. Khang, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55 (2005) 993–998.
- [13] J. Zhang, K. He, Y. Ge, X. Shi, *Fuel* 88 (2009) 504–510.
- [14] G. Corro, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 89–106.
- [15] Y. Zhao, Q. Ma, Y. Liu, H. He, *Atmos. Environ.* 142 (2016) 383–392.
- [16] A. Galadima, O. Muraza, *Fuel* 181 (2016) 618–629.
- [17] UNEP, *An overview of the Partnership for Clean Fuels and Vehicles (PCFV)*, Nairobi, 2014.
- [18] A. Mamakos, G. Martini, U. Manfredi, *J. Aerosol Sci.* 55 (2013) 31–

- 47.
- [19] M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen, W. Turkenburg, *Biomass Bioenergy* 25 (2003) 119–133.
 - [20] G. Berndes, M. Hoogwijk, R. van den Broek, *Biomass Bioenergy* 25 (2003) 1–28.
 - [21] A. Thorenz, L. Wietschel, D. Stindt, A. Tuma, *J. Clean. Prod.* 176 (2018) 348–359.
 - [22] B. Kamm, in: H. Xie, N. Gathergood (Eds.), *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012, 1–26.
 - [23] D. Carpenter, T.L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski, *Green Chem.* 16 (2014) 384–406.
 - [24] J. Luxhøi, N. Bech, S. Bruun, *Bioscience* 57 (2007) 469–469.
 - [25] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout, A.K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010) 578–597.
 - [26] A.V. Bridgwater, *Biomass Bioenergy* 38 (2012) 68–94.
 - [27] A.V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* 91 (2003) 87–102.
 - [28] Q. Fu, H. Xie, D.S. Argyropoulos, in: H. Xie, N. Gathergood (Eds.), *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012, 263–280.
 - [29] M. Amutio, G. Lopez, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar, J. Bilbao, *Resour. Conserv. Recycl.* 59 (2012) 23–31.
 - [30] J. Makibar, A.R. Fernandez-Akarregi, M. Amutio, G. Lopez, M. Olazar, *Fuel Process. Technol.* 137 (2015) 283–289.
 - [31] M. Dinesh, C.U.J. Pittman, P.H. Steele, *Energy Fuels* 20 (2006) 848–889.
 - [32] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 57–66.
 - [33] J. Cai, R. Liu, *Energy Fuels* 21 (2007) 3695–3697.
 - [34] A. Remiro, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Fuel Process. Technol.* 115 (2013) 222–232.
 - [35] S. Wang, Q. Wang, X. Jiang, X. Han, H. Ji, *Energy Convers. Manage.* 68 (2013) 273–280.

- [36] Á. Ibarra, E. Rodríguez, U. Sedran, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1872–1880.
- [37] A.H. Zacher, M.V. Olarte, D.M. Santosa, D.C. Elliott, S.B. Jones, *Green Chem.* 16 (2014) 491–515.
- [38] X. Ding, X. Yuan, L. Leng, H. Huang, H. Wang, J. Shao, L. Jiang, X. Chen, G. Zeng, *Energy Fuels* 31 (2017) 1574–1582.
- [39] J. Alvarez, M. Amutio, G. Lopez, M. Olazar, J. Bilbao, in: O. Konur (Ed.), *Bioenergy and biofuels*, CRC Press, Boca Raton, 2017, 173–202.
- [40] S. Cheng, L. Wei, X. Zhao, J. Julson, *Catalysts* 6 (2016) 195–218.
- [41] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 132–144.
- [42] A. Remiro, B. Valle, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Energy Fuels* 27 (2013) 7549–7559.
- [43] B. Valle, B. Aramburu, A. Remiro, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 402–410.
- [44] A.R.K. Gollakota, M. Reddy, M.D. Subramanyam, N. Kishore, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1543–1568.
- [45] A. Remiro, B. Valle, B. Aramburu, A.T. Aguayo, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 17087–17098.
- [46] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 123–131.
- [47] B. Valle, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 24 (2010) 2060–2070.
- [48] B. Valle, A.G. Gayubo, A. Alonso, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 318–327.
- [49] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 23 (2009) 4129–4136.
- [50] H. Zhang, T.R. Carlson, R. Xiao, G.W. Huber, *Green Chem.* 14 (2012) 98–110.
- [51] A. Corma, L. Sauvanaud, *Catal. Today* 218–219 (2013) 107–114.
- [52] M.S. Talmadge, R.M. Baldwin, M.J. Bidy, R.L. McCormick, G.T. Beckham, G.A. Ferguson, S. Czernik, K.A. Magrini-Bair, T.D. Foust, P.D. Metelski, C. Hetrick, M.R. Nimlos, *Green Chem.* 16 (2014) 407–453.

- [53] M. Bertero, U. Sedran, *Catal. Today* 212 (2013) 10–15.
- [54] D.V. Naik, V. Kumar, B. Prasad, B. Behera, N. Atheya, K.K. Singh, D.K. Adhikari, M.O. Garg, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1579–1590.
- [55] Á. Ibarra, A. Veloso, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 336–346.
- [56] M. Biron, in: *Thermoplastics and thermoplastic composites*, Elsevier, Oxford, 2013, 33–153.
- [57] PEMRG Plastics Europe's Market Research and Statistics Group, *Plastics - the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data*, Brussels, 2017.
- [58] S. Perdan, in: A. Azapagic, S. Perdan (Eds.), *Sustainable development in practice: case studies for engineers and scientists*, Wiley-Blackwell, Hoboken, 2011, 3–25.
- [59] W.C. Li, H.F. Tse, L. Fok, *Sci. Total Environ.* 566–567 (2016) 333–349.
- [60] Eurostat, *Sustainable development in the European Union*, Brussels, 2017.
- [61] S. Al-Hallaj, K. Kiszynski, in: *Hybrid hydrogen systems. Green energy and technology*, Springer, London, 2011, 31–53.
- [62] A. Buekens, in: J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2006, 3–42.
- [63] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manage.* 29 (2009) 2625–2643.
- [64] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 103–129.
- [65] G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 346–368.
- [66] J.M. Arandes, I. Abajo, D. López-Valerio, I. Fernández, M.J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4523–4529.
- [67] A. Marcilla, M. del R. Hernández, Á.N. García, *Appl. Catal. A Gen.* 341 (2008) 181–191.
- [68] F.J. Passamonti, U. Sedran, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012)

499–506.

- [69] A.O. Odjo, A.N. García, A. Marcilla, *Fuel Process. Technol.* 113 (2013) 130–140.
- [70] J.M. Arandes, M.J. Azkoiti, I. Torre, M. Olazar, P. Castaño, *Chem. Eng. J.* 132 (2007) 17–26.
- [71] A. Hernández, L.E. Noreña-Franco, L.F. Chen, J.A. Wang, J. Aguilar, *Adv. Mater. Res.* 132 (2010) 236–245.
- [72] J.M. Arandes, J. Ereña, J. Bilbao, D. López-Valerio, G. De la Puente, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3952–3961.
- [73] E. Rodríguez, Evaluación de la capacidad de la unidad FCC de refinería para el reciclado de neumáticos y poliolefinas, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2017.
- [74] J.M. Arandes, I. Torre, M.J. Azkoiti, P. Castaño, J. Bilbao, H. de Lasa, *Catal. Today* 133–135 (2008) 413–419.
- [75] I. Hita, M. Arabiourrutia, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 745–759.
- [76] IRSG International Rubber Study Group, *Rubber statistical bulletin*, Singapore, 2017.
- [77] TNU Tratamiento Neumáticos Usados, Memoria 2016, Elche, 2017.
- [78] M.B. Larsen, L. Schultz, P. Glarborg, L. Skaarup-Jensen, K. Dam-Johansen, F. Frandsen, U. Henriksen, *Fuel* 85 (2006) 1335–1345.
- [79] W. Cao, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1011–1015.
- [80] R. Li, F. Xiao, S. Amirkhanian, Z. You, J. Huang, *Constr. Build. Mater.* 143 (2017) 633–648.
- [81] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas, *Waste Manage.* 32 (2012) 1742–1751.
- [82] ETRMA European Tyre & Rubber Manufacturers' Association, *Annual report 2017*, Brussels, 2017.
- [83] V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I.A. Istrate, L.I. Cioca, *Waste Manage.* 45 (2015) 152–160.
- [84] A. Gessa-Perera, M.-P. Sancha-Dionisio, I. González-Expósito, *J. Clean. Prod.* 142 (2017) 3665–3675.
- [85] A. Rahman, M. Rasul, M.M.K. Khan, S. Sharma, *Energies* 10 (2017) 1996.

- [86] A. Rowhani, T. Rainey, *Energies* 9 (2016) 888.
- [87] M. Labaki, M. Jeguirim, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 9962–9992.
- [88] P.T. Williams, *Waste Manage.* 33 (2013) 1714–1728.
- [89] L. Lombardi, E. Carnevale, A. Corti, *Waste Manage.* 37 (2015) 26–44.
- [90] S.S. Lam, R.K. Liew, A. Jusoh, C.T. Chong, F.N. Ani, H.A. Chase, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 741–753.
- [91] M.Z. Farooq, M. Zeeshan, S. Iqbal, N. Ahmed, S.A.Y. Shah, *Energy* 144 (2018) 200–206.
- [92] T.P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G.W. Huber, *Science* 330 (2010) 1222–1227.
- [93] M. Arabiourrutia, G. Lopez, G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5271–5275.
- [94] A. Quek, R. Balasubramanian, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101 (2013) 1–16.
- [95] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, N.M. Mkhize, B. Danon, P. van der Gryp, J.F. Görgens, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy* 128 (2017) 463–474.
- [96] N.A. Dũng, S. Wongkasemjit, S. Jitkarnka, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 300–307.
- [97] P.T. Williams, D.T. Taylor, *Fuel* 72 (1993) 1469–1474.
- [98] P.A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 8–37.
- [99] N.M. Mkhize, P. van der Gryp, B. Danon, J.F. Görgens, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120 (2016) 314–320.
- [100] G. Lopez, J. Alvarez, M. Amutio, N.M. Mkhize, B. Danon, P. Van der Gryp, J.F. Görgens, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy Convers. Manage.* 142 (2017) 523–532.
- [101] G. López, M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, *Fuel* 89 (2010) 1946–1952.
- [102] M. Amutio, G. Lopez, M. Artetxe, A. Erkiaga, J. Alvarez, I. Barbarias, M. Olazar, *Chem. Eng. Trans.* 29 (2012) 817–822.
- [103] S.-Q. Li, Q. Yao, Y. Chi, J.-H. Yan, K.-F. Cen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5133–5145.

- [104] P.T. Williams, A.J. Brindle, *Fuel* 82 (2003) 1023–1031.
- [105] F.A. López, T.A. Centeno, F.J. Alguacil, B. Lobato, J. Hazard. Mater. 190 (2011) 285–292.
- [106] G. San Miguel, J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, *Appl. Catal. B Environ.* 64 (2006) 209–219.
- [107] M. Olazar, R. Aguado, M. Arabiourrutia, G. Lopez, A. Barona, J. Bilbao, *Energy Fuels* 22 (2008) 2909–2916.
- [108] S. Hariharan, S. Murugan, G. Nagarajan, *Fuel* 104 (2013) 109–115.
- [109] S. Murugan, M.C. Ramaswamy, G. Nagarajan, *Waste Manage.* 28 (2008) 2743–2749.
- [110] C. İlkılıç, H. Aydın, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1129–1135.
- [111] O. Doğan, M.B. Çelik, B. Özdalyan, *Fuel* 95 (2012) 340–346.
- [112] U.Ž. Baškovič, R. Vihar, T. Seljak, T. Katrašnik, *Energy* 137 (2017) 980–990.
- [113] J.D. Martínez, M. Lapuerta, R. García-Contreras, R. Murillo, T. García, *Energy Fuels* 27 (2013) 3296–3305.
- [114] T.J. Pilusa, *Waste Manage.* 60 (2017) 451–459.
- [115] P.T. Williams, R.P. Bottrill, A.M. Cunliffe, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 291–301.
- [116] H. Aydın, C. İlkılıç, *Fuel* 102 (2012) 605–612.
- [117] A. Hooshmand Ahoor, N. Zandi-Atashbar, *Energy Convers. Manage.* 87 (2014) 653–669.
- [118] F.S. Mederos, M.A. Rodríguez, J. Ancheyta, E. Arce, *Energy Fuels* 20 (2006) 936–945.
- [119] J. Paradies, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 3552–3557.
- [120] Z.X. Giustra, J.S.A. Ishibashi, S.-Y. Liu, *Coord. Chem. Rev.* 314 (2016) 134–181.
- [121] D. Valencia, L. Peña, I. García-Cruz, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 3599–3605.
- [122] T.A. Zepeda, B. Pawelec, R. Obeso-Estrella, J.N. Díaz de León, S. Fuentes, G. Alonso-Núñez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 569–579.

- [123] M. Dorneles de Mello, F. de Almeida Braggio, B. da Costa Magalhães, J.L. Zotin, M.A.P. da Silva, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 10287–10299.
- [124] M.E.E. Abashar, *J. Saudi Chem. Soc.* 17 (2013) 181–189.
- [125] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Rev.* 47 (2005) 297–489.
- [126] S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1866.
- [127] G.H.C. Prado, Y. Rao, A. de Klerk, *Energy Fuels* 31 (2017) 14–36.
- [128] O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Y.V. Vatutina, E.A. Stolyarova, I.G. Danilova, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov, *Catal. Today* (2017).
- [129] X. Li, G. Chen, C. Liu, W. Ma, B. Yan, J. Zhang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 296–308.
- [130] J. Ancheyta, A. Alvarez-Majmutov, C. Leyva, in: Z.I. Önsan, A.K. Avci (Eds.), *Multiphase catalytic reactors*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2016, 295–329.
- [131] A.J. García-López, R. Cuevas, J. Ramírez, J. Ancheyta, A.A. Vargas-Tah, R. Nares, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* 107–108 (2005) 545–550.
- [132] T. Liu, J. Lu, X. Zhao, Y. Zhou, Q. Wei, C. Xu, Y. Zhang, S. Ding, T. Zhang, X. Tao, L. Ju, Q. Shi, *Energy Fuels* 29 (2015) 2089–2096.
- [133] L. Ju, T. Liu, J. Lu, Y. Zhou, Q. Wei, S. Li, S. Ding, Y. Zhang, Q. Shi, *Energy Fuels* 30 (2016) 6933–6941.
- [134] M.S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, S.K. Maity, *Fuel* 86 (2007) 1263–1269.
- [135] P.J. Becker, N. Serrand, B. Celse, D. Guillaume, H. Dulot, *Fuel* 165 (2016) 306–315.
- [136] S.J. Ardakani, K.J. Smith, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 36–47.
- [137] D. He, H. Hao, D. Chen, J. Liu, J. Yu, J. Lu, F. Liu, S. He, K. Li, Y. Luo, *Appl. Catal. A Gen.* 533 (2017) 66–74.
- [138] M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño, *Catal. Today* 195 (2012) 106–113.
- [139] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Hita, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Energy Fuels* 26 (2012) 1509–1519.

- [140] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, J. Mol. Catal. A Chem. 292 (2008) 1–13.
- [141] M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, Handbook of spent hydroprocessing catalysts, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [142] Y.S. Al-Degs, A.H. El-Sheikh, R.Z. Al Bakain, A.P. Newman, M.A. Al-Ghouti, Energy Technol. 4 (2016) 679–699.
- [143] E. Furimsky, Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [144] S. Oh, H.S. Choi, I.-G. Choi, J.W. Choi, RSC Adv. 7 (2017) 15116–15126.
- [145] M. Marafi, E. Furimsky, Energy Fuels 31 (2017) 5711–5750.
- [146] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Villanueva, B. Pawelec, J. Bilbao, J.M. Arandes, Catal. Today 143 (2009) 115–119.
- [147] J. Weitkamp, ChemCatChem 4 (2012) 292–306.
- [148] M. Choi, S. Yook, H. Kim, ChemCatChem 7 (2015) 1048–1057.
- [149] T. Rodseanglung, T. Ratana, M. Phongaksorn, S. Tungkamanía, Energy Procedia 79 (2015) 378–384.
- [150] J.A. Tavizón-Pozos, V.A. Suárez-Toriello, J.A. de los Reyes, A. Guevara-Lara, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M. Vrinat, C. Geantet, Top. Catal. 59 (2016) 241–251.
- [151] P. Vozka, D. Orazgaliyeva, P. Šimáček, J. Blažek, G. Kilaz, Fuel Process. Technol. 167 (2017) 684–694.
- [152] R. Munirathinam, D. Laurenti, D. Uzio, G.D. Pirngruber, Appl. Catal. A Gen. 544 (2017) 116–125.
- [153] L. Díaz-García, V. Santes, T. Viveros-García, A. Sánchez-Trujillo, J. Ramírez-Salgado, C. Ornelas, E. Rodríguez-Castellón, Catal. Today 282 (2017) 230–239.
- [154] J. Escobar, M.C. Barrera, V. Santes, J.E. Terrazas, Catal. Today 296 (2017) 197–204.
- [155] Y. Ji, H. Yang, W. Yan, Catalysts 7 (2017) 367.
- [156] A. Corma, J. Catal. 216 (2003) 298–312.
- [157] C. Manrique, A. Guzmán, J. Pérez-Pariente, C. Márquez-Álvarez, A. Echavarría, Microporous Mesoporous Mater. 234 (2016) 347–360.

- [158] J.L. Agudelo, E.J.M. Hensen, S.A. Giraldo, L.J. Hoyos, *Energy Fuels* 30 (2016) 616–625.
- [159] D.P. Upare, S. Park, M.S. Kim, Y.-P. Jeon, J. Kim, D. Lee, J. Lee, H. Chang, S. Choi, W. Choi, Y.-K. Park, C.W. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 46 (2017) 356–363.
- [160] H. Tüysüz, F. Schüth, *Adv. Catal.* 55 (2012) 127–239.
- [161] P.Y. Looi, A.R. Mohamed, C.T. Tye, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 717–724.
- [162] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3956–3976.
- [163] M.M. Ambursa, P. Sudarsanam, L.H. Voon, S.B.A. Hamid, S.K. Bhargava, *Fuel Process. Technol.* 162 (2017) 87–97.
- [164] X. Zhou, B. Wang, S. Song, A. Duan, Z. Zhao, Y. Gong, C. Xu, K. Chi, *J. Porous Mater.* 24 (2017) 941–946.
- [165] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 168–184.
- [166] K. Chandra Mouli, S. Mohanty, Y. Hu, A. Dalai, J. Adjaye, *Catal. Today* 207 (2013) 133–144.
- [167] T.T. Nguyen, E.W. Qian, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 1–7.
- [168] P.E. Boahene, K.K. Soni, J. Adjaye, *Catal. Today* 207 (2013) 101–111.
- [169] S.A. Ganiyu, K. Alhooshani, S.A. Ali, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 428–441.
- [170] S. Aslam, F. Subhan, Z. Yan, Z. Liu, R. Ullah, U.J. Etim, W. Xing, *Chem. Eng. J.* 321 (2017) 48–57.
- [171] R.J. French, J. Stunkel, S. Black, M. Myers, M.M. Yung, K. Iisa, *Energy Fuels* 28 (2014) 3086–3095.
- [172] W. Yan, S. Li, C. Fan, S. Deng, *Fuel* 204 (2017) 40–46.
- [173] D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5782–5816.
- [174] P.S. De Velasco Maldonado, V. Hernández-Montoya, M.A. Montes-Morán, *Appl. Surf. Sci.* 384 (2016) 143–151.
- [175] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* 101 (2016) 409–419.

- [176] T. Cordero-Lanzac, J.M. Rosas, F.J. García-Mateos, J.J. Ternero-Hidalgo, J. Palomo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* 126 (2018) 65–76.
- [177] T. Lee, Z.A. Zubir, F.M. Jamil, A. Matsumoto, F.-Y. Yeoh, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110 (2014) 408–418.
- [178] J.M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* 50 (2012) 1523–1537.
- [179] P. González-García, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414.
- [180] I. Hita, R. Palos, J.M. Arandes, J.M. Hill, P. Castaño, *Fuel Process. Technol.* 144 (2016) 239–247.
- [181] I. Hita, T. Cordero-Lanzac, A. Gallardo, J.M. Arandes, J. Rodríguez-Mirasol, J. Bilbao, T. Cordero, P. Castaño, *Catal. Commun.* 78 (2016) 48–51.
- [182] T. Cordero-Lanzac, R. Palos, J.M. Arandes, P. Castaño, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. Bilbao, *Appl. Catal. B Environ.* 203 (2017) 389–399.
- [183] J.L. Pinilla, H. Purón, D. Torres, S. de Llobet, R. Moliner, I. Suelves, M. Millan, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 357–365.
- [184] H. Purón, J.L. Pinilla, I. Suelves, M. Millan, *Catal. Today* 249 (2015) 79–85.
- [185] N. Azizi, S.A. Ali, K. Alhooshani, T. Kim, Y. Lee, J.-I. Park, J. Miyawaki, S.H. Yoon, I. Mochida, *Fuel Process. Technol.* 109 (2013) 172–178.
- [186] U.T. Turaga, C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 129–140.
- [187] L. Huang, Q. Huang, H. Xiao, M. Eic, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (2008) 404–410.
- [188] L. Huang, Q. Huang, H. Xiao, M. Eic, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 121–128.
- [189] L. Ding, Y. Zheng, H. Yang, R. Parviz, *Appl. Catal. A Gen.* 353 (2009) 17–23.
- [190] V. Calemma, R. Giardino, M. Ferrari, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 770–776.
- [191] Y. Wang, B. Shen, J. Li, B. Feng, X. Li, S. Ren, Q. Guo, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 166–175.

- [192] V. Calemma, M. Ferrari, S. Rabl, J. Weitkamp, *Fuel* 111 (2013) 763–770.
- [193] A. Martínez, M.A. Arribas, S.B.C. Pergher, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2528–2542.
- [194] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, *J. Catal.* 242 (2006) 207–216.
- [195] Z. Vít, D. Gulková, L. Kaluža, J. Kupčák, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 44–53.
- [196] C. Dong, X. Li, A. Wang, Y. Chen, *Catal. Today* 297 (2017) 124–130.
- [197] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Energy Fuels* 25 (2011) 3389–3399.
- [198] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, A. Barona, J. Bilbao, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 653–660.
- [199] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* 26 (2012) 5897–5904.
- [200] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, *Fuel Process. Technol.* 101 (2012) 64–72.
- [201] P. Castaño, B. Pawelec, J. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Fuel* 86 (2007) 2262–2274.
- [202] J. Zhu, Y. Cheng, K. Tang, L. Wang, S. Li, W. Yang, *RSC Adv.* 2 (2012) 8957–8961.
- [203] J. Xiang, X. Wen, F. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15600–15610.
- [204] Z.-X. Li, W. Sun, S.-Q. Liang, H.-L. Song, *Chem. Pap.* 70 (2016) 769–776.
- [205] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao, *Appl. Catal. A Gen.* 315 (2006) 101–113.
- [206] A.B. Gaspar, G.R. dos Santos, R. de Souza Costa, M.A.P. da Silva, *Catal. Today* 133–135 (2008) 400–405.
- [207] P. Castaño, A. Gutiérrez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, *Appl. Catal. A Gen.* 333 (2007) 161–171.
- [208] P. Dik, O. Klimov, G. Koryakina, K. Leonova, V.Y. Pereyma, S. Budukva, E.Y. Gerasimov, A. Noskov, *Catal. Today* 220–222 (2014) 124–132.
- [209] O. Klimov, K. Nadeina, P. Dik, G. Koryakina, V.Y. Pereyma, M.

- Kazakov, S. Budukva, E.Y. Gerasimov, I. Prosvirin, D. Kochubey, A. Noskov, *Catal. Today* 271 (2016) 56–63.
- [210] J.L. Agudelo, E.J.M. Hensen, S.A. Giraldo, L.J. Hoyos, *Fuel Process. Technol.* 133 (2015) 89–96.
- [211] A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. Eng. Chem.* (2017).
- [212] D. Solís, T. Klimova, R. Cuevas, J. Ramírez, A. López-Agudo, *Catal. Today* 98 (2004) 201–206.
- [213] J. Herbert, V. Santes, M.T. Cortez, R. Zárate, L. Díaz, *Catal. Today* 107–108 (2005) 559–563.
- [214] M.I. Mohammed, A.A. Abdul Razak, M.A. Shehab, *Arab. J. Sci. Eng.* 42 (2017) 1381–1387.
- [215] Q. Zhao, B. Qin, J. Zheng, Y. Du, W. Sun, F. Ling, X. Zhang, R. Li, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 262–272.
- [216] M. Melin, R. Cahen, P. Bredael, J. Grootjans, in: *ACS Preprint, Division of Petroleum Chemistry*, 1989, 795–801.
- [217] Y.G. Hur, M.-S. Kim, D.-W. Lee, S. Kim, H.-J. Eom, G. Jeong, M.-H. No, N.S. Nho, K.-Y. Lee, *Fuel* 137 (2014) 237–244.
- [218] R. Sahu, B.-J. Song, Y.P. Jeon, C.W. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 115–122.
- [219] C. Leyva, J. Ancheyta, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, *Catal. Today* 220–222 (2014) 89–96.
- [220] P. Torres-Mancera, P. Rayo, G. Marroquín, G. Centeno, F. Alonso, *Fuel* 149 (2015) 143–148.
- [221] R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity, M.O. Garg, *Fuel* 203 (2017) 514–521.
- [222] A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M.D. Okudan, A. Tuncuk, *Waste Manage.* 45 (2015) 420–433.
- [223] Y. Zhang, T.R. Brown, G. Hu, R.C. Brown, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 895–904.
- [224] S. Xiu, A. Shahbazi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4406–4414.
- [225] M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard, T. Nimmanwudipong, B.C. Gates, M.R. Rahimpour, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 103–129.
- [226] C. Guo, K.T.V. Rao, Z. Yuan, S. He, S. Rohani, C. Xu, *Chem. Eng.*

- Sci. 178 (2018) 248–259.
- [227] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 1–19.
- [228] D.C. Elliott, *Energy Fuels* 21 (2007) 1792–1815.
- [229] D.C. Elliott, T.R. Hart, *Energy Fuels* 23 (2009) 631–637.
- [230] L. Spadaro, A. Palella, F. Frusteri, F. Arena, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 14507–14518.
- [231] M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, *Appl. Catal. A Gen.* 217 (2001) 253–262.
- [232] V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Y. Ermakov, V.M. Novopashina, M.Y. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon, *Catal. Today* 144 (2009) 362–366.
- [233] X. Li, X. Luo, Y. Jin, J. Li, H. Zhang, A. Zhang, J. Xie, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 3762–3797.
- [234] K. Xiong, W. Yu, D.G. Vlachos, J.G. Chen, *ChemCatChem* 7 (2015) 1402–1421.
- [235] M. Patel, A. Kumar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1293–1307.
- [236] H. Li, A. Riisager, S. Saravanamurugan, A. Pandey, R.S. Sangwan, S. Yang, R. Luque, *ACS Catal.* 8 (2018) 148–187.
- [237] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28 (2009) 441–449.
- [238] E. Furimsky, *Appl. Catal. A Gen.* 199 (2000) 147–190.
- [239] J. Wildschut, F.H. Mahfud, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10324–10334.
- [240] M.J. McCall, T.A. Brandvold, D.C. Elliott, Fuel and fuel blending components from biomass derived pyrolysis oil, U.S. Pat. 8,329,969,B2, 2012.
- [241] S.K. Tanneru, P.H. Steele, *Fuel* 150 (2015) 512–518.
- [242] S.K. Tanneru, P.H. Steele, *Fuel* 154 (2015) 268–274.
- [243] E. Furimsky, *Appl. Catal. A Gen.* 171 (1998) 177–206.
- [244] A. Alvarez, J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, *Energy Fuels* 21 (2007) 1133–1144.

- [245] I. Hita, A. Gutiérrez, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Fuel* 145 (2015) 158–169.
- [246] I. Hita, E. Rodríguez, M. Olazar, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Energy Fuels* 29 (2015) 5458–5466.
- [247] J.D. Martínez, Á. Ramos, O. Armas, R. Murillo, T. García, *Appl. Energy* 130 (2014) 437–446.
- [248] D. Iribarren, J. Dufour, D.P. Serrano, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 14 (2012) 301–307.
- [249] Z.S. Seddegi, U. Budrthumal, A.A. Al-Arfaj, A.M. Al-Amer, S.A.I. Barri, *Appl. Catal. A Gen.* 225 (2002) 167–176.
- [250] T. Klimova, J. Reyes, O. Gutiérrez, L. Lizama, *Appl. Catal. A Gen.* 335 (2008) 159–171.
- [251] Y. Liu, C. Liu, C. Liu, Z. Tian, L. Lin, *Energy Fuels* 18 (2004) 1266–1271.
- [252] J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, L. Briones, J.L. Díaz de Tuesta, R. Calvo, E. Fernandez, *Energy Fuels* 26 (2012) 3187–3195.
- [253] J.M. Escola, D.P. Serrano, J. Aguado, L. Briones, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6660–6668.
- [254] D.P. Serrano, J.M. Escola, L. Briones, M. Arroyo, *Fuel* 206 (2017) 190–198.
- [255] G. Shi, D. Fang, J. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 339–345.
- [256] J.M. Escola, J. Aguado, D.P. Serrano, L. Briones, *Waste Manage.* 34 (2014) 2176–2184.
- [257] G. Talebi, M. Sohrabi, S.J. Royae, R.L. Keiski, M. Huuhtanen, H. Imamverdizadeh, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 614–621.
- [258] R. de Haan, G. Joorst, E. Mokoena, C.P. Nicolaidis, *Appl. Catal. A Gen.* 327 (2007) 247–254.
- [259] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, L. Briones, *Fuel* 109 (2013) 679–686.
- [260] J. Yang, L. Zhao, S. Liu, Y. Wang, L. Dai, *Bioresour. Technol.* 212 (2016) 302–310.
- [261] M.C. Vásquez, E.E. Silva, E.F. Castillo, *Biomass Bioenergy* 105 (2017) 197–206.

- [262] B.S. Rana, R. Kumar, R. Tiwari, R. Kumar, R.K. Joshi, M.O. Garg, A.K. Sinha, *Biomass Bioenergy* 56 (2013) 43–52.
- [263] S. Bezergianni, A. Kalogianni, A. Dimitriadis, *Fuel* 93 (2012) 638–641.
- [264] M. Grilc, B. Likozar, J. Levec, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 275–287.
- [265] P. Yan, Z. Tao, K. Hao, Y. Wang, Y. Yang, Y. Li, *J. Fuel Chem. Technol.* 41 (2013) 691–697.
- [266] J.L. Hodala, J.-S. Jung, E.-H. Yang, G.H. Hong, Y.S. Noh, D.J. Moon, *Fuel* 185 (2016) 339–347.
- [267] R. Suárez París, M.E. L'Abbate, L.F. Liotta, V. Montes, J. Barrientos, F. Regali, A. Aho, M. Boutonnet, S. Järås, *Catal. Today* 275 (2016) 141–148.
- [268] P. Šimáček, D. Kubička, M. Pospíšil, V. Rubáš, L. Hora, G. Šebor, *Fuel* 105 (2013) 432–439.
- [269] J. Li, H. Xia, Q. Wu, Z. Hu, Z. Hao, Z. Zhu, *Catal. Today* 271 (2016) 172–178.
- [270] J. Ancheyta, S. Sánchez, M.A. Rodríguez, *Catal. Today* 109 (2005) 76–92.
- [271] S.A. Qader, G.R. Hill, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8 (1969) 98–105.
- [272] M.A. Callejas, M.T. Martínez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3285–3289.
- [273] A.K. Aboul-Gheit, *Erdoel Erdgas Kohle/EKEP* 105 (1989) 319–320.
- [274] S.M. Yui, E.C. Sanford, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1278–1284.
- [275] D.I. Orochko, *Khimiya I Tekhnologiya Topl. I Masel* 8 (1970) 2–6.
- [276] C. Botchwey, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Can. J. Chem. Eng.* 82 (2004) 478–487.
- [277] C. Botchwey, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Energy Fuels* 17 (2003) 1372–1381.
- [278] J.F. Mosby, R.D. Buttke, J.A. Cox, C. Nikolaidis, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 989–995.
- [279] S. Sánchez, M.A. Rodríguez, J. Ancheyta, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9409–9413.

- [280] R. Krishna, A.K. Saxena, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 703–712.
- [281] T. Cordero-Lanzac, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, P. Castaño, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 818–830.
- [282] I. Hita, A.T. Aguayo, M. Olazar, M.J. Azkoiti, J. Bilbao, J.M. Arandes, P. Castaño, *Energy Fuels* 29 (2015) 7542–7553.
- [283] D. Del Río, M. Rey, U. Sedran, G. de la Puente, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 2278–2284.
- [284] S. Du, Y. Sun, D.P. Gamliel, J.A. Valla, G.M. Bollas, *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 188–197.
- [285] M. Amutio, G. Lopez, J. Alvarez, M. Olazar, J. Bilbao, *Bioresour. Technol.* 194 (2015) 225–232.
- [286] B.P. Libardi, T.P. Xavier, T.S. Lira, M.A.S. Barrozo, *Powder Technol.* 299 (2016) 210–216.
- [287] A. Niksiar, A.H. Faramarzi, M. Sohrabi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 419–425.
- [288] I. Barbarias, G. Lopez, M. Artetxe, A. Arregi, L. Santamaria, J. Bilbao, M. Olazar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122 (2016) 502–510.
- [289] M.J. San José, S. Alvarez, I. García, F.J. Peñas, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 672–678.
- [290] J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, M. Artetxe, I. Barbarias, A. Arregi, J. Bilbao, M. Olazar, *Fuel Process. Technol.* 149 (2016) 169–175.
- [291] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, R. Guillópez, J.L.G. Fierro, *Fuel* 198 (2017) 145–158.
- [292] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068–2079.
- [293] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [294] O.M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schüth, *J. Catal.* 222 (2004) 174–179.
- [295] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [296] M.E. Myers, J. Stollsteimer, A.M. Wims, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2301–2304.
- [297] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, *Fuel* 94 (2012) 504–515.
- [298] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar, A. Barona, J.

- Bilbao, *Fuel Process. Technol.* 95 (2012) 8–15.
- [299] A. Gutiérrez, J.M. Arandes, P. Castaño, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Chem. Eng. Trans.* 24 (2011) 97–102.
- [300] A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Catal.* 217 (2003) 343–353.
- [301] E. Epelde, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4614–4622.
- [302] N. Boufaden, R. Akkari, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, M.S. Zina, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A Gen.* 502 (2015) 329–339.
- [303] Z. Hossain, M.B.I. Chowdhury, Q. Alsharari, A.K. Jhavar, P.A. Charpentier, *Fuel Process. Technol.* 159 (2017) 55–66.
- [304] J. Ren, A. Wang, X. Li, Y. Chen, H. Liu, Y. Hu, *Appl. Catal. A Gen.* 344 (2008) 175–182.
- [305] R. Nava, R.A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 127 (2007) 70–84.
- [306] J.C. Morales-Ortuño, R.A. Ortega-Domínguez, P. Hernández-Hipólito, X. Bokhimi, T.E. Klimova, *Catal. Today* 271 (2016) 127–139.
- [307] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M.A. Baares, J.L.G. Fierro, J.M. Palacios, A. López Agudo, *Appl. Catal. A Gen.* 224 (2002) 97–110.
- [308] R. Tong, Y. Wang, X. Zhang, H. Zhang, J. Dai, X. Lin, D. Xu, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 1461–1469.
- [309] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1771–1779.
- [310] M.J. Valero-Romero, S. Sartipi, X. Sun, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, F. Kapteijn, J. Gascon, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2633–2646.
- [311] X. Tao, Y. Zhou, Q. Wei, G. Yu, Q. Cui, J. Liu, T. Liu, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 200–207.
- [312] G. Hernández Cedeño, R. Silva-Rodrigo, A. Guevara-Lara, J.A. Melo-Banda, A.I. Reyes de La Torre, F. Morteo Flores, A. Castillo-Mares, *Catal. Today* 271 (2016) 64–79.
- [313] J.M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 283–291.
- [314] G. Wan, A. Duan, Y. Zhang, Z. Zhao, G. Jiang, D. Zhang, J. Liu, K. Chung, *Catal. Today* 158 (2010) 521–529.

- [315] T. Klimova, L. Peña, L. Lizama, C. Salcedo, O.Y. Gutiérrez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 1129–1133.
- [316] X. Wang, H. Fang, Z. Zhao, A. Duan, C. Xu, Z. Chen, M. Zhang, P. Du, S. Song, P. Zheng, K. Chi, *RSC Adv.* 5 (2015) 99706–99711.
- [317] R. Silva-Rodrigo, H. Castillo Jimenez, A. Guevara-Lara, J.A.A. Melo-Banda, A. Olivas Sarabia, A.I. Reyes de la Torre, F. Morteo Flores, A. Castillo Mares, *Catal. Today* 250 (2015) 2–11.
- [318] L. Vradman, M.V. Landau, *Catal. Lett.* 77 (2001) 47–54.
- [319] A. Calafat, J. Laine, A. López-Agudo, J.M. Palacios, *J. Catal.* 162 (1996) 20–30.
- [320] J. Ancheyta, J.G. Speight, in: *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, CRC Press, Boca Raton, 2007, 259–279.
- [321] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211–263.
- [322] Y.S. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry, F. Al-Mubaddel, A.A. Ibrahim, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibril, *Appl. Catal. A Gen.* 282 (2005) 163–171.
- [323] G.M. Esquivel, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* 148 (2010) 36–41.
- [324] S.A. Ali, M.A.B. Siddiqui, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997) 363–368.
- [325] L. Di Felice, N. Catherin, L. Piccolo, D. Laurenti, E. Blanco, E. Leclerc, C. Geantet, V. Calemma, *Appl. Catal. A Gen.* 512 (2016) 43–51.
- [326] P.I. Ravikovitch, S.C.Ó. Domhnail, A.V. Neimark, F. Schüth, K.K. Unger, *Langmuir* 11 (1995) 4765–4772.
- [327] S. Huh, J.W. Wiench, J. Yoo, M. Pruski, V.S.Y. Lin, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4247–4256.
- [328] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark, *Colloids Surf. A* 188 (2001) 11–21.
- [329] R. Mann, *Catal. Today* 18 (1993) 509–528.
- [330] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 154–167.
- [331] T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A Gen.* 240 (2003) 29–40.
- [332] P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3237–3261.

- [333] R.A. Ortega-Domínguez, H. Vargas-Villagrán, C. Peñaloza-Orta, K. Saavedra-Rubio, X. Bokhimi, T.E. Klimova, *Fuel* 198 (2017) 110–122.
- [334] E. Epelde, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, A.T. Aguayo, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 80–91.
- [335] M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, J. Ramírez, *Catal. Today* 220–222 (2014) 274–294.
- [336] X. Wang, Z. Zhao, Z. Chen, J. Li, A. Duan, C. Xu, D. Gao, Z. Cao, P. Zheng, J. Fan, *Fuel Process. Technol.* 161 (2017) 52–61.
- [337] F. Trejo, M.S. Rana, J. Ancheyta, S. Chávez, *Fuel* 138 (2014) 104–110.
- [338] K. Nakano, S.A. Ali, H.-J. Kim, T. Kim, K. Alhooshani, J.-I. Park, I. Mochida, *Fuel Process. Technol.* 116 (2013) 44–51.
- [339] S. Bezergianni, A. Dimitriadis, T. Sfetsas, A. Kalogianni, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7658–7660.
- [340] M. Guisnet, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* 305 (2009) 69–83.
- [341] W. Wang, X. Cai, H. Hou, M. Dong, Z. Li, F. Liu, Z. Liu, S. Tian, J. Long, *Energy Fuels* 30 (2016) 8171–8176.
- [342] P. Castaño, Hidrocraqueo de aromáticos ligeros a n-alcanos C₂₊. Variables de proceso y modelado cinético, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao, 2006.
- [343] M.R. Riazi, Y.A. Roomi, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 6649–6658.
- [344] M.R. Riazi, J.H. Vera, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 186–192.
- [345] Z. Cao, P. Du, A. Duan, R. Guo, Z. Zhao, H. Zhang, P. Zheng, C. Xu, Z. Chen, *Chem. Eng. Sci.* 155 (2016) 141–152.
- [346] X. Wang, Z. Zhao, P. Zheng, Z. Chen, A. Duan, C. Xu, J. Jiao, H. Zhang, Z. Cao, B. Ge, *J. Catal.* 344 (2016) 680–691.
- [347] H. Zhao, S.T. Oyama, H.-J. Freund, R. Włodarczyk, M. Sierka, *Appl. Catal. B Environ.* 164 (2015) 204–216.
- [348] A.A. Toutov, M. Salata, A. Fedorov, Y.-F. Yang, Y. Liang, R. Cariou, K.N. Betz, E.P.A. Couzijn, J.W. Shabaker, K.N. Houk, R.H. Grubbs, *Nat. Energy* 2 (2017) 1–7.
- [349] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 23.

- [350] D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 544–552.
- [351] A.T. Jarullah, I.M. Mujtaba, A.S. Wood, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 859–871.
- [352] A.H. Al-Rashidy, S.A. Ali, S. Ahmed, S.A. Razzak, M.M. Hossain, *Chem. Eng. Res. Des.* 104 (2015) 819–827.
- [353] A. Ishihara, J. Lee, F. Dumeignil, M. Yamaguchi, S. Hirao, E.W. Qian, T. Kabe, *J. Catal.* 224 (2004) 243–251.
- [354] M.A. Rodriguez, J. Ancheyta, *Energy Fuels* 18 (2004) 789–794.
- [355] R.S. Mann, I.S. Sambhi, K.C. Khulbe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 410–414.
- [356] F.S. Mederos, J. Ancheyta, I. Elizalde, *Appl. Catal. A Gen.* 425–426 (2012) 13–27.
- [357] J. Carrero-Mantilla, M. Llano-Restrepo, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 181–193.
- [358] M. Mapiour, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Fuel* 89 (2010) 2536–2543.
- [359] P. Pérez-Uriarte, A. Ateka, A.G. Gayubo, T. Cordero-Lanzac, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 367–377.
- [360] W. Tang, M. Fang, H. Wang, P. Yu, Q. Wang, Z. Luo, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 529–537.
- [361] P. Castaño, J.M. Arandes, B. Pawelec, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1043–1050.
- [362] A. Gutiérrez, P. Castaño, M.J. Azkoiti, J. Bilbao, J.M. Arandes, *Chem. Eng. J.* 176–177 (2011) 302–311.
- [363] P.J. Clymans, G.F. Froment, *Comput. Chem. Eng.* 8 (1984) 137–142.
- [364] M.A. Baltanas, G.F. Froment, *Comput. Chem. Eng.* 9 (1985) 71–81.
- [365] S. Wauters, G.B. Marin, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 267–279.
- [366] R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, P. Galtier, G.B. Marin, *Catal. Today* 150 (2010) 319–331.
- [367] D. Guillaume, E. Valéry, J.J. Verstraete, K. Surla, P. Galtier, D. Schweich, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. d'IFP Energies Nouv.* 66 (2011) 399–422.

- [368] B. Browning, P. Afanasiev, I. Pitault, F. Couenne, M. Tayakout-Fayolle, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 270–284.
- [369] K. Surla, H. Vleeming, D. Guillaume, P. Galtier, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4773–4779.
- [370] K. Toch, J.W. Thybaut, B.D. Vandegheuchte, C.S.L. Narasimhan, L. Domokos, G.B. Marin, *Appl. Catal. A Gen.* 425–426 (2012) 130–144.
- [371] D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4554–4557.
- [372] P. Kumar, J.W. Thybaut, S. Svelle, U. Olsbye, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1491–1507.
- [373] G. Lozano-Blanco, J.W. Thybaut, K. Surla, P. Galtier, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5879–5891.
- [374] G. Lozano-Blanco, J.W. Thybaut, K. Surla, P. Galtier, G.B. Marin, *AIChE J.* 55 (2009) 2159–2170.
- [375] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107–115.
- [376] G. Martens, G.F. Froment, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 122 (1999) 333–340.
- [377] G.G. Martens, G.B. Marin, *AIChE J.* 47 (2001) 1607–1622.
- [378] L. Lozano, G.B. Marin, J.W. Thybaut, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 12953–12962.
- [379] A.H. Al-Shaikhali, A. Jedidi, D.H. Anjum, L. Cavallo, K. Takanabe, *ACS Catal.* 7 (2017) 1592–1600.
- [380] G.A. Ferguson, V. Vorotnikov, N. Wunder, J. Clark, K. Gruchalla, T. Bartholomew, D.J. Robichaud, G.T. Beckham, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26249–26258.
- [381] D.B. Burueva, O.G. Salnikov, K.V. Kovtunov, A.S. Romanov, L.M. Kovtunova, A.K. Khudorozhkov, A.V. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, I.V. Koptug, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 13541–13548.
- [382] Y. Sun, R. Prins, *J. Catal.* 267 (2009) 193–201.
- [383] H. Liu, Q. Liu, J. Zhang, C. Yin, Y. Zhao, S. Yin, C. Liu, W. Sun, *Fuel Process. Technol.* 160 (2017) 93–101.
- [384] L.P. Reiss, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 6 (1967) 486–499.
- [385] T.H. Chilton, A.P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 1183–1187.

- [386] D. Janecki, A. Burghardt, G. Bartelmus, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 176–188.
- [387] J.-N. Tourvieille, R. Philippe, C. de Bellefon, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 332–346.
- [388] L. Li, H. Wang, X. Zou, L. Kong, *Ann. Nucl. Energy* 112 (2018) 62–70.
- [389] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [390] J.-N. Jaubert, F. Mutelet, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 285–304.
- [391] X. Xu, J.-N. Jaubert, R. Privat, P. Arpentinier, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 8143–8157.
- [392] X. Xu, S. Lasala, R. Privat, J.-N. Jaubert, *Int. J. Greenh. Gas Control* 56 (2017) 126–154.
- [393] R. Privat, J.-N. Jaubert, in: M.E.-S. Abdul-Raouf (Ed.), *Crude oil emulsions- Composition stability and characterization*, InTech, Rijeka, 2012, 71–106.
- [394] X. Xu, R. Privat, J.-N. Jaubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 9494–9504.
- [395] S.W. Benson, J.H. Buss, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 546–572.
- [396] K.G. Joback, R.C. Reid, *Chem. Eng. Commun.* 57 (1987) 233–243.
- [397] R.F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154.
- [398] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) 18–27.
- [399] G. Le Bas, *The molecular volumes of liquid chemical compounds*, Longmans, Green & Co., London, 1915.
- [400] B.I. Lee, M.G. Kesler, *AIChE J.* 21 (1975) 510–527.
- [401] T.H. Chung, M. Ajlan, L.L. Lee, K.E. Starling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 671–679.
- [402] C.R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.* 1 (1955) 264–270.
- [403] M. Arabiourrutia, M. Olazar, R. Aguado, G. López, A. Barona, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7600–7609.
- [404] B. Acevedo, C. Barriocanal, *Fuel* 125 (2014) 155–163.

- [405] R. Vihar, U.Z. Baškovič, T. Seljak, T. Katrašnik, *Energy Convers. Manage.* 149 (2017) 706–721.
- [406] E. Hürdoğan, C. Ozalp, O. Kara, M. Ozcanli, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23373–23378.
- [407] D. Czajczyńska, R. Krzyżyńska, H. Jouhara, N. Spencer, *Energy* 134 (2017) 1121–1131.
- [408] J. Chen, H. Yang, Z. Ring, *Catal. Today* 98 (2004) 227–233.
- [409] A. Corma, C. Martínez, L. Sauvanaud, *Catal. Today* 127 (2007) 3–16.
- [410] G. de la Puente, C. Klocker, U. Sedran, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 279–285.
- [411] I.H. Metecan, A.R. Ozkan, R. Isler, J. Yanik, M. Saglam, M. Yüksel, *Fuel* 84 (2005) 619–628.
- [412] T. Karayildirim, J. Yanik, S. Uçar, M. Saglam, M. Yüksel, *Fuel Process. Technol.* 73 (2001) 23–35.
- [413] S. Karagöz, J. Yanik, S. Uçar, M. Saglam, C. Song, *Appl. Catal. A Gen.* 242 (2003) 51–62.
- [414] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, *Appl. Catal. A Gen.* 322 (2007) 152–171.
- [415] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.
- [416] T. Wang, Y. Fan, X. Wang, L. Chou, H. Lin, *Fuel* 157 (2015) 171–176.
- [417] S. Ding, S. Jiang, Y. Zhou, Q. Wei, W. Zhou, *J. Catal.* 345 (2017) 24–38.
- [418] Y. Wang, C. Lancelot, C. Lamonier, F. Richard, K. Leng, Y. Sun, A. Rives, *ChemCatChem* 7 (2015) 3936–3944.
- [419] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 223–236.
- [420] M.F. Ali, M.N. Siddiqui, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74 (2005) 282–289.
- [421] L.N. Mizerovskii, T.N. Lebedeva, K.V. Pochivalov, *Polym. Sci. Ser. A* 57 (2015) 257–260.
- [422] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607–631.

- [423] S.T. Sie, *Fuel Process. Technol.* 61 (1999) 149–171.
- [424] H. Farag, I. Mochida, K. Sakanishi, *Appl. Catal. A Gen.* 194 (2000) 147–157.
- [425] M.F. Ali, M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 6 (2004) 27–34.
- [426] T. Bera, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 12933–12945.
- [427] C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey, J. Ramírez, M.S. Rana, *Appl. Catal. A Gen.* 425–426 (2012) 1–12.
- [428] F. Ding, C. Luo, H. Zhang, L. Xiong, X.D. Chen, *Pet. Sci. Technol.* 33 (2015) 1846–1852.
- [429] L. Wu, Y. Liu, Q. Zhang, *Energy Fuels* 31 (2017) 9850–9862.
- [430] H. Kumar, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5881–5897.
- [431] G.F. Froment, L.C. Castaneda-Lopez, C. Marin-Rosas, *Catal. Today* 130 (2008) 446–454.
- [432] T. Bera, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *ACS Catal.* 2 (2012) 1305–1318.
- [433] G.F. Froment, *Rev. Chem. Eng.* 29 (2013) 385–412.
- [434] J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Adv. Catal.* 59 (2016) 109–238.
- [435] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *Appl. Catal. A Gen.* 146 (1996) 207–223.
- [436] M. Boronat, A. Corma, *Appl. Catal. A Gen.* 336 (2008) 2–10.
- [437] J.L. Holmes, in: J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, Academic Press, Boston, 2017, 309–313.
- [438] F. Tureček, E.A. Syrstad, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3353–3369.
- [439] M.N. Mazar, S. Al-Hashimi, M. Cococcioni, A. Bhan, *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 23609–23620.
- [440] C.-J. Chen, S. Rangarajan, I.M. Hill, A. Bhan, *ACS Catal.* 4 (2014) 2319–2327.
- [441] P. Viruela-Martin, C.M. Zicovich-Wilson, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 51 (1993) 13713–13719.

- [442] P. Cnudde, K. De Wispelaere, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *J. Catal.* 345 (2017) 53–69.
- [443] J.W. Thybaut, G.B. Marin, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Catal.* 202 (2001) 324–339.
- [444] P.A. Willems, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1959–1966.
- [445] F. Lin, Y.-H. Chin, *J. Catal.* 311 (2014) 244–256.
- [446] T. von Aretin, O. Hinrichsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 19460–19470.
- [447] T. von Aretin, S. Schallmoser, S. Standl, M. Tonigold, J.A. Lercher, O. Hinrichsen, C. Produkte, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 11792–11803.
- [448] S. Standl, M. Tonigold, O. Hinrichsen, C. Produkte, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 13096–13108.
- [449] F. Regali, M. Boutonnet, S. Järås, *Catal. Today* 214 (2013) 12–18.
- [450] D. Karthikeyan, R. Atchudan, R. Sivakumar, *J. Clust. Sci.* 27 (2016) 1109–1129.
- [451] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [452] G.G. Martens, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1832–1844.
- [453] M.R. Khan, E. Al-Sayed, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 30 (2008) 200–217.
- [454] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O’Connor, *J. Catal.* 247 (2010) 307–327.
- [455] J.G. Gary, G.E. Handwerk, M.J. Kaiser, *Petroleum refining: technology and economics*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [456] G. Magendie, B. Guichard, D. Espinat, *Catal. Today* 258 (2015) 304–318.
- [457] B.H. Cooper, K.G. Knudsen, in: C.S. Hsu, P.R. Robinson (Eds.), *Practical advances in petroleum processing*, Springer, New York, 2006, 297–316.

Anexo

A

**Modelado cinético de tipo *single-event*
para el hidrogenado de LCO**

ANEXO A

METODOLOGÍA DEL MODELADO MICROKINÉTICO SINGLE-EVENT PARA EL HIDROPROCESADO DE LCO

Como se ha indicado en el Capítulo 5, la metodología *single-event* se ha utilizado para describir el complejo sistema de reacciones de hidrocrackeo en el hidroprocesado de LCO.

A.1. COEFICIENTES DE REACCIÓN SINGLE-EVENT

La descripción de las reacciones considerando todos los posibles iones carbenio intermedios involucrados en procesos tan complejos como el hidroprocesado de una corriente de refinería requiere establecer mecanismos de reacción con miles de reacciones elementales e intermedios de reacción. A modo de ejemplo [377], el hidrocrackeo de n-nonadecano (C₁₉) puede dar lugar a la formación de 1981 alcanos, 25065 alquenos y 20473 iones carbenio, que pueden estar implicados en las siguientes reacciones: 25065 hidrogenaciones, 25065 deshidrogenaciones, 42600 protonaciones, 42600 desprotonaciones, 33352 desplazamientos de hidruro, 12470 desplazamientos de alquilo, 15970 rupturas PCP y 6429 escisiones-β. Si se asociase un parámetro cinético diferente a cada una de las reacciones enumeradas, el cálculo de los mismos sería una tarea impracticable. Por ello, es precisa la introducción de ciertas hipótesis que permitan la reducción del número de coeficientes a una cifra asumible, de acuerdo con criterios establecidos en la bibliografía [430–434].

Hipótesis 1. Solamente son considerados intermedios de reacción los iones carbenio secundarios y terciarios. Los iones carbenio primarios y los iones metilos son considerados muy inestables para jugar un papel importante en la catálisis ácida. De hecho, en diversos estudios de reordenación de iones carbenio en la isomerización [435,436], no se observa ni considera la implicación de iones carbenio primarios.

Hipótesis 2. Los parámetros cinéticos *single-event* son independientes del número de átomos de carbono y de la estructura de los iones carbenio involucrados. Con esta hipótesis se considera despreciable la presumible pequeña diferencia energética entre los estados de transición, debido a cambios en la estructura o en el número de átomos de carbono de aquellas partes de la molécula que no participan en la reacción. Esto implica que la entalpía y entropía estándar de formación de los reactantes y del estado de transición tengan la misma dependencia del número de átomos de carbono. Atendiendo a los valores de entalpía de formación de la bibliografía [437], para un número determinado de átomos de carbono se observan diferencias

mínimas entre iones carbenio del mismo tipo, mientras que se encuentran diferencias de $\sim 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ para iones carbenio de diferente tipo. Estas variaciones se asocian a cambios en la estructura y en el número de enlaces C–C en posición β del átomo deficiente de un electrón que estabiliza la carga positiva por hiperconjugación [438]. Esta hipótesis reduce el número total de parámetros cinéticos *single-event* por reacción, ya que es posible la conversión de un ion carbenio en otro. Así, por ejemplo, las reacciones de isomerización se reducen a cuatro parámetros por reacción elemental: $k_{\text{isom}}(s;s)$, $k_{\text{isom}}(s;t)$, $k_{\text{isom}}(t;s)$ y $k_{\text{isom}}(t;t)$ donde s se corresponde a un ion carbenio secundario y t a uno terciario.

Hipótesis 3. Los parámetros cinéticos *single-event* de las escisiones- β únicamente dependen del reactivo y del estado de transición y no de la olefina producida. En esta línea se encuentran estudios en la bibliografía de reacciones de tipo escisión- β en los que para el cálculo de los parámetros cinéticos únicamente se considera el reactante y el producto y no el intermedio formado [439,440]. Con esta aproximación, en cada reacción de escisión- β se consideran cuatro parámetros cinéticos: $k_{\beta}(s;s)$, $k_{\beta}(s;t)$, $k_{\beta}(t;s)$ y $k_{\beta}(t;t)$.

Hipótesis 4. Los parámetros cinéticos *single-event* de las reacciones de protonación únicamente dependen del tipo de ion carbenio formado, siendo independientes de la olefina protonada. La justificación reside en que el estado de transición de las reacciones de protonación tiene cierto carácter iónico, lo cual conlleva que el ion sea más relevante que la olefina de origen. Además, en los cálculos *ab initio* en los que se emplean *clusters* para la representación del centro ácido, tampoco se considera la estructura de la olefina para el cálculo de la energía de activación de esta etapa elemental [441]. Por tanto, distinguiendo entre los iones carbenio cíclicos y acíclicos, debido a su diferente estabilidad [442], se requieren cuatro parámetros de protonación, dos para los iones cíclicos $k_{\text{Pr,cic}}(s)$ y $k_{\text{Pr,cic}}(t)$; y dos para los iones acíclicos $k_{\text{Pr,ac}}(s)$ y $k_{\text{Pr,ac}}(t)$.

Hipótesis 5. Los parámetros cinéticos *single-event* de las reacciones de desprotonación dependen tanto del ion carbenio desprotonado como de la olefina formada. Dado que en la reacción de protonación la entalpía de reacción es considerada independiente de la olefina protonada (Hipótesis 4), la reacción de desprotonación debe depender tanto de la olefina formada como del ion carbenio desprotonado, para mantener la consistencia termodinámica.

Teniendo en cuenta las asunciones realizadas en las Hipótesis 4 y 5, es preciso establecer ciertas restricciones termodinámicas para la obtención de los parámetros cinéticos de las reacciones de (des)protonación y de las reacciones de isomerización [370,443], que se explican a continuación.

Cualquier par de olefinas formadas en el medio de reacción, como las mostradas en la Figura A.1, pueden reaccionar mediante una reacción reversible que relacione dichas olefinas con una serie de iones carbenio. La reversibilidad de dichas reacciones da lugar a la relación de los coeficientes cinéticos, ya que la constante de equilibrio de la isomerización entre olefinas no depende de la forma en que dicha isomerización es llevada a cabo.

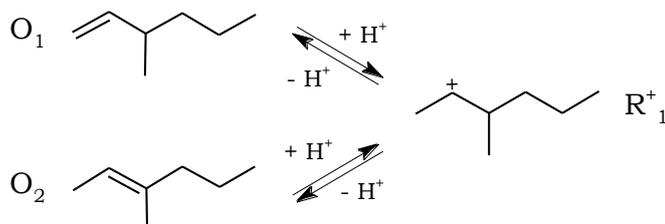


Figura A.1. Esquema de reacción para la isomerización de olefinas.

Por tanto, la constante de equilibrio de la reacción de isomerización entre dichas olefinas ($K_{\text{eq, isom}}, O_1 \rightleftharpoons O_2$) se puede expresar como el producto de las constantes de equilibrio de las vías de isomerización de cada olefina, a través del ion carbenio que tienen en común ($K_{\text{eq, Pr/De}}^j, O_1 \rightleftharpoons R^+_{1}$ y $K_{\text{eq, Pr/De}}^j, R^+_{1} \rightleftharpoons O_2$):

$$K_{\text{eq, isom}} = K_{\text{eq, Pr/De}}^j \cdot K_{\text{eq, Pr/De}}^j \quad (\text{A.1})$$

Para una reacción elemental, la constante de equilibrio es igual al cociente de los coeficientes de las reacciones directa e inversa. Por tanto, atendiendo a esta propiedad y teniendo en cuenta que el ion R^+_{1} es un ion secundario, la Ec. (A.1) puede expresarse como:

$$K_{\text{eq, isom}} = \frac{k_{\text{Pr}}^j(O_1; s)}{k_{\text{De}}^j(s; O_1)} \cdot \frac{k_{\text{De}}^j(s; O_2)}{k_{\text{Pr}}^j(O_2; s)} \quad (\text{A.2})$$

La Ec. (A.2) puede simplificarse si se asume que el complejo activado formado en una reacción de (des)protonación tiene una estructura plana similar a la estructura de la olefina sin haberse roto (formado) completamente el doble enlace. Esta asunción, usada a su vez en la determinación del número de eventos *single-event* en las reacciones de protonación y desprotonación, es análoga a la realizada por Willems y Froment [444] en la descomposición de radicales en el craqueo térmico de hidrocarburos ligeros. En esta misma línea y teniendo en cuenta la Hipótesis 5, la naturaleza de la olefina reactante no se contempla en la definición de la velocidad de reacción de protonación, y únicamente se tiene en cuenta la naturaleza del ion carbenio. Por lo tanto, el término $k_{\text{Pr}}(O_k; s)$ se reduce a $k_{\text{Pr}}(s)$. Así pues, de manera general se puede expresar la constante de equilibrio de la isomerización de la olefina O_{po} (olefina o formada a través de la parafina p) en la olefina $O_{po'}$ a través del

ion carbenio intermedio R_{qo}^+ secundario (s) o terciario (t), sin tener en cuenta la contribución de los números de simetría, de la siguiente manera:

$$\tilde{K}_{eq, isom} = \frac{k'_{De}(R_{qo}^+; O_{po'})}{k_{De}(R_{qo}^+; O_{po})} \quad (A.3)$$

Atendiendo a la Ec. (A.3) son necesarios dos parámetros cinéticos por átomo de carbono, diferentes en función de que el ion carbenio sea secundario o terciario. Sin embargo, si se asume una independencia energética del número de átomos de carbono de la olefina, de acuerdo con la Hipótesis 2, únicamente se requieren dos coeficientes para representar la desprotonación a olefinas acíclicas $k_{De,ac}(s; O_r)$ y $k_{De,ac}(t; O_r)$, y otros dos para la desprotonación a olefinas cíclicas $k_{De,cic}(s; O_r)$ y $k_{De,cic}(t; O_r)$, donde O_r representa un isómero de una olefina de referencia (descritas en la Figura A.2) con el doble enlace en una posición tal que se favorezca la formación de un ion carbenio secundario o terciario. Para el caso de los alquenos acíclicos se ha optado por elegir como olefina de referencia (O_r) un miembro de la serie homóloga 2-metil-2-alkeno para cada número de átomos de carbono. Para el caso de los alquenos cíclicos se ha optado por definir una olefina de referencia por cada ciclo que contenga la molécula.

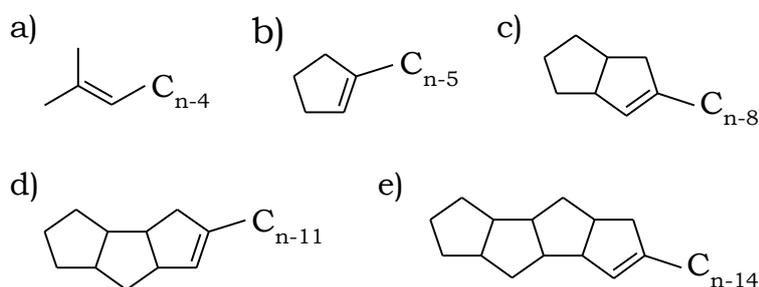


Figura A.2. Moléculas empleadas como referentes para olefinas acíclicas (a) y olefinas cíclicas (b-e).

Por otro lado, para reacciones de isomerización entre un ion carbenio secundario y otro terciario, la cual ocurre a través de una ruptura PCP o un desplazamiento de alquilo, los isómeros de las olefinas formadas se relacionan mediante el esquema mostrado en la Figura A.3.

La constante de equilibrio de dicha reacción en función de los eventos de *single-event* y atendiendo a las restricciones termodinámicas viene dada por la expresión:

$$\tilde{K}_{eq, isom} = \frac{\tilde{k}_{Pr}(t)}{\tilde{k}_{De}(t; O_3)} \cdot \frac{\tilde{k}_{isom}(t; s)}{\tilde{k}_{isom}(s; t)} \cdot \frac{\tilde{k}_{De}(s; O_4)}{\tilde{k}_{Pr}(s)} \quad (A.4)$$

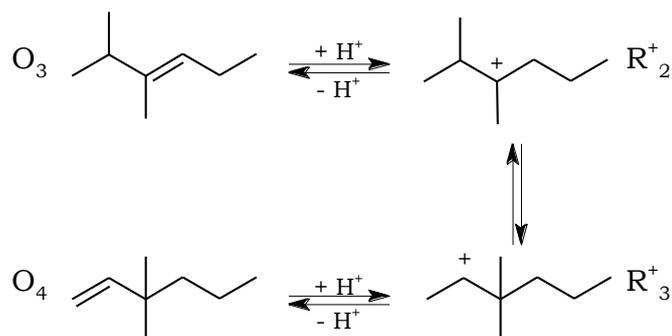


Figura A.3. Esquema de reacción de isomerización de olefinas a través de dos iones carbenio.

Empleando la Ec. (A.3) para eliminar el coeficiente de equilibrio de isomerización y generalizando para cualquier par de olefinas, es posible reordenar la Ec. (A.4) de la siguiente manera:

$$\tilde{k}_{\text{isom}}(t; s) = \tilde{k}_{\text{isom}}(s; t) \frac{\tilde{k}_{\text{Pr}}(s)}{\tilde{k}_{\text{Pr}}(t)} \cdot \frac{\tilde{k}_{\text{De}}(t; O_r)}{\tilde{k}_{\text{De}}(s; O_r)} \quad (\text{A.5})$$

A.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN DE LAS ETAPAS ELEMENTALES

Aplicando la ley de acción de masas a cada una de las etapas elementales consideradas en el medio de reacción, se obtienen ecuaciones cinéticas con las concentraciones de los iones carbenio como variables. En esta Sección, se explican las relaciones a utilizar para determinar la concentración de iones carbenio a partir de variables medibles, como la concentración de reactantes y productos. Para ello, es preciso establecer ciertas consideraciones e hipótesis, como se irá indicando a medida que se desarrolla el modelo matemático.

De este modo, la concentración de un hidrocarburo k de la fase líquida adsorbido en el catalizador viene dada por la isoterma de Langmuir, Ec. (5.8) (Sección 5.3.1.1.). Consecuentemente, los hidrocarburos quimiadsorbidos (Ad_k) en los centros metálicos, se deshidrogenan en intermedios olefinicos según el mecanismo:



Hipótesis 6. Las etapas de hidrogenación y deshidrogenación se encuentran en cuasi equilibrio. Cuando la etapa limitante de la reacción tiene lugar en los centros ácidos, se puede asumir que las reacciones de deshidrogenación alcanzan el equilibrio químico, y la concentración de los intermedios olefinicos en el catalizador viene dada por la Ec. (5.9) (Sección 5.3.1.1.).

Hipótesis 7. Los coeficientes de adsorción de Langmuir de las parafinas y de las olefinas tienen valores comparables. Las olefinas son protonadas en los centros ácidos a iones carbenio y esta etapa es intrínsecamente mucho más rápida que el resto de etapas que tienen lugar en los centros ácidos, con lo que alcanza fácilmente el equilibrio termodinámico. Posteriormente, dichos iones carbenio, bien se reordenan bien son craqueados a través del mecanismo:



Por tanto, la velocidad neta de formación de un ion carbenio se puede expresar como la suma de las velocidades netas de reacción de todas las etapas elementales en las que dicho ion está involucrado:

$$\begin{aligned} r_{F,R_{qo}^+} = & \sum_p n_{SE} k_{Pr} C_{o_{po}} C_{H^+} - \sum_p n_{SE} k_{De} C_{R_{qo}^+} + \\ & + \sum_{q'} \sum_{o'} n_{SE} k_{isom} C_{R_{q'o'}^+} - \sum_{q'} \sum_{o'} n_{SE} k_{isom} C_{R_{qo}^+} + \\ & + \sum_{q'} \sum_{o'} n_{SE} k_{cr} C_{R_{qo}^+} - \sum_{q'} \sum_{o'} n_{SE} k_{cr} C_{R_{q'o'}^+} \end{aligned} \quad (A.10)$$

Hipótesis 8. Se asume un *pseudo* estado estacionario para los iones carbenio. Así, considerando el balance de centros ácidos Brønsted, se obtiene una serie de ecuaciones lineales que pueden ser resueltas empleando como incógnitas la concentración de centros Brønsted libres (C_{H^+}) y la concentración de iones carbenio (C_{R^+qo}):

$$r_{F,R_{qo}^+} = 0 \quad (A.11)$$

$$C_B = C_{H^+} + \sum_q \sum_o C_{R_{qo}^+} \quad (A.12)$$

donde C_B es la concentración total de centros ácidos de tipo Brønsted.

Hipótesis 9. Se asume un *pseudo* estado estacionario para las olefinas. Una vez conocidas las concentraciones de los intermedios de reacción en la superficie del catalizador, estas son empleadas para el cálculo de las velocidades netas de formación de las diferentes especies. En un proceso ideal de hidrocrqueo, las reacciones que tienen lugar en los centros ácidos son consideradas limitantes, debido a que su velocidad es más lenta. Así, la velocidad de formación de olefinas es la suma de las velocidades de formación en los centros ácidos de todas las especies olefinicas:

$$r_{F,p} = \sum_p r_{F,o_{po}} \quad (\text{A.13})$$

donde la velocidad de formación de una olefina O_{po} viene dada por la expresión:

$$r_{F,o_{po}} = \sum_o n_{SE} k_{De} C_{R_{qo}^+} - \sum_o n_{SE} k_{Pr} C_{o_{po}} C_{H^+} + \sum_{q'} \sum_{o'} n_{SE} k_{Cr} C_{R_{q'o}^+} \quad (\text{A.14})$$

Hipótesis 10. Las etapas de protonación y desprotonación se encuentran en cuasi equilibrio. Lin y Chin [445] estudiaron la formación de propanal, observando que las velocidades de formación de las reacciones de protonación y desprotonación están estrechamente relacionadas con las velocidades de isomerización y craqueo. Más adelante se demostrará que cuando las reacciones de protonación y desprotonación se encuentran en cuasi equilibrio, los diferentes parámetros cinéticos aparecen en las ecuaciones cinéticas como el producto del ratio de los coeficientes *single-event* de protonación y desprotonación y de coeficientes de tipo *single-event* para las reacciones de isomerización o craqueo. Como dichos coeficientes son obtenidos por regresión de los datos experimentales, se obtiene una fuerte correlación entre los valores obtenidos. El cuasi equilibrio de las reacciones de (des)protonación conlleva una relación directa entre la concentración de iones carbenio y la concentración de olefinas fisisorbidas, empleando la constante de equilibrio de (des)protonación *single-event*:

$$\frac{\sigma_{O_{po}} k_{Pr} (m_{po})}{\sigma_{R_{qo}^+} k_{De} (m_{qo}, O_{po})} = \frac{\sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{qo}^+}} \tilde{K}_{Pr} (m_{qo}, O_{po}) = \frac{C_{R_{qo}^+}}{C_{o_{po}} C_{H^+}} \quad (\text{A.15})$$

donde $\sigma_{O_{po}}$ y $\sigma_{R_{qo}^+}$ son los números de simetría de la olefina O_{po} y el ion carbenio R_{qo}^+ , respectivamente. Por combinación con la Ec. (A.3), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{qo}^+}} \tilde{K}_{Pr} (m_{po}) \tilde{K}_{isom} (O_{po}, O_r) = \frac{C_{R_{qo}^+}}{C_{o_{po}} C_{H^+}} \quad (\text{A.16})$$

donde $\tilde{K}_{Pr} (m_{po})$ es la constante de equilibrio *single-event* de protonación para una olefina de referencia y $\tilde{K}_{isom} (O_{po}; O_r)$ la inversa de la constante de equilibrio *single-event* de isomerización obtenida en la Ec. (A.5). Como en los procesos de hidroprocesado las reacciones de (des)hidrogenación se encuentran en cuasi-equilibrio, la concentración de iones carbenio se calcula como:

$$C_{R_{q_0}^+} = \frac{\sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{q_0}^+}} \tilde{K}_{pr} \tilde{K}_{isom} C_{H^+} \frac{Hn C_{p,i}^{liq} K_{DH,po}}{D_L C_{H_2}^{liq}} \quad (A.17)$$

La concentración de centros ácidos libres (C_{H^+}) puede ser eliminada de la Ec. (A.17), empleando el balance de centros ácidos (Ec. (A.12)), de manera que la concentración de iones carbenio viene dada por:

$$C_{R_{q_0}^+} = \frac{\frac{\sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{q_0}^+}} \tilde{K}_{pr} \tilde{K}_{isom} C_B Hn C_{po}^{liq} K_{DH,po}}{D_L C_{H_2}^{liq} + \sum_{q'} \sum_{o'} \frac{\sigma_{O_{p'o'}}}{\sigma_{R_{q'o'}^+}} \tilde{K}_{pr} \tilde{K}_{isom} Hn C_{po}^{liq} K_{DH,po}} \quad (A.18)$$

Hipótesis 11. La concentración de centros ácidos Brønsted libres se aproxima a la concentración de centros ácidos total. De acuerdo a diversos estudios [446–448], la cantidad de centros ocupados por quimisorción es pequeña. Por tanto, la Ec. (A.18) se simplifica a:

$$C_{R_{q_0}^+} = \frac{\sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{q_0}^+}} \tilde{K}_{pr} \tilde{K}_{isom} C_B \frac{Hn C_{po}^{liq} K_{DH,po}}{D_L C_{H_2}^{liq}} \quad (A.19)$$

A.3. RE-LUMPING

La aplicación de las ecuaciones generales descritas en la Sección A.2 en el modelado del reactor para una alimentación particular requiere del conocimiento de la composición de la alimentación, detallada a nivel molecular. Ya que esto no es posible para alimentaciones que contengan hidrocarburos con más de 10 átomos de carbono, la aplicación de un cierto grado de *lumping* es inevitable. Por tanto, las ecuaciones cinéticas obtenidas para cada componente de manera individual deben ser combinadas para poder obtener expresiones matemáticas capaces de predecir el comportamiento del *lump* establecido. No obstante, las ecuaciones resultantes del *lumping* seguirán teniendo coeficientes cinéticos fundamentales referentes a reacciones elementales que tienen lugar en la superficie del catalizador. Por tanto, el empleo de un modelo cinético *single-event* con *re-lumping* en la regresión de datos cinéticos agrupados en *lumps* brinda también valores precisos y realistas de los coeficientes *single-event* de las diferentes reacciones elementales.

A.3.1. Ecuaciones cinéticas

Para un sistema agrupado en determinados *lumps*, la velocidad de reacción de la isomerización del *lump* i en el *lump* i' se obtiene mediante la suma de todas las etapas elementales, de conversión de los iones carbenio $R^+_{q_0}$ del *lump* i en iones carbenio $R^+_{q'o'}$ del *lump* i' :

$$\begin{aligned}
 r_{\text{isom}}(i; i') = & \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} n_{\text{SE}, qoq'o'} k_{\text{isom}}(s; s) \cdot C_{R^+_{q_0}(s)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} n_{\text{SE}, qoq'o'} k_{\text{isom}}(s; t) \cdot C_{R^+_{q_0}(s)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} n_{\text{SE}, qoq'o'} k_{\text{isom}}(t; s) \cdot C_{R^+_{q_0}(t)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} n_{\text{SE}, qoq'o'} k_{\text{isom}}(t; t) \cdot C_{R^+_{q_0}(t)} \quad (\text{A.20})
 \end{aligned}$$

donde $k_{\text{isom}}(m_1; m_2)$ son los coeficientes *single-event* de isomerización del ion carbenio de tipo m_1 en un ion carbenio de tipo m_2 (m_1 y m_2 pueden ser iones carbenio secundarios o terciarios). El sumatorio es realizado para cualquier q y p , esto es, para los iones carbenio reactivos con índice q obtenidos a partir de parafinas con índice p pertenecientes al *lump* i ; y para todo q' y p' , es decir, para los posibles iones con índice q' obtenidos como productos que formen las parafinas con índice p' pertenecientes todos ellos al *lump* i' , tal y como se esquematiza en la Figura 5.2 (Sección 5.3.1.3).

Siguiendo el procedimiento anterior, es posible obtener la velocidad de la reacción de craqueo del *lump* i en los *lumps* i' e i'' como la suma de las etapas elementales que convierten un ion carbenio $R^+_{q_0}$ del *lump* i en un ion carbenio $R^+_{q'o'}$ del *lump* i' y en una olefina $O_{p''o''}$ del *lump* i'' :

$$\begin{aligned}
 r_{\text{cr}}(i; i' i'') = & \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} \sum_{q'' \in i''} \sum_{o'' \in i''} n_{\text{SE}, qoq'o'q''o''} k_{\text{cr}}(s; s) \cdot C_{R^+_{q_0}(s)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} \sum_{q'' \in i''} \sum_{o'' \in i''} n_{\text{SE}, qoq'o'q''o''} k_{\text{cr}}(s; t) \cdot C_{R^+_{q_0}(s)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} \sum_{q'' \in i''} \sum_{o'' \in i''} n_{\text{SE}, qoq'o'q''o''} k_{\text{cr}}(t; s) \cdot C_{R^+_{q_0}(t)} + \\
 & + \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} \sum_{q'' \in i''} \sum_{o'' \in i''} n_{\text{SE}, qoq'o'q''o''} k_{\text{cr}}(t; t) \cdot C_{R^+_{q_0}(t)} \quad (\text{A.21})
 \end{aligned}$$

donde $k_{\text{cr}}(m_1; m_2)$ son los coeficientes *single-event* de craqueo del ion carbenio de tipo m_1 en un ion carbenio de tipo m_2 .

Tras la sustitución de la concentración de los iones carbenio por la Ec. (A.19), la velocidad de reacción de, por ejemplo la isomerización, puede relacionarse directamente con la concentración de los *lumps* en la fase líquida:

$$\begin{aligned}
r_{\text{isom}}(\mathbf{i}, \mathbf{i}') &= \\
&= \sum_{q \in \mathbf{i}} \sum_{o \in \mathbf{i}} \sum_{q' \in \mathbf{i}'} \sum_{o' \in \mathbf{i}'} \frac{\frac{n_{\text{SE}'} \sigma_{\text{O}_{\text{po}}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}^+}} \tilde{K}_{\text{Pr}} \tilde{K}_{\text{isom}} K_{\text{DH,po}} k_{\text{isom}}(\mathbf{s}; \mathbf{s}) \mathbf{x}_{q,i} \text{Hn} C_{\text{po}}^{\text{liq}}}{D_L C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}}} + \\
&+ \sum_{q \in \mathbf{i}} \sum_{o \in \mathbf{i}} \sum_{q' \in \mathbf{i}'} \sum_{o' \in \mathbf{i}'} \frac{\frac{n_{\text{SE}'} \sigma_{\text{O}_{\text{po}}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}^+}} \tilde{K}_{\text{Pr}} \tilde{K}_{\text{isom}} K_{\text{DH,po}} k_{\text{isom}}(\mathbf{s}; \mathbf{t}) \mathbf{x}_{q,i} \text{Hn} C_{\text{po}}^{\text{liq}}}{D_L C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}}} + \\
&+ \sum_{q \in \mathbf{i}} \sum_{o \in \mathbf{i}} \sum_{q' \in \mathbf{i}'} \sum_{o' \in \mathbf{i}'} \frac{\frac{n_{\text{SE}'} \sigma_{\text{O}_{\text{po}}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}^+}} \tilde{K}_{\text{Pr}} \tilde{K}_{\text{isom}} K_{\text{DH,po}} k_{\text{isom}}(\mathbf{t}; \mathbf{s}) \mathbf{x}_{q,i} \text{Hn} C_{\text{po}}^{\text{liq}}}{D_L C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}}} + \\
&+ \sum_{q \in \mathbf{i}} \sum_{o \in \mathbf{i}} \sum_{q' \in \mathbf{i}'} \sum_{o' \in \mathbf{i}'} \frac{\frac{n_{\text{SE}'} \sigma_{\text{O}_{\text{po}}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}^+}} \tilde{K}_{\text{Pr}} \tilde{K}_{\text{isom}} K_{\text{DH,po}} k_{\text{isom}}(\mathbf{t}; \mathbf{t}) \mathbf{x}_{q,i} \text{Hn} C_{\text{po}}^{\text{liq}}}{D_L C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}} \quad (\text{A.22})
\end{aligned}$$

donde $x_{q,i}$ es la fracción molar del hidrocarburo q en el *lump* i .

A.3.2. Coeficientes de *lumping*

Cuando los *lumps* de un modelo *re-lumping* se definen de manera que únicamente estén formados por hidrocarburos del mismo peso molecular, los coeficientes de Henry de todos los hidrocarburos pertenecientes a un mismo *lump* presentarán el mismo valor. Por tanto, la ecuación cinética de la isomerización del *lump* i en el *lump* i' se puede expresar de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
r_{\text{isom}}(\mathbf{i}; \mathbf{i}') &= \frac{\text{LC}_{\text{isom}(\mathbf{s}, \mathbf{s})}(\mathbf{i}; \mathbf{i}') \tilde{K}_{\text{Pr}}(\mathbf{s}) k_{\text{isom}}(\mathbf{s}; \mathbf{s}) \text{Hn}_{L,i} C_i^{\text{liq}} C_B}{(1 + K_{L,i} C_i^{\text{liq}}) \cdot C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}} + \\
&+ \frac{\text{LC}_{\text{isom}(\mathbf{s}, \mathbf{t})}(\mathbf{i}; \mathbf{i}') \tilde{K}_{\text{Pr}}(\mathbf{s}) k_{\text{isom}}(\mathbf{s}; \mathbf{t}) \text{Hn}_{L,i} C_i^{\text{liq}} C_B}{(1 + K_{L,i} C_i^{\text{liq}}) \cdot C_{\text{H}_2}^{\text{liq}}} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{LC_{\text{isom}(t,s)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(s)k_{\text{isom}}(t;s)Hn_{L,i}C_i^{\text{liq}}C_B}{(1+K_{L,i}C_i^{\text{liq}}) \cdot C_{H_2}^{\text{liq}}} + \\
& + \frac{LC_{\text{isom}(t,t)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(s)k_{\text{isom}}(t;t)Hn_{L,i}C_i^{\text{liq}}C_B}{(1+K_{L,i}C_i^{\text{liq}}) \cdot C_{H_2}^{\text{liq}}} \quad (A.23)
\end{aligned}$$

donde $H_{L,i}$ es el coeficiente de Henry del *lump* i y $K_{L,i}$ es el coeficiente de fisisorción de Langmuir definido como:

$$K_{L,i} = \sum_{k \in i} x_{k,i} K_{L,k} \quad (A.24)$$

De manera más concisa:

$$r_{\text{isom}}(i;i') = \frac{k_{\text{isom}}^L(i;i')Hn_{L,i}C_i^{\text{liq}}C_B}{\left(1 + \sum_N K_{L,N}C_N^{\text{liq}}\right) \cdot C_{H_2}^{\text{liq}}} \quad (A.25)$$

donde $k_{\text{isom}}^L(i;i')$ es el coeficiente de tipo *lumping* para la reacción directa de isomerización del *lump* i en el *lump* i' :

$$\begin{aligned}
k_{\text{isom}}^L(i;i') = & LC_{\text{isom}(s,s)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(s)k_{\text{isom}}(s;s)C_B + \\
& + LC_{\text{isom}(s,t)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(s)k_{\text{isom}}(s;t)C_B + \\
& + LC_{\text{isom}(t,s)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(t)k_{\text{isom}}(t;s)C_B + \\
& + LC_{\text{isom}(t,t)}(i;i')\tilde{K}_{\text{Pr}}(t)k_{\text{isom}}(t;t)C_B \quad (A.26)
\end{aligned}$$

Los coeficientes $LC_{\text{isom}(m_1,m_2)}(i;i')$ de las Ec. (A.43) y (A.46) son los parámetros denominados coeficientes de *lumping*. Dichos coeficientes se calculan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$LC_{\text{isom}}(i,i') = \sum_{q \in i} \sum_{o \in i} \sum_{q' \in i'} \sum_{o' \in i'} \frac{n_{\text{SE}} \sigma_{O_{po}}}{\sigma_{R_{qo}^+}} \tilde{K}_{\text{isom}}(O_{qo}, O_r) K_{\text{DH},po} x_{q,i} \quad (A.27)$$

El sumatorio es realizado para todas las etapas elementales de conversión de los iones carbenio del *lump* i del tipo m_1 en iones carbenio del *lump* i' del tipo m_2 . Es preciso recalcar que debido a la manera en la que se definen los coeficientes de *lumping*, estos únicamente dependen de las etapas elementales y de la definición de los *lumps* y no de los valores de los parámetros cinéticos *single-event*. Por ende, pueden ser calculados sin tener conocimiento de los valores de los parámetros cinéticos *single-event*.

A.3.3. Cálculos basados en la estructura *single-event*

Como la definición de los parámetros cinéticos de *lumping* se basa en el agrupamiento de la red de reacciones *single-event*, es obligatoria la creación de un esquema de las reacciones elementales entre los diferentes *lumps*. Una vez creado este esquema, en una segunda etapa es preciso identificar las moléculas que van a conformar cada *lump*. De este modo, por ejemplo, cuando se va a proceder a modelar el hidro craqueo de una fracción parafínica, las restricciones derivadas de los métodos de análisis llevan a agrupar las moléculas por número de átomos de carbono en los siguientes *lumps*: i) n-parafinas, ii) parafinas mono-sustituidas, iii) parafinas di-sustituidas y iv) parafinas tri-sustituidas siguiendo el esquema de reacción mostrado en la Figura A.4.

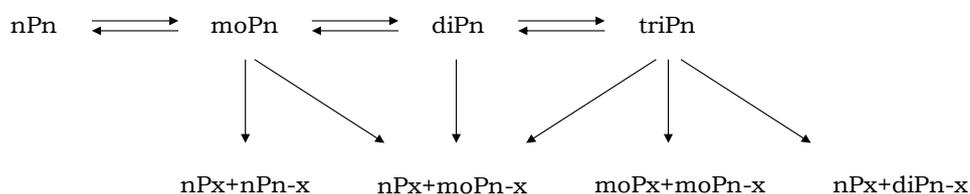


Figura A.4. Esquema de reacción de *lumps* para el hidro craqueo de parafinas.

Hipótesis 12. Se asume el equilibrio termodinámico en cada *lump* y el siguiente paso consiste en conocer la composición de cada *lump* para poder determinar los valores de los coeficientes de *lumping*. Esta asunción es razonable para los *lumps* de parafinas mono- y di-sustituidas, ya que en el hidro craqueo de alcanos sobre catalizadores de metales nobles soportados en sílice-alúmina, el equilibrio entre los isómeros es observado para conversiones relativamente bajas [449]. No obstante, esta suposición no se corresponde plenamente con lo observado experimentalmente para las parafinas tri-sustituidas [450]. Una forma de solventar esta discrepancia consiste en eliminar las parafinas tri-sustituidas del *lump* y diferenciarlas de acuerdo a su estructura molecular para obtener resultados más precisos. Sin embargo, debido al crecimiento del número de parafinas tri-sustituidas al aumentar el número de átomos de carbono, para alimentaciones tan complejas como el LCO, no es factible su consideración a nivel molecular. Por tanto, la suposición del equilibrio ha sido establecida para todos los *lumps* de parafinas considerados.

Hipótesis 13. Se contempla un máximo de tres sustituyentes en cada parafina. Debido a que la velocidad de reacción de una escisión-β (t;t) es mucho mayor que la de una reacción PCP o PCB, la formación de isoalcanos con cuatro o más sustituyentes es poco probable.

A.3.4. Hidrocraqueo de parafinas

Con el fin de calcular los coeficientes de *lumping* sin necesidad de generar la estructura *single-event* es preciso reordenar la Ec. (A.27) de manera que las constantes de equilibrio $\tilde{K}_{\text{isom isom}}(\text{O}_{\text{po}}; \text{O}_{\text{r}})$, $K_{\text{DH,op}}$ y la fracción molar en equilibrio se expresen en función de las propiedades termodinámicas de las parafinas y olefinas del medio:

$$K_{\text{DH,po}} = \frac{\sigma_{\text{P}_p}}{\sigma_{\text{O}_{\text{po}}} \sigma_{\text{H}_2}} e^{-\frac{\Delta G_f^0(\text{O}_{\text{po}}) + \Delta G_f^0(\text{H}_2) - \Delta G_f^0(\text{P}_p)}{RT}} \quad (\text{A.28})$$

$$\tilde{K}_{\text{isom}}(\text{O}_{\text{po}}, \text{O}_{\text{r}}) = e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{O}_{\text{r}}) - \Delta \tilde{G}_f^0(\text{O}_{\text{po}})}{RT}} \quad (\text{A.29})$$

$$x_{\text{p},i} = \frac{\frac{1}{\sigma_{\text{P}_p}} e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{P}_p)}{RT}}}{\sum_{\text{o} \in \text{i}} \frac{1}{\sigma_{\text{P}_o}} e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{P}_o)}{RT}}} \quad (\text{A.30})$$

donde $\Delta \tilde{G}_f^0$ es la energía libre intrínseca estándar de Gibbs de formación a la temperatura T . Por sustitución en la Ec. (A.27), los coeficientes de *lumping* quedan definidos según la siguiente expresión:

$$\text{LC}_{\text{isom}}(\text{i}; \text{i}') = \sum_{\text{p} \in \text{i}} \sum_{\text{o} \in \text{i}'} \sum_{\text{p}' \in \text{i}} \sum_{\text{o}' \in \text{i}''} \frac{n_{\text{SE}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}}^+ \sigma_{\text{H}_2}} e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{O}_{\text{r}}) + \Delta \tilde{G}_f^0(\text{H}_2)}{RT}} \frac{e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{P}_k)}{RT}}}{\sum_{\text{k} \in \text{i}} \sigma_{\text{P}_k}} \quad (\text{A.31})$$

La expresión anterior puede expresarse como el producto de tres factores:

$$\text{LC}_{\text{isom}}(\text{i}; \text{i}') = \frac{\Xi_{\text{isom}} K_{\text{ref},i}^*(\text{A}_C; T)}{K_i^*(\text{A}_C; T)} \quad (\text{A.32})$$

donde:
$$K_{\text{ref},i}^*(\text{A}_C; T) = e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{O}_{\text{r}}) + \Delta \tilde{G}_f^0(\text{H}_2)}{RT}} \quad (\text{A.33})$$

$$K_i^*(\text{A}_C; T) = \sum_{\text{o} \in \text{i}} \frac{e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_f^0(\text{P}_o)}{RT}}}{\sigma_{\text{P}_o}} \quad (\text{A.34})$$

$$\Xi_{\text{isom}} = \sum_{\text{p} \in \text{i}} \sum_{\text{o} \in \text{i}'} \sum_{\text{p}' \in \text{i}} \sum_{\text{o}' \in \text{i}''} \frac{n_{\text{SE}}}{\sigma_{\text{R}_{\text{qo}}}^+ \sigma_{\text{H}_2}} \quad (\text{A.35})$$

El primer factor ($K_{\text{ref},i}^*$) es la constante de equilibrio de la formación de la olefina de referencia y de hidrógeno, a partir de los elementos puros, mientras que el segundo factor (K_i^*) es la suma de las constantes de equilibrio de formación de las parafinas p contenidas en el *lump* i , ambos dependientes de la temperatura y del número de átomos de carbono (A_C). Por otro lado, el tercer factor (Ξ_{isom}), independiente de la temperatura, se relaciona con el número total de eventos *single-event* de la reacción.

Atendiendo a la Ec. (A.33), para el cálculo del factor $K_{\text{ref},i}^*$ es preciso conocer el valor de $\Delta\tilde{G}_f^0$ para la olefina de referencia y para el hidrógeno a la temperatura de reacción. Los valores correspondientes al polinomio de tercer orden para la expansión del calor específico del hidrógeno molecular han sido tomados de Poling y cols. [451]. Tal y como se ha explicado con anterioridad en la Sección A.2, se ha optado por emplear como olefinas de referencia una de las olefinas pertenecientes a la serie 2-metil-2-alkeno lo cual conduce a que únicamente sea necesario un factor $K_{\text{ref},i}^*$ por número de átomos de carbono, ya que para olefinas normales, mono-, di- y tri-sustituidas que tengan el mismo número de átomos de carbono se emplea la misma olefina de referencia. Por tanto, obteniendo los datos termodinámicos necesarios para los diferentes grupos mediante el método de contribución grupal de Benson [395], la expresión resultante es la siguiente:

$$K_{\text{ref},i}^* = e^{\frac{\Delta\tilde{G}_f^0(\text{H}_2)}{RT}} e^{-\frac{\Delta\tilde{G}_f^0(\text{Grupos Benson})}{RT}} \quad (\text{A.36})$$

Como el método de contribución grupal de Benson es el método empleado para la determinación de los valores de energía intrínseca de Gibbs, es posible la obtención de una expresión dependiente de la temperatura y del número de átomos de carbono para el cálculo del factor K_i^* de cada *lump*. De acuerdo con el método de Benson, los valores de la entalpía, entropía intrínseca y calor específico de una determinada molécula únicamente dependen del tipo de átomo de carbono (primario, secundario, terciario o cuaternario) y del número de interacciones *gauche* entre los enlaces carbono-carbono de la molécula. Así pues, todas las parafinas contenidas en un *lump* pueden ser fácilmente subdivididas en diferentes clases con igual $\Delta\tilde{G}_f^0$ y σ_{PV} . Esta estrategia reduce el enorme número de parafinas de un *lump* a un número limitado de clases de parafinas, donde cada clase está formada por un número de diferentes parafinas con los mismos valores de número de simetría, entalpía, entropía intrínseca y capacidad calorífica específica. Si, además, el número de parafinas ($\#_v$) perteneciente a cada una de las clases definidas puede ser obtenido mediante una función derivada del número de átomos de carbono, el factor K_i^* se puede calcular mediante la expresión:

$$K_i^* = \sum_v^{\text{clases}} \frac{\#_v}{\sigma_v} e^{-\frac{(n_{P,v}\Delta\tilde{G}_{f,P}^0)+(n_{S,v}\Delta\tilde{G}_{f,S}^0)+(n_{T,v}\Delta\tilde{G}_{f,T}^0)+(n_{C,v}\Delta\tilde{G}_{f,C}^0)+(n_{gch,v}\Delta\tilde{G}_{f,gch}^0)}{RT}} \quad (\text{A.37})$$

donde $n_{P,v}$, $n_{S,v}$, $n_{T,v}$ y $n_{C,v}$ son el número de átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios, respectivamente; σ_v es el número de simetría y $n_{gch,v}$ el número mínimo de interacciones *gauche* para la clase de parafinas v del *lump* i . Las contribuciones de los grupos de Benson a la energía estándar intrínseca de Gibbs a una temperatura T para un carbono primario, secundario, terciario y cuaternario, son $\Delta\tilde{G}_{f,P}^0$, $\Delta\tilde{G}_{f,S}^0$, $\Delta\tilde{G}_{f,T}^0$ y $\Delta\tilde{G}_{f,C}^0$, respectivamente. Por otro lado, la contribución a la entalpía asociada con una interacción *gauche* es $\Delta H_{f,gch}^0$. Debido a la naturaleza de la Ec. (A.37), los factores K_i^* incrementan exponencialmente con el número de átomos de carbono, dependencia que se hace más acusada al aumentar el grado de sustitución, ya que se ve incrementado el número de posibles isómeros. Consecuentemente, el cociente entre ambos factores ($K_{ref,i}^* K_i^{*-1}$) para los *lumps* de alcanos mono-, di- y tri-sustituídos decrece con el número de átomos de carbono, siendo su valor menor al aumentar el número de sustituyentes. Sin embargo, para moléculas con bajo número de átomos de carbono no se cumple esta secuencia, ya que un *lump* contendrá las parafinas pertenecientes a cada clase de parafinas solamente de un número de átomos de carbono en adelante.

La estrategia seguida para el cálculo de los valores de $\mathbb{E}_{PCP(m1,m2)}$ y $\mathbb{E}_{\beta(m1,m2)}$, determinados por la Ec. (A.35) para todas las etapas de isomerización y craqueo que tienen lugar en el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.2 (Sección 5.3.1.3), se ilustra mediante las reacciones de isomerización y craqueo del *lump* $diP_{\tilde{n}}$:



Para determinar el valor de $\mathbb{E}_{PCP(s,t)}(diP_{\tilde{n}}; moP_{\tilde{n}})$, es preciso determinar, por un lado, el número de simetría de todos los posibles iones secundarios di-sustituídos con \tilde{n} átomos de carbono capaces de reaccionar siguiendo una etapa PCP dando lugar a la formación de un ion terciario mono-sustituído y, por otro lado, el número de eventos *single-event* de cada una de estas etapas. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla A.1, mostrándose todos los iones carbenio capaces de reaccionar de acuerdo a la reacción de isomerización mostrada en la Figura 5.2 (Sección 5.3.1.3). Aplicando la Ec. (A.35) a los compuestos tabulados es posible la obtención de una expresión para el cálculo de $\mathbb{E}_{PCP(s,t)}(diP_{\tilde{n}}; moP_{\tilde{n}})$ en función del número de átomos de carbono para cada clase de ion carbenio:

$$\frac{n_{SE}\#_v}{\sigma_{R_{qo}^+}\sigma_{H_2}} (\sigma_{H_2} = 2) \quad (\text{A.40})$$

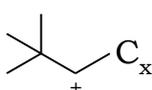
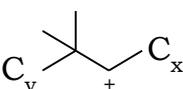
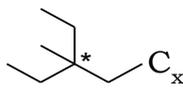
$$\Xi_{\text{PCP}(s,t)}(\text{diP}_{\tilde{n}}; \text{moP}_{\tilde{n}}) = \frac{24(\tilde{n} - 7) + 12}{81} \quad (\tilde{n} \geq 10) \quad (\text{A.41})$$

Del mismo modo, conocidos los valores del número de eventos *single-event* y el número de simetría de los iones carbenio reactivos es posible el cálculo del valor de $\Xi_{\beta(s,s)}(\text{diP}_{\tilde{n}}; \text{moP}_{\tilde{n}})$ para todas las posibles etapas elementales de craqueo en las que un ion carbenio secundario di-sustituido con \tilde{n} átomos de carbono es convertido en un ion carbenio secundario mono-sustituido con $\tilde{n}-4$ átomos de carbono y en una olefina lineal de 4 átomos de carbono. Los diferentes iones carbenio susceptibles de reaccionar según la Ec. (A.39) y sus correspondientes valores del número de simetría, número de iones por clase y el número de eventos *single-event* se muestran en la Tabla A.2. De manera análoga a la explicada para el caso de la reacción PCP, es posible la obtención de una expresión para el cálculo de $\Xi_{\beta(m1,m2)}$ en función del número de átomos de carbono:

$$\Xi_{\beta(s,t)}(\text{diP}_{\tilde{n}}; \text{moP}_{\tilde{n}-4}, \tilde{n}\text{P}_4) = \frac{8(\tilde{n} - 10)}{81} \quad (\tilde{n} \geq 13) \quad (\text{A.42})$$

Mediante el empleo de la metodología descrita para estos dos ejemplos es posible obtener expresiones similares para cada *lump* parafínico del medio de reacción.

Tabla A.1. Clases de iones carbenio que contribuyen al cálculo del factor $\Xi_{\text{PCP}(s,t)}(\text{diP}_{\tilde{n}}; \text{moP}_{\tilde{n}})$.

Clases iones	N° de simetría	N° de iones	Eventos <i>single-event</i>
\mathbf{R}^{+q_0}	$\sigma_{\mathbf{R}+q_0}$	$\#_{\mathbf{v}}$	\mathbf{n}_{SE}
	243	1	18
	81	$\tilde{n}-6$	12
	81/2	1	6
	81	1	6
	81/2	$\tilde{n}-9$	6

Una vez que se dispone de las expresiones $K_{\text{ref},i}^*(n;T)$ y $K_g^*(n;T)$ para todos los *lumps* y se han obtenido los parámetros $\Xi_{\text{isom}(m1,m2)}(i;i')$ y $\Xi_{\text{Cr}(m1,m2)}(i;i')$ para cada reacción, es posible la obtención de expresiones globales para los coeficientes de *lumping* de cada reacción por combinación de estas expresiones con la Ec. (A.32). Así, el coeficiente de *lumping* para la reacción de isomerización PCP (s;t) representada por la Ec. (A.38) viene dado por:

$$LC_{\text{PCP}(s,t)}(\text{diP}_{\tilde{n}}; \text{moP}_{\tilde{n}-4}) = \frac{24(\tilde{n}-7) + 12}{81} \cdot \frac{K_{\text{ref},p}^*}{K_{\text{di}}^*} \quad (\tilde{n} \geq 10) \quad (\text{A.43})$$

Mientras que la expresión correspondiente a una escisión- β (s;s), representada por la Ec. (A.39), es:

$$LC_{\beta(s,s)}(\text{diP}_n; \text{moP}_{\tilde{n}-4}, nP_4) = \frac{8(\tilde{n}-10)}{81} \cdot \frac{K_{\text{ref},p}^*}{K_{\text{di}}^*} \quad (\text{A.44})$$

para $\tilde{n} \geq 13$ ya que únicamente para moléculas formadas por más de 13 átomos de carbono es posible la formación de todos los iones recogidos en la Tabla A.2.

Como la Ec. (A.44) sólo es válida para moléculas superiores a C_{13} , es preciso desarrollar expresiones que comprendan las moléculas de menor tamaño. Así, tomando como reacción modelo el hidrocraqueo de decano:



El cálculo del factor $\Xi_{\beta(s,s)}(\text{diP}_{10}; \text{moP}_6, nP_4)$ requerido para la obtención de los coeficientes de *lumping* se realiza usando las clases de iones carbenio listadas en la Tabla A.2. No obstante, de las 8 clases posibles, únicamente las clases 1, 2 y 5 contribuirán al cálculo de dicho factor ya que las otras clases contienen iones carbenio de al menos 11 átomos de carbono. Por tanto, empleando los datos de únicamente estas tres clases, el factor $\Xi_{\beta(s,s)}(\text{diP}_{10}; \text{moP}_6, nP_4)$ se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\Xi_{\beta(s,s)} = \frac{2(\tilde{n}-9) + 2}{81} = \frac{4}{81} \quad (\tilde{n} = 10) \quad (\text{A.46})$$

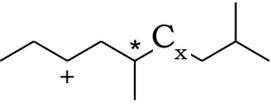
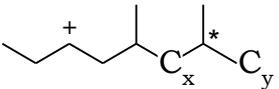
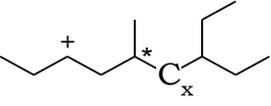
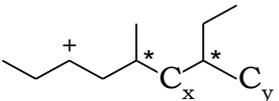
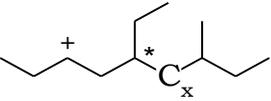
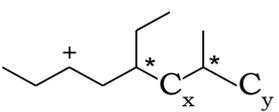
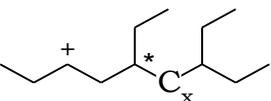
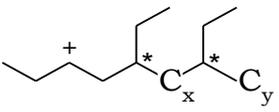
Y el coeficiente de *lumping* $LC_{\beta(s,s)}(\text{diP}_{10}; \text{moP}_6, nP_4)$ viene dado por:

$$LC_{\beta(s,s)} = \frac{4}{81} \cdot \frac{K_{\text{ref},p}^*(10, T)}{K_{\text{di}}^*(10, T)} \quad (\text{A.47})$$

donde $K_{\text{ref},P}^*(10,T)$ se calcula según la Ec. (A.36) y $K_{\text{di}}^*(10,T)$ se ha obtenido mediante la Ec. (A.37), usando las clases de parafinas de las

Tablas A.1 y A.2 que pueden ser formadas con una cadena de 10 átomos de carbono.

Tabla A.2. Clases de iones carbenio que contribuyen al cálculo del factor $\Xi_{\beta(s,t)}$ (diP $_{\tilde{n}}$; moP $_{\tilde{n}}$).

Clases iones R^{+q_0}	N° de simetría $\sigma_{R^{+q_0}}$	N° de iones $\#_v$	Eventos <i>single-event</i> n_{SE}
	81/2	1	1
	81/4	$\tilde{n}-9$	1
	81/2	1	1
	81/4	$\tilde{n}-11$	1
	81/2	1	1
	81/4	$\tilde{n}-10$	1
	81/2	1	1
	81/4	$\tilde{n}-12$	1

Siguiendo el procedimiento descrito para el decano, es posible la obtención de expresiones que permitan el cálculo de los coeficientes de *lumping* para todas las reacciones que tengan lugar en el seno de cada *lump* independientemente de cuál sea la longitud de la cadena de átomos de carbono de las moléculas. Estas expresiones son empleadas a su vez para el cálculo de los coeficientes de *lumping* de las reacciones que tienen lugar entre los diferentes *lumps*, comprendiendo alcanos

desde C_5 hasta C_{33} . Estos valores son idénticos a los determinados empleando un esquema de reacciones elementales, mostrando, además, la misma dependencia de la temperatura y del número de átomos de carbono, ya que el método de cálculo usado, basado en clases estructurales, emplea las mismas hipótesis [452].

A.3.5. Hidrocraqueo de naftenos

De manera análoga a la metodología seguida con las parafinas, se ha establecido un esquema de reacción de *lumps* para el hidrocraqueo de naftenos, atendiendo a las limitaciones inherentes a las técnicas de análisis. Tal y como se muestra en la Figura A.5, se han establecido 4 *lumps* de naftenos por átomo de carbono: mono-, di-, tri- y tetra-naftenos, teniendo en cuenta las siguientes hipótesis:

Hipótesis 14. Los naftenos sólo pueden contener un sustituyente mayor que un grupo metilo. Esta hipótesis rechaza la posible formación de sustituyentes etilo a través de escisiones de tipo PCB.

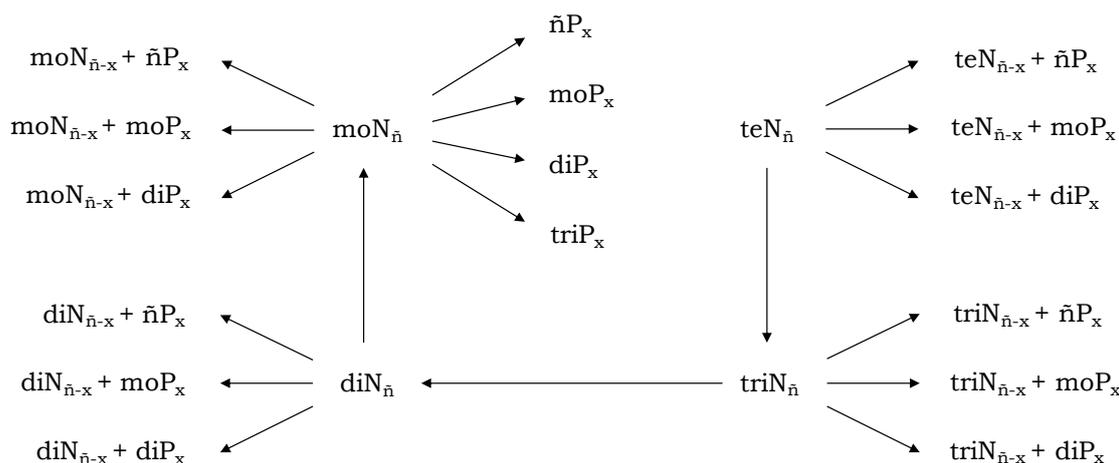


Figura A.5. Esquema de reacción de *lumps* para el hidrocraqueo de naftenos.

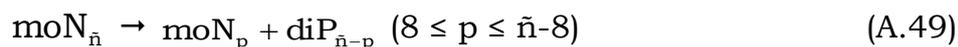
Hipótesis 15. El número máximo de sustituyentes que puede tener un nafeno es de 4. Debido a que los naftenos que contengan 4 sustituyentes pueden reaccionar a través de escisiones- β (t,t) rápidas, por razones análogas a las mencionadas previamente para las parafinas, la formación de 4 posibles sustituyentes es una aproximación realista.

Los coeficientes de *lumping* asociados a cada una de las reacciones que tienen lugar en el esquema de reacción de *lumps* definido pueden ser calculados mediante la Ec. (A.32). Teniendo en cuenta las olefinas que han sido tomadas como referentes en la Sección A.2, se deben tener en cuenta la contribución de cuatro parámetros por átomo de carbono

para el cálculo del factor $K_{\text{ref},i}^*$: $K_{\text{ref},\text{moN}}^*$, $K_{\text{ref},\text{diN}}^*$, $K_{\text{ref},\text{triN}}^*$ y $K_{\text{ref},\text{teN}}^*$. Por otro lado, el factor K_i^* para cada *lump* se calcula de acuerdo a la siguiente expresión, la cual es una extensión de la Ec. (A.37) empleada para los alcanos.

$$K_i^*(A_C; T) = \sum_v^{\text{clases}} \frac{\#_v}{\sigma_v} e^{-\frac{n_{p,v}\Delta\tilde{G}_{f,p}^0}{RT}} e^{-\frac{n_{s,v}\Delta\tilde{G}_{f,s}^0}{RT}} e^{-\frac{n_{t,v}\Delta\tilde{G}_{f,t}^0}{RT}} e^{-\frac{n_{c,v}\Delta\tilde{G}_{f,c}^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{n_{\text{Cy}5,i}\Delta\tilde{G}_{f,\text{Cy}5}^0}{RT}} e^{-\frac{n_{\text{Cy}6,i}\Delta\tilde{G}_{f,\text{Cy}6}^0}{RT}} e^{-\frac{n_{\text{gch},v}\Delta H_{f,\text{gch}}^0}{RT}} \quad (\text{A.48})$$

De igual manera que se ha hecho en la Sección A.3.4 para los alcanos, los naftenos se subdividen en diferentes clases (Tabla A.3) en función de su energía estándar intrínseca de Gibbs y del número de simetría global. El método empleado para el cálculo de los factores $\mathcal{E}_{\text{isom}(m1,m2)}$ y $\mathcal{E}_{\text{Cr}(m1,m2)}$ es similar al empleado previamente para los alcanos, tal y como muestra el siguiente ejemplo. Considerando el mecanismo de reacción:



El coeficiente de *lumping* viene dado por:

$$\text{LC}_{\beta(s,s)} = \frac{4 + 12(\tilde{n} - p - 6) + 24(\tilde{n} - p - 6)^2}{243} \frac{K_{\text{ref},\text{moNap}}^*}{K_{\text{MoN}}^*} \quad (\text{A.50})$$

Tabla A.3. Clases de iones carbenio que contribuyen al cálculo del factor $\Xi_{\beta(s,t)}$ ($\text{diP}_{\tilde{n}}$; $\text{moP}_{\tilde{n}}$).

Clases iones R^{+q_0}	N° de simetría $\sigma_{R^{+q_0}}$	N° de iones $\#_v$	Eventos single-event n_{SE}
	81/4	$\tilde{n}-p-6$	1
	81/8	$(\tilde{n}-p-6) \cdot (\tilde{n}-p-7)/2$	1
	243/2	1	1
	81/2	$(\tilde{n}-p-6)$	1
	81/4	$(\tilde{n}-p-6)$	1
	81/8	$(\tilde{n}-p-6) \cdot (\tilde{n}-p-7)/2$	1
	243/2	1	1
	81/2	$\tilde{n}-p-6$	1

Anexo

B

**Hidroprocesado de LCO en reactor
tanque agitado en régimen
semicontinuo**

ANEXO B

HIDROPROCESADO DE LCO EN REACTOR TANQUE AGITADO EN RÉGIMEN SEMICONTINUO

B.1. CONDICIONES DE REACCIÓN

Las reacciones se han realizado en el equipo descrito en la Sección 2.3.2, provisto de un reactor semicontinuo agitado, con los catalizadores comerciales descritos en la Sección 3.1.1, y en las siguientes condiciones:

- Alimentación: LCO
- 320–400 °C
- 80 bar
- Tiempo de reacción: 3 h
- Agitación: 1500 rpm
- Relación másica Alimentación/Catalizador: 20

B.2. HIDRODESULFURACIÓN

En la Figura B.1 se comparan los resultados, para los tres catalizadores, de la conversión de hidrodeshulfuración, del contenido de azufre y de la distribución de compuestos de azufre en el producto líquido del hidropcesado de LCO, para las tres temperaturas de reacción. La conversión de hidrodeshulfuración es elevada, y a 360 °C la concentración de azufre en el producto es inferior a 1000 ppm, lo que como se ha dicho anteriormente posibilita un posterior tratamiento de hidrocraqueo con catalizadores de Pt-Pd, sin problemas importantes de envenenamiento por azufre [320]. Al comparar los catalizadores, se observa que el catalizador de CoMo/Al es el más activo y con él se elimina el 99,3 % del azufre a 400 °C, obteniéndose un producto líquido con únicamente 72 ppm de azufre. Los otros dos catalizadores tienen una actividad similar, y con ambos se consigue un producto con una pequeña concentración de azufre a 400 °C. Esta concentración es de 236 y 190 ppm con los catalizadores de NiMo/SiAl y NiW/HY, respectivamente.

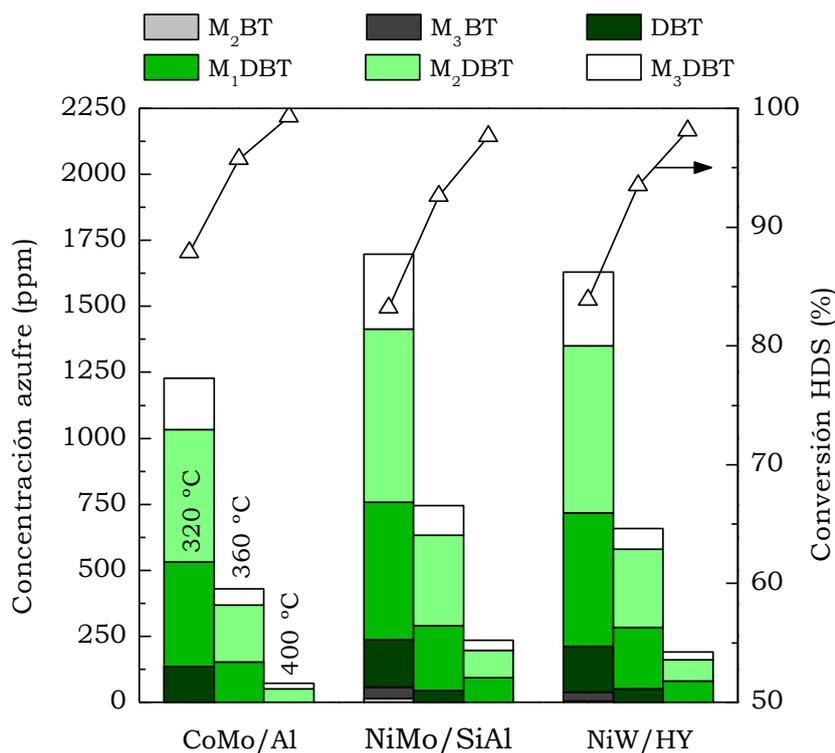


Figura B.1. Efecto del catalizador comercial y la temperatura en la conversión de hidrodesulfuración y en la distribución de compuestos de azufre en el producto del hidroprocesado de LCO. Equipo de reacción: reactor semicontinuo agitado.

Por otro lado, la comparación de los resultados de distribución de compuestos sulfurados de la Figura B.1 con los correspondientes al LCO (Figura 3.8), pone de manifiesto la diferente reactividad de los compuestos de azufre del LCO, de forma que el benzotiofeno (BT) es muy reactivo y es completamente eliminado en el intervalo de condiciones estudiadas. También se consigue la completa eliminación de los metilbenzotiofenos (M_xBTs), salvo con los catalizadores de NiMo/SiAl y NiW/HY, con los que, a 320 °C, permanecen pequeñas concentraciones de M₂BT (< 15 ppm) y M₃BT (< 50 ppm). Son más refractarios, como ya comprobaron Hita y cols. [282], el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados (M_xDBTs), y en particular los metildibenzotiofenos M₂DBT y M₃DBT. Con la utilización del catalizador CoMo/Al, a 400 °C únicamente permanecen en el líquido hidrodesulfurado estos dos últimos, con una concentración pequeña.

Por otro lado, al igual que en los resultados de hidroprocesado en reactor de lecho fijo, la concentración de compuestos de azufre es diferente en las diferentes fracciones del líquido hidrodesulfurado. Así, la nafta no tiene azufre, debido a la menor concentración de compuestos de azufre en esta fracción del LCO y a que estos

compuestos son más reactivos que los presentes en las fracciones diésel y gasóleo del LCO [453]. Por lo tanto, en las condiciones estudiadas los compuestos de azufre en el líquido hidrodesulfurado forman parte de las fracciones diésel y gasóleo.

Comparando el rendimiento de los diferentes catalizadores en uno y otro sistema catalítico, se observa que en ambos casos el catalizador con el mejor comportamiento es el de CoMo/Al seguido del NiW/HY y, del NiMo/SiAl. La mayor actividad de hidrodesulfuración del catalizador de CoMo/Al puede relacionarse con la idónea composición de la función metálica (relación Co/Mo), con la mayor acidez total del soporte y con el mayor tamaño medio de los poros (Tabla 3.1). Si bien la fuerza ácida del catalizador CoMo/Al es ligeramente menor que las de los otros catalizadores (Tabla 3.1), esta propiedad parece ser menos importante que la cantidad total de centros ácidos. Estos resultados son acordes con resultados de la bibliografía, que ponen de manifiesto la importancia del tamaño de los poros y de la acidez del soporte en la actividad de hidrodesulfuración de corrientes pesadas [189,297,454].

B.3. HIDRODEAROMATIZACIÓN

En la Figura B.2 se muestra la distribución de las familias de compuestos en el producto, para los diferentes catalizadores y temperaturas. De manera general se observa una reducción del contenido total de aromáticos del 8,9–11,7 %m. Siendo el catalizador de NiW/HY el más activo en la HDA, ya que se obtienen concentraciones del 52,5, 50,4 y 51,4 %m para 320, 360 y 400 °C, respectivamente. Esto supone una reducción del contenido de aromáticos del 15,5 18,8 y 17,2 %, respectivamente.

Además, se observa en la Figura B.2 un cambio en la distribución de los aromáticos, como consecuencia de reacciones de hidrogenación parcial de uno de los anillos de los poliaromáticos, dando lugar de manera secuencial a aromáticos más ligeros. Así, las concentraciones de aromáticos de 2 y de 3 anillos disminuyen, mientras que el contenido de aromáticos de 1 anillo aumenta. Como se ha detallado previamente en la Sección 4.3.2, la hidrogenación e hidrocrqueo de los aromáticos de 2 y 3 anillos tiene una menor energía de activación que la de los aromáticos de 1 anillo.

Como consecuencia de la apertura de los anillos, también se observa en la Figura B.2 un consecuente aumento de la concentración de parafinas e isoparafinas (del 20 %m), y de naftenos (0,8 %m). Esta diferencia de tendencias debe atribuirse a la actividad de los catalizadores para la ruptura selectiva de los enlaces endocíclicos C–C de los naftenos, dando lugar a la formación de alcanos [192].

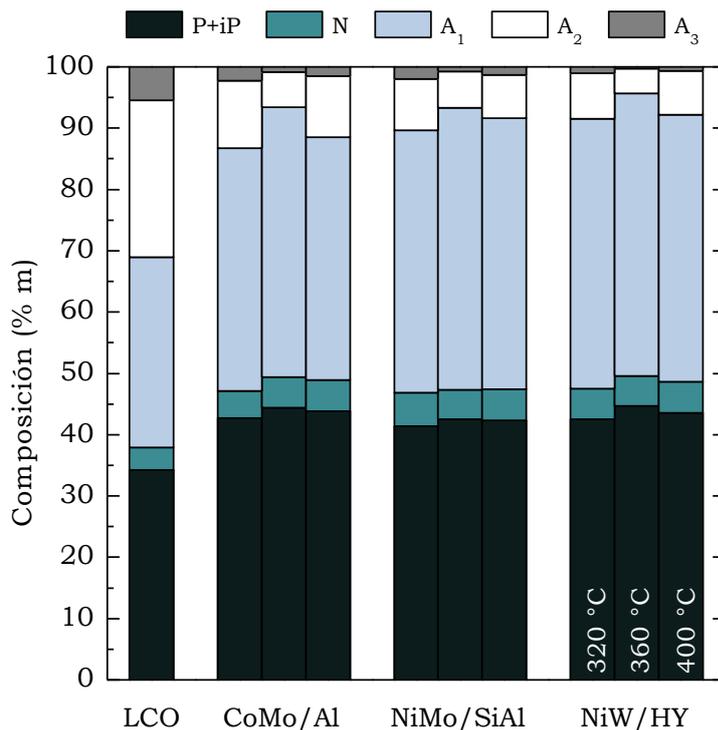


Figura B.2. Efecto del catalizador comercial y de la temperatura en la composición de los productos líquidos en el hidroprocesado de LCO. Equipo de reacción: reactor semicontinuo agitado.

Prestando atención al efecto de la temperatura de reacción en la composición de los productos líquidos, se observa que los mejores resultados se obtienen a la temperatura intermedia de las estudiadas, esto es, a 360 °C, debido a que a esta temperatura se compensa el efecto negativo del aumento de la temperatura en el equilibrio termodinámico de la hidrogenación de compuestos aromáticos [455], que son reacciones exotérmicas reversibles, con el efecto positivo en el avance de las reacciones endotérmicas de craqueo e hidrocraqueo [198].

B.4. HIDROCRAQUEO

Los resultados de distribución de las fracciones de productos de la Figura B.3 (obtenidos por destilación simulada de los productos líquidos) ponen de manifiesto que las fracciones mayoritarias son las de nafta y diésel, con concentraciones del 27,9–35,6 y 55,7–59,8 %m, respectivamente. En consecuencia, el craqueo del LCO es moderado, con un aumento de la fracción nafta del 20 %m. Este aumento de la nafta debe relacionarse con el craqueo e hidrocraqueo de las fracciones diésel y gasóleo. Así, la fracción de gasóleo disminuye el 7–8,4 %m a

320 °C, y esta disminución es más acusada al aumentar la temperatura. El hecho de que la concentración de diésel se mantenga prácticamente constante debe justificarse porque se compensa su formación desde gasóleo y su craqueo a nafta.

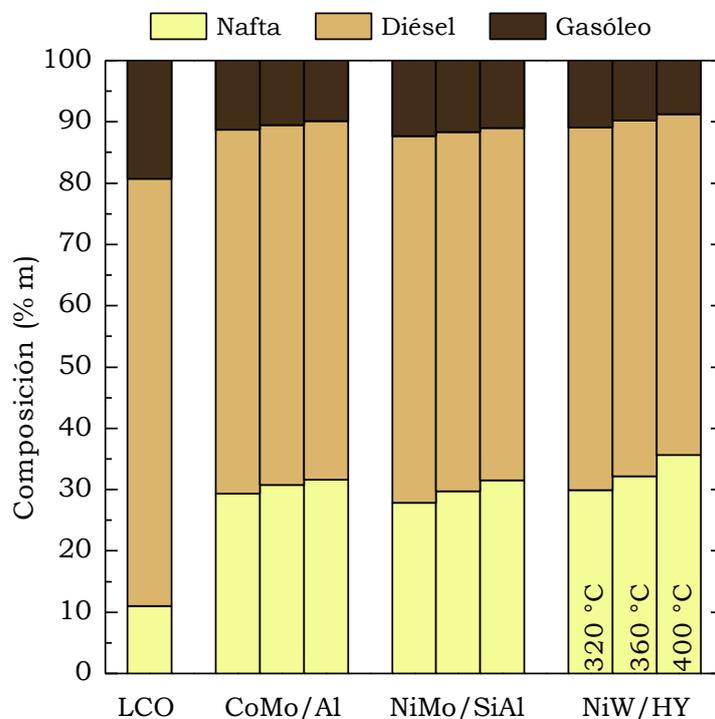


Figura B.3. Efecto del catalizador comercial y de la temperatura en la distribución de las fracciones en los productos líquidos del hidroprocesado de LCO. Equipo de reacción: Reactor semicontinuo agitado.

Los resultados son muy parecidos para los diferentes catalizadores, si bien con el catalizador de NiW/HY se obtienen concentraciones ligeramente superiores de la fracción nafta, lo que puede relacionarse con la mayor acidez total de este catalizador (Tabla 3.1), que parece determinante para activar las reacciones de hidrocrqueo [297].

En la Figura B.4 se observa que con el hidroprocesado aumenta la concentración de parafinas y la de monoaromáticos en la fracción nafta. El efecto del aumento de la temperatura es el de aumentar la concentración de parafinas y de naftenos. Estos resultados se deben a la capacidad de los catalizadores para el craqueo de naftenos y dealquilación de aromáticos, y de hidrogenación y posterior apertura de los anillos aromáticos [456]. Por otro lado, también es evidente la actividad de ruptura de los enlaces C-C de anillos nafténicos para formar parafinas. Comparando la composición de la fracción nafta para los diferentes catalizadores, la principal diferencia es la mayor

concentración de naftenos (2 %m) obtenida con el catalizador de NiW/HY a 400 °C.

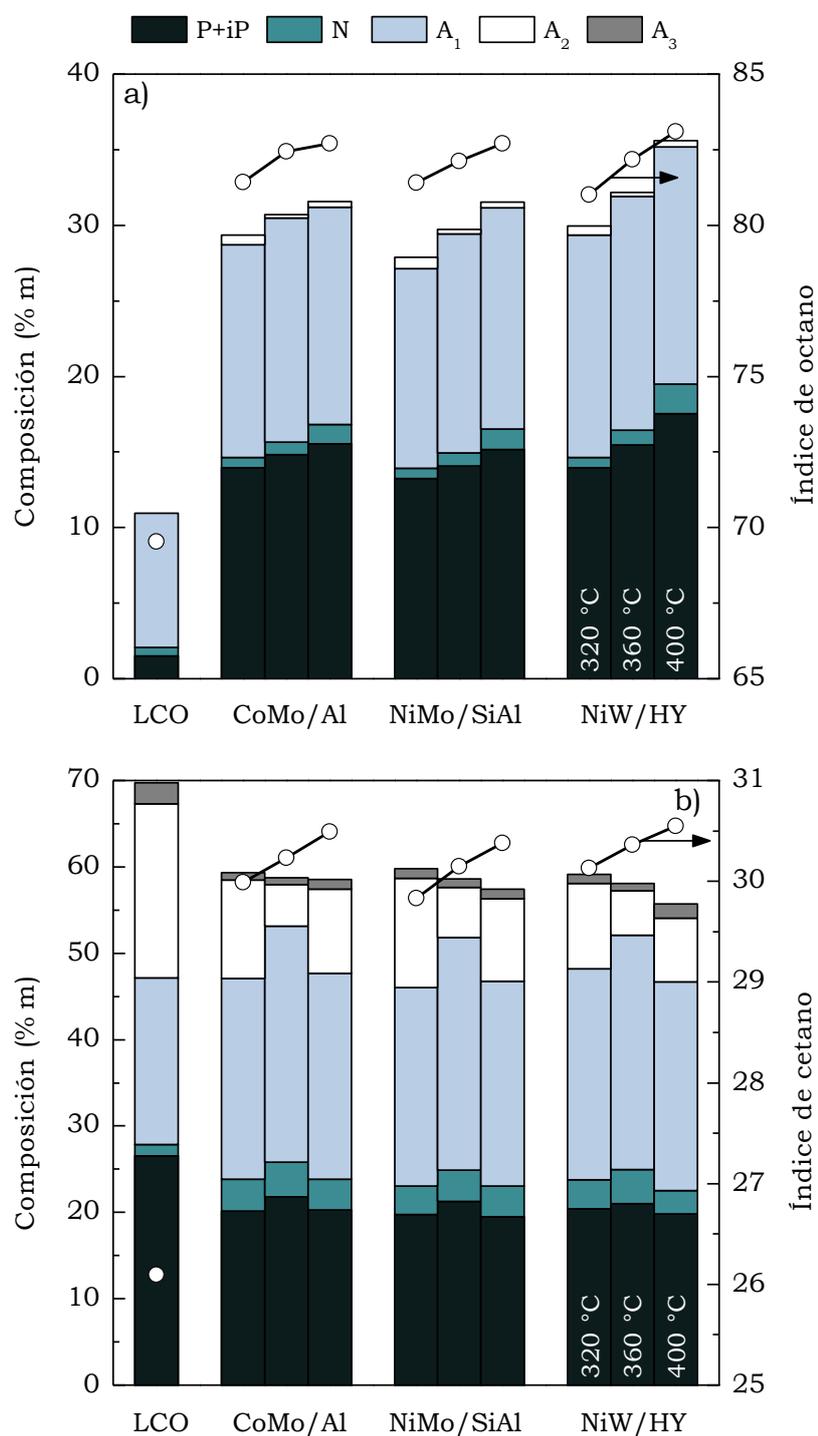


Figura B.4. Efecto del catalizador comercial y de la temperatura en la composición de la fracción nafta y su índice de octano (a) y en la composición de la fracción diésel y su índice de cetano (b), en el hidroprocesado de LCO. Equipo de reacción: Reactor semicontinuo agitado.

La explicación del aumento del índice de octano de la nafta al aumentar la temperatura reside en la disminución de la concentración de los compuestos de azufre, y en que también se favorece la hidrogenación de compuestos aromáticos pesados. Además, es ligeramente mayor el índice de octano de la nafta obtenida con el catalizador de NiW/HY.

El efecto del hidroprocesado y de la temperatura de reacción sobre la composición del diésel es cualitativamente similar al comentado para la nafta. Ahora bien, en la fracción diésel del LCO hay una concentración elevada de aromáticos de 2 y 3 anillos, que con el hidroprocesado dan lugar a la formación de monoaromáticos. Como se ha dicho anteriormente, por encima de 360 °C parece ser efectiva la limitación termodinámica de la hidrogenación, que afecta en mayor medida a los poliaromáticos [455], cuya concentración alcanza un mínimo a esta temperatura (con una conversión de los mismos del 70–75 %).

Atendiendo a los valores obtenidos para el índice de cetano de la fracción diesel, su valor aumenta desde 26 para el LCO hasta valores de 29–30 como consecuencia de la eliminación de azufre y la formación de parafinas, y con el siguiente orden para los catalizadores en cuanto al índice de cetano: NiW/HY > CoMo/Al > NiMo/SiAl.

B.5. CONSUMO DE HIDRÓGENO

Como se ha explicado con anterioridad, las reacciones han sido llevadas a cabo en el reactor agitado, con alimentación continua de H₂, de forma que la presión se ha mantenido constante en 80 bar durante las 3 h de reacción. De este modo, ha sido posible monitorizar continuamente el consumo de H₂, obteniéndose las curvas mostradas en la Figura B.5. Se observa que el consumo de H₂ es mayor a la temperatura intermedia de reacción, 360 °C, lo que es acorde con los resultados mostrados anteriormente, que han puesto de manifiesto que a esta temperatura se alcanza la máxima conversión de hidrodesulfuración y de hidrodearomatización, debido a las limitaciones termodinámicas por encima de esta temperatura de la hidrogenación de los poliaromáticos.

Comparando el consumo de H₂ para los diferentes catalizadores, se obtiene el siguiente orden: NiW/HY > CoMo/Al > NiMo/SiAl. El mayor consumo con el catalizador de NiW/HY, a pesar de que la mayor conversión de hidrodesulfuración corresponde al de CoMo/Al, parece indicar que con éste la principal ruta de eliminación de azufre es la de eliminación directa o hidrogenólisis, la cual no requiere de la previa hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del compuesto de azufre. El mayor consumo de H₂ con el catalizador de NiW/HY indica que también en este caso es importante la etapa previa de hidrogenación. El menor consumo con el catalizador de NiMo/SiAl es acorde con su menor actividad en la hidrodesulfuración. Esta diferencia

en las rutas predominantes de hidrodesulfuración con los catalizadores de CoMo, respecto a los de NiMo y NiW, ha sido explicada en la bibliografía [415,457].

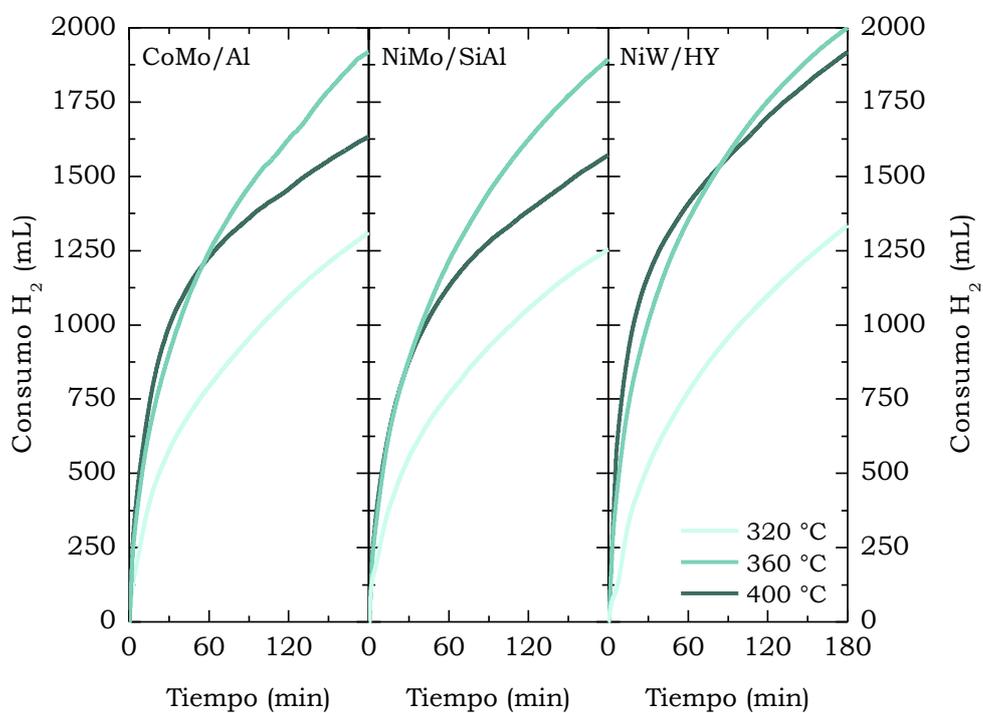


Figura B.5. Evolución con el tiempo del consumo de hidrógeno en el hidroprocesado de la mezcla HDPE/LCO, con los catalizadores comerciales y a tres temperaturas de reacción. Equipo de reacción: Reactor semicontinuo agitado.

