



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CRAQUEO CATALÍTICO DE VGOs DE ORIGEN CONVENCIONAL Y NO CONVENCIONAL

Dietta, Leandro Emanuel

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera"
INCAPE (CONICET-UNL)*

Director/a: Sedran, Ulises

Codirector/a: Falco, Marisa

Área: Ingeniería

Palabras claves: crudo no convencional, VGO, FCC, olefinas.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la necesidad de una transformación en los procesos de conversión y la demanda creciente de olefinas livianas y destilados medios ejercen presión sobre la refinación de hidrocarburos a nivel mundial (E. Vogt, 2015). En nuestro país, el sostenido crecimiento en la explotación de yacimientos gasíferos y petrolíferos de extracción no convencional demanda la creación de conocimiento científico y tecnológico acerca de las propiedades y la procesabilidad de estos crudos que requieren especial atención debido a sus características singulares (J. Fals, 2019).

El craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) es el proceso de conversión más importante en la refinación de petróleo dado que además de gasolina, diésel y otros combustibles, genera también materias primas (principalmente, olefinas livianas) para procesos derivados o petroquímicos (E. Vogt, 2015). Además, su variante, el craqueo catalítico profundo (DCC), con condiciones más severas puede aumentar aún más la producción de olefinas. La alimentación típica es el corte gas oíl de vacío (VGO). La producción de coque es de suma importancia para el funcionamiento de la unidad debido a que durante la regeneración del catalizador se produce el calor necesario para la vaporización de la carga y las reacciones de craqueo (globalmente endotérmicas).

En este trabajo se compara el procesamiento a distintas temperaturas de VGO proveniente de un crudo de extracción convencional (VGO_{MED}) típico de la cuenca neuquina, denominado Medanito, y otro proveniente de un crudo de extracción no convencional (VGO_{SOIL}) procedente de la región de Añelo, corazón del yacimiento Vaca Muerta. Los mismos fueron procesados bajo condiciones típicas de FCC a 550 °C y se realizó una aproximación a las condiciones más severas del DCC, con 600 °C.

Título del proyecto: OPTIMIZACIÓN DEL APROVECHAMIENTO DE SHALE OIL Y ALTERNATIVAS RENOVABLES PARA EL SOSTENIMIENTO DE LA PRODUCCIÓN DE ASFALTOS.

Instrumento: PICT

Año de convocatoria: 2019

Organismo financiador: ANPCYT

Director/a: Sedran, Ulises Anselmo



OBJETIVOS

- Definir aspectos tecnológicos del procesamiento en refinerías de los crudos nacionales no convencionales.
- Contribuir al conocimiento del impacto sobre rendimientos y composición de los productos principales.
- Realizar una aproximación al proceso DCC para conocer el comportamiento de las alimentaciones y sus distribuciones de productos.

METODOLOGÍA

Para los experimentos de craqueo se utilizó un catalizador equilibrado en planta (del tipo de maximización de gasolina) cuyas propiedades texturales se evaluaron por fisisorción de nitrógeno a 77 K. Su acidez se caracterizó mediante adsorción de amoníaco y posterior desorción a temperatura programada (TPD) y sus propiedades cristalinas se determinaron por difracción de rayos X. Las propiedades se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales propiedades del catalizador

	ECAT-A
Sup. específica, S_{BET} (m^2/g)	175,0
Contenido de zeolita (% p/p)	9,1
Acidez ($mEqNH_3/g$)	0,065
Cont. de óxidos de tierras raras (% p/p)	1,31
Tamaño de celda unitaria (Å)	24,31

Los VGOs empleados fueron obtenidos a partir de sus respectivos crudos por destilación en el laboratorio aplicando una adaptación de la norma ASTM D2892-18. En una primera etapa se destiló cada crudo a presión atmosférica, obteniéndose los cortes nafta

Tabla 2. Principales propiedades de las alimentaciones

Alimentación	VGO _{MED}	VGO _{SOIL}
$^{\circ}API$	29,9	32,2
Curva de destil. Simulada ($^{\circ}C$)		
10 % vol.	341,6	342,5
50 % vol.	460,8	448,0
63 % vol.	518,7	485,7
73 % vol.		521,8

(C5-216 $^{\circ}C$), gas oíl (216 $^{\circ}C$ -344 $^{\circ}C$) y residuo atmosférico (ATR, >344 $^{\circ}C$). Posteriormente, el ATR se destiló a vacío (~30 mmHg, 344 $^{\circ}C$), para separar el VGO. Las correspondientes propiedades se presentan en la Tabla 2.

Los experimentos de craqueo se realizaron en un reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna, el Simulador de Riser CREC (de Lasa H., 1992), diseñado para estudios de FCC, con tiempos de reacción de 5, 10, 20, 30 y 45 s, a temperaturas de reacción de 550 $^{\circ}C$ y 600 $^{\circ}C$ y con una relación másica catalizador/alimentación de 5,0, cargando en el reactor 0,6 g de catalizador en todos los casos.

Los productos de reacción se analizaron en línea mediante un cromatógrafo de gases HP 6890 Series (columna HP-1 y detector FID). El coque depositado sobre el catalizador se cuantificó por oxidación a temperatura programada (TPO) y posterior metanación de los óxidos de carbono. La conversión se definió como la suma de los rendimientos másicos de los productos recuperados gas seco (GS, C1-C2), gas licuado de petróleo (GLP, C3-C4), gasolina (C5-216 $^{\circ}C$), aceite ligero de ciclo (LCO, 216 $^{\circ}C$ -340 $^{\circ}C$) y

coque. Cabe destacar que la recuperación en los balances de masa fue superior al 90 % para todas las experiencias.

RESULTADOS

Como puede observarse en la Figura 1, a 600 °C la conversión aumenta rápidamente a bajos tiempos de reacción. Mientras que a 550 °C el crecimiento de las curvas de conversión es menos pronunciado; para ambas temperaturas la conversión para el VGO de origen no convencional resultó levemente mayor. Por otra parte, tanto para el VGO_{SOIL} como para el VGO_{MED} se observa que a tiempos altos de reacción la diferencia de conversión a las distintas temperaturas ronda entre los 15 y 20 puntos porcentuales. En cuanto a la distribución de productos, tanto para GS, GLP y gasolina, las producciones son muy parecidas entre alimentaciones, difiriendo únicamente en el LCO, lo que explica la diferencia en las conversiones. En adelante, sólo se discutirán las distribuciones de productos para el VGO_{SOIL}, proveniente de un crudo de extracción no convencional.

En la Figura 2 se presentan las producciones de GS y GLP para VGO_{SOIL} a 550 °C y 600 °C. A mayor temperatura, y por ende mayores conversiones, se favorece la producción de gases. Se observa un fuerte aumento en la producción de GS con la temperatura de reacción, que podría deberse en parte al aporte del craqueo térmico.

Para el GLP una mayor temperatura favorece además una mayor olefinicidad del corte (definida como $(C_4^=+C_3^=)$ / GLP), siendo de 0,51 a 550 °C y de 0,79 a 600 °C, para una conversión de aproximadamente el 70 %.

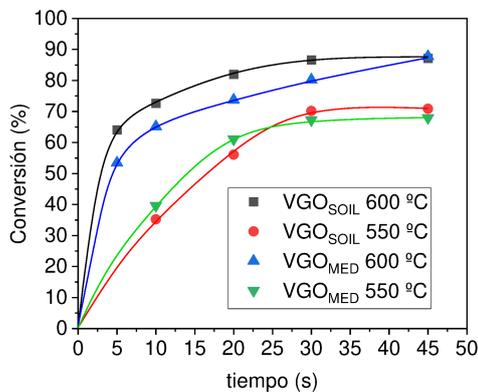


Figura 1. Conversión en función del tiempo. VGO_{SOIL} y VGO_{MED}; 550 °C y 600 °C.

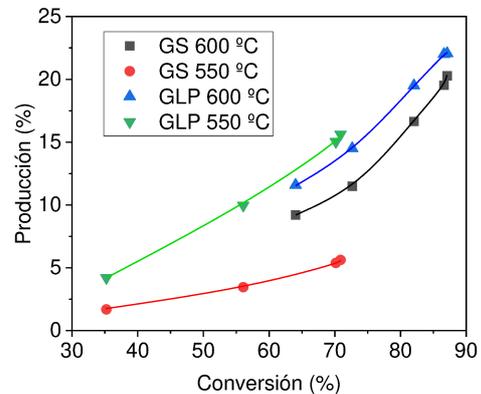


Figura 2. Curvas de producción de GS y GLP. VGO_{SOIL}; 550 °C y 600 °C.

En la Figura 3 se muestran las producciones de gasolina y LCO para el VGO_{SOIL} a 550 °C y 600 °C. Contrariamente a lo que sucede con los gases, la producción de estos cortes no se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Para el caso del LCO se observa un marcado sobrecraqueo a partir de conversiones de aproximadamente el 65 %, lo que guarda consistencia con el incremento en la producción de gases.

En la Figura 4 se presenta las producciones de coque para el VGO_{SOIL} a 550 y 600 °C. Se puede observar para ambos casos que los tiempos de reacción más elevados favorecen el aumento en la producción de coque. Para altas conversiones a 600 °C se

alcanzaron valores de producción cercanos a los obtenidos industrialmente, que están entre el 4 y 8 % (J. Fals, 2019), sin embargo, para 550 °C no se alcanzaron esos niveles, lo que podría impactar negativamente en el balance energético de la unidad FCC.

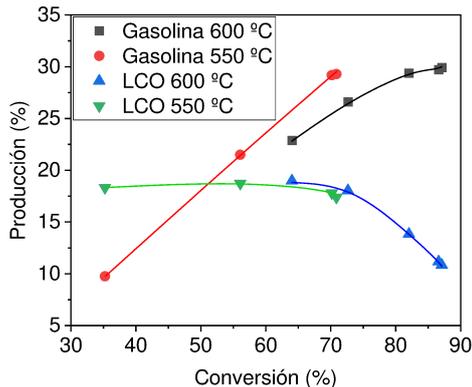


Figura 3. Curvas de producción de gasolina y LCO. VGO_{soil}; 550 °C y 600 °C.

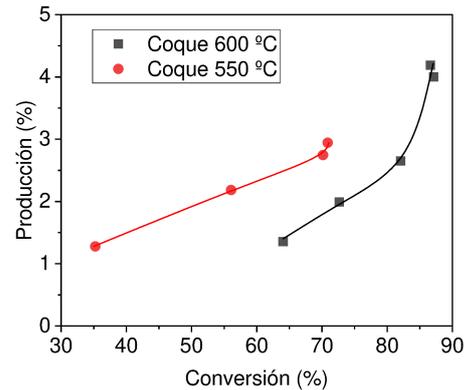


Figura 4. Curvas de producción de coque. VGO_{soil}; 550 °C y 600 °C.

CONCLUSIONES

En un marco de creciente y sostenida explotación de los yacimientos hidrocarburíferos de extracción no convencional, sumado al escaso conocimiento científico-técnico sobre el procesamiento de crudos no convencionales, se exploró la factibilidad del procesamiento de los mismos mediante FCC y se abordó una aproximación a las condiciones de DCC. En el caso del DCC se pudieron aclarar aspectos claves del comportamiento y la distribución de productos de las alimentaciones, como la mayor selectividad para la producción de gases, asociada a la menor producción de cortes más pesados como la gasolina y especialmente el LCO.

Si se realiza una comparación entre alimentaciones (convencional y no convencional), a una misma temperatura no se observaron diferencias muy marcadas en cuanto a la distribución de productos, por lo que el procesamiento de alimentaciones de origen no convencional en el proceso FCC no presentaría inconvenientes si se lo compara con el procesamiento de alimentaciones de origen convencional. Por otro lado, sí se evidenciaron grandes diferencias con el aumento de temperatura de reacción, llevando a una mayor producción de gases y junto con ello una mayor producción de olefinas livianas que son materias primas de gran valor para la industria petroquímica.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

de Lasa H., 1992. Novel riser simulator reactor. US Patent 5.102.628.

Fals J., 2019. Tesis Doctoral "Procesamiento en FCC de cortes residuales de origen convencional y no convencional", FIQ-UNL.

Vogt E., Weckhuysen B., 2015. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem. Soc. Rev. 44 (7342-7370).