

CO-PROCESAMIENTO DE CORTES DE CRUDOS DE ORIGEN NO CONVENCIONAL

Fals Guerra Jayson¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL-CONICET

Director: Sedran Ulises

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El craqueo catalítico de hidrocarburos en reactores de lecho fluidizado (FCC) es un proceso que permite convertir cortes de hidrocarburos de elevado peso molecular y bajo valor, particularmente gas oil de vacío (VGO) y residuos atmosféricos (ATR), en productos de interés como gasolina, destilados medios y olefinas petroquímicas (Chunming y col., 2005). Tradicionalmente las alimentaciones empleadas en estas unidades provienen de yacimientos convencionales; sin embargo, dado el reciente descubrimiento de yacimientos no convencionales a nivel nacional, y el desarrollo de nuevos métodos de extracción como el fraccionamiento hidráulico, es prácticamente nula la información que se tiene en cuanto a la reactividad de este tipo de alimentaciones en el proceso FCC (López y col., 2013). Los catalizadores usados en el proceso FCC son compuestos, siendo su componente principal la zeolita Y (entre un 15 y 40 % *p/p*) soportada sobre una matriz (activa o inerte) y varios aditivos, que permiten alcanzar elevadas conversiones en tiempos de contactos cortos (Al-Khattaf y col., 2002). Su acidez (densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos) y propiedades texturales son determinantes de la actividad y selectividad del catalizador, impactando sobre el conjunto de reacciones químicas; entre éstas, las que conducen a la formación de depósitos de coque sobre la superficie del catalizador que son determinantes en el balance energético del proceso (Cerqueira y col., 2008).

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es definir el potencial de aprovechamiento de los cortes pesados de petróleo (gas oil de vacío, VGO) de origen no convencional a través de su co-procesamiento con alimentaciones convencionales (VGO) y no convencionales (residuos de destilación atmosférica, ATR) en el craqueo catalítico de hidrocarburos.

METODOLOGÍA

Caracterización fisicoquímica de los catalizadores y las alimentaciones

Para evaluar la reactividad de las alimentaciones se emplearon dos catalizadores equilibrados provenientes de una refinería. El ECAT-D, es un catalizador Octano/Barril desarrollado específicamente para optimizar la producción de gasolina, mientras el ECAT-R fue preparado con propiedades específicas para el procesamiento de cortes

residuales como el ATR. Ambos fueron caracterizados antes y después de su evaluación catalítica. Se observaron las siguientes propiedades:

Estructurales: por adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ácidas: empleando espectroscopía infrarroja (FTIR) con piridina como molécula sonda.

El coque depositado sobre el catalizador fue determinado por el método de oxidación-metanación a temperatura programada.

Las alimentaciones empleadas fueron un gas oil de vacío y un residuo atmosférico de origen no convencional (VGO_{NC} y ATR_{NC} , respectivamente), y un gas oil de vacío convencional (VGO_{C}). Todos estos cortes fueron obtenidos mediante procesos de destilación a escala laboratorio a partir del crudo correspondiente. Para su caracterización se emplearon curvas de destilación simulada, determinación de metales por ICP y métodos usuales para la determinación de su densidad $^{\circ}\text{API}$.

Reactividad de alimentaciones

Para los experimentos de conversión de las alimentaciones, tanto individuales como co-procesadas, se utilizó un reactor discontinuo de lecho fluidizado con recirculación interna, el Simulador de Riser CREC, específicamente diseñado para estudios de FCC (de Lasa, 1992). La temperatura de reacción fue de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, la relación másica catalizador/alimentación de 5,0 y los tiempos de reacción fueron 5, 10, 20 y 30 s. Para el co-procesamiento del VGO_{NC} se emplearon relaciones 50:50 $\text{VGO}_{\text{NC}}:\text{VGO}_{\text{C}}$ y 80:20 $\text{VGO}_{\text{NC}}:\text{ATR}_{\text{NC}}$.

RESULTADOS

Propiedades de las alimentaciones y de los catalizadores

Dentro del conjunto de propiedades que presentan estas alimentaciones se destaca su densidad $^{\circ}\text{API}$ que es un indicador de su calidad. Según su densidad $^{\circ}\text{API}$, estas alimentaciones pueden clasificarse en tres categorías: livianas, cuando su valor de gravedad API es mayor a 31,1 $^{\circ}\text{API}$, como es el caso del VGO_{NC} ($^{\circ}\text{API} = 32,14$), medianas, cuando su valor está entre 22,3 y 31,1 $^{\circ}\text{API}$, como es el caso del VGO_{C} ($^{\circ}\text{API} = 23,35$), y pesadas cuando su valor es menor a 22,3 como el ATR_{NC} (19,2). Estos altos valores de densidad $^{\circ}\text{API}$ en el caso de las alimentaciones de origen no convencional se debe posiblemente a la alta proporción de *n*-parafinas de bajos pesos moleculares presentes en la muestra de crudo no convencional ($> 83\% \text{ } p/p$). Basados en los resultados obtenidos de la curva de destilación simulada también puede observarse que de los dos VGOs, el de origen no convencional presenta la mayor concentración de hidrocarburos livianos.

Los dos catalizadores, ECAT-D y ECAT-R, dada su formulación, presentan diferencias significativas, tanto en sus propiedades ácidas como en sus propiedades texturales, siendo el ECAT-D el que presenta una mayor fuerza y densidad de sitios ácidos, al igual que una mayor microporosidad con respecto al catalizador de residuos. El ECAT-R por su parte, al ser un catalizador de residuos, se utiliza para procesar alimentaciones con presencia de estructuras moleculares voluminosas, por lo cual en su fabricación se prioriza la generación de mesoporosidad para reducir las restricciones difusivas.

Actividad catalítica y distribución de productos

La conversión (X) se calculó como se hace usualmente en FCC, en términos de la suma de los rendimientos de dichos grupos de productos: gases (Gas seco GS (C_1-C_4) y gas licuado de petróleo GLP (C_3-C_4)), gasolina (C_5-C_{12}), aceite liviano de ciclo LCO ($C_{13}-C_{20}$) y coque: $X_{Ali} = Y_{Gases} + Y_{Gasolina} + Y_{LCO} + Y_{Coque}$.

Las tres alimentaciones (VGO_{NC} , ATR_{NC} y VGO_C) fueron craqueadas individualmente. El VGO_{NC} presentó la mayor conversión, con valores hasta del 95 % p/p a 30 s, mientras que el ATR_{NC} la menor, con valores hasta 68 % p/p a 30 s. Este comportamiento por parte del VGO_{NC} podría esperarse, dado su mayor contenido de n -parafinas de fácil craqueabilidad con respecto a las alimentaciones tradicionales de origen convencional. Por su parte, el ATR_{NC} , constituido principalmente por estructuras moleculares voluminosas se enfrenta a restricciones difusivas que afectan su conversión. En la **Figura 1** se presentan, para ambos catalizadores, las conversiones obtenidas en el co-procesamiento del VGO_{NC} junto a distintos cortes (VGO_C y ATR_{NC}) en función del tiempo de reacción a 550 °C. Con ambas mezclas (50:50 $VGO_{NC}:VGO_C$ y 80:20 $VGO_{NC}:ATR_{NC}$) puede observarse una mayor actividad del catalizador ECAT-D en comparación con el de residuos ECAT-R. Este comportamiento podría esperarse, dado que estas alimentaciones, de naturaleza parafínica, están constituidas principalmente por n -parafinas, que en presencia de una mayor microporosidad, densidad y fuerza de sitios ácidos, como es el caso del catalizador ECAT-D con respecto al ECAT-R, pueden convertirse con mayor facilidad.

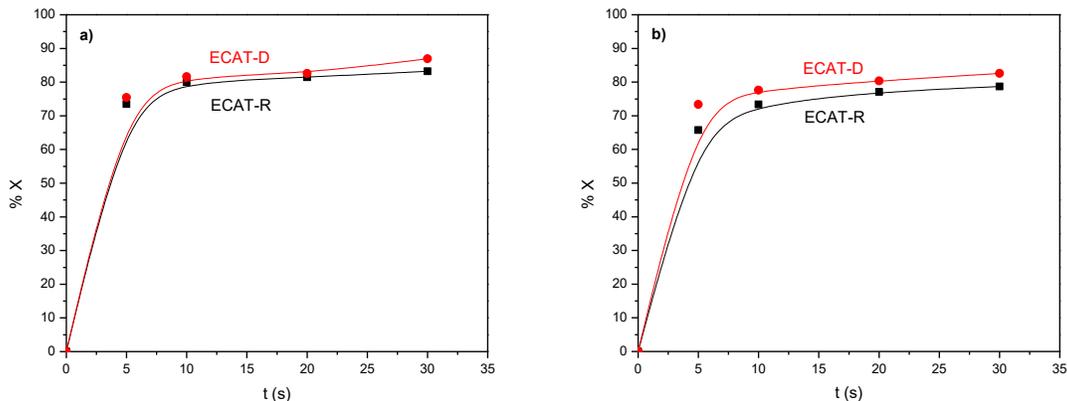


Figura 1. Conversión de las mezclas a 550 °C sobre catalizadores equilibrados. a) $VGO_{NC}:VGO_C$ y b) $VGO_{NC}:ATR_{NC}$.

En la **Tabla 1** se presentan las selectividades de los cortes de hidrocarburos típicos de FCC obtenidos en la conversión de las alimentaciones individuales y su co-procesamiento. Puede observarse que las alimentaciones de origen no convencional presentaron una alta selectividad a la producción de gases (gas seco y gas licuado de petróleo) y una baja selectividad a los productos líquidos (gasolina y

LCO) y al coque. Comparando frente a una alimentación típica de origen convencional (VGO_C) se observa que la producción de gases duplica su proporción, mientras que la producción de coque es menor. El coque juega un papel importante en el balance energético del proceso proveyendo en su combustión la energía necesaria para mantener el nivel térmico de las reacciones de craqueo. Mediante el co-procesamiento del VGO_{NC} se puede notar una variación en la distribución de productos, favoreciéndose la producción de productos líquidos y coque con respecto a la conversión del VGO_{NC} solo.

Tabla 1. Distribución de productos del craqueo de los distintos cortes y su co-procesamiento sobre los catalizadores comerciales, ECAT-D y ECAT-R, a una conversión aproximada del 75 % *p/p*, a excepción del ATR_{NC} con una conversión del 68 % *p/p*.

	ECAT-D				
	VGO_{NC}	VGO_C	ATR_{NC}	$VGO:VGO$	$VGO:ATR$
S_{GS} (% , <i>p/p</i>)	25	10	12	12	14
S_{GLP} (% , <i>p/p</i>)	19	8	10	10	12
$S_{Gasolina}$ (% , <i>p/p</i>)	29	45	37	41	39
S_{LCO} (% , <i>p/p</i>)	23	29	31	30	27
S_{Coque} (% , <i>p/p</i>)	4	8	10	7	8
	ECAT-R				
	VGO_{NC}	VGO_C	ATR_{NC}	$VGO:VGO$	$VGO:ATR$
S_{GS} (% , <i>p/p</i>)	23	11	13	10	12
S_{GLP} (% , <i>p/p</i>)	18	10	11	9	11
$S_{Gasolina}$ (% , <i>p/p</i>)	27	38	32	33	34
S_{LCO} (% , <i>p/p</i>)	30	36	37	44	37
S_{Coque} (% , <i>p/p</i>)	2	5	7	4	6

CONCLUSIONES

Mediante el craqueo catalítico de distintos cortes pesados de petróleo (de origen convencional y no convencional) se evaluó su reactividad y la selectividad hacia los distintos grupos de productos frente a dos catalizadores equilibrados de FCC. Las alimentaciones de origen no convencional presentaron una mayor selectividad a la producción de gases y menor a la de coque con respecto a las de origen convencional. Por su parte, el co-procesamiento de estas alimentaciones de origen no convencional mejoró la producción de líquidos como la gasolina y el LCO, al igual que la producción de coque, de vital importancia en el balance energético del proceso, en comparación con las alimentaciones de origen no convencional.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Khattaf, S., de Lasa, H.,** 2002. The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. Applied Catalysis A: General, 226, 139-153.
- Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ramôa Ribeiro F.,** 2008. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1, 292.
- Chunming, X., Jinsen, G., Suoqi, Z., Shixiong, L.,** 2005. Correlation between feedstock SARA components and FCC product yields. Fuel, 84, 669-674.
- de Lasa, H., Kraemer, D.,** 1992. NATO-ASI Ser. E: Kluwer Academic Publishers, 225, 71-146.
- López, E.,** 2013. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 2, 3-18.