

Título: “Orientación a petroquímica del craqueo catalítico de VGO de origen no convencional”

Dietta, Leandro Emanuel; García, Juan Rafael; Falco, Marisa; Sedran, Ulises
INCAPE (CONICET-UNL) – Colectora Ruta Nac. N° 168 Km 0 - Paraje El Pozo- (3000) Santa Fe - Argentina
mfalco@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se craquearon dos gasoils de vacío (VGOs) provenientes de shale oils de Vaca Muerta y un VGO de crudo de extracción convencional del Golfo de San Jorge en un reactor de laboratorio, el Simulador de Riser CREC. Las reacciones se llevaron a cabo en condiciones típicas del craqueo catalítico en lecho fluidizado (550°C) y del craqueo catalítico profundo (600°C). Los tiempos de reacción fueron de 5 a 45 s y el cat/oil fue 5. Como era de esperarse, a mayores temperaturas se observaron mayores conversiones, no evidenciándose diferencias notables entre las distintas alimentaciones. En cuanto a los productos de reacción, el aumento de temperatura produjo mayor cantidad de gas seco. Para el gas licuado de petróleo y la gasolina se observaron producciones levemente menores a 600°C. Las selectividades a coque fueron menores a mayor temperatura, independientemente de la alimentación. Estas observaciones pueden explicarse recurriendo al índice de selectividad de gradiente energético, que muestra la relación entre el mecanismo de craqueo protolítico (iniciador y responsable de la producción de compuestos livianos) y la escisión β clásica. El índice fue mayor a altas temperaturas, indicando una mayor incidencia del craqueo protolítico. Puede afirmarse que los tres VGOs se comportaron de manera similar, independientemente de su origen. Además, a pesar de la disminución de la producción de ciertos cortes, el incremento de temperatura generó un aumento significativo en la producción de olefinas livianas petroquímicas (etileno y propileno) en los gases y en la producción de aromáticos en la gasolina.

Palabras clave: craqueo catalítico, shale oil, VGO, olefinas livianas, petroquímica.

INTRODUCCIÓN

Numerosos reportes, entre otros de la Administración de Información Energética de Estados Unidos, posicionan a Argentina en el cuarto lugar mundial de reservas de shale oils, con 27 mil millones de barriles técnicamente recuperables [1]. El reservorio de crudos de origen no convencional más grande de Argentina y uno de los más grandes a nivel mundial es la formación de Vaca Muerta, que actualmente aporta el 50% del total del crudo producido en el país.

El crecimiento sostenido en la extracción de este tipo de crudos en los últimos años ha generado presión sobre la necesidad de conocimiento científico y técnico acerca de sus propiedades físicas y químicas, especialmente debido a las características particulares que presentan con respecto a los denominados crudos convencionales, típicamente procesados en el país [2]. Actualmente se procesan en mezclas determinadas por los distribuidores.

El craqueo catalítico de hidrocarburos en unidades de lecho fluidizado (FCC) es el proceso de conversión más importante en las refinerías, produciendo no sólo combustibles líquidos, sino también olefinas livianas,

importantes materias primas para la industria petroquímica. El crecimiento en la demanda de olefinas y la proyección de estabilización en la demanda de gasolina, aunque de mejor calidad, posicionan al FCC como un proceso confiable y versátil capaz de responder a estos cambios de tendencias sin introducir grandes modificaciones en las unidades ya existentes.

El craqueo catalítico profundo (DCC), un proceso derivado del FCC, es utilizado en refinerías para maximizar la producción de olefinas, especialmente propileno. Este proceso implica condiciones más severas que las utilizadas en FCC, como mayores temperaturas, mayor relación catalizador/alimentación (cat/oil), menor presión parcial de hidrocarburos, lograda por mayor dilución con vapor, y una zona de reacción adicional (lecho fluidizado denso) luego del reactor riser.

Un índice desarrollado por Mirodatos y Barthomeuf [3] y luego utilizado y validado por diferentes autores [4] como representativo de la denominada “selectividad de gradiente energético” (SGL) resulta particularmente interesante para diferenciar la relación de mecanismos de craqueo que se llevan a cabo en las

intrincadas rutas del craqueo de hidrocarburos. El índice describe la relación entre las magnitudes del craqueo monomolecular (protolítico, vía ion carbonio), iniciador y responsable de la producción de hidrocarburos livianos, y bimolecular (escisión β , vía ion carbenio), continuador y propagador del craqueo.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es evaluar la factibilidad del procesamiento de VGOs provenientes de shale oils bajo condiciones aproximadas de DCC, con orientación petroquímica, comparándolos con VGOs de origen convencional y bajo condiciones típicas de FCC.

MATERIALES Y MÉTODOS

El craqueo se llevó a cabo utilizando tres alimentaciones diferentes. Dos VGOs, VGO_{NC1} y VGO_{NC2} provenientes de shale oils (C_{NC1}, 41,8 °API; C_{NC2}, 42,5 °API, respectivamente de pozos no convencionales de yacimientos de la formación de Vaca Muerta en la cuenca Neuquina. También se utilizó un VGO (VGO_C) de un crudo de extracción convencional (C_C, 25,7 °API), típico de la cuenca del golfo de San Jorge. Los tres VGOs (PE < 340 °C) se obtuvieron de sus respectivos crudos, por destilación discontinua de laboratorio.

Tanto los crudos como sus respectivos VGOs fueron caracterizados mediante destilación simulada, de acuerdo con una adaptación de la norma ASTM D1160, en un cromatógrafo gaseoso HP 6890 utilizando una columna HP-1 no polar y un detector FID. La gravedad API fue determinada de acuerdo con la norma ASTM D287-12b.

Los experimentos de craqueo se realizaron en el reactor Simulador de Riser CREC [5]. Las temperaturas fueron, por un lado, las típicas de FCC a 550 °C, y por otro, una aproximación al DCC a 600 °C; para ambas condiciones el cat/oil fue 5, empleando un catalizador equilibrado típico de FCC de tipo gasolina. Los tiempos de reacción variaron entre 5 y 45 s. La conversión fue calculada como la suma de las producciones de gas seco (GS, C₁-C₂), gas licuado de petróleo (GLP, C₃-C₄), gasolina (C₅-216 °C), aceite liviano de ciclo (LCO, 216-343 °C) y coque. Los productos gaseosos y líquidos fueron analizados mediante inyección online en un cromatógrafo HP 6890. El coque sobre el catalizador se cuantificó

mediante oxidación a temperatura programada, con posterior metanación de los óxidos de carbono, y la cantidad de metano se midió con un detector FID en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A. Los balances de masa, de recuperación, fueron superiores al 90 % en todos los experimentos.

RESULTADOS

A pesar de provenir de crudos con características diferenciadas, los tres VGOs presentaron curvas de destilación simulada esencialmente iguales.

En la Figura 1 se muestran las curvas de conversión para las tres alimentaciones a ambas temperaturas de reacción. Además, en la Tabla 1 se muestran las selectividades e índices de calidad para las tres alimentaciones a ambas temperaturas, a isoconversión.

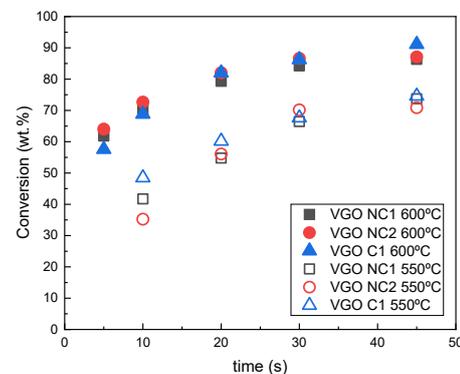


Figura 1. Conversión de los VGOs en función del tiempo de reacción.

Tabla 1. Selectividades e índices de calidad.

	550°C			600°C		
	VGO _{NC1}	VGO _{NC2}	VGO _C	VGO _{NC1}	VGO _{NC2}	VGO _C
Conv.	73,7	70,2	67,6	70,2	72,6	68,8
S _{GS}	8,5	7,7	7,3	14,9	15,8	14,7
Olef. _{GS}	0,42	0,43	0,43	0,47	0,48	0,46
S_{GLP}	23,9	21,4	19,6	17,2	20,0	16,9
Olef. _{GLP}	0,51	0,56	0,53	0,78	0,79	0,79
C ₃ /C ₄	0,75	0,76	0,75	1,29	1,24	1,28
S_{Gasolina}	40,6	41,6	40,0	35,1	36,6	35,4
n-Paraf.	4,2	4,1	3,8	2,6	2,4	2,4
i-Paraf	25,5	23,7	24,0	11,8	13,4	10,3
Olef.	21,1	24,3	20,7	39,9	35,1	36,4
Naft.	7,0	6,8	7,0	8,5	9,0	8,8
Arom.	42,1	41,1	44,4	37,1	40,1	42,1
C ₅ =/C ₅	0,20	0,22	0,19	0,34	0,29	0,30
S_{LCO}	24,2	25,4	28,9	30,5	24,8	30,4
S_{Coque}	2,8	3,9	4,1	2,3	2,7	2,6

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Comparando las reactividades (Figura 1) se pueden observar algunas diferencias entre alimentaciones para bajos tiempos de reacción. No obstante, en el rango de valores de interés comercial, la conversión a una dada temperatura resulta similar para las tres alimentaciones. El aumento de temperatura produce un importante incremento en la conversión, como era de esperarse.

En los valores presentados en la Tabla 1 se puede observar que, para una dada conversión, la distribución de los cortes y su composición es muy diferente con el incremento de temperatura. No obstante, cabe destacar que esos valores de conversión se alcanzaron a muy bajos tiempos de reacción a 600 °C y a altos tiempos a 550 °C (ver Figura 1).

La mayor olefinicidad en los cortes gaseosos, especialmente para el GLP a 600 °C (a pesar de la pequeña disminución en su producción), es atractiva, ya que es lo buscado con el aumento de temperatura. Cabe destacar que para mayores tiempos de reacción las olefinas en los gases, a la mayor temperatura de reacción, continuaron aumentando su producción, llegando a duplicarse la producción de propileno y triplicarse la de etileno.

Se puede observar también una pequeña disminución en la producción de gasolina con el incremento de temperatura. Sin embargo, observando su composición, puede notarse una conservación de olefinas (alto octanaje) y una disminución de parafinas tanto lineales (bajo octanaje) como ramificadas (alto octanaje) para las reacciones a 600 °C. Esto se debe a la menor incidencia de las reacciones de transferencia de hidrogeno (TH), responsables de consumir nafténicos y olefinas para producir parafinas y aromáticos, lo que es confirmado con el mayor valor del índice $C5=C5$, indicativo de este tipo de reacciones. Sin embargo, conforme aumenta la conversión, la composición de la gasolina cambia, con mayor avance de la TH que aumenta el contenido de aromáticos (hasta aproximadamente alcanzar el 60 % del corte a 600 °C), disminuyendo el de olefinas. Independientemente de la alimentación la producción de la gasolina crece con el aumento de conversión a 550 °C; sin embargo, a 600 °C la producción de gasolina tiende a estabilizarse a altas conversiones.

Contrariamente a lo esperado, el coque presenta producciones menores a 600 °C. No obstante, ésta y las demás diferencias en la producción de los diferentes

cortes pueden explicarse con la utilización del índice de SGL (dado por la relación C3/C4). Este índice presenta un valor mayor para reacciones a 600 °C, representando una mayor incidencia de craqueo protolítico, en el cual se consumen hidrocarburos de cortes más pesados como LCO o gasolina para producir hidrocarburos livianos en el rango de los gases. El mecanismo de formación de coque está dominado por reacciones que involucran al ion carbenio (craqueo bimolecular), por ende, el valor menor del índice a 550 °C indica una mayor incidencia de este tipo de craqueo y por consiguiente una mayor tendencia a la formación de coque a esa temperatura.

Puede concluirse que, comparadas con las condiciones de FCC, la aproximación a las condiciones del DCC con el aumento de temperatura es especialmente favorable para la producción de olefinas petroquímicas, como así también para la conversión global de los hidrocarburos. A su vez, los resultados confirman la procesabilidad de los VGOs de origen no convencional en unidades de FCC, sin presentar grandes diferencias respecto a un VGO de origen convencional típicamente procesado en las refinerías argentinas. Los problemas con crudos de origen no convencional podrían provenir de otras unidades en la refinería, como en la torre de destilación atmosférica, ya que los mismos presentan una composición con mayor contenido de hidrocarburos livianos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] US EIA. (2013) Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States.
- [2] García, J.R.; Fals, J.; Dietta, L.E.; Sedran, U. (2022). VGO from shale oil. FCC processability and co-processing with conventional VGO. *Fuel*, 328, 125327.
- [3] Mirodatos, C.; Barthomeuf, D. (1985). A new concept in zeolite-catalyzed reactions: Energy gradient selectivity. *J Catal*, 93(2), 246–255.
- [4] De La Puente, G.; Sedran, U. (1998). The energy gradient selectivity concept and the routes of paraffin cracking in FCC catalysts. *J Catal*, 179(1), 36–42.
- [5] de Lasa, H. (1992). Riser Simulator. *US Patent*.