

Investigación

Estudio de la composición química del aceite cíclico ligero proveniente de crudos mexicanos

Georgina C. Laredo,* Yolanda Figueroa, José Luis Cano, Ma. Teresa Mares y Jesús Castillo

Instituto Mexicano del Petróleo. Programa de Tratamiento de Crudo Maya. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Col. San Bartolo Atepehuacan. México 07730, D.F. Tel: 011-(55)-3003 6615; E-mail: glaredo@imp.com

Recibido el 21 de enero del 2002; aceptado el 16 de mayo del 2002

Resumen. Con el objetivo de encontrar nuevas aplicaciones y/o formas de procesamiento para el aceite cíclico ligero (ACL) que es un producto de la desintegración catalítica que usualmente era empleado como componente de la carga a hidrotreatmento para la producción de diesel, se obtuvo la distribución química a lo largo de la curva de destilación. Se presenta también la distribución química y la caracterización completa de seis muestras diferentes de aceite cíclico ligero provenientes de refinerías mexicanas. Para lograr este objetivo se desarrolló un nuevo método de análisis cuantitativo utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).

Palabras clave: Diesel, petróleo, aceite cíclico ligero (ACL), destilados medios, compuestos aromáticos, cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).

Abstract. In order to find suitable applications and / or to develop new methods for processing light cycle oil (LCO), a product of Fluid Catalytic Cracking, which was formerly used as a feedstock for diesel fuel production, its chemical compound distribution along the distillation curve was obtained. Additionally, the distribution of chemical compound for six different light cycle oils from several Mexican sources and a complete physical and chemical characterization of the samples were also presented. In order to get a reliable evaluation, a new quantitative liquid chromatographic (HPLC) method was developed.

Keywords: Diesel, petroleum, light cycle oil (LCO), middle distillates, aromatic, high performance liquid chromatography (HPLC).

Introducción

En México, el predominio del crudo Maya (48 % de los 49775 millones de barriles al 1 de Enero de 1996) [1] caracterizado por tener altas concentraciones de compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos, ha incrementado la necesidad de disponer de mejores tecnologías de procesamiento para la obtención de combustibles que cumplan en forma satisfactoria con las demandas ambientales [2]. De acuerdo con las especificaciones de diciembre de 1999 de la Environmental Protection Agency (EPA), el combustible diesel que pretendía ser certificado debía tener un contenido de poliaromáticos menor al 11 % en volumen, menos de 350 ppm de azufre en peso y un número de cetano mínimo de 51 [2]. El alto contenido de compuestos de azufre, nitrógeno y sobre todo de aromáticos del aceite cíclico ligero (ACL)[3] ha ocasionado que su empleo como componente para la producción de diesel en México, se vea restringido, y que, mientras no se implementen modificaciones en el proceso de hidrotreatmento, la preparación de este combustible va de depender mayormente del procesamiento de gasóleo ligero primario, cuyos contenidos de azufre, nitrógeno y aromáticos son mucho más bajos. Esto ha traído como consecuencia que la utilidad del aceite cíclico ligero y por lo tanto, potencial económico como combustible se haya visto reducido.

Como puede verse en la Tabla 1, es factible encontrar una buena cantidad de trabajo de caracterización de aceite cíclico

ligero en la literatura [4-12]. El contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos, así como el índice y/o el número de cetano, son factores claves para determinar su factibilidad de procesamiento, y por lo tanto, su valor como combustible. El contenido de compuestos de azufre en estas muestras va desde 0.16 hasta 2.91 % en peso. El nitrógeno total y el nitrógeno básico, van de 17 y 30 hasta 1260 y 185 ppm respectivamente. El contenido de compuestos aromáticos obtenido mediante el método FIA fluctúa entre 37 y 74 % (en volumen), aunque Danaher [5] reporta un aceite cíclico ligero con un contenido de 82 % (en peso) obtenido mediante la técnica de CLAE. Como consecuencia del alto contenido de compuestos aromáticos, el índice y/o el número de cetano de todas estas muestras es muy bajo, entre 20 y 29.

Erwin [8] lleva a cabo la caracterización por tipo de compuesto presentes en determinado intervalo de destilación, utilizando para ello espectrometría de ultravioleta (UV) (Fig. 1). Este estudio lo realiza con el fin de conocer la calidad de la ignición y la generación de partículas de los combustibles atribuidos a este producto. Como puede verse en esta figura, el contenido de compuestos monoaromáticos va disminuyendo conforme se incrementa la temperatura de ebullición, el contenido de compuestos diaromáticos presenta un máximo a 282 °C y el contenido de compuestos poliaromáticos se comienza a incrementar a partir de los 280 °C. El contenido de compuestos saturados se mantiene entre el 40 y el 60 %.

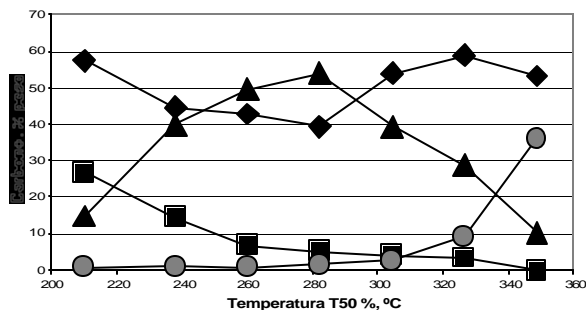


Fig. 1. Composición Química del Aceite Cíclico Ligero contra Temperatura de Ebullición de acuerdo con Erwin [8]. Saturados (◆), monoaromáticos (■), diaromáticos (▲), poliaromáticos (●).

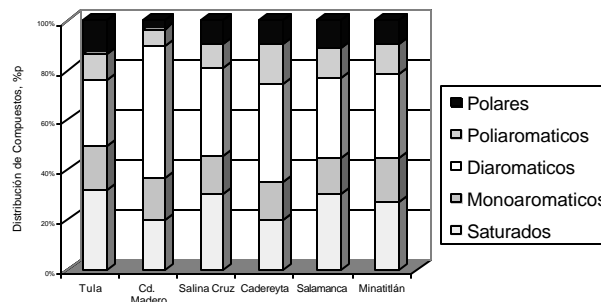


Fig. 2. Distribución por tipo de compuestos de muestras de aceite cíclico ligero proveniente de las refinerías de PEMEX.

Entre estos resultados, el único aceite cíclico proveniente de crudos mexicanos que ha sido caracterizado es el reportado por Ancheyta y colaboradores [12]. Es necesario un estudio completo dadas las características del crudo mexicano, particularmente del crudo maya, y del efecto de estas características en los productos de la desintegración catalítica.

El objetivo de este trabajo es presentar el estudio de seis muestras de aceite cíclico ligero derivados de crudos mexicanos. En el caso particular del aceite cíclico ligero proveniente de la refinería de Tula, se obtuvo la composición a lo largo del intervalo total de destilación, mediante un fraccionamiento cada 25 °C, similar al efectuado por Erwin [8].

Finalmente, para obtener resultados confiables fue necesario el desarrollar una técnica de análisis cuantitativo ya que las técnicas empleadas para estas caracterizaciones usualmente son ultravioleta UV, espectrometría de masas (EM) y solo recientemente cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE).

Parte experimental

Caracterización de los aceites cíclicos ligeros. En la Tabla 2 se presentan las técnicas empleadas para la caracterización física y química de cada una de las muestras.

Obtención de las fracciones del destilado. El aceite cíclico ligero proveniente de Tula, se sometió a destilación TBP mediante la técnica ASTM D-2892, que implica un equipo Older Shaw de 2 pulgadas de diámetro interno y 15 etapas teóricas, separándose las fracciones cada 25 °C.

Análisis cromatográfico. Las muestras de aceite cíclico ligero estudiadas y las fracciones obtenidas fueron caracterizadas mediante un cromatógrafo de líquidos de alta resolución WATERS modelo 600E, con base en un método desarrollado a partir de modificaciones a las normas ASTM D-2549 e IP-391-90. Una cantidad reproducible de muestra seca diluida en heptano es inyectada a un cromatógrafo de líquidos utilizando heptano como fase móvil a una velocidad de flujo de 1 mL /

min, previamente desgasificado con helio y una columna de m-Bondapak-NH₂ de 3.9 × 300 mm (WATERS, 84040) como fase estacionaria. Se permite la elución de los compuestos aromáticos hasta la aparición de fluoranteno. Una vez detectado este, se invierte el flujo para permitir la salida de los compuestos polares. La columna esta conectada en serie a un detector de ultravioleta visible (WATERS modelo 996) ajustado a 254 nm y a un detector de índice de refracción (WATERS modelo 410). El análisis cuantitativo se desarrollo mediante la correlación de las áreas empleando estándares de compuestos aromáticos comerciales.

Resultados y discusión

Muestras de ACL Completas. La caracterización completa de las muestras de aceite cíclico ligero provenientes de diferentes refinerías se puede ver en la Tabla 3. El contenido de azufre en las muestras de aceite cíclico ligero de las diferentes refinerías estuvo entre el 2.14 y el 3.52 % peso, y en todos los casos es mayor al de los aceites cíclicos ligeros reportados en la literatura [4-12]. El contenido de nitrógeno total y de nitrógeno básico va desde 445 y 38 para los más bajos hasta 972 y 230 respectivamente y se encuentra en un rango de valores similar al reportado en la literatura [4-12]. El contenido de aromáticos en todas las muestras es de alrededor 70 %, es decir se encuentran en el límite superior de los reportados en la literatura [4-12]. En la Fig. 2 se muestra la distribución completa por tipo de compuesto. Las muestras de aceite cíclico ligero que provienen de las Refinerías de Cadereyta y Cd. Madero contienen la mayor proporción de compuestos de tipo aromático y los de menor, Tula y Salina Cruz. Esto sin embargo, no es un valor fijo, pues depende de la composición de la carga de desintegración catalítica, del tipo de mezcla de crudos y de la severidad en que sea procesado en cada refinería. Los componentes más importantes de todas las muestras estudiadas, son los compuestos de tipo diaromático. El índice de cetano entre 25 y 30 como resultado del alto contenido de compuestos aromáticos.

Dado que durante el hidrotreamiento, un mayor contenido de compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos dificultan

Tabla 1. Características físicas y químicas de algunos aceites cíclicos ligeros.

Propiedad	Referencia										
	4	5	6	7	8	9	9	9	10	11	12
Gravedad, °API	17.7	18.4	18.1	24.5	17.6	20.6	22.5	26.2		22.7	27.5
Azufre total, %p	1.42	0.246	1.0	0.18	0.69	1.51	0.30	1.11	0.17	0.16	2.91
Nitrógeno total, ppmp	1260	90	803	59		934	420	17	490	643	
Nitrógeno básico, ppmp	122		59			73	42	30			51
Numero de bromo, g Br ₂ / 100 g				5.6		8.9	7.9	3.6			
Índice de cetano	20	26.3	28.8		26.1						
Numero de cetano		23.9				25.2	25.2	29.5			
Temperatura de anilina, °C			24.6		9.8						
Índice de refracción a 20 °C	1.525		1.5558		1.5537	1.5366	1.5321	1.5129			
Análisis FIA, % v											
Parafinas			24.1	40	20.9	29.5	31.5	62.2			
Olefinas			2.0	0	3.6	1.5	0	0.7			
Aromáticos			73.9	60	75.5	69	68.5	37.1			
Aromáticos, % p	Técnica	UV	CLAE	CLAE	MS	UV ¹	UV ¹	UV ¹	UV ¹	MS	
Mono		17.7	4.0	11.2	13.4	6.3	8.64	8.6	8.8	21.6	20.7
Di		29.7	74.3	49.5	45.6	28.3	18.25	25.9	28	31.6	36.3
Tri		11		9.5	0.3	9.1	10.79	8.7	1.4	5.9	13.6
Poli		2.3	3.7	0.8			1.44			0.4	
Totales		60.7	82.0	71.0	59.3	43.7	39.1	43.2	38.2	59.5	70.6
Destilación ASTM , D-86											
TIE		183	205	172	235	178	163	158	186		64
10		249		255	245	247	236	226	232		206
50		281		294	261	280	289	273	251		271
90		333		339	292	334	349	322	271		349
TFE		350	356	359	309	365	376	340	285		467

¹ % p como Carbono

ta el procesamiento, pues requiere de una mayor cantidad de consumibles (hidrógeno, catalizador, etc.) y el producto obtenido es de menor calidad [13], los aceites cíclicos provenientes de Cd. Madero y de Cadereyta son de una calidad menor, y en consecuencia tienen un menor valor económico.

Distribución Química del ACL proveniente de Tula. De acuerdo con la Fig. 3, la composición química para cada una de las fracciones del aceite cíclico ligero contra temperatura de ebullición presenta las siguientes características:

- El contenido total de compuestos saturados aumenta conforme aumenta la temperatura de ebullición.
- El contenido de compuestos monoaromáticos desciende conforme se incrementa la temperatura de ebullición.
- Los compuestos diaromáticos presenta una distribución con un máximo de concentración aproximadamente a 288 °C.
- A partir de los 260 °C y hasta los 340 °C, el contenido de compuestos poliaromáticos se incrementa conforme aumenta la temperatura de ebullición y a partir de este punto se mantienen aproximadamente constantes.
- El contenido de compuestos polares aumenta conforme aumenta la temperatura de ebullición después de los 262 °C.

Las distribuciones encontradas fueron similares a las descritas por Erwin [8].

El conocimiento de la distribución química del aceite cíclico ligero permite llevar a cabo modificaciones en el proceso. Por ejemplo, se sabe que entre los componentes del aceite cíclico ligero, los compuestos que suelen ocasionar mayores dificultades en relación con el envenenamiento del catalizador o la demanda de una mayor proporción de consumibles durante el proceso de hidrotreatmento, son los compuestos poliaromáticos y polares [13]. Entre las tecnologías que podrían emplearse para el aprovechamiento del aceite cíclico ligero podría sugerirse la separación en dos fracciones: una fracción ligera (< 290 °C) relativamente fácil de hidrotreatar, y una fracción pesada (> 290 °C) que contiene la mayor parte de los compuestos poliaromáticos y polares y que es mas difícil de hidrotreatar. Estas fracciones podrían ser procesadas por separado a condiciones de severidad diferentes y, de acuerdo a sus propiedades finales de contenido de azufre, nitrógeno, aromáticos y número de cetano, ser incorporadas como carga a hidrotreatmento junto con el gasóleo ligero primario o bien, al producto terminado. Otra opción interesante sería la de incorporar la fracción ligera del aceite cíclico ligero en una proporción específica como mezcla dentro de la carga a hidrotreatmento y evaluar la calidad del combustible producido. Opciones de este tipo han sido propuestas por Panarello y Moggi [14] para la producción de diesel con contenido de azufre ultra bajo a partir de gasóleo ligero primario.

Tabla 3. Características físicas y químicas de algunos aceites cíclicos ligeros.

Refinería	Tula	Cd. Madero	Salina Cruz	Cadereyta	Salamanca	Minatitlán
Propiedad						
Peso específico (20 / 4 °C), g / mL	0.9338	0.9442	0.9336	0.9573	0.9448	0.9373
Azufre total, %p	2.98	2.93	2.73	3.52	2.90	2.14
Nitrógeno total, ppmp	903	445	675	972	833	566
Nitrógeno básico, ppmp	64	38	38	70	58	230
Índice de cetano	30	25	29	25	29	30
T. de inflamación, °C		112	116	127	129	93
T. de escurrimiento, °C		-21	-6	0	-6	3
T. de anilina, °C	39.2	14.8		24	25.4	34.2
Índice de refracción	1.546	1.5841				
Color	> -16	L 2.0	> -16	L 3.0	L 2.0	L 2.0
Aromáticos totales, % p	67.38	74.98	67.74	74.72	71.69	68.81
Distribución de compuestos, % p						
Saturados	32.28	20.1	30.46	20.23	30.01	27.44
Monoaromáticos	17.59	17.03	15.31	15.21	14.89	17.33
Diaromáticos	26.28	53.01	35.35	38.91	32	33.77
Poliaromáticos	10.84	6.52	9.8	15.94	11.77	12.19
Polares	13.01	3.34	9.08	9.71	11.33	9.27
Totales	100	100	100	100	100	100
Destilación ASTM D-86						
TIE	211	226	226	216	206	179
10	263	264	263	259	269	255
30	292	284	286	284	283	285
50	334	297	299	302	298	314
70	341	308	320	327	313	341
90	362	333	347	355	335	368
TFE	396	362	372	380	363	402

Tabla 2. Métodos de análisis físicos y químicos.

Propiedad	Unidades	Método
Peso específico, (20/4 °C)	g / mL	ASTM D-70
Azufre total	% p	ASTM D-4294
Nitrógeno total	ppmp	ASTM D-4629
Nitrógeno básico	ppmp	UOP-313
Índice de cetano		ASTM D-976
Temperatura de inflamación	°C	ASTM D-92
Temperatura de escurrimiento	°C	ASTM D-97
Temperatura de anilina	°C	ASTM D-611
Índice de refracción		ASTM D-1218
Color		ASTM D-1500
Aromáticos totales	% peso	ASTM D-2459
Distribución de compuestos	% peso	IP-391-1990
Destilación	°C	ASTM D-86

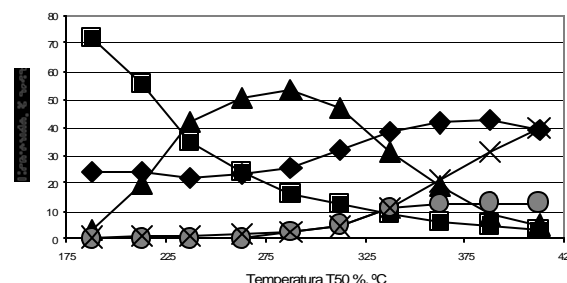


Fig. 3. Composición química contra temperatura de ebullición del aceite cíclico ligero proveniente de la refinería de Tula (Mezcla Istmo / Maya 60 / 40). Saturados (◆), Monoaromáticos (■), Diaromáticos (▲), Poliaromáticos (●), Polares (×).

Conclusiones

Se presenta el resultado de la caracterización física y química de seis muestras de aceite cíclico ligero provenientes de diferentes refinerías mexicanas, así como la distribución química de uno de ellos. Se encontró que estos aceites cíclicos ligeros tienen un contenido mayor de azufre y de aromáticos en comparación con los reportados en la literatura para este tipo de carga. Esto es debido a que estos productos provienen del procesamiento de crudos pesados como es el Maya. La distribución química a lo largo de la curva de destilación es muy similar a la distribución química reportada para este tipo de destilado. Finalmente, la caracterización física y química de un determinado producto permite planear las condiciones de procesamiento más eficientes para obtener el mayor beneficio económico.

Referencias

1. Beck, J. R. *Oil & Gas J.* **1996**, 94 (4-22) 45-46.
2. Richardson, N.; Du Preez, P. *Oil & Gas J.* **2000**, 98 (11-27) 64-65.
3. Ancheyta, J.; Nares, R.; García, J.; Moreno, A. *Rev. Inst. Mex. Petr.* **1992**, 24, 68-76.
4. Mc Culloch, D.C.; Edgar, M.D.; Pistorius, J.T. **1987**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-87-58.
5. Danaher, W. J.; Palmer, L.D. *Fuel* **1988**, 67, 1441-1445.
6. Asim, M.Y.; Keyworh, D.A.; Zoller, J.R.; Plantenga, F.L.; Lee, S.L. **1990**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-90-19.
7. Baron, K.; Miller, R.E.; Tang, A.; Palmer, J. **1992**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-92-20.
8. Erwin, J. in: *1992 Symposium on Processing and Product Selectivity of Synthetic Fuels presented before the Division of Fuel Chemistry*. Am. Chem. Soc. Washington DC, August, **1992**, 1915-1923.
9. Suchanek, A. J.; Hamilton, G. **1992**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-92-19.
10. Shi, Y.L.; Shi, J.W.; Zhang, X.W.; Shi, Y.H.; Li, D.D. **1993**, *Nat. Petr. Refin. Assoc.* [Techn. Paper] AM-93-56.
11. Corma, A.; Martínez, A.; Martínez-Soria, V. *J. Catal.* **1997**, 169, 480-489.
12. Ancheyta, J.; Rodríguez, S.; Valenzuela, M.A. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 675-679.
13. Girgis, M.J.; Gates, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2021-2058.
14. Panarello, F.; Moggi, A. in: *1998 Symposium on Recent Advances in Heteroatom Removal presented before the Division of Fuel Chemistry Inc.* Am. Chem. Soc. Dallas TX, March-April, **1998**.