

MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL ACEITE LIVIANO DE CICLO MEDIANTE TRATAMIENTO CON CLORUROS METÁLICOS

N. ALVAREZ*, J. PULIDO*, J. CARRILLO**

*Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.

**Instituto Colombiano del Petróleo-ICP

Bucaramanga, Colombia

E-mail: nayithalvarez@yahoo.com

RESUMEN

El aceite liviano de ciclo (ALC) es un producto de las unidades de craqueo catalítico, obtenido en el mismo intervalo de ebullición del diesel. Se caracteriza por presentar en su composición química altas concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y poliaromáticos, lo que lo hace poco atractivo para ser utilizado como combustible diesel desde el punto de vista ambiental y operacional. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente mediante el tratamiento ácido del ALC. Se emplearon diferentes ácidos de Lewis del tipo cloruro de metal, los cuales interaccionan con los compuestos nitrogenados, que son los compuestos de mayor basicidad presentes en el hidrocarburo; promoviendo la formación de complejos de baja solubilidad en el medio, que son fácilmente separados de él. Mediante el tratamiento se reduce casi totalmente el contenido de nitrógeno y se mejora el color del ALC.

INTRODUCCIÓN

Los productos destilados utilizados como combustibles no satisfacen la demanda mundial, por lo que varias corrientes de las unidades de fractura catalítica de fracciones pesadas están siendo utilizadas para incrementar los volúmenes de destilados como componentes de mezclas con los mismos^{4,7}. Sin embargo los productos del fraccionamiento catalítico generalmente presentan una baja calidad comparada con los productos de destilación de rango de ebullición equivalente, lo que limita las relaciones de mezcla⁷. Este es el caso del aceite liviano de ciclo, ALC, que presenta un intervalo de ebullición semejante al del diesel, pero la presencia en su composición química de compuestos de tipo azufrados, nitrogenados, oxigenados y aromáticos, provoca el deterioro de sus propiedades como combustible, sus

propiedades de manejo y su estabilidad. Actualmente se está investigando en tecnologías que conllevan el mejoramiento de la calidad del aceite liviano de ciclo antes de ser mezclado con diesel. Los tres principales procesos usados para mejorar la calidad del aceite liviano de ciclo son la remoción de precursores que puedan causar deterioro, la modificación de la composición química o de las propiedades físicas y la eliminación de los efectos de precursores de sedimentos. Esto se puede alcanzar mediante el hidrot ratamiento, el lavado cáustico o ácido, el uso de aditivos y la combinación de los diferentes tratamientos.^{1,4,7}

En 1996 Savaliev⁶ publicó los resultados de sus investigaciones encaminadas hacia la eliminación del vanadio presente en los crudos pesados, en forma de complejos insolubles. En este tratamiento se obtuvieron resultados

satisfactorios en cuanto a la reducción de vanadio y azufre en un 92% y un 70% respectivamente⁶. En este trabajo se quiso aplicar el mismo principio de formación de complejos para la remoción de los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y aromáticos presentes en el aceite liviano de ciclo.

El tratamiento se basa en la teoría de formación de complejos coordinados, por la interacción de una base y un ácido de Lewis. Los orbitales parcialmente llenos de la base se solapan con los orbitales libres del ácido para formar un complejo coordinado de alto peso molecular²⁻⁵ y de poca solubilidad en el medio de reacción; los complejos se precipitan y pueden ser fácilmente extraídos por medios físicos como la filtración y la centrifugación.⁶

En el aceite liviano de ciclo existen diferentes compuestos que pueden actuar como bases de Lewis, como los compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno, los cuales presentan heteroátomos con electrones libres; adicionalmente bajo ciertas condiciones, los compuestos aromáticos pueden comportarse como bases de Lewis por efecto de la nube de electrones π que los caracteriza. Por otra parte, existe una diversidad de compuestos que se comportan como ácidos de Lewis, siendo los más representativos los haluros de los metales de transición.

La interacción de los compuestos tipo ácido con las bases de Lewis permiten la eliminación de los heteroátomos presentes en el aceite liviano de ciclo, mejorando sus propiedades físicas y su desempeño como combustible.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Componentes del sistema

Carga

Se utilizó como carga una corriente de aceite liviano de ciclo obtenida en la unidad de fractura catalítica de una Refinería en Colombia, cuyas características se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1. Caracterización de la carga

Análisis	Valor
Azufre, %m	0,695
Nitrógeno, ppm	625
Aromáticos, %m	>70
Color	N.D.
Índice de Cetano	20,9

Ácidos de Lewis

Los ácidos de Lewis empleados para el tratamiento fueron: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reactivos RD), $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98% MERCK), SbCl_5 (>99% MERCK), AlCl_3 (>98% MERCK) y TiCl_4 (>99% MERCK). Para aumentar la solubilidad de los cloruros en el medio se utilizan los solventes de coordinación, generalmente son solventes polares que presentan heteroátomos en su estructura; el heteroátomo del solvente coordina con el metal del cloruro aumentando su carácter electrofílico y por consiguiente haciendo al metal más reactivo con las bases presentes en la carga.⁵ Para este estudio se utilizó como solvente de coordinación la metiletilcetona (MEC) que se utiliza como solvente de proceso en una planta de Parafinas y Lubricantes de una Refinería de Barrancabermeja, Colombia.

Procedimiento experimental

La mezcla del ácido de Lewis-solvente coordinador se adiciona al aceite liviano de ciclo en condiciones específicas de temperatura, agitación y tiempo de contacto. En el sistema se forman dos fases una sólida, la cual se lava con hexano y posteriormente se pesa. La fase liviana se centrifuga para inducir la precipitación de los complejos de menor peso que permanecen suspendidos en el sistema. El procedimiento seguido para el tratamiento con los ácidos se esquematiza en la Figura 1. La fase experimental se desarrolla en dos etapas:

Determinación de las condiciones de contacto

En esta etapa se verifica el efecto del tiempo de contacto sobre el tratamiento. Para definir las condiciones de contacto se utiliza el FeCl_3 como compuesto modelo, en una concentración de

1%*m* y se evalúa el tiempo entre 0 y 90 minutos.

Se determina la cantidad de complejos obtenidos por sedimentación (sedimentables) y por centrifugación (no sedimentables), adicionalmente se establece el grado de remoción de azufre y nitrógeno en el destilado tratado; las condiciones de tiempo y temperatura de contacto que presenten la mayor formación de precipitado y remoción de contaminantes se utilizan para la segunda fase de la experimentación.

Adicionalmente, con la información obtenida se determina la cinética del tratamiento ácido.

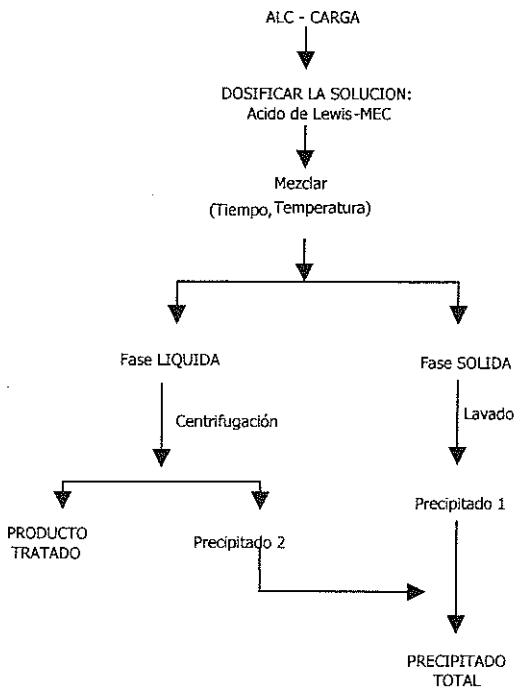


FIGURA 1. Esquema del procedimiento para el tratamiento con cloruros metálicos

Determinación del efecto de la concentración de ácido de Lewis sobre las propiedades del ALC

Se realiza el tratamiento del aceite liviano de ciclo con los diferentes ácidos de Lewis, en concentraciones entre 1% y 6%, con una agitación de 250 rpm.

Se determinan los cambios en las propiedades físicas, las propiedades de desempeño y en la concentración de contaminantes en el ALC tratado (fase liviana), de acuerdo con los análisis que se presentan en la Tabla 2.

TABLA 2. Análisis de laboratorio

Análisis	Método/Técnica
Propiedades físicas y de desempeño	
Color	ASTM D-1500
Densidad	
Indice Cetano	ASTM D-976
Concentración de contaminantes	
Azufre	ASTM D-4294
Nitrógeno	ASTM D-3228
Aromáticos	Espectrometría masas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de las condiciones de contacto

Los resultados obtenidos en esta etapa se presentan en las Figuras 2 y 3. De la Figura 2 se deduce que la cantidad de precipitado total obtenida es igual para cualquier tiempo de contacto evaluado. Además se observa que después de 60 minutos de contacto, la cantidad de complejos obtenidos por sedimentación es constante.

En la Figura 3 se presenta la variación en la concentración de nitrógeno de las muestras de ALC tratadas en diferentes tiempos de contacto, se observa que antes de 5 minutos de contacto se alcanza el mayor grado de extracción de compuestos de nitrógeno (50%).

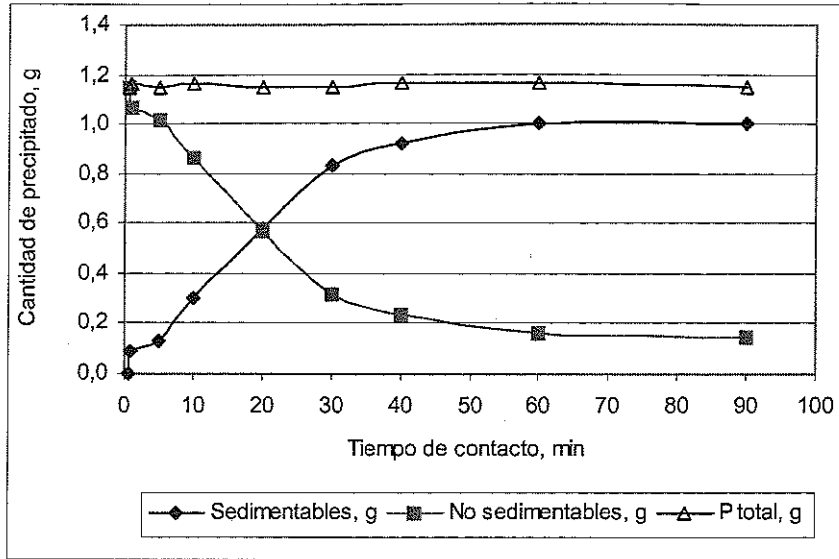


FIGURA 2. Variación de la cantidad de complejos sedimentables y no sedimentables en el tiempo

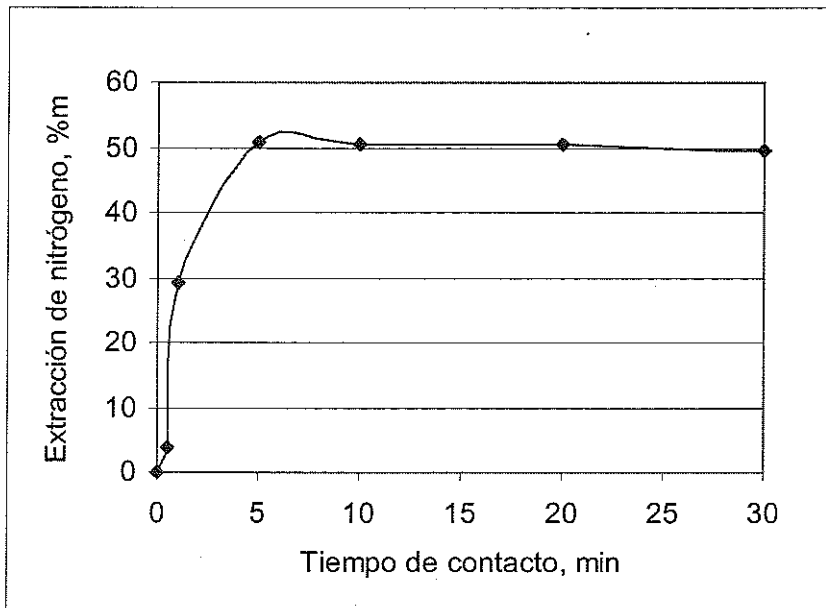


FIGURA 3. Variación del contenido de Nitrógeno en el ALC tratado para diferentes tiempos de contacto

Este comportamiento indica que la reacción entre los ácidos y bases de Lewis presentes en el sistema ocurre espontáneamente, al contacto de los reactivos, debido a la gran labilidad que caracteriza este tipo de interacciones.^{2,3} Teniendo en cuenta el resultado de las dos

Figuras, en el intervalo de tiempo entre 0 y 5 minutos se presenta la formación de los complejos de nitrógeno; para un tiempo superior a 5 minutos se presenta un fenómeno de sedimentación de los complejos formados y se requiere de 60 minutos para garantizar la

precipitación de los sólidos sedimentables. Las condiciones de contacto utilizadas para la etapa dos son 30°C de temperatura y 60 minutos de tiempo de contacto.

Cinética del tratamiento del ALC con cloruro de hierro

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la primera etapa, se puede decir que inicialmente se presenta la formación de complejos entre el ácido de Lewis y los compuestos nitrogenados presentes en el ALC. El fenómeno que se presenta posteriormente es la precipitación de los complejos formados en la primera etapa. En esta parte del trabajo se define una propuesta de cinética para la etapa de sedimentación de los complejos de nitrógeno.

La definición de la cinética del proceso implica la determinación de una correlación entre la concentración de complejos de nitrógeno en el sistema y el tiempo de contacto, es decir la constante cinética del proceso. Posteriormente se determina la dependencia de la constante cinética con la temperatura.

Para la etapa de sedimentación se cuantifica experimentalmente la concentración de complejos no precipitados en el sistema para diferentes tiempos. Se establecen los posibles ordenes de reacción (0, 1 y 2) para reacciones en un reactor tipo batch y posteriormente, por medio del Método Integral de análisis de datos de velocidad, se determina la función apropiada de concentración que corresponda a una ley de velocidad específica (orden de la reacción) que tenga un comportamiento cercano al lineal con el tiempo. El modelo que presenta la mayor linealidad es el de orden 1, el cual es válido para un tiempo de contacto superior a cinco minutos y un intervalo de temperatura entre 25°C y 40°C.

Inicialmente se define una correlación entre la concentración de complejos de nitrógeno en el sistema (C_a) respecto al tiempo para las diferentes temperaturas de evaluación (25°C, 30°C y 40°C):

$$C_{a(25^\circ C)} = \frac{C_{ao(25^\circ C)}}{0,8714} * e^{-0,0545t} \quad (1)$$

$$C_{a(30^\circ C)} = \frac{C_{ao(30^\circ C)}}{0,8839} * e^{-0,0441t} \quad (2)$$

$$C_{a(40^\circ C)} = \frac{C_{ao(40^\circ C)}}{1,0291} * e^{-0,0341t} \quad (3)$$

Los coeficientes numéricos de las ecuaciones (1) a la (3) se representan como una función de la temperatura absoluta ($\beta(T)$) mediante la ecuación 4, la cual se obtuvo con un coeficiente de correlación de 0,9848, a partir de los datos experimentales:

$$\beta(T) = -0,02067 + 7,3549 \quad (4)$$

A partir de este sistema de ecuaciones se determina la variación de la constante de velocidad de sedimentación (k) respecto a la temperatura este comportamiento se describe usualmente mediante una ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = 3,71177 * 10^{-6} * e^{\frac{2852,9}{T}} \quad (5)$$

Con un coeficiente de correlación de 0,9852.

Finalmente se determina la correlación entre la cantidad total de complejos de nitrógeno que se forman en el sistema a 30°C (C_{ao}) respecto a la cantidad de cloruro de hierro adicionado ($FeCl_3$).

$$C_{ao(30^\circ C)} = 0,1472(FeCl_3)^2 + 1,1835(FeCl_3) + 0,7724 \quad (6)$$

El modelo obtenido se representa mediante la ecuación ($R^2 : 0,9819$):

$$C_a(T) = \beta(T) * C_{ao(30^\circ C)} * e^{-K(T)t}$$

donde $\beta(T)$, $C_{ao(30^\circ C)}(FeCl_3)$ y $K(T)$ se determinan mediante las ecuaciones (4), (6) y (5) respectivamente.

$C_a(T)$: Concentración de complejos de nitrógeno no precipitados para una temperatura T, (%m)

$C_{ao(30^\circ C)}$: Concentración inicial de complejos de nitrógeno a 30°C, (%m)

$FeCl_3$: Dosificación de cloruro de hierro, (%m)

t: Tiempo, (min)

T: Temperatura, °K

Efecto de la concentración de ácido de Lewis

En la Figura 4 se muestra el efecto de la concentración de los ácidos de Lewis sobre la cantidad de complejos formados mediante el tratamiento. La cantidad de precipitado formada es proporcional a la dosificación de ácido de Lewis. La menor efectividad para la formación de complejos la presentan los cloruros de estaño (8,92%) y antimonio (7,72%). Este comportamiento se debe a que los altos valores de

electronegatividad que presentan estos metales (1,7 y 1,8 respectivamente) les permite mantener sus electrones más cerca del núcleo, reduciendo su carácter electrofílico o su acidez y por consiguiente su reactividad con los compuestos de tipo básico presentes en el destilado.

En contraparte la mayor cantidad de complejos la presenta el tratamiento con los cloruros de titanio y aluminio (22,16% y 17,92%) debido a los bajos valores de electronegatividad que caracteriza a estos metales (1,3 y 1,5 respectivamente).

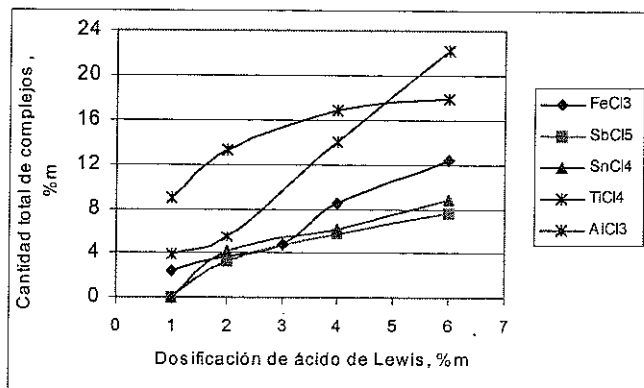


FIGURA 4. Variación de la cantidad de precipitado con la concentración y tipo de ácido de Lewis

En la Figura 5 se presenta el efecto del tratamiento con los cloruros metálicos sobre el color del ALC. El tratamiento con los cloruros de hierro, titanio y aluminio mejora el color del aceite tratado, sin embargo los destilados tratados permanecen susceptibles a la oxidación por alta temperatura. El tratamiento con los cloruros de estaño y antimonio no mejora el color del destilado.

No se presentan cambios en la densidad de los productos tratados, lo que indica que no se están removiendo los compuestos aromáticos de alto peso molecular presentes en la carga.

En consecuencia de esto, no se mejora el valor del Índice de Cetano del ALC, el cual es una medida indirecta del grado de aromaticidad del aceite.¹

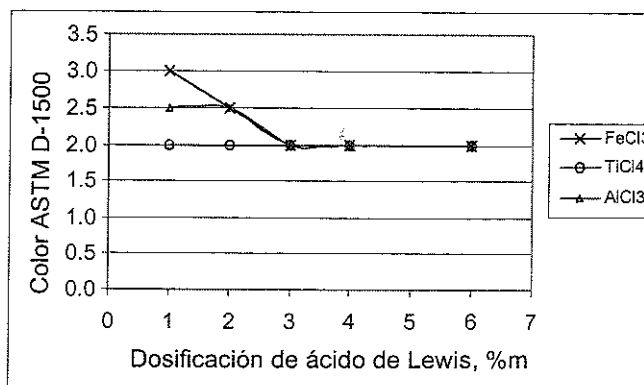


FIGURA 5. Variación del color en el tratamiento con ácidos de Lewis

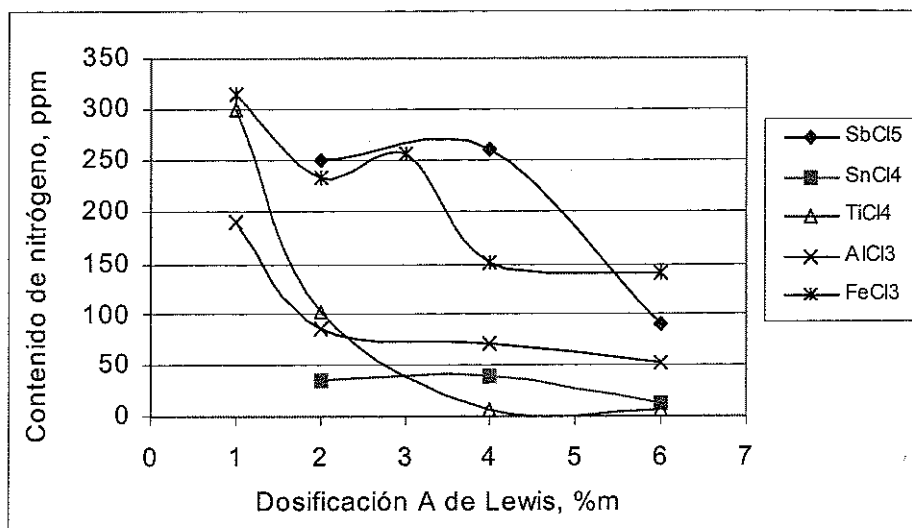


FIGURA 6. Variación del contenido de nitrógeno en el tratamiento con cloruros metálicos

En las Figuras 6 y 7 se muestra el efecto de la concentración de ácido de Lewis utilizado en el tratamiento sobre la concentración de contaminantes en el aceite liviano de ciclo.

No se presentan cambios en el contenido de azufre de los aceites ensayados, mientras que con la aplicación del tratamiento se consigue la remoción

casi total de los compuestos nitrogenados presentes en la carga (Figura 6).

Esto se debe a que los compuestos de nitrógeno presentan una muy alta basicidad respecto a los de azufre presentes en el sistema, lo cual los hace más reactivos con los ácidos utilizados para el tratamiento.

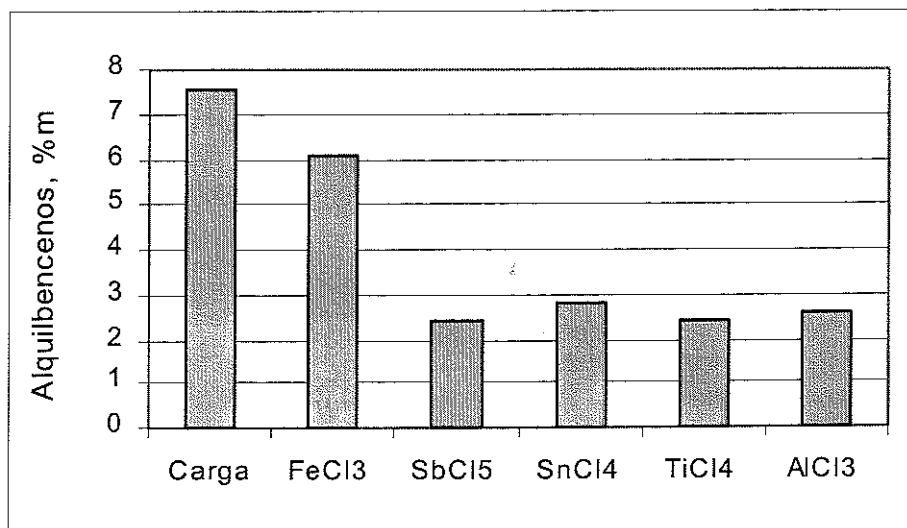


FIGURA 7. Variación de la distribución de alquilbencenos en el ALC tratado

Mediante la técnica de espectrometría de masas se determinó la distribución de las diferentes familias de compuestos presentes en las muestras de ALC tratadas. Los compuestos que sufren cambios en su composición son los alquilbencenos, de los cuales se obtiene una reducción hasta del 60% respecto a la carga (Figura 7), las concentraciones de las demás familias de compuestos permanecen constantes. Esto debido a que los alquilbencenos típicos del ALC muestran gran cantidad de sustituyentes en el anillo, con longitud de cadena corta, estos grupos sustituyentes se comportan como inductores de electrones en el anillo⁵, aumentando su basicidad respecto a las otras familias de aromáticos presentes y por consiguiente les proporciona mayor reactividad en presencia de los cloruros metálicos.

CONCLUSIONES

Los cloruros metálicos utilizados en el estudio se caracterizan por presentar altas velocidades de reacción (tiempo inferior a 5 minutos) los que los cataloga como compuestos lábiles.

El tratamiento con los cloruros de hierro, aluminio y titanio mejora el color del ALC, sin embargo el destilado permanece susceptible a la oxidación por alta temperatura.

El tratamiento con los cloruros metálicos es altamente efectivo en la remoción de los compuestos de nitrógeno, logrando su separación casi total.

El tratamiento con los cloruros metálicos no es efectivo para la remoción de compuestos de azufre ni de compuestos aromáticos de alto peso molecular.

El tratamiento del ALC con cloruros metálicos de hierro, titanio, aluminio, estaño y antimonio, no garantiza la posibilidad del uso del destilado en mezclas con ACPM sin afectar la estabilidad del producto final.

El tratamiento de ALC con cloruros metálicos debe complementarse con otros tratamientos

orientados a la remoción selectiva de compuestos de azufre y aromáticos.

ABSTRACT

Light cycle oil (LCO) is a cracked distillate of boiling range equivalent to diesel fuel. It is characterized by high contents of sulfur, nitrogen, oxygen and polyaromatic compounds. These compounds are instability precursors which limit LCO use as fuel on diesel blends.

This work presents the results obtained from the acid treatment of LCO. Different Lewis acids such as metallic chlorides were used to interact with nitrogen compounds in LCO, the more basic ones; an acid-base complex is formed, which is easily separated from the LCO because of its low solubility.

Through the acid treatment, nitrogen compounds are removed almost completely and the LCO color is improved.

BIBLIOGRAFÍA

1. B. D. Batts, A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil, *Energy and Fuels*, (5): 2-21, 1991.
2. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*. Segunda Edición. Canadá. John Wiley and Sons., Capítulos 6, 7, 28, 1987.
3. M.C Day, J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry*. Segunda Edición, Rainhold Book Corporation., Capítulos 3,4,9,10,11, New York, 1969.
4. NPRA-Questions and Answers Session on Refining and Petrochemical Technology. 1985, 1986, 1987, 1989,1995, 1996.
5. G. Olah., *Friedel – Crafts and related reactions*, Inglaterra. Interscience Publishers, 1963.
6. S.R. Savaliev, et al, *Fijación de metales del petróleo en complejos no solubles*, Editorial del Ministerio de Ciencias. Academia de Ciencias de la República de Kazajistan. Serie de Química, (1), 1996.
7. M.W. Shcrepfer, *Middle distillate stability, time for reassessment*, Fuels and Lubricants meeting NPRA, 1983.