

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

PROCESAMIENTO DE CRUDOS PESADOS, APLICANDO LA TECNOLOGÍA CONVENCIONAL DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA Y DE HIDROCRaqueo MODERADO – “MILD HYDROCRACKING” – EN LA OBTENCIÓN DE QUEROSENAS PARA LA AVIACIÓN

Alberto Cavado¹, Neyda Om¹, Yordanka Reyes¹, Gisel Chenard¹, Rubén Martínez²

¹ Centro de Pesquisas do Petróleo de Cuba, Washington 169 Cerro Cidade da Havana Cuba,

cavadoa@yahoo.com

² União CUBAPETROLEO, Oficinas 154 Havana Velha Cidade da Havana Cuba,

lazo@union.cupet.cu

Resumo

Nas últimas décadas se há podido observar uma significativa atividade nos mercados dos querosenes pela aviação. Este incremento da procura combinado com o cumprimento de severas especificações para a conservação de sua qualidade durante a produção, manipulação, armazenamento e transportação, se há convertido num desafio para todos os refinadores relacionados com a produção deste combustível.

No passado, a disponibilidade de petróleos ligeiros com baixo teor de enxofre e uma apropriada composição hidrocarbonada, permitiu a utilização de tecnologias convencionais pela obtenção de frações amplas de querosenes pela aviação.

No entanto, em nossos dias, é muito diferente e as qualidades dos cru extraídos vão apontando para altos teores de enxofre e aromáticos, baixo API e baixos rendimentos.

No presente trabalho se mostram os resultados dos estudos realizados em laboratório, plantas pilotos e industriais em relação com o uso de dois tecnologias diferentes:

- A destilação atmosférica convencional, combinada com uma hidrogenação não profunda, numa mistura com 20% m/m de cru cubano pesado y;
- O hidrocraqueo moderado –mild hidrocracking- dum diesel pesado de destilação ampliada da mistura antes assinalada.

ambas com o mesmo objetivo: a obtenção numa fração base de querosene tipo Jet A-1 para turbinas de aviação.

Palavras-Chave: Querosene; Aviação; destilação; atmosférica; Hidrocraqueo

Abstract

The last decades saw a significant activity in jet fuel markets all around the world. This rising demand, combined with the unavoidable meeting of severe standards to keep the quality of this product during production, handling, storage, piping and transportation, is a challenge to all refiners involved in the production of jet fuels.

In the past, the availability of light, low sulphur crude oils, with a suitable hydrocarbon composition allowed the use of conventional technologies to obtain wide ranges of aviation kerosene. However, in the present, the crude oils slate points to high sulphur and aromatics contents, low API and low yields.

In the present paper are shown the results of the studies carried out about the use of two different technologies

- The conventional atmospheric distillation combined with a light hydrofining of a blend with a 20 % w/w of a Cuban heavy high sulphur crude oil and
 - The mild hydrocracking of a wide range atmospheric gasoil fraction of this blend
- both with the same goal: the obtention of a kerosene basis fraction type Jet A-1 for aviation turbines.

Keywords: Jet fuels, distillation, atmospheric, hydrocracking

1. Introducción

Hablar sobre la importancia que tiene el seguimiento de la calidad en la elaboración de los combustibles de aviación, desde la materia prima utilizada, hasta el producto terminado en el momento de suministrarlo a las aeronaves, sería reiterativo para cualquier especialista en nuestra industria de refinación del petróleo. La calidad de este combustible, tradicionalmente, se garantizaba en etapas tan iniciales como la cuidadosa selección de los crudos refinados, donde una composición mayoritaria de parafinas, isoparafinas y naftenos aseguraba una alta calidad y altos rendimientos sin necesidad de aplicar procesos secundarios hidrogenativos a un alto costo energético, además de la necesidad de, en ocasiones, tener que emplear aditivos para garantizar la estabilidad térmica del producto e incluso sus propiedades de lubricidad.

Sin embargo, la disponibilidad de este tipo de crudos es cada día menor y la demanda de los combustibles para turbinas de aviación es cada día mayor, así como las exigencias de la industria aeronáutica, tratando de garantizar una mayor autonomía de vuelo de las aeronaves, un mayor empuje en el despegue y mayores velocidades durante el vuelo.

A partir de estas premisas, es evidente que para la industria de refinación de petróleo ha sido un reto la obtención de combustibles para turbinas de aviación, a partir de petróleos crudos no convencionales, es decir, pesados y extrapesados con un alto contenido de azufre.

En nuestro país, donde la canasta de producción de crudos es mayoritariamente del tipo pesado y extrapesado, con un alto contenido de azufre, fue necesario enfrentar este reto desde hace unos 10 años, con la creación de un equipo de investigación capaz de abarcar todas las etapas de los estudios requeridos cuyo resultado fue el establecimiento de los procesos, procedimientos y normas como fundamento de la tecnología para la producción de querosinas de aviación con la participación de petróleos crudos nacionales extrapesados con alto contenido de azufre.

2. Materiales y Métodos

En el desarrollo de la investigación se utilizaron crudos importados y crudos producidos en Cuba cuyas características se ofrecen en la tabla N° 3 y la mezcla de estos crudos, con un 20 % de crudos nacionales (Jaruco y Varadero).

Se consultaron las normas ASTM, el Catálogo de Especificaciones de Combustibles de CUPET, la norma Def-Stan y el GOST, igualmente fueron utilizados los documentos emitidos al respecto por la IATA, el AFQRJOS, el CRC y el JFSCL.

Se utilizaron los laboratorios del Centro de Investigaciones del Petróleo en la Habana, los laboratorios de las refinerías de La Habana y Santiago de Cuba y, en colaboración con PDVSA, los laboratorios de Intevep.

Igualmente se utilizaron instalaciones piloto y semi-industriales del CEINPET e Intevep y las instalaciones industriales de las dos refinerías señaladas anteriormente.

Como parte de este trabajo también se tuvo en cuenta el estudio de la fracción de querosina obtenida de la mezcla de estos crudos en un esquema de refinación por "upgrading" al aplicar un proceso de Hidrocrackeo Moderado ("Mild Hydrocracking") a nivel piloto en el CEINPET.

3. Trabajo realizado y discusión de resultados

Como único objetivo del equipo de trabajo se planteó establecer el % óptimo de petróleos pesados producidos en Cuba, en mezcla con importados para, al refinarla, obtener una fracción de queroseno base para combustible de aviación, con un rendimiento aceptable, que respondiera a las especificaciones internacionales dictadas por la ASTM y el Check List en lo referente a la marca del tipo Jet A-1.

La corrida industrial de esta fracción base se llevó a cabo en la Refinería de la Ciudad de Santiago de Cuba. La descripción tecnológica de las instalaciones utilizadas (Destilación Atmosférica e Hidrofinación Catalítica) se relacionan en las tablas N° 1 y 2.

Tabla N° 1. Principales parámetros operacionales de la Unidad Industrial de Destilación Atmosférica

Parámetros Operacionales	Valor
Inyector, (m ³ /h)	143.5
Crudo Nacional, %	20
Crudo Importado; Mesa 30 ó similares %	80
Temperaturas, °C	
Tope de la Torre de Destilación Atmosférica	98
Fondo de la Torre de Destilación Atmosférica	340
Presiones, kg/cm ²	
Tope de la Torre Atmosférica	1.0
Fondo de la Torre Atmosférica	1.7

Tabla N° 2. Principales parámetros operacionales de la Unidad de Hidrofinación Catalítica

Parámetros Operacionales	Valor
Inyector, (m ³ /h). Fracción base de Queroseno de un 20 % de Crudo Nacional	22
Temperaturas, °C	
Salida segundo flujo del horno	300
Torre estabilizadora Tope	149
Torre estabilizadora, Fondo	200
Flujos, Nm ³ /h	
Carga a la Unidad	21 – 22
Gas Hidrógeno de recirculación al reactor	8000
Velocidad Espacial, h ⁻¹	1.074
Presiones atg	
Presión de Hidrógeno fresco	27 – 30
Entrada y salida del Reactor	28 – 29

Como primera etapa del trabajo procedimos a caracterizar los crudos utilizados y la mezcla (al 20 % de crudo extrapesado cubano) utilizados en el desarrollo de la investigación (tabla N° 3)

Tabla N° 3. Propiedades físico – químicas del inyector y de los crudos que lo componen: Crudo Mesa 30 y Crudo Nacional (80:20)

Índice	Método	Crudo Mesa 30	Petróleo Cubano	Inyector (80:20)
Viscosidad Cinemática a 50°C, mm ² /s	ASTM D 445	7.34	897.26	12.45
Viscosidad Cinemática a 80°C, mm ² /s	ASTM D 445	3.74	153.6	6.09
Densidad a 15 °C, kg/m ³	ASTM D 1298	878.0	985.6	898.6
Gravedad específica, °API	ASTM D 1298	29.5	12	25.9
Carbón Conradson, % m/m	ASTM D 189	5.08	12.38	6.53
Contenido de Asfaltenos, % m/m	IP – 143	2.37	17.09	5.17
Azufre Total, % m/m	GOST – 1437	1.28	6.44	2.14
Agua por destilación, % v/v	ASTM D 95	Trazas	2.1	Trazas
Cenizas Totales, % m/m	ASTM D 482	0.013	0.11	0.031
Temperatura de Inflamación, °C	ASTM D 56	< 8	< 8	< 8
Sedimentos por extracción, % m/m	ASTM D 473	0.15	0.12	0.05
Punto de fluidez, °C	ASTM D 97	< -22	7	< -24

Esta mezcla con 20 % de crudo extrapesado nacional, se utilizó en las experiencias industriales a partir de los resultados de los estudios de laboratorio, corridas en plantas pilotos y semi-industriales realizados con anterioridad.

La destilación TBP de esta mezcla de crudos, según el método ASTM D 2892, en una columna de 15 platos teóricos demostró que, en dependencia del punto inicial de la destilación y el régimen de tratamiento en la planta de Hidrofinación Catalítica, los rendimientos de la fracción base de querosina se encuentran entre el 16 – 20 % m/m.

La fracción obtenida en la Unidad de Destilación Atmosférica fue utilizada como un inyector a la Unidad de Hidrofinación Catalítica.

De tal forma, los índices operacionales del proceso de hidrofinación fueron los descritos en la tabla N° 2, donde se pueden apreciar los valores de temperatura en diferentes zonas de la instalación tecnológica, el alto valor de la velocidad espacial y los valores de las presiones parciales de Hidrógeno en el sistema, donde en todo momento se mantuvieron por debajo de los 70 bares, lo cual caracteriza al producto final como *no severamente hidroprocesado*. En el proceso se utilizó un catalizador del tipo 8199K (Ni/Mo). Después de una hora y media de trabajo en las condiciones operacionales anteriormente descritas, se procedió a tomar una muestra del producto hidrofinado y compararla contra los índices de calidad vigentes en diferentes normas y convenios (ver tabla N° 4).

Al analizar los resultados de los análisis efectuados al producto final (sin la adición del aditivo antiestático) se puede observar una considerable reducción de los valores de la acidez total, del azufre total, una eliminación total del azufre mercaptano, ligera disminución del contenido de aromáticos y del rendimiento de la fracción, debido al incremento del Punto Inicial de Ebullición.

Ante estos resultados, resultaba interesante el estudio del procesamiento por “upgrading” de una fracción pesada aplicando un proceso de Hidrocarqueo Moderado (“Mild Hydrocracking”) como una variante en busca de mayores rendimientos de la fracción de querosina. Generalmente, a los procesos de Hidrocarqueo se someten fracciones pesadas de destilación atmosférica o gasóleos de vacío (VGO), buscando la obtención de productos más ligeros, en este caso la fracción de querosina.

Tabla N° 4. Índices físico – químicos del producto Hidrofinado en comparación con las especificaciones CUPET, la norma ASTM D 1655, la norma DEF STAN 91-91/2 (DERD 2494) y el Check List

Propiedad	JET A1 Nacional	DEF STAN	ASTM D 1655	CHECK LIST	Espec. CUPET	Método ASTM
1. APARIENCIA Claro, brillante y visualmente libre de sólidos y agua libre a temperatura ambiente	ok					
2. COMPOSICIÓN						
2.1. Acidez total mg KOH/g máx.	0.0065	0.015	0.10	0.015	0.015	D 3242
2.2. Aromáticos % v/v máx.	20.16	22.0	25	25	25	D 1319
2.3. Azufre Total % m/m máx.	0.03	0.30	0.30	0.30	0.30	D 4294
2.4. Azufre Mercaptano % m/m máx.	aus.	0.0030	0.003	0.0030	0.0030	D 3227
2.5. Prueba Doctor	Negativa	Negativa	-	Negativa	Negativa	
2.6. Componentes hidroprocesados %	100	-	-	Reportar	Reportar	
3. VOLATILIDAD						
3.1. Destilación °C						D 86
PIE	160	Reportar	-	Reportar	Reportar	
10 % máx.	170	205	205	205	205	
50 % Reportar	187	Reportar	Reportar	Reportar	Reportar	
90% Reportar	224	Reportar	Reportar	Reportar	Reportar	
PFE máx.	254	300	300	300	300	
Res.%v/v máx.	1	1.5	1.5	1.5	1.5	
Perd. % v/v máx	1	1,5	1,5	1,5	1,5	D 56
3.2. Pto. de Inflamación °C mín	44	38	38	38	40	D 1298
3.3. Densidad a 15 °C Kg/m ³ (775-840)	825	(775-840)	(775-840)	(775-840)	(775-840)	
4. FLUIDEZ						
4.1. Punto de Congelación °C máx.	-62	- 47	-47	-47	-47	D 2386
4.2. Viscosidad a – 20°C mm ² /s máx.	3.45	8.0	8.0	8.0	8.0	D 445
5. COMBUSTIÓN						
5.1. Punto de Humo mm. mín.	23	25	25	25	25	D 1322
5.2. Punto de Humo y Naftalenos %v/v. Máx.	1.17	19	18	19	19	
		3.0	3.0	3.0	3.0	D 1840
5.3. Valor Calórico MJ/Kg mín	43.20	42.8	42.8	42,8	42,8	D 4529
6. Corrosión al Cobre máx.	1 a	1	1	1	1	D 130
7. Estabilidad Térmica JFTOT a una temperatura de control de 260°C						
❖ Evaluación visual del tubo menor de	2	< 3	3	<3	<3	D 3241
❖ Diferencial de presión mm Hg máx.	0	25	25	25.0	25	
8. CONTAMINANTES	1.2					
Goma existente mg/100 ml máx.		7	7	7	7	D 381
9. PROPIEDADES DE SEPARACION DEL AGUA						
9.1. Interacción con el agua máx.	1b	1b	1b	1b	1b	D 1094
9.2. Microseparómetro en el punto de producción						
- MSEP sin SDA mín.		85		85		
- MSEP con SDA mín		70		70		
10. CONDUCTIVIDAD						
- Conductividad eléctrica pS/m (50 – 450)	3	50-450	Ver nota en la norma	50 -450	240 -450	D 2624

En nuestros esquemas de refinación no se cuenta con instalaciones industriales de este tipo y fue necesario realizar las experiencias, a nivel piloto, en el Centro Investigaciones del Petróleo, a partir de un corte de Diesel pesado obtenido en la Refinería de la Habana.

Las propiedades de esta fracción de Diesel pesado y de la instalación piloto donde se realizaron las experiencias, se muestran en las tablas N° 5 y 6.

Como resultado del procesamiento por Hidrocrqueo Moderado ("Mild Hidrocracking") a que fue sometida esta fracción se obtuvo un corte amplio a partir del cual, por un simple proceso de Destilación Atmosférica, se separó la fracción de querosina 160 – 250 °C con un rendimiento del 12.24 %. Los rendimientos totales de la destilación se presentan en la tabla N° 7.

Tabla N° 5. Propiedades de la fracción de Diesel utilizada para el procesamiento por Hidrocrqueo Moderado

N°	Índice	Método ASTM	Resultado
1	Densidad a 15 °C g /cm ³	D-1298	0.8666
2	Densidad a 20 °C g/cm ³	D-1298	0.8633
3	Color ASTM	D-1500	1.5
4	BSW	D-96	Aus.
5	Viscosidad a 40 °C cSt.	D-445	5.36
6	Corrosión L. C. 3 h. A 100 °C	D-130	1 ^a
7	Azufre Cuarzo % m/m	GOST-1437	1.22
8	Punto de Anilina °C	D-611	70
9	Carbón Conradson % m/m	D-189	0.04
10	Cenizas Totales % m/m	D-482	0.009
11	Índice de Cetano	Cálculo	52.75
12	Destilación ASTM	D-86	
	PIE		178
	50		319
	90		377
	PFE		388
	Residuo		4
	Recobrado		95
	Pérdida		1

Tabla N° 6. Condiciones de tratamiento en una instalación piloto de Hidrocrqueo Moderado en el CEINPET

N°	Condición	Valores
1	Cantidad de Catalizador, cm ³	100
2	Tipo de Catalizador	Ni-Mo sobre silica alumina
3	Velocidad Espacial, h ⁻¹	1
4	Presión, atm.	60
5	Relación de recirculación, Nm ³ /m ³	500
6	Tipo de Inyector	Diesel pesado
7	Temperatura, °C	400
8	Rendimiento promedio, %	94.41

Tabla N° 7. Rendimiento de las diferentes fracciones de nafta, queroseno y diesel obtenidas después de destilar el corte amplio de Hidrocrqueo

Variante I	
Corte	Rendimiento
PIE – 160 °C	9.43
160 – 250 °C	12.24
250 - PFE	74.69
Recobrado	96.23
Residuo	3.06
Pérdida	0.71

El incremento de los componentes de menor peso molecular, como resultado del hidrocrqueo de la fracción pesada, se corrobora con la comparación del análisis cromatográfico, empleando columna capilar de 50 m DB Petro, con programación de temperatura según procedimiento acorde a la norma ASTM D-2887, de las fracciones antes y después del hidrocrqueo, siendo apreciable el incremento de componentes de menor peso molecular desde C₅ hasta C₁₂.

Igualmente son apreciables los rendimientos de nafta de corte amplio y querosina hasta valores por encima de los 250 °C. Las propiedades físico – químicas de la fracción de querosina obtenida por un hidrocrqueo moderado se relacionan en la tabla N° 8.

Tabla N° 8. Propiedades físico - químicas de la fracción de querosina obtenida en el proceso de Hidrocrqueo moderado.

Índices	160 – 250 °C
Densidad a 15 °C, g/cm ³	0.8417
Azufre mercaptano, % m/m	0.007
Azufre Total, % m/m	0.21
Punto de Humo, mm	15
Contenido de Aromáticos, % m/m	35
Acidez, mgKOH/g	0.06
Destilación ASTM, %	
PIE	162
50	217
90	246
PFE	259
Recobrado	97
Residuo	1.9
Pérdida	1.1

Esta fracción presenta una alta densidad y un bajo punto de humo, lo cual es consecuencia del alto contenido de aromáticos presentes en la fracción. Es de notar el bajo contenido de azufre total y la presencia de un alto contenido de azufre tipo mercaptano a pesar del despojamiento (estabilización) a que fue sometida la fracción con una corriente de Nitrógeno a 80 °C durante 24 horas.

4. Conclusiones

1. La incorporación de petróleos crudos cubanos extrapesados, con alto contenido de azufre, utilizados en la realización de estas experiencias, presentes en la receta de la materia prima hasta en un 20 % en mezcla con crudos ligeros semejantes a los igualmente utilizados en este trabajo, posibilita su procesamiento para la obtención de fracciones base de querosina que, al ser hidrofinadas en condiciones de baja severidad, permite obtener una fracción de queroseno de aviación, bajo la marca JET A-1, que cumple con los índices de calidad establecidos internacionalmente.
2. Atendiendo a los bajos valores de componentes azufrados después de hidrofinada la fracción e incluso la ausencia del azufre tipo mercaptano, una variante de producción pudiera ser la mezcla del componente no hidrofinado con bajos por cientos de componente hidrofinado bajo las condiciones de la presente experiencia. Este procedimiento favorecería las propiedades de lubricidad del producto terminado.
3. La aplicación del proceso de Hidrocrqueo, incluso moderado, a la fracción de gasóleo pesado obtenido del procesamiento por destilación atmosférica de inyectos con el 20 % de estos crudos pesados, no resultó satisfactorio por el alto valor de acidez y la elevada densidad de los aromáticos, así como, el bajo valor del punto de humo del producto final.
4. La mejoría de estos índices de calidad requerirían de una mayor severidad del procesamiento por Hidrocrqueo, lo cual comprometería la propiedad de lubricidad, siendo esto motivo de otras experiencias que nos proponemos realizar próximamente.

5. Referencia

1. Catálogo de Especificaciones de Calidad para productos Combustibles. Unión CUBAPETROLEO, La Habana 2003.
2. ASTM D 1655. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels.
3. Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, Jet A-1 NATO Code: F-35. Ministry of Defence. Defence Standard 91-91. 30 January 2004.
4. IATA Guidance Material for Aviation Turbine Fuel Specification. Edition March 2000.
5. Handbook for Aviation Fuel Properties. Coordinating Research Council, Inc. CRC Third Edition 2004.
6. Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems (AFQRJOS).
7. Corporación de la Aviación Cubana S.A. Información sobre Combustibles de Aviación 10 marzo 1999.
8. Seminario Latinoamericano sobre Querosenos de Aviación, Río de Janeiro, 2 – 5 abril 2000.