

Correlation between RON and catalytic cracking naphtha composition

Giuseppina Ragone, José Zambrano y Helí Lugo*

Ingeniería de Proceso, Refinería de Amuay, Lagoven S.A., Judibana, Edo. Falcón, Venezuela

*Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia

Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela

Abstract

This work describes the development of a correlation between the Research Octane Number and the catalytic cracking naphtha composition. The correlation was developed using a non-ideal model. The adjustable parameters in the model were determined by multiple regression using 67 naphtha samples produced at Amuay Fluid Catalytic Cracking Unit (Falcon State, Venezuela). This correlation is useful to predict catalytic cracking naphtha RON, using its composition determined by chromatography. The confidence limit of this prediction is $\pm 0,6$ number. With the information of the octane-composition relationship, it is possible to establish strategies for catalytic cracking naphtha RON enhancement.

Key words: Correlation, naphtha, catalytic cracking, octane, RON.

Correlación entre el octanaje RON y la composición de la nafta de craqueo catalítico

Resumen

El presente trabajo muestra el desarrollo de una correlación entre el octanaje RON y la composición de la nafta de craqueo catalítico. Para desarrollar esta correlación, se siguió un modelo de mezcla de octanaje no ideal. Los coeficientes del modelo fueron determinados por regresión múltiple, utilizando 67 muestras de naftas producidas en la unidad de Desintegración Catalítica de la Refinería de Amuay (Edo Falcon, Venezuela). Esta correlación es útil para predecir el octanaje RON de la nafta de craqueo catalítico, utilizando su composición determinada por cromatografía de gases, con una confiabilidad (95 %) de $\pm 0,6$ números. Con la información obtenida de la relación octanaje-composición es posible establecer estrategias de maximización del octanaje RON en la nafta de craqueo catalítico.

Palabras claves: Correlación, nafta, craqueo catalítico, octanaje RON.

Introducción

La nafta del proceso de desintegración catalítica (Fluid Catalytic Cracking, FCC) corresponde aproximadamente al 35 % (vol) del total de gasolina producida en una refinería. Entre sus propiedades más valiosas, se encuentra el octanaje RON (Research Octane Number).

Mientras más alto es el octanaje RON de

una gasolina, mayor es su valor comercial; por ello, el objetivo de toda refinería es maximizarlo. Debido a que el octanaje, tal como está definido por los métodos ASTM, es una propiedad empírica, no puede someterse a un análisis que permita establecer estrategias para maximizarlo. Se debe entonces relacionar con propiedades medibles e inherentes a la gasolina tales como su composición molecular.

Una vez conocida la relación entre el octanaje y la composición de la gasolina, puede establecerse cuáles componentes favorecen o no esta propiedad y cuáles acciones deben tomarse para lograr el objetivo deseado.

Anderson y colaboradores[1] han desarrollado un método, el cual es muy utilizado por su sencillez, para predecir el octanaje RON de diferentes naftas. Este método se basa en un análisis químico de la gasolina, mediante cromatografía de gases. Los componentes individuales de las muestras se agrupan en 31 grupos, definidos de acuerdo a la naturaleza química, el punto de ebullición y el tiempo de retención de cada hidrocarburo, tal como se indica en la Tabla 1.

La ecuación empleada para el cálculo del octanaje a partir de estos datos corresponde a una combinación lineal del índice de octanaje de cada grupo y la composición de cada uno de ellos:

$$\text{Octanaje RON} = \sum_{i=1}^{31} (\alpha_i \cdot c_i) \quad (1)$$

donde:

α_i = índice de octanaje del grupo i

c_i = composición del grupo i.

Estos autores [1] reportaron un error promedio de 1,1 números RON, para muestras con sólo un 16 % de naftas de craqueo catalítico.

Huskey y Ehrmann[2], evaluaron la aplicabilidad del método de Anderson a naftas de craqueo catalítico, encontrando que la diferencia entre el octanaje calculado y el obtenido por el método estándar ASTM era de hasta 2,8 números RON.

Otros autores[3,4,5] han mostrado que, en general, el octanaje no es una propiedad de mezcla lineal, ya que existen interacciones entre compuestos de diferente naturaleza química (olefinas, parafinas, naftenos y aromáticos) que pueden generar efectos de sinergia o inhibición, que hacen que la mezcla tenga mayor o menor octanaje que los componentes que la conforman.

En base a estos hechos, se propone un nuevo modelo para correlacionar el octanaje RON con la composición:

$$\text{Octanaje} = \beta_0 \cdot \left[\sum_{i=1}^{31} (\alpha_i \cdot c_i) \right] + \sum_{i=1}^{31} (\beta_i \cdot c_i) \quad (2)$$

$$\text{Octanaje} = \sum_{i=1}^{31} (\beta_0 \cdot \alpha_i + \beta_i) \cdot c_i \quad (3)$$

donde:

c_i = fracción en peso del grupo i.

α_i = octanaje ideal del grupo i.

β_0, β_i = coeficientes determinados por regresión múltiple.

Los grupos de componentes se definen de acuerdo a lo propuesto por Anderson [1] (Tabla 1).

El término $\beta_0 \sum (\alpha_i \cdot c_i)$ representa el octanaje ideal que tendría la mezcla si no existieran interacciones entre los componentes de diferentes características químicas. El término $\sum (\beta_i \cdot c_i)$ representa el ajuste a la no idealidad de la mezcla de octanaje. El coeficiente $(\beta_0 \cdot \alpha_i + \beta_i)$ representa el octanaje efectivo de cada grupo dentro de la mezcla.

Metodología Experimental

Recolección y análisis de muestras

Se recolectaron 67 muestras de nafta de craqueo catalítico obtenidas en la Refinería de Amuay por un periodo de un año y medio. Estas muestras fueron analizadas por cromatografía de gases y se les determinaron los octanajes RON por el método ASTM D-2699.

Adicionalmente, se recolectaron 20 muestras más de nafta de craqueo catalítico que no se incluyeron en el desarrollo de la correlación sino que se usaron para verificar la confiabilidad de la misma.

Las naftas analizadas tienen las siguientes propiedades típicas:

Gravedad, API	55
Presión de vapor Reid, psi	7 - 8
Octanaje RON/MON	92/80
Punto final de Ebullición, °C	221

Tabla 1
Definición de los grupos de componentes analizados [1]

Grupo No.	Componentes	Principal clase química
1	Componentes antes del n-butano	Olefina
2	N-butano	Parafina
3	Componentes entre n-butano e isopentano	Olefina
4	Isopentano	Isoparafina
5	Componentes entre isopentano y n-pentano	Olefina
6	N-pentano	Parafina
7	Componentes entre n-pentano y 2-metilpentano	Olefina
8	2 y 3-metilpentano y componentes entre ellos	Isoparafina
9	Componentes entre 2-metilpentano y n-hexano	Olefina
10	N-hexano	Parafina
11	Componentes entre n-hexano y benceno	Olefina
12	Benceno	Aromático
13	Componentes entre benceno y 2-metilhexano	Olefina
14	2 y 3-metilhexano y componentes entre ellos	Isoparafina
15	Componentes entre 3-metilhexano y n-heptano	Nafteno
16	N-heptano	Parafina
17	Componentes entre el n-heptano y tolueno	Olefina
18	Tolueno	Aromático
19	Componentes entre el tolueno y el 2-metilheptano	Isoparafina
20	2 y 3-metilheptano y componentes entre ellos	Isoparafina
21	Componentes entre el 3-metilheptano y el n-octano	Isoparafina
22	N-octano	Parafina
23	Componentes entre el n-octano y el etilbenceno	Nafteno
24	Etilbenceno	Aromático
25	Componentes entre etilbenceno y p-xileno	Isoparafina
26	P-xileno y m-xileno	Aromático
27	Componentes entre m-xileno y o-xileno	Isoparafina
28	O-xileno	Aromático
29	Componentes entre o-xileno y n-nonano	Parafina
30	Componentes entre n-nonano y n-decano	Nafteno
31	Desde el n-decano, inclusive, en adelante	Aromático/Parafina

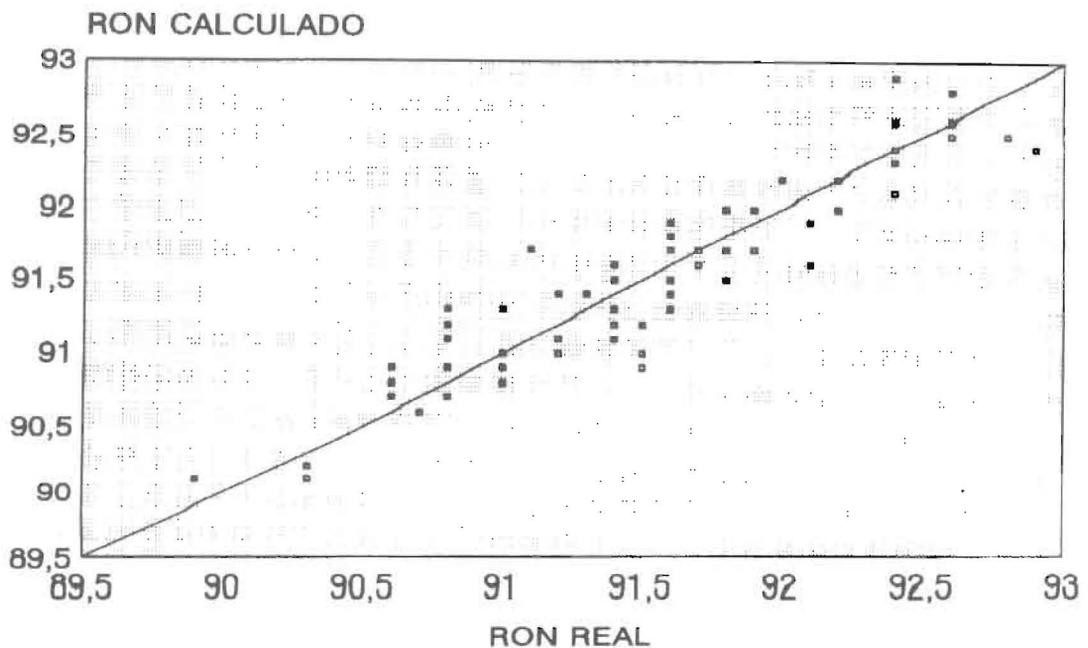


Figura 1. Comparación de octanaje RON real y calculado.

Desarrollo de la correlación

Los pasos involucrados en el desarrollo de la correlación fueron los siguientes:

1- Se determinaron las fracciones en peso de cada grupo. El grupo 25 definido por Anderson tiene un porcentaje igual a cero y no fue considerado.

2- Se determinaron los valores a_i , realizando una mezcla lineal de octanaje de los componentes que integran cada grupo. Los octanajes de los componentes puros han sido publicados por API[6].

3- Se calcularon los octanajes ideales RON de la nafta utilizando la ecuación:

$$\text{Octanaje Ideal} = \sum_{i=1}^{31} (a_i \cdot c_i) \quad (4)$$

donde:

a_i = octanaje del grupo i

c_i = fracción en peso del grupo i .

4- Para determinar el término de desviación definido en el modelo, así como el coeficiente del término de octanaje ideal, se realizó un análisis

de regresión lineal múltiple, utilizando el paquete estadístico Statgraphics[7]. Debido al elevado número de variables (30 grupos más el octanaje ideal), se utilizó el procedimiento de regresión paso a paso mixto (Stepwise regression), el cual consiste en ir agregando al modelo, una a la vez, las variables más significativas. Este procedimiento permite desechar aquellas variables que aportan poco [8,9].

5- Finalmente se aplicó la correlación desarrollada para el octanaje RON, a 20 muestras de naftas catalíticas no utilizadas previamente, con la finalidad de evaluar el grado de confiabilidad del modelo en las predicciones del octanaje.

Resultados y Discusión

Correlación para el Octanaje RON

En la correlación desarrollada las variables más significativas son:

1. Octanaje RON Ideal
2. Grupos 1, 4, 7, 13, 15, 19, 27, 28, 29 y 30

La Figura 1 muestra la relación entre el

Tabla 2
Resultados de la regresión lineal múltiple para el octanaje RON

Variable independiente	Coefficiente	Desviación estándar	Valor t
RON ideal	0.937	0.017	55.056
Grupo 1	0.277	0.091	3.037
Grupo 4	0.195	0.049	3.931
Grupo 7	0.147	0.043	3.429
Grupo 13	0.867	0.349	2.482
Grupo 15	0.295	0.066	4.440
Grupo 19	1.453	0.373	3.900
Grupo 27	0.699	0.190	3.669
Grupo 28	3.249	0.501	6.484
Grupo 29	0.935	0.196	4.757
Grupo 30	-0.596	0.084	-7.127
R ² ajustado	= 0.999993		
Desviación estándar de los residuales	= 0.261		
Factor de Durbin-Watson	= 2.181		
Grados de libertad	= 56		

octanaje calculado por la correlación y el octanaje medido experimentalmente. La Tabla 2 muestra los resultados de la regresión lineal múltiple. El coeficiente de determinación ajustado es igual a 0.999993. Este valor indica que la correlación obtenida explica en forma satisfactoria las variaciones de la variable dependiente y por tanto puede esperarse una excelente relación entre los valores de octanaje calculado por la correlación y determinado por el método ASTM D-2699, como se muestra en la Figura 1.

Todos los valores de octanaje calculados estuvieron en el rango de $\pm 0,6$ números de los valores de octanaje determinados por el método ASTM D-2699. Esta diferencia es muy satisfactoria, ya que está en el mismo orden de la repetibilidad del método ASTM D-2699 para determinar octanaje RON ($\pm 0,5$).

En la Tabla 2, también se observan los valores de t para cada coeficiente. Estos números indican si las variables son significativas o no, al compararlas con el valor de t tabulado

para N-k-1 grados de libertad para cierto nivel de confiabilidad. En este caso, para un nivel de confiabilidad del 95%, se considera que una variable es significativa si $|t| > 1,68$. Todas las variables incluidas en la correlación cumplen con este requisito.

En la Figura 2, se observan los residuales obtenidos; éstos se presentan igualmente distribuidos alrededor de cero (su media) y no muestran un patrón definido, sino aleatorio, manteniéndose siempre dentro de los límites de $\pm 0,6$ números. Esto se confirma también con el valor del factor de Durbin-Watson de los residuales el cual es de 2,181 (ver Tabla 2), lo cual significa que no existe autocorrelación entre los mismos. Adicionalmente los residuales mostraron que cumplen con la distribución normal.

En la Figura 3, se comparan los octanajes medidos y calculados para 20 muestras no utilizadas en el desarrollo de la correlación. Se observa que el octanaje calculado sigue muy bien al octanaje determinado por el método

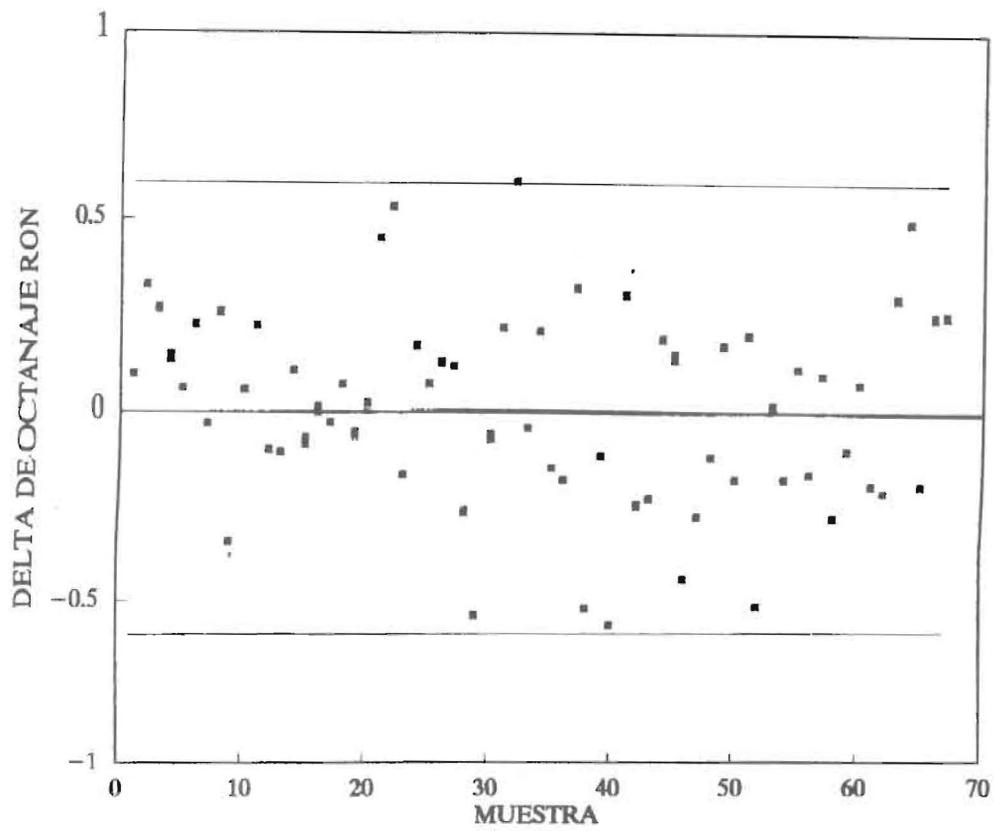


Figura 2. Residual entre octanaje RON real y calculado (muestras utilizadas en el desarrollo de la correlación).

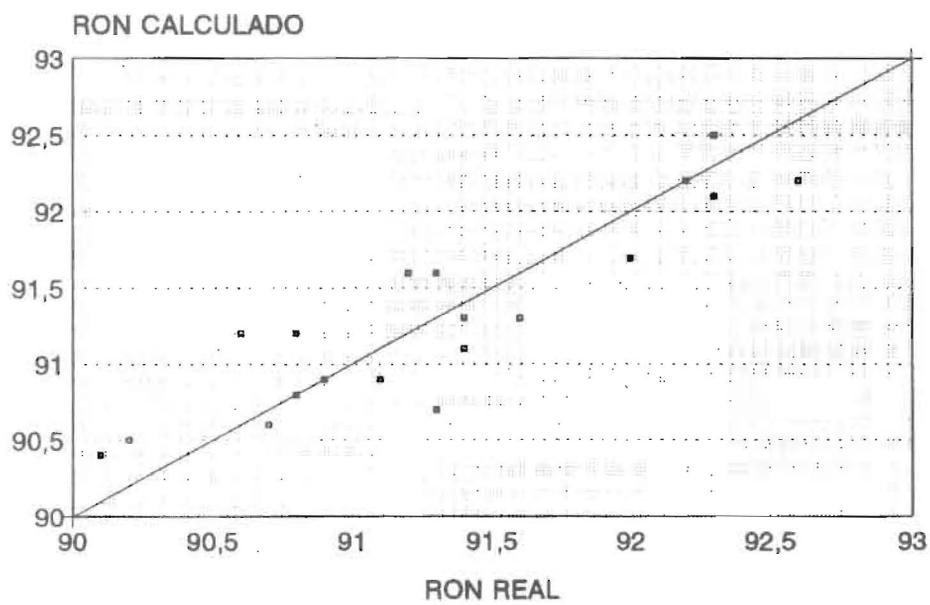


Figura 3. Comparación entre octanaje RON real y calculado (muestras no utilizadas en el desarrollo de la correlación).

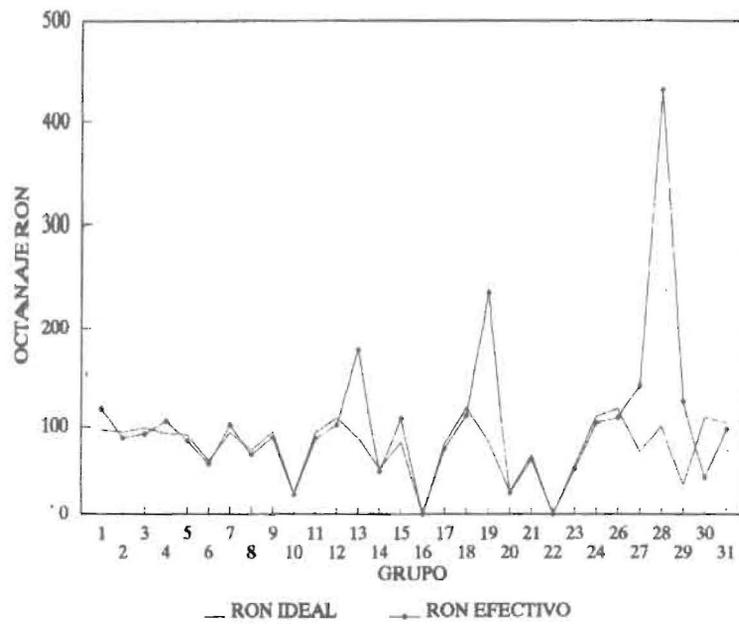


Figura 4. Relación entre octanaje RON ideal y efectivos para cada grupo de componentes.

ASTM D-2699 y los residuales se mantienen en el rango de $\pm 0,6$ números, lo cual es satisfactorio.

Maximización del Octanaje RON

En la Figura 4 se observa la relación entre el octanaje RON ideal y el octanaje RON efectivo para cada grupo de componentes. El octanaje RON efectivo muestra la contribución real de cada grupo al octanaje RON de la mezcla. La mayoría de los valores de octanaje ideal y efectivo son semejantes tal como era esperado, ya que aún cuando el octanaje no mezcla en forma lineal, el contribuyente principal al octanaje de la mezcla es el aporte que cada componente da a la misma de acuerdo a su propia naturaleza. Sin embargo, existen tres grupos que tienen una contribución mayor al octanaje de la mezcla. Estos son los grupos 13, 19 y 28: olefinas, isoparafinas y alquil-bencenos (ver Tabla 1), lo cual coincide con lo publicado en la literatura [5,10,11,12].

Los grupos 10, 16 y 22 (normal-parafinas) tienen la contribución más baja al octanaje RON de la mezcla. En base a esto, para incrementar el octanaje RON, deben maximizarse básicamente

los compuestos olefinicos, isoparafínicos y aromáticos presentes en los grupos 13, 19 y 28.

Conclusiones

1- El octanaje RON puede correlacionarse con la composición de la nafta catalítica determinada por cromatografía de gases, según el modelo no ideal:

$$\text{Octanaje} = \text{Octanaje Ideal} + \text{desviación } \delta$$

$$\text{Octanaje} = \beta_0 \cdot \left[\sum_{i=1}^{31} (\alpha_i \cdot c_i) \right] + \sum_{i=1}^{31} (\beta_i \cdot c_i)$$

2- La correlación obtenida permite predecir el octanaje RON con una confiabilidad de $\pm 0,6$ unidades. Este límite es altamente satisfactorio ya que está en el mismo orden de la repetibilidad del método ASTM D-2699.

3- Los componentes que tienen un mejor aporte al octanaje RON son las olefinas, las isoparafinas y los alquil-bencenos, presentes en los grupos 13 (etilpenteno, metilhexenos, hexadieno, ciclohexeno), 19 (dimetilhexano, trimetilciclopentano), y 28 (o-xileno).

Referencias Bibliográficas

1. Anderson, P.C., Sharkey, J.M. and Walsh, R.P., Calculation of the Research Octane Number of motor gasolines from chromatographic data and a new approach to motor gasoline quality control, *J. Inst. Pet.*, 59(1972), 83.
2. American Petroleum Institute, "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons", API Research Project 45, American Society for Testing Materials, 1958.
3. Huskey, D. and Ehrmann, U., Determinación de octanaje RON mediante cromatografía de gases en columnas capilares. Informe Técnico Intevep, Abril 1988.
4. Rusin, M.H., Chung, H.S. and Marshall, J.F., A Transformation Method for Calculating the Research and Motor Octane Numbers of gasoline blends, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20(1981), 195.
5. Habib, E. T., Effect of catalyst, feedstock and operating conditions on the composition and octane number of FCC gasoline. Presentation before the ACS Symposium Division of Petroleum Chemistry, Miami, Fl. Sept 10-15, 1989.
6. Cotterman, R. L., Plunkee, K. W., Effects of Gasoline composition on Octane number. Presentation before the ACS Symposium Division of Petroleum Chemistry, Miami, Fl. Sept 10-15, 1989.
7. Statistical Graphics Corporation, *Statgraphics*, versión 4.0, 1987.
8. Wittink, D., *The Application of Regression Analysis*; Allyn and Bacon Inc, 1988.
9. Makridakis, S. and Wheelwright S., *Forecasting: Methods and Applications*; John Wiley, Segunda Edición, 1983.
10. Marcilly, C., Bourgogne, M., FCC gasoline: What is behind Octane. Presentation before the ACS Symposium Division of Petroleum Chemistry, Miami, Fl. Sept 10-15, 1989.
11. Brevoord, E., Yung, K.Y. and Pouwels A.C., Octane Enhancement Performance Review, Akzo Catalyst Symposium. Fluid Catalytic Cracking, 1991.
12. NPRA (National Petroleum Refiners Association), Q&A Sessions 1986, p. 40-44.

Recibido el 24 de Enero de 1994

En forma revisada el 10 de Junio de 1994