

Elección de la alimentación para los hornos de pirólisis con vapor

Antonio López Cabanes, Antonio Bódalo Santoyo, Gloria Villora Cano, Gonzalo
Alonso Díaz-Marta
Departamento de Química Técnica, Universidad de Murcia

Recibido: 1-3-85
Aceptado: 7-11-85

Feedstocks selection to steam-cracking furnaces

Summary: The object of this work is to study by the hand the literature the factors which condition the choice of the raw material suitable for use as feedstock of steam cracking furnaces. These factors, aside from market conditions, are the availability and preparation of the load, the operating conditions and the yields of the main products. We conclude that the most economic solution is to pyrolise a light gas-oil which requires less inversion expenditure, allowing good yields to be obtained without employing excessively strong conditions.

Key-words: Steam cracking, feedstock, furnaces.

El aumento en la demanda de productos base de la Industria Petrolquímica, olefinas, diolefinas y aromáticos, unido tanto al alto consumo actual en combustibles hidrocarbonados como a los problemas de carestía y escasez de crudos, lleva consigo el que haya que poner un especial cuidado en la elección del hidrocarburo, o fracción petrolífera, a alimentar a los hornos de pirólisis («steam cracking») (1).

En principio esta operación admite alimentaciones que van desde etano a gas-oil pesado, e incluso el propio crudo. Dentro de ellas, la nafta es la de mayor utilización (2, 3) aunque la tendencia actual es utilizar fracciones más pesadas, como queroseno o gas-oil, como posibles alternativas a aquélla (4).

No obstante, la elección de una determinada fracción como alimentación a las plantas de pirólisis, viene condicionada en primer lugar, por la cantidad y calidad de las materias primas disponibles, que dependerán a su vez de las condiciones de mercado, tanto técnicas como económicas, en cada período determinado. Como, por otro lado, la demanda de los principales productos obtenidos en la piró-

lisis de cualquier hidrocarburo, también se ve afectada por las anteriores condiciones de mercado, se concluye que se hace cada vez más necesario diseñar otras plantas con suficiente flexibilidad (5).

En una situación general en la que se disponga de todas las alimentaciones y se pueda elegir la adecuada pensando sólo en el proceso en sí, son tres los factores que condicionan la elección de la materia prima a pirolizar: La disponibilidad y preparación de la carga, las condiciones en que se producirá la pirólisis de dicha carga y los rendimientos de los principales productos (6).

De la aplicación de estos tres factores se reducirá a un pequeño número el conjunto de alimentaciones posibles, que tras un proceso de optimización adecuado a cada ámbito económico-industrial permitirá la elección definitiva del producto a pirolizar.

A continuación se analizan los mencionados factores recogiendo los estudios de los principales investigadores en este campo para distintos hidrocarburos y fracciones hidrocarbonadas con el objetivo de estimar, de forma cualificada, el óptimo global.

PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Para cualquier proceso, la elección de la alimentación está determinada en primer lugar por la disponibilidad de la misma en cantidad suficiente y que requiera una preparación suficientemente sencilla, que la haga susceptible de su utilización industrial.

Bajo estos dos aspectos es obviamente el petróleo crudo la alimentación de mayor interés, ya que se obtiene directamente y en cantidad suficiente, al menos comparado con las otras posibles alimentaciones. No obstante su utilización plantea serios problemas, ya que se obtienen grandes cantidades de pesados así como de impurezas que hay que eliminar, como ocurre con el azufre, y que lo hacen poco rentable en la actualidad (7, 8).

A continuación se situarían los productos obtenidos en la torre de destilación de crudo, como son los gases licuados del petróleo (LPG), la nafta, el queroseno, el gas-oil o el fuel-oil. Atendiendo a los factores considerados en este punto, cualquiera de estas fracciones será igualmente factible para su uso como alimentación de pirólisis, por lo que habrán de ser otros condicionantes los que lleven a descartarse por alguna de ellas.

Y por último se encontrarían, los hidrocarburos puros obtenidos a partir del tratamiento de las anteriores fracciones. Pirolizar etano, propano, pentano..., permite una realización más sencilla de la operación suministrando aceptables rendimientos en los productos de interés (9, 10, 11, 12), sin embargo el volumen de la inversión necesaria para su obtención les hace industrialmente inviables.

No obstante, hay casos, como ocurre con el etano obtenido en la pirólisis de nafta, en que resulta rentable reciclar tales hidrocarburos al reactor de pirólisis, ya que se obtienen como subproductos de la operación (13).

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Resulta evidente que para cada tipo de alimentación existirán unas condiciones de operación óptimas, que serán diferentes para cada una de las posibles cargas y función de la distribución de productos que se desee obtener. Por otro lado, resulta difícil estudiar aisladamente el efecto de cada una de las variables de operación, debido a que sus efectos están estrechamente relacionados, como ocurre con temperatura y tiempo de residencia o con la presión y la relación de dilución.

En cualquier caso hay que considerar que las condiciones menos forzadas resultarán más económicas, aunque puede ocurrir que no proporcionen los mejores resultados, lo que llevaría, de nuevo, a la necesidad de una optimización.

La temperatura es la variable que ejerce mayor influencia sobre los resultados de la pirólisis, sea cual fuere la alimentación utilizada, y su intervalo de variación es función tanto de la carga a tratar como de los resultados deseados.

En condiciones de máximo rendimiento en etileno, se representa en la figura 1 la temperatura de salida del reac-

tor de pirólisis, siempre superior a 800°C, frente al número de átomos de carbono de la alimentación (14, 15, 7, 6). En ella se observa cómo la temperatura disminuye al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos gaseosos, mientras que para las fracciones líquidas más pesadas, la temperatura de tratamiento aumenta con el peso molecular. El motivo de esta variación puede encontrarse en el hecho de que el etileno es producto de reacción primario para las cargas más ligeras, pero no para las pesadas.

C ₂ : Etano	N: Nafta
C ₃ : Propano	Q: Queroseno
C ₄ : Butano	GO: Gas-oil
C ₅ : Pentano	C: Crudo

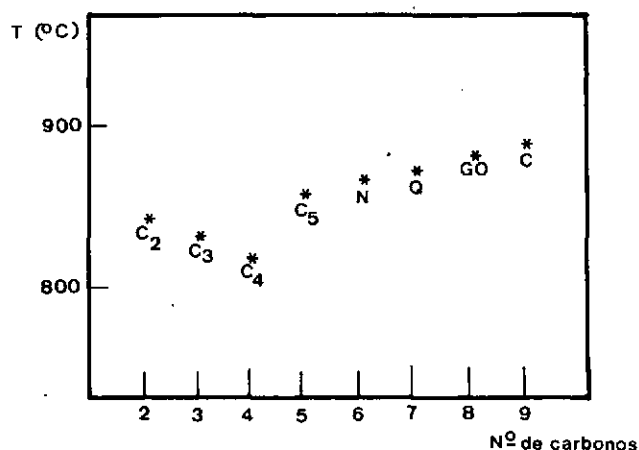
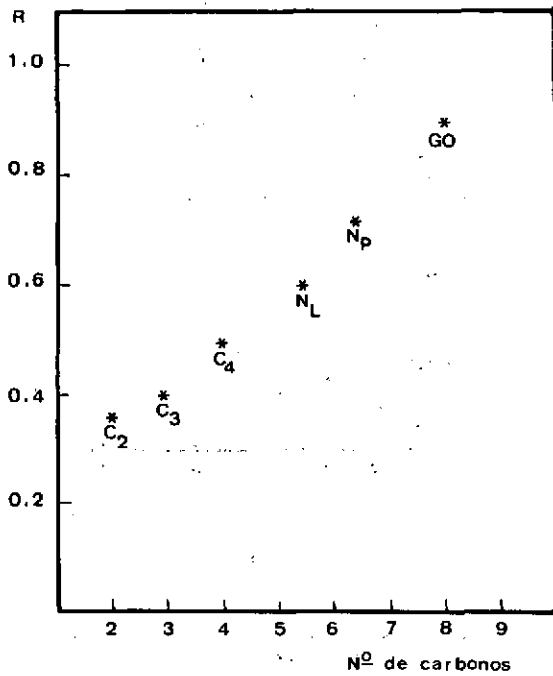


FIGURA 1. Variación de la temperatura de salida del reactor de pirólisis con el número de carbonos de la alimentación, en condiciones de máximo rendimiento en etileno.

El valor de la presión de trabajo en los procesos industriales sufre pocas fluctuaciones, ya que viene fijado por el funcionamiento general de la planta, y suele estar para cualquier alimentación próximo a 1 atm. en la salida del reactor (12, 7, 14).

El tiempo de residencia, tampoco influye apreciablemente en la elección de la alimentación. Para cargas ligeras, como etano, propano o butano, se ha comprobado que una variación de 0'2 a 1'2 segundos no influye en los resultados (16). En cambio, para cargas más pesadas se trabaja con tiempos de reacción de 0'3 a 0'5 segundos (14, 17) dependiendo de que se quiera aumentar el rendimiento en uno u otro producto, teniendo en cuenta que los tiempos menores aumentan la selectividad en los productos primarios de reacción.

Por último, la relación de dilución utilizada, aumenta notablemente con el peso molecular de la alimentación, como se observa en la figura 2 (17, 18, 6), en la que varía desde 0'3-0'4 para etano hasta 0'8-1'0 para petróleo crudo.



C₂: Etano N_L: Nafta ligera
 C₃: Propano N_p: Nafta pesada
 C₄: Butano GO: Gas-oil

FIGURA 2. Variación de la relación de dilución con el número de carbonos de la alimentación.

RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS

Generalmente, el factor clave determinante de la elección de la alimentación, es la distribución de los rendimientos de los productos contenidos en el efluente, condicionada a su vez por las necesidades y precios del mercado en cada momento.

Según esto, si interesa dirigir el proceso hacia la producción de etileno, es claramente el etano el que proporciona los mayores rendimientos (7, 9, 19). Si además interesa obtener propileno y butadieno, convendrá pirolizar un destilado medio (nafta o queroseno), y, por último, si también se quieren obtener buenos rendimientos en aromáticos, es la nafta la alimentación que proporciona los mejores resultados (7, 14).

De forma gráfica se representan en las figuras 3, 4, 5 y 6 los rendimientos esperados de etileno, propileno, butadieno y aromáticos respectivamente, frente al número de carbonos de la alimentación (6). En ellas puede observarse, en concordancia con lo anteriormente comentado, como el rendimiento en etileno obtenido al pirolizar etano es mucho mayor que para las otras alimentaciones, disminuyendo además al aumentar el peso molecular de aquélla.

La figura 4, muestra cómo disminuye de forma lineal el rendimiento en propileno al pasar de pirolizar propano a

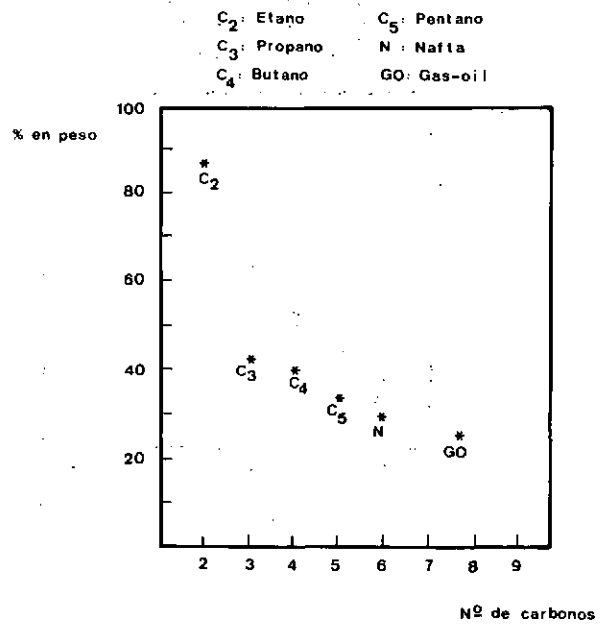


FIGURA 3. Variación del rendimiento en etileno con el número de carbonos de la alimentación.

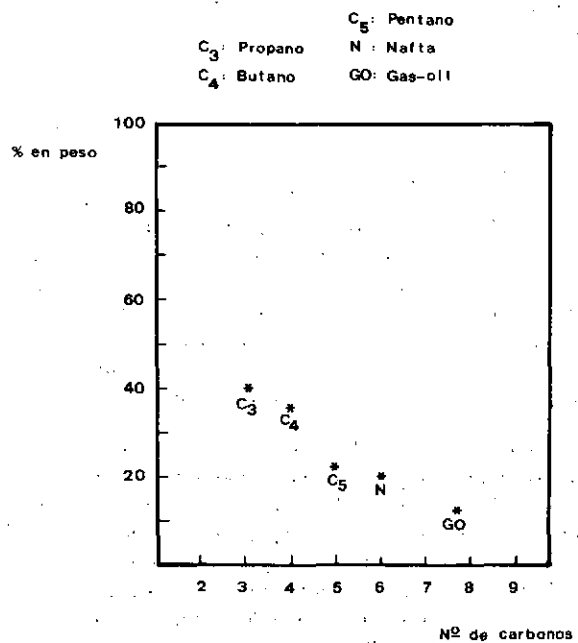


FIGURA 4. Variación del rendimiento en propileno con el número de carbonos de la alimentación.

otras alimentaciones más pesadas. Al contrario ocurre con el rendimiento en butadieno (figura 5), que aumenta con el número de carbonos de la alimentación desde etano a gas oil. Y en la figura 6 puede observarse claramente un má-



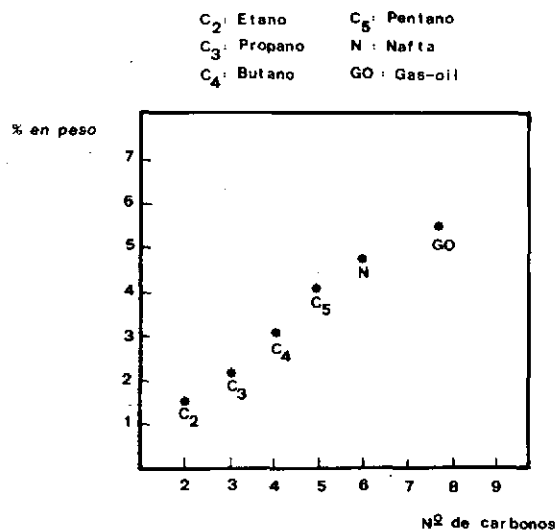


FIGURA 5. Variación del rendimiento en butadieno con el número de carbonos de la alimentación.

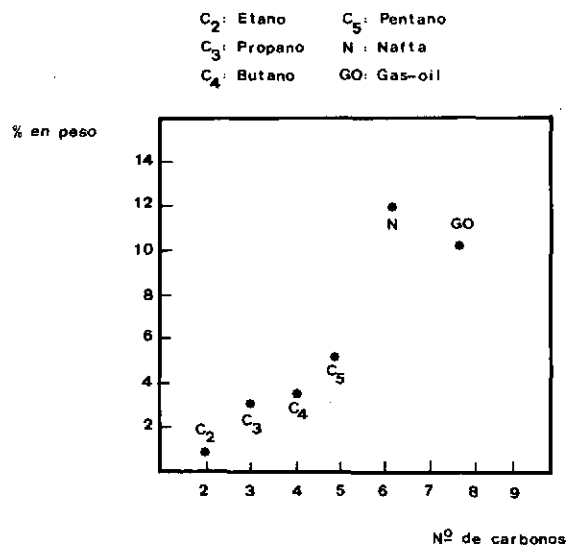


FIGURA 6. Variación del rendimiento en aromáticos con el número de carbonos de la alimentación.

ximo en el rendimiento en aromáticos cuando es nafta la alimentación pirolizada.

CONCLUSIONES

Aunque resulta de gran dificultad poder definir, incluso sólo de una forma cualitativa, la alimentación óptima para el proceso de pirólisis con vapor, resulta claramente evidente que para que una planta resulta óptima en su operación ha de estar posibilitada para tratar diferentes alimentaciones, que fluctuarán en función de las existencias y precios en el mercado tanto de materias primas como de los productos resultantes. Por este motivo aparece cada vez con más fuerza la alternativa de pirolizar en el futuro destilados cada vez más pesados.

Teniendo en cuenta los factores comentados en los apartados anteriores cabe concluir, como hace Verde y col. (20) que incluyen además factores económicos, que la solución más económica es pirolizar un gas-oil ligero (gas-oil de vacío) que requiere menores gastos de inversión, permitiendo obtener buenos rendimientos en los productos de mayor interés, sin requerir el uso de condiciones de operación excesivamente forzadas.

BIBLIOGRAFÍA

- ILLES, V., SZALAI, O., CSERMELY, Z., *Ind. and Lab. Pyr.*, A.C.S. Sym. Ser., 32, 423-443 (1976).
- KNAUS, J. A., PATTON, J. L., *CHEM. Eng. Progr.*, 67, (8), 57-61 (1961).
- ZDONIK, S. B., GREEN, E. J., HALLEE, L. P., *OIL & GAS, J.*, 75-80, Diciembre 19 (1976).
- HIRATO, M., YOSHIOKA, S., *Chem. Econ. & Eng. Rev.*, 5 (1), 46-52 (1973).
- SHU, W. R., ROSS, L. L., PANG, K. H., *OIL & GAS, J.*, 72-79, Septiembre 3 (1979).
- ALONSO DÍAZ-MARTA, G. L., Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas, Universidad de Murcia (1984).
- CHAUVEL, A., LEFEBVRE, G., RAIMBAULT, C., «*Le Steam Cracking*», I.F.P. (1977).
- HATCH, L. F., MATAR, S., *Hydrocarbon Process*, Marzo, 129-139 (1978).
- ZDONIK, S. B., GREEN, E. J., HALLEE, L. P. *OIL & GAS, J.* 40-47, Enero 2 (1967).
- ROSS, L. L., SHU, W. R., BRAUN, C. F., *OIL & GAS, J.*, 58-64, OCTUBRE (1977).
- VAN DAMME, P. S., NARAYANAN, S., FROMENT, G. F., *AICHE, J.*, 1.065-1.073 (1975).
- LÓPEZ CABANES, A., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1982).
- SCHUTT, H. C., *CHEM. Eng. Prog.*, 43, 103-117 (1947).
- VÍLLORA CANO, M. G., Tesis Doctoral, Universidad de Murcia (1983).
- BLIECK, J. L., GOOSENS, A. G., *Hydrocarbon Process.*, Marzo 76-80 (1971).
- LEPRINCE, P., CHAUVEL, A., CATRY, J. P., CASTEX, L., «*Procédés de Pétrachimie*», Ed. Technip (1971).
- VIRK, P. S., KOROSI, A., WOEBCKE, H. N., *Adv. in Chem. Ser.* 183, A.C.S., 153-174 (1979).
- FROMENT, G. F., VAN DE STEEN, B.O., VAN DEN BERGHE, P. J., GOOSENS, A. G., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 15, 495-504 (1976).
- KINNEY, R. E., CROWLEY, D. J., *Ind. Eng. Chem.*, 46 258-264 (1954).
- VERDE, L., MORENO, S., RICARDI, S., *Hydrocarbon Process*, Octubre, 65-70 (1977).