



Evaluación de los productos minoritarios en la pirólisis de pentano y de nafta

Gloria Villora Cano, Antonio López Cabanes, Antonio Bódalo Santoyo
Departamento de Química Técnica. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia.

Recibido: 29-1-86
Aceptado: 23-10-86

Evaluation of the by-products in the n-pentane and naphtha pyrolysis

Summary. In this paper the experimental distribution of the by-products of the effluent from a pyrolysis reactor is presented, when n-pentane and naphtha were fed. The results from the chromatographic analysis enable, at showing, the graphic evaluation of the yields as a function of the operation severity.

Keywords: By-products, pyrolysis, n-pentane, naphtha.

INTRODUCCIÓN

Para llevar a cabo el correcto diseño de un reactor de pirólisis de hidrocarburos, para unos costes de alimentación y precios de productos fijos, el diseñador debe encontrar la relación existente entre los parámetros que inciden sobre dicho diseño y los rendimientos de los productos que desean obtenerse. Estos parámetros se dividen en dos grupos: las variables de operación propiamente dichas (naturaleza de la alimentación, tiempo de residencia, temperatura, relación vapor de agua a hidrocarburos, presión de salida y pérdida de carga en el serpentín), y los denominados parámetros económicos (velocidad de alimentación de hidrocarburos, longitud total del serpentín, diámetro del tubo reactor y temperatura máxima de la pared).

Cuando un hidrocarburo o una mezcla de éstos se somete a una operación de pirólisis se obtiene un extenso número de componentes. Estos, se distribuyen de menor a mayor peso molecular, desde hidrógeno y metano hasta aromáticos polinucleados de alto peso molecular e incluso coque. Sin embargo, aunque los componentes esenciales

se encuentran en el efluente de pirólisis de cualquier alimentación hidrocarbonada, sus proporciones relativas dependen fundamentalmente de las características de dicha alimentación y de las condiciones en que se realiza la descomposición térmica.

Las principales variables que afectan a la distribución de productos son: la composición de la alimentación, el grado de descomposición o severidad, el nivel de temperatura, la velocidad de alimentación o tiempo de residencia y la presión parcial de hidrocarburo (1), correspondiendo la influencia más importante a la severidad de la operación (2, 3). El efecto de estas variables sobre el espectro de productos obtenidos puede resumirse de forma general como sigue: un aumento de la temperatura provoca un incremento de los rendimientos totales en olefinas y diolefinas, particularmente etileno y butadieno, y una disminución de los correspondientes a metano y líquidos pesados (8, 9, 10, 11).

En trabajos anteriores (12, 13) los autores efectuaron un estudio de la distribución de los principales productos que componen la corriente efluente de un reactor de pirólisis,



usando como alimentaciones n-pentano y una nafta «full range». El objetivo del presente trabajo es la evaluación de los rendimientos de los productos considerados como minoritarios, bien porque presenten una importancia secundaria desde el punto de vista de su aplicación directa, bien porque fueron evaluados conjuntamente con otros componentes como fracción y no como tales productos individuales.

PROGRAMA EXPERIMENTAL

Los datos experimentales se han obtenido en un reactor tubular en condiciones no isotérmicas y no isobáricas a escala de planta piloto, cubriendo los intervalos de condiciones de operación que se muestran en las tablas I y II, correspondientes a n-pentano y nafta, respectivamente.

La distribución de productos como función de la intensidad de la operación de pirólisis o severidad ha sido estudiada por diversos autores, utilizando diversas definiciones para esta variable. Así, Zdonik y col. (14) utilizan la «Kinetic Severity Function» (KSF), Dente y col. (15) la relación propileno/etileno, Fernández y Solomon (11) la relación metano/etileno, Shu y col. (16) el «Cracking Severity Index» (CSI), Szepsy y col. (17) la «Severity Function» (SF), Illes y col. (18) la BKSF, aunque todas íntimamente relacionadas (19).

En este trabajo se ha optado por el uso de la KSF (20) como variable representativa de la severidad, dada su amplia utilización industrial, lo cual llevó a la elección de n-pentano como componente clave debido a que se presenta frecuentemente tanto en las alimentaciones de los hornos industriales de pirólisis como en los efluentes, mientras que no se forma en la reacción de pirólisis. Los intervalos de KSF correspondientes a las condiciones de operación expuestas han sido de 1'26 a 3'88 para n-pentano y 1'80 a 4'86 para nafta.

El análisis de los efluentes gaseosos del reactor se ha efectuado mediante cromatografía, utilizando una columna de referencia y tres columnas analíticas, cada una de las cuales resuelve una parte del análisis de la mezcla, dada la complejidad de su composición.

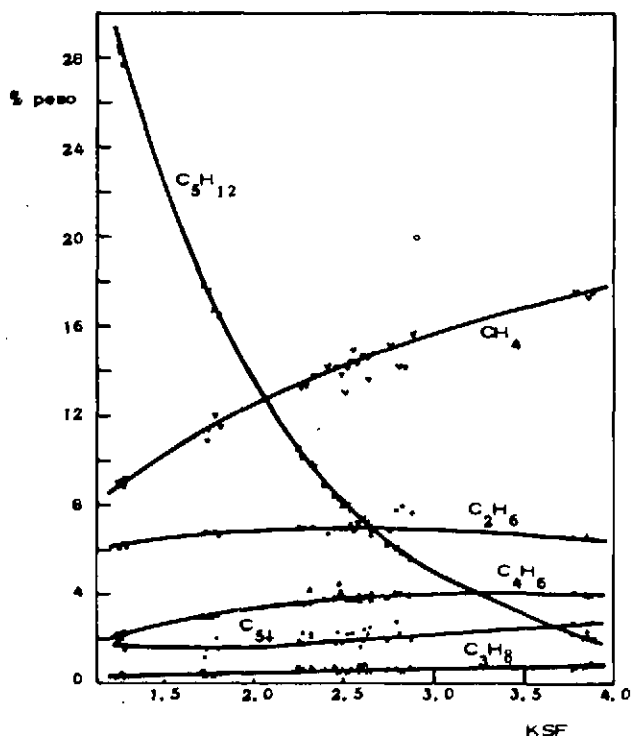


FIGURA 1. Rendimientos de: metano, etano, propano, pentano, butadieno 1-3 y C_{5+} , frente a severidad (KSF), para pirólisis de n-pentano.

TABLA I
Condiciones de operación experimentadas para la pirólisis de n-pentano

Variable	Intervalo estudiado
Velocidad de alimentación, g/h	1320-2000
Relación agua/hidrocarburo (en peso)	0'721-0'470
Presión de salida, kg/cm ² (man.)	0'72-0'98
Temperatura máxima del perfil, °C	810-880

TABLA II
Condiciones de operación experimentadas para la pirólisis de nafta

Variable	Intervalo estudiado
Velocidad de alimentación, g/h	1140-2000
Relación agua/hidrocarburo (en peso)	0'392-0'914
Presión de salida, kg/cm ² (man.)	0'75-1'25
Temperatura máxima del perfil, °C	826-886

RESULTADOS

Los resultados obtenidos del análisis se han representado gráficamente, en las figuras 1 a 4 para n-pentano y 5 a 8 para nafta, en función de la KSF. En ellas los puntos corresponden a los valores experimentales, mientras que las líneas continuas se han trazado siguiendo el hábito de los puntos.

En las figuras 1 a 4 correspondientes a n-pentano se observa que:

- Al aumentar la KSF aumentan las proporciones de:
 - hidrógeno, de una forma completamente lineal en el intervalo estudiado.
 - metano,
 - acetileno,
 - etano, hasta alcanzar una KSF de 2'5-2'8 en que empieza a disminuir,
 - propadieno, que aumenta también de forma lineal,
 - metil acetileno (propino),
 - propano,
 - butadieno, aunque parece llegar a su proporción máxima en una zona cercana a las máximas severidades alcanzadas en la experimentación,
 - trans-buteno, que alcanza enseguida su valor máximo, manteniéndose en ese valor hasta alcanzar una KSF próxima a 3'0 en que empieza a disminuir,
 - cis-buteno, al que le ocurre algo similar al hidrocarburo anterior,
 - benceno, cuya proporción aumenta de una forma muy rápida a partir de una KSF de 1'7-1'8,
 - tolueno.

—Mientras que al aumentar la KSF disminuyen las proporciones de:

- i-buteno, que en buena lógica habría alcanzado su valor máximo a un valor de KSF menor de los utilizados experimentalmente,

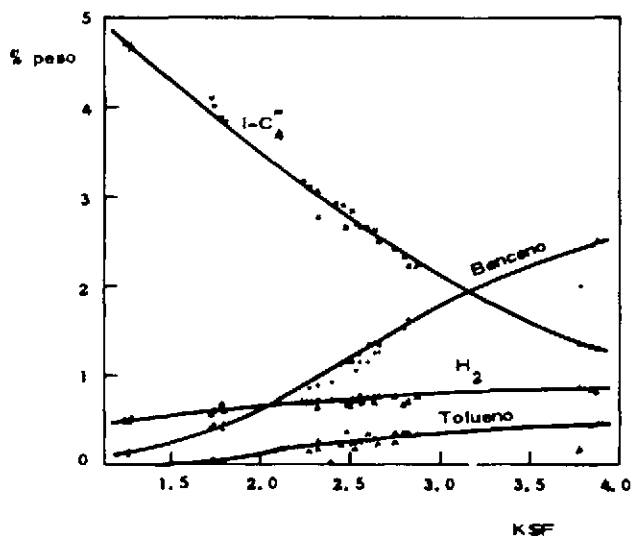


FIGURA 2. Rendimientos de: isobuteno, benceno, hidrógeno y tolueno, frente a severidad (KSF), para pirólisis de n-pentano.

- n-pentano, como es lógico, ya que sobre su disminución se define la KSF,
- C^{5+} indeterminados, que disminuyen hasta alcanzar una KSF de 1'7-1'8 en que comienzan a aumentar, como consecuencia de las polimerizaciones.

Por otro lado, en las figuras 5 a 8 correspondientes a los ensayos en los que se utilizó nafta como alimentación, puede observarse de acuerdo con la bibliografía consultada, que:

Cuando aumenta la KSF se incrementan las proporciones de:

- hidrógeno,
- metano,
- metil acetileno, hasta una KSF de 3-3'25, a partir de la cual disminuye ligeramente,
- propadieno, que experimenta una variación similar a la de metil acetileno,
- etano, que sufre un ligero aumento.

Sin embargo, cuando aumenta la KSF disminuyen las proporciones de:

- trans-buteno
- cis-buteno
- n-butano
- buteno-isobuteno
- n-pentano
- butadieno 1-3

Mientras que permanecen aproximadamente constantes en el rango de experimentación las de:

- propano
- acetileno

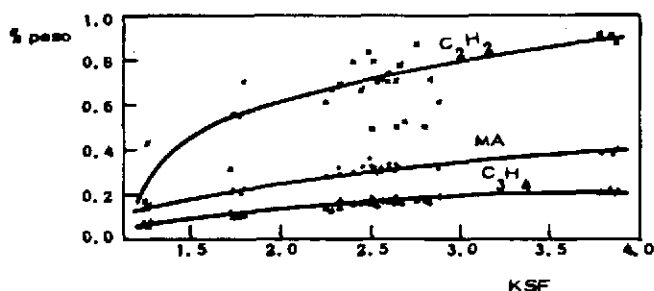


FIGURA 3. Rendimientos de: acetileno, metilacetileno, y propadieno, frente a severidad (KSF), para pirólisis de n-pentano.

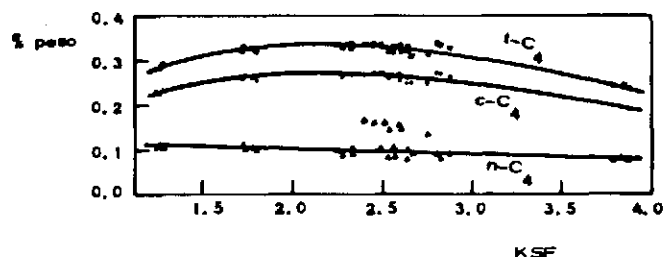


FIGURA 4. Rendimientos de t-buteno-2, c-buteno-2 y n-butano frente a severidad (KSF), para pirólisis de n-pentano.

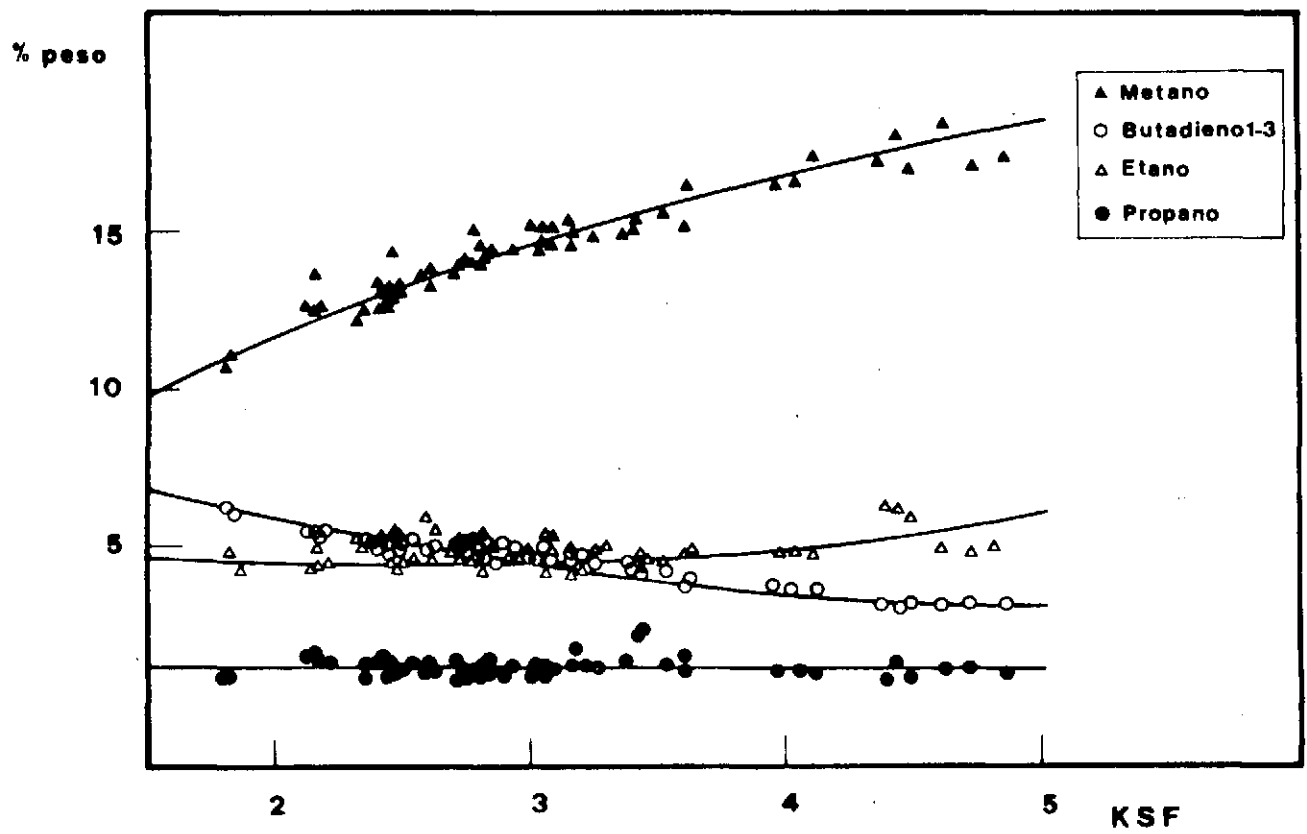


FIGURA 5. Rendimientos de: metano, butadieno 1-3, etano y propano, frente a severidad (KSF), para pirólisis de nafta.

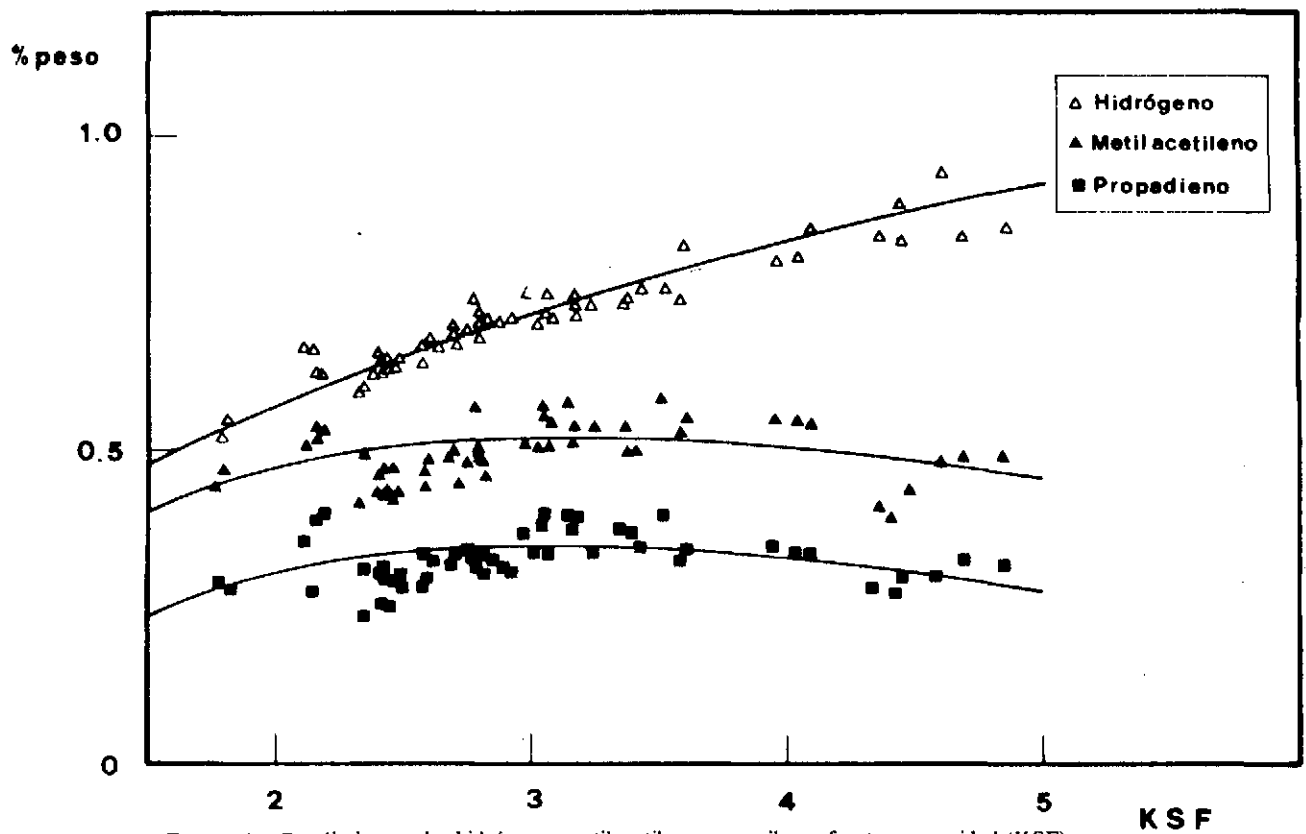


FIGURA 6. Rendimientos de: hidrógeno, metilacetileno y propileno, frente a severidad (KSF), para pirólisis de nafta.

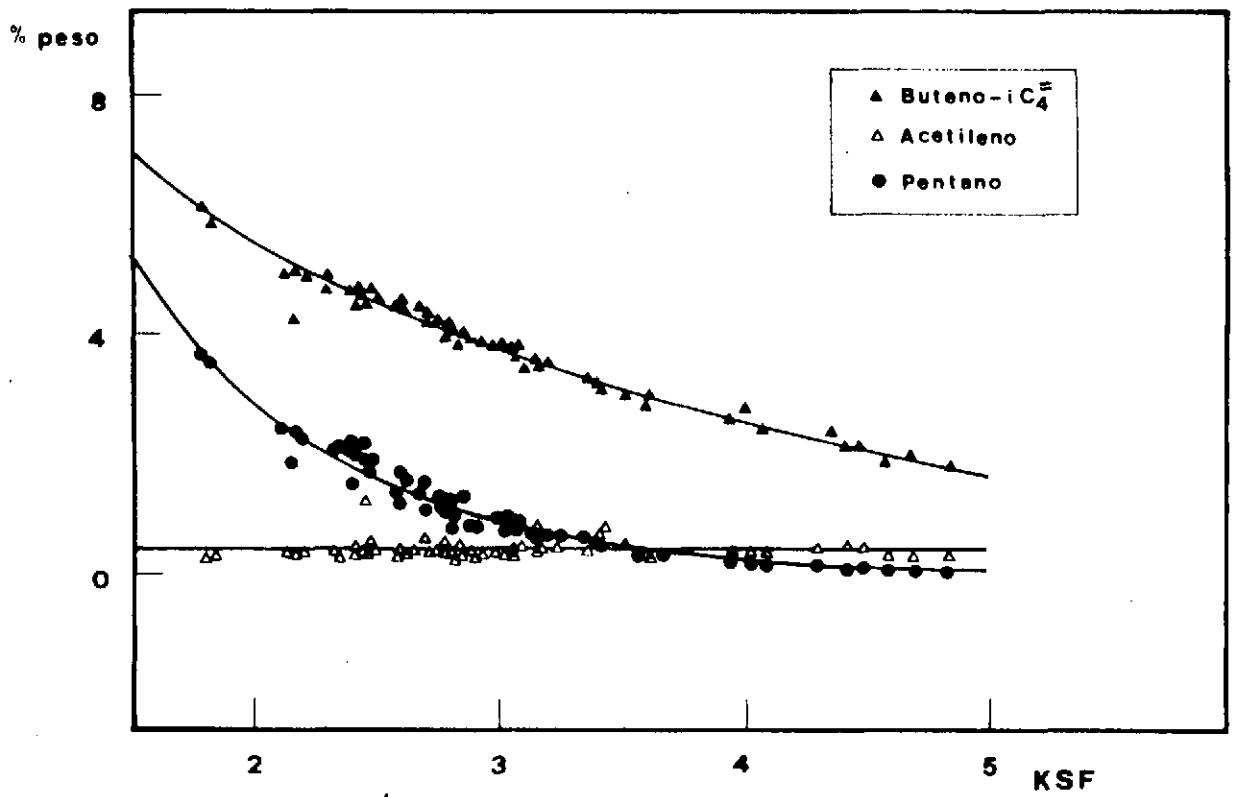


FIGURA 7. Rendimientos de: t-buteno-2, c-buteno-2 y n-butano, frente a severidad (KSF), para pirólisis de nafta.

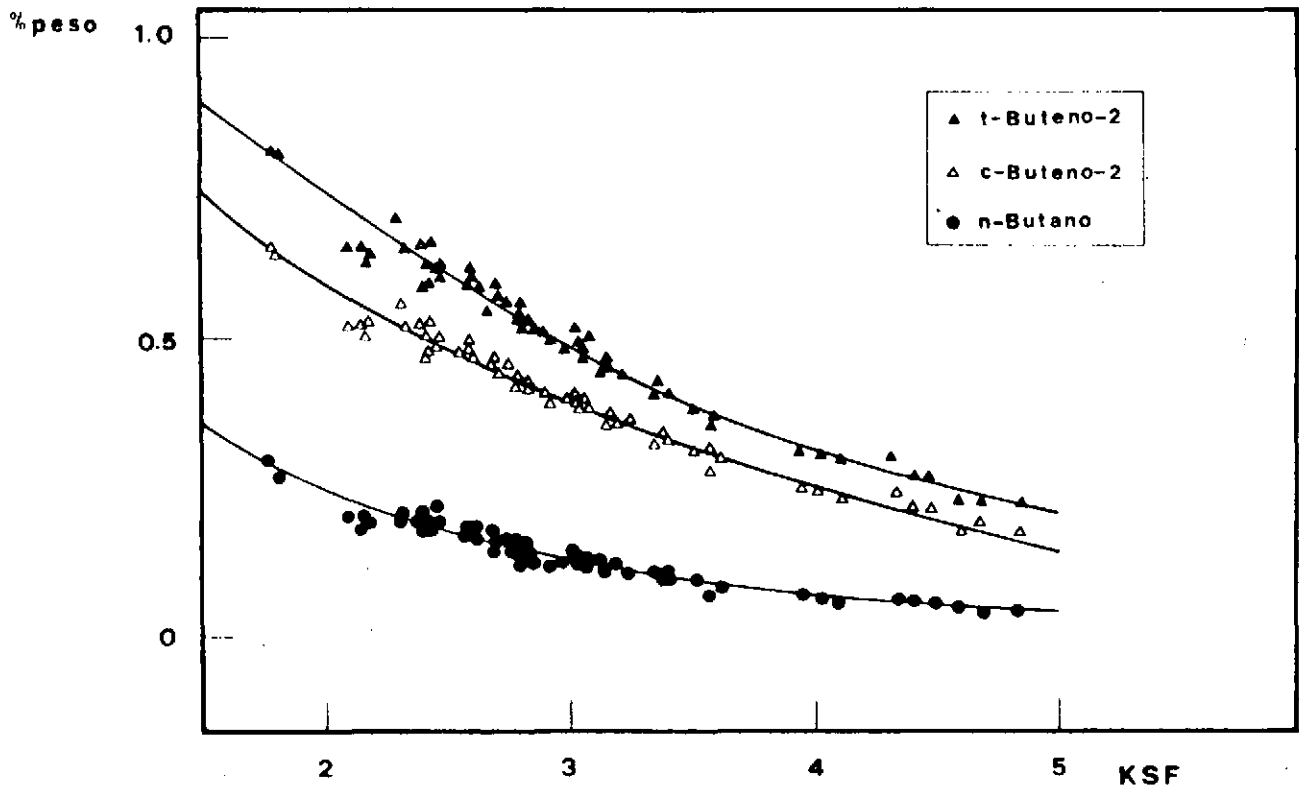


FIGURA 8. Rendimientos de: buteno-isobuteno, acetileno y n-pentano, frente a severidad (KSF), para pirólisis de nafta.

CONCLUSIONES

El análisis de los efluentes gaseosos de un reactor de pirólisis para n-pentano y nafta ha permitido obtener el rendimiento de los productos secundarios y de aquellos otros que habían sido evaluados de forma conjunta como constituyentes de una fracción, lo cual, para alguno de ellos como butadieno o butenos, tiene indudable valor industrial.

Estos resultados pueden servir de base para un tratamiento matemático posterior o simplemente para la evaluación gráfica de los rendimientos conocido el valor alcanzado por la severidad de la operación.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 ZDONIK, S. B.; GREEN E. J.; HALLEE L. P.; OIL GAS J.: Agosto 21, 86-89 (1967).
- 2 DAVIS H. G.; KEISTER, R. G.: Ind. Lab. Pyrolyses, ACS Symp. Ser., 32, 392-411 (1976).
- 3 ROSS, L. L.; SHU, W. R.: Adv. in Chem. Ser. 183, Am. Chem. Soc., 129-152 (1979).
- 4 SHAH, M. J.: Ind. Eng. Chem., 59 (5), 70-85 (1967).
- 5 LEFTIN, H. P.; NEWSOME, D. S.; WOLFF, T. J.; YARZE, J. C.: Ind. Lab. Pyrolyses, ACS Symp. Ser., 32, 373-391 (1976).
- 6 VANDERKOOI, W. N.: Prep. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc., 19 (1), 124-139 (1974).
- 7 HIRATO M.; YOSHIOHA, S.: Inter, Chem. Eng. 13 (2), 347-355 (1973).
- 8 CHAMBERS, L. E.; POTTER, W. S.: Hydrocarbon Process., enero, 121-126 (1974).
- 9 CHAMBERS, L. E.; POTTER, W. S.: Hydrocarbon Process., marzo, 95-100 (1974).
- 10 SCHUTT, H. C.; ZDONIK, S. B.; OIL GAS J.: mayo 14, 149-156 (1956).
- 11 FERNÁNDEZ-BAUJIN, J. M.; SOLOMON S. M.: Ind. Lab. Pyrolyses, ACS Symp. Ser., 32, 345-372 (1976).
- 12 CABANES, A. L.; BÓDALO, A.; GÓMEZ, E.; VÍLLORA, G.: Afinidad, 42 (396), 195-198 (1985).
- 13 VÍLLORA, G.; BÓDALO, A.; CABANES, A. L.; GÓMEZ, J. L.: Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química, 80 (3), 771-776, septiembre-diciembre (1984).
- 14 ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P.; OIL GAS, J.: febrero 19, 53-56 (1968).
- 15 DENTE, M.; RANZI, E.; GOOSSENS, A. G.: Computer Chem. Eng., 3, 61-75 (1979).
- 16 SHU, W. R.; ROSS, L. L.; PANG, K. H.; OIL GAS, J.: septiembre 3, 72-79 (1979).
- 17 SZEPESEY, L.; WELTHER, K.; SZALAI, O.; HUNG, J.: Ind. Chem., 5 (3), 257-258 (1977).
- 18 ILLES, V.; HORWARTH, A.: International Chemical Engineering 16 (4), 681-690, octubre (1976).
- 19 CABANES, A. L.; BÓDALO, A.; VÍLLORA, G.; GÓMEZ, E.: Anales de la Universidad de Murcia, 39-40 (1-4), 251-263 (1983).
- 20 ZDONIK, J. B.; GREEN, E. J.; HALLEE, L. P.; OIL GAS, J.: julio 10, 192-196 (1967).