

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO DE INNOVACIONES TECNOLÓGICAS SOBRE
PROPILENO" EN MÉXICO

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO

Presenta

MARÍA GUADALUPE CARBALEO BALBANERA

1 9 7 7.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1977
AGE U.T. 75 76
FECHA _____
REC _____
S. _____

C A P I T U L O I

P R O C E S O S E X I S T E N T E S

Basándose en los procesos que operan en los E.U. el Propileno no se obtiene como un producto primario, sino que parte de - dos fuentes principales:

1. Como co-producto en la obtención de Etileno.
2. Como subproducto en las operaciones de manufactura de - gasolina.

En las operaciones de obtención de Etileno, el Propileno se obtiene partiendo del cracking de propano y componentes más pesados, tales como la nafta, condensados, gasolina natural y gas oil. En las operaciones de manufacturar de gasolina, el Propileno parte del cracking térmico y catalítico del petróleo, siendo en el catalítico donde se obtiene la mayor cantidad de Propileno.

De estas instalaciones las corrientes de Propileno vienen mezcladas principalmente como propano, y dependiendo de la aplicación destinada se sigue el proceso de purificación adecuado para la concentración de propileno deseada. Existen diferentes grados de concentración en las corrientes de Propano-propileno como son: propileno grado refinería con 40-60% de propileno; propileno-grado químico con 90-95%; y propileno grado polímero con 99 ó más. En las unidades de manufactura de gasolina se obtiene propileno - grado refinería, en las del etileno grado químico y polímero.

En el cracking de propano se produce generalmente una mezcla de C_3^1 s con una ligera concentración de componentes más pesados que la que se encuentra normalmente en las corrientes grado - refinería, requiriéndose mayor enfriamiento de C_3 para producir -- propileno grado químico. Por otro lado, cuando se parte del - cracking de nafta se obtiene propileno grado químico. Sin em bargo, se tiene una mayor cantidad de impurezas en corrientes de = propileno a partir de las operaciones de etileno que en las gasoli na.

La corriente grado polímero se obtiene por medio de hidrog^e nación catalítica de la corriente grado químico, para separar pro - padieno y dimetil acetileno.

→ Otra posible fuente de propileno es la deshidrogenación catalítica de propeno. Esta técnica se usa en gran escala para la -

la producción de butilenos y butadieno a partir de butano normal.

La deshidrogenación de propano debe operarse a temperaturas más altas que en las de pirólisis de n-butano e incluye problemas técnicos y de operación los cuales no han sido completamente resueltos; teniéndose algunos problemas económicos que influyen en la producción comercial.

* Las mezclas de propano-propileno grado refinería, se usan en la manufactura de alcohol isopropílico, cumeno, noneno, dodeceno.

El propileno de alta pureza se utiliza para derivados tales como oxí-químicos, acroleína y polipropileno.

Los diferentes procesos existentes son:

1. C.F. BRAUN & CO.
2. M.W. KELLOGG CO.
3. LUMMUS CO.
4. SELAS CORPORATION OF AMERICA.
5. PETROCARBON DEVELOPMENTS LIMITED.
6. STONE AND WEBSTER ENG. CORP.
7. LURGI RUHRGAS. LURGI CORPORATION.
8. USC STONE AND WEBSTER ENG. CP.
9. BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK.
10. COASTAL STATES PETROLEUM CO. FOSTER.
11. UNION OIL COMPANY OF AMERICA.
12. RECUPERACION DE HIDROCARBUROS LIGEROS.
13. LINDE.
14. PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Son procesos de pirólisis los cuales operan en presencia de vapor para suprimir la formación de coque. En todos se usan hornos de cracking excepto en los procesos de Lurgi, Badische, Phillips y Union oil (7,9,11 y 14) en los cuales se emplean lechos fluidizados. El proceso Lurgi usa arena como conductor de calor en el de Badische se emplea el coque que se forma de la carga alimentada, en el Phillips se utilizan bolas calientes y en el Union oil utilizan carbón activado. La ventaja de estos es que se utiliza aceite crudo como alimentación.

PROCESO LUMMUS.

ALIMENTACION. Gases de refinería, etano y propano.

PRODUCTOS. Etileno y/ó Propileno a la pureza deseada arriba del 99.9% mol..

DESCRIPCION. El diagrama de flujo muestra una planta para producir etileno y propileno de etano y propano, y la recuperación de estas olefinas.

Los hornos separados se usan para la desintegración de etano y propano, para que cada uno se descomponga a las condiciones óptimas para la máxima producción.

Las corrientes de los hornos se enfrían con agua en calderas separadas de enfriamiento a 190°C, se combinan y enfrían además en una torre de agitación de agua antes de introducirse al sistema de compresión. El polímero y los destilados de aromáticos se recogen en el tambor de enfriamiento de agua y se decantan. El sistema de compresión se debe diseñar cuidadosamente para evitar temperaturas excesivas que produzcan la polimerización en el compresor originando el mantenimiento excesivo.

Cuando el etileno está libre de acetileno, se hidrogena selectivamente por el paso del efluente del calentador de desintegración sobre un catalizador, generalmente en el segundo paso del compresor.

La efluente combinada del calentador y la alimentación se comprime a aproximadamente 500 psig., se enfría y seca sobre sólidos desecantes tales como alúmina activada ó bauxita. Los secadores consisten de múltiples cámaras desecantes las cuales se regeneran sobre un predeterminado ciclo. La alimentación se abate a un punto justo arriba del punto de formación de hidrato para mantener la carga seca en un mínimo.

La alimentación seca se enfría más y se introduce en el absorbedor de fraccionamiento. El hidrógeno y metano se rechazan completamente como gas de salida, mientras que el etileno y componentes más pesados se absorben en aceite ligero. En la planta -

descrita el aceite ligero de absorción consiste de una fracción - compuesta de C₄ a través del destilado de aromáticos. El aceite pesado se descarga del fondo del absorbedor con una concentración de metano referida a etileno de menos del 1% y que contiene arriba del 96% del etileno en la alimentación del absorbedor.

Los fondos del absorbedor se alimentan al despropanizador donde el etileno, etano, propileno y propano se obtienen del domo y los fondos se recirculan como aceite ligero. La corriente del domo se lleva al fraccionador y la corriente de los fondos consiste de propano y propileno. Del fraccionador de etileno - se separa por el domo el etileno y por la corriente de los fondos etano, el cual se recircula a los calentadores de cracking. Ciertos procesos requieren etileno de una pureza arriba del 98% mol, en tales casos se adiciona un desmetanizador entre el desetanizador y el fraccionador de etileno. La corriente de los fondos - del desetanizador se separa similarmente en el fraccionador de - propileno en el cual se tiene por la corriente del domo propileno y por la de los fondos propano, el cual se recircula.

La refrigeración de la unidad se suministra por compresores centrífugos usando propano como refrigerante.

PRODUCCION. Los productos se indican en el diagrama. Varían con la composición de la alimentación, la conversión por paso en el calentador.

PROCESO COASTAL STATES PETROLEUM CO. FOSTER WHEELER CORP.

ALIMENTACION. Isobutano.

PRODUCTOS. Propileno e isobutileno.

DESCRIPCION. La alimentación de isobutano se desintegra bajo - condiciones que se controlan cuidadosamente. La efluente que sa le de la sección de reacción se pasa a través de la sección de re

cuperación de calor para llevarla al área de recuperación de gas donde el fuel-gas y pequeñas cantidades de componentes pesados se separan de la corriente de C₃-C₄.

La corriente del producto C₃-C₄ se puede enviar directamente a una unidad de alquilación ó a un sistema de purificación - para producir propileno e isobutileno de alta pureza.

La corriente de la mezcla propileno-C₄ se puede fraccionar por varios métodos dependiendo de los productos requeridos. Por ejemplo: la mezcla rica en isobutileno se puede fraccionar para producir una corriente relativamente rica del (95%) de isobutileno y otra rica en isobutano.

La mezcla rica en isobutileno puede enviarse a extracción ó a destilación extractiva para producir isobutileno de alta pureza (+99%) y una corriente rica en isobutano.

Toda la corriente de C₃/C₄ se puede enviar a una unidad de alquilación ó a una unidad polifracionadora y el isobutano sin reaccionar se recircula a la alimentación para su extinción.

PRODUCTOS. Los productos típicos se indican en la siguiente tabla, la cual se basa en una planta que produce propileno de alta pureza y un 27% de isobutileno e isobutano sin convertir. - Esta última corriente puede volverse a tratar si se desea.

La relación de propileno a isobutileno que se produce se puede variar dentro de los límites por la modificación de las condiciones de operación.

SERVICIOS. Los servicios que se enlistan a continuación son típicos para la planta de proceso. Los requerimientos del fuel-gas se pueden compensar por el gas de salida de la planta.

Enfriamiento de agua.	5 800 gpm.
Fuerza eléctrica.	190 kw-h/h.
Fuel-gas	90 MM BTU/h.
Alimentación de agua del calentador.	93 gpm
Vapor.	2 500 lb/h.

CORRIENTE	ALIMENTACION	PRODUCTO C ₃	PRODUCTO C ₄	GAS DE SALIDA	C ₅ +
bpsd	5 000	760	3 250	3.35 MM scfd.	

ANALISIS DE LOS
COMPONENTES, %

PROPILENO		92			
n-Butano	5				
Isobutano	95		67		
n-Buteno			2		
Isobutileno			27		
Peso mol			13.7		
° API					43.9

PROCESO C.F. BRAUN & CO

ALIMENTACION. Nafta ó cualquier materia prima desde etano hasta gas-oil incluyendo gases de refinería.

PRODUCTOS. Etileno y Propileno grado polimero. Los subproductos son ricos en hidrógeno, metano, un producto C₃ conteniendo de 90-94% mol de propano, un producto C₄ que consiste de butenos y butadienos, un alto grado de octano, producto de gasolina con altos aromáticos y fuel-oil.

DESCRIPCION. Como ya se dijo puede usarse cualquier alimentación, esta descripción se aplica en particular a nafta.

El proceso Braun fracciona la nafta en presencia de vapor - en un horno tubular. El etano y propano que se producen se recuperan y fraccionan para producir etileno adicional.

Las efluentes calientes del horno se enfrían en una línea - de cambiadores de calor por generación de vapor a alta presión. - Los gases enfriados se enfrían primero por circulación de aceite y después por circulación de agua. Con estas dos etapas de enfriamiento se tiene un mejor calentamiento económico reduciéndose la - acción de la alimentación del compresor.

Los gases incondensables fraccionados del agua de enfriamiento se comprimen, agitados por NaOH, para eliminar los gases ácidos, pasando después a secado por medio de alúmina desecante, - para alimentarlos al desetanizador.

El etileno con grado de polimerización se recupera del domo del desetanizador, por una primera subinyección en una hidrogenación catalítica para eliminar acetileno, entonces se efectúa un - secado secundario para eliminar la inyección continua de metanol y también la fracción secundaria del desmetanizador y la fracción de C₂. La fracción de C₂ opera en una bomba caliente junto con un sistema de refrigeración de C₂.

Los fondos del desetanizador se alimentan al despropanizador. El domo de esta columna es un producto de C₃ que contiene 90-94% mol de Propileno. El Propileno grado polímero se recupera de - esta corriente, por una subinyección de éste en la hidrogenación catalítica para eliminar el propadieno y el metil acetileno, entonces los productos ligeros finales se eliminan y fraccionan los - C₃. La fracción C₃ opera en una bomba caliente junto con el sistema de refrigeración de propileno.

Los fondos del despropanizador se alimentan al desbutanizador. El domo del desbutanizador contiene un producto de C₄ que consiste de butilenos y butadienos. La corriente de los fondos está en combinación con el destilado que se produce en la sección de enfriamiento y se alimenta después a la sección de hidrogenación de gasolinas.

En la sección de hidrogenación se realiza media hidrogena-

ción catalítica en la pirólisis de la gasolina cruda para eliminar la formación de gomas diolefínicas. La gasolina hidrotratada - se estabiliza entonces a la presión de vapor requerida y se conduce para producir la gasolina con el punto final requerido. Los fondos de la torre de fraccionamiento se combinan con la corriente de fuel-oil de la sección de enfriamiento para la formación - de producto de fuel-oil.

PROCESO M.W. KELLOGG CO.

ALIMENTACION. Gas refinado, etano, propano, butano, pentano, gasolina natural, nafta ligera y pesada, gas-oil y fracciones pesadas.

PRODUCTOS. Etileno de alta pureza (99.9%mol) y Propileno, al igual que aromáticos y un gas residual el cual consiste de hidrógeno y metano.

DESCRIPCION. El diagrama ilustra una unidad de fraccionamiento típico a baja temperatura para la producción de olefinas a partir de nafta e incluye el equipo para la hidrogenación selectiva de pirólisis de gasolina.

La nafta junto con vapor pasan a través de un serpentín de alta temperatura en un horno de pirólisis donde se efectúa el - cracking. Los productos formados se enfrían parcialmente en un generador de vapor antes del enfriamiento final en una columna de agitación de la cual se extrae una fracción de fuel-oil.

La corriente del domo consiste de gasolina y componentes - ligeros, la cual se comprime y pasa a través de gas ácido, se separa y seca por pasos, y se pasa después al desmetanizador. En el sistema desmetanizador se separan el hidrógeno y el metano como productos del domo por fraccionamiento a baja temperatura. El - flujo de los fondos del desmetanizador fluyen al desmetanizador - donde los C_2 se fraccionan por el domo. El flujo del domo se com

bina con el hidrógeno del desmetanizador y se pasa sobre un catalizador para convertirse en acetileno. La efluente convertida se pasa al separador de C_2 donde los productos del etileno se fraccionan por el domo y por los fondos se tiene etano, el cual se recircula para la pirólisis.

El flujo de los fondos del desmetanizador se pasa al despropanizador donde se fraccionan por el domo los C_3 . Esta corriente se puede fraccionar mejor para tener una corriente de propileno de alta pureza. Los fondos del despropanizador se separan en corrientes C_4 y gasolinas en un desbutanizador.

Las necesidades de refrigeración se suministran por un sistema de cascada externo de etileno-propileno y por un proceso de expansión de gas.

La pirólisis de gasolina se hidrata selectivamente usando una técnica catalítica de dos pasos. En el primer paso se tiene la saturación de diolefinas, mientras que en el segundo se completa la operación de saturación con las mono-olefinas residuales. La efluente se enfría y flashea para suministrar la recirculación del gas. El líquido flasheado se envía a la torre de agotamiento donde se absorbe hidrógeno y se separa metano. El flujo de los fondos de esta torre se pasan a la torre de rectificación para la separación de gasolinas.

RENDIMIENTO. Los productos de la pirólisis de nafta se caracterizan por un alto grado de flexibilidad. Se tiene etileno al 33% en peso ó mayor dependiendo de la alimentación en el horno. La fracción de C_3 consiste de propileno al 90-95%mol. La fracción de productos C_4 es sobre el 95% de insaturado y contiene un alto grado de porcentaje de butadieno.

El producto de la fracción de gasolina es material de alto octanaje.

$\rho_f = -32 = 1.8$

PROCESO U.S.C, STONE & WEBSTER ENG. CORP.

ALIMENTACION. Etano, propano, butano, pentano, gasolina natural queroseno ó gas-oil.

PRODUCTOS, Etileno y propileno grado polímero, corriente de C₄ y una corriente rica en aromáticos.

DESCRIPCION. El diagrama de flujo ilustra el proceso U.S.C. (Utra selective conversion), para la pirólisis de nafta ó alimentación de gas-oil, para la obtención de etileno al 99.95% y propileno al 99.90% como productos primarios.

La nafta ó gas-oil se precalienta y se carga a un horno de tubo vertical USC. La mezcla de hidrocarburo y dilución de vapor se calienta a 1550-1650°F, entonces se enfría por medio de un cambiador de enfriamiento súbito. La selección de las condiciones de cracking y del rápido enfriamiento ocasionan una alta producción de valiosos productos con una reducción a contracorriente lo cual es indeseable ya que ocasiona la formación de coproductos - tales como metano,

Se alcanza una eficiencia térmica por la generación de vapor a 650-2000 psi manométricas y 100 psi manométricas por el calor que se recupera del tubo del gas del horno. La efluente del serpentín pasa a una torre de fraccionamiento primario para el enfriamiento final y la separación de aceite de e-friamiento y producto de fuel-oil, después de comprimirse en un compresor centrífugo de multiples etapas a cerca de 500 psi manométricas. Los gases se separan en el sistema de compresión y los hidrocarburos condensados se separan entre etapas enviándose al sistema de fraccionamiento.

El gas comprimido se seca y enfría pasando después al sistema de fraccionamiento a baja temperatura. El hidrógeno residual y el metano se obtienen del domo del desmetanizador. El flujo de los fondos desmetanizador pasan a un desmetanizador donde los C₂ se obtienen en el domo y estos se hidrogenan para separar aceti

leno. Los C₂ libres de acetileno se fluyen al fraccionador donde se obtiene el etileno al 99.95% en el domo y una corriente de etano en los fondos de la torre, la cual se recircula al cracking.

El reflujo se suministra por un sistema de refrigeración externo de etileno-propileno.

El flujo de los fondos del desetanizador fluye al despropañizador en donde una corriente de C₃ se obtiene por el domo y se fracciona para dar 99.9% de propileno y propano como productos.

La fracción tratada de gasolina rica en aromáticos se puede usar como una mezcla de materia prima para el combustible de motores ó como alimentación en unidades de extracción de aromáticos.

RENDIMIENTO.

PRODUCTOS	MATERIA PRIMA ALIMENTADA.				
	% PESO	ETANO	PROPANO	NAFTA LIGERA	RANGO AMP. DE NAFTA
Etileno	86	47.1-44.1	40.3	36	30.7
PROPILENO	1.8	13.3-24.1	15.8	13	12.1
Butadieno	0.6	1.6- 0.5	4.9	4.3	4.8
Aromáticos	0.8	4.4- 1.7	4.8	11.7	9.8

La tabla anterior muestra los productos típicos que se obtienen de diferentes materias primas alimentadas, incluyendo recirculación de cracking de etano-propano.

PROCESO STONE & WERSTER ENG. CORP.

ALIMENTACION. El proceso se aprovecha para procesar gas de refinera, etano, L.P.G., gasolina natural y un destilado con un rango amplio desde nafta hasta ceites crudos ligeros.

PRODUCTOS. Los productos preliminares son etileno y propileno con variación de relaciones y de una pureza arriba del 99.9% mol. Los principales productos son hidrógeno, una corriente de C_4 de la cual se pueden recuperar butilenos y butadienos, y un destilado de aromáticos, el cual se puede tratar para el uso de gasolina mezclando materia prima ó procesando para la recuperación de aromáticos B.T.X.

DESCRIPCION. El proceso con alimentación de nafta se observa en el diagrama de flujo. La nafta se fracciona en presencia de vapor a alta temperatura en un horno tubular. Los productos de etileno a partir de nafta cuando se produce etano, se recirculan al fraccionador hasta tener un rango de extinción arriba del 36% dependiendo de las características de la nafta alimentada y de la severidad del cracking. La efluente del horno se enfría inmediatamente por medio de cambiadores de calor para producir vapor, antes de que se pase al fraccionador primario. La fracción de gasolina y aceite combustible se separan de los productos fraccionados y la relación del gas de olefinas se comprime a casi 500 - psi manométricas. El gas fraccionado se trata, para eliminar los gases ácidos y seca sobre un sólido desecante, posteriormente se pasa a baja temperatura a la unidad de recuperación.

El gas tratado se enfría primero por un cambiador de calor y por refrigeración, después pasa al desmetanizador donde se obtiene hidrógeno y metano de la corriente del domo. Es posible tener una alta recuperación de hidrógeno (casi el 85% mol de pureza) mejorándose el proceso del gas. El gas residual rico en metano se separa como combustible.

El flujo de los fondos del desmetanizador pasa al desetaniz

zador donde la corriente etileno-etano se obtiene por el domo y se trata para eliminar acetilenos por hidrogenación catalítica, - la mezcla de C_2 se fracciona en una columna y el producto etileno de alta pureza se obtiene por el domo. La torre fraccionadora opera a casi 225 psi manométricas, lo que permite separar al producto, el cual está en estado vapor ó líquido. No se requiere de un fraccionamiento adicional de C_2 en el domo, por lo que la separación primaria en el desmetanizador y otro fraccionador son suficientes para conseguir la especificación del producto etileno final. La corriente de los fondos de la columna de fraccionamiento de etano se recirculan para su desintegración en un horno separado de pirólisis.

El flujo de C_3 de los fondos del desmetanizador se alimenta al despropanizador donde la corriente de C_3 se obtiene del domo y se fraccionan en una columna de C_3 . El propileno de alta pureza se obtiene por el domo de la columna y por los fondos se obtiene propano, el cual se recircula para fraccionarlo ó separarlo como producto ó como combustible.

El flujo de los fondos del despropanizador se envía al desbutanizador donde una corriente de C_4 con una alta concentración de butadieno se obtiene por los domos. Esta corriente es una alimentación adecuada para la unidad de extracción de butadienos. El flujo de los fondos del desbutanizador, combinado con un condensado de la sección de compresión se pasan a la unidad de hidrogenación para destilar aromáticos de alto grado y mezcla de gasolinas.

La refrigeración se basa en un sistema de cascada de etileno-propileno.

Dependiendo de las consideraciones económicas y capacidades para una cierta destilación es el producto que se obtiene, - Los compresores centrífugos para su uso requieren de un motor eléctrico, de vapor ó turbinas de gas, ó incluso locomotoras de gas como motocompresor cuando se usan en la planta de motores eléctricos, el crackinf de nafta se basa en el balance de vapor y combustible

Este proceso varía con cada instalación, dependiendo de la alimentación, especificación del producto y subproducto, costo y servicios del lugar y del precio del producto. En los E.U. se prefiere como alimentación etano, propano y gas de refinería, por lo que la reducción de C₄ y de hidrocarburos pesados es factible en este proceso.

RENDIMIENTO. El etileno que se obtiene del cracking de etano y propano es de 60% y 48% respectivamente. Con nafta como alimentación la severidad del cracking establece la relación etileno propileno con un incentivo económico para dar un producto de alto rendimiento en el fraccionamiento de gasolina.

PROCESO PETROCARBON DEVELOPMENTS L.

ALIMENTACION. Fracciones de naftas ligeras y pesadas. Máxima F.B.P. 250 °C.

PRODUCTOS. Los productos primarios son etileno y propileno de alta pureza, una fracción de aromáticos de la cual se puede recuperar benceno y tolueno de alta pureza a bajo costo en relación con la alimentación.

DESCRIPCION. El diagrama de flujo ilustra la instalación de cracking seguida por una unidad de destilación típica a baja temperatura.

La nafta se bombea al horno de cracking en la sección baja en la cual la alimentación se vaporiza y precalienta antes de entrar a la sección de cracking. Una cantidad limitada de vapor se adiciona a la nafta antes de que se sujete a las condiciones de cracking 750-780°C. La cantidad suficiente de vapor se genera para este propósito en la sección de consumo de calor del horno.

La mezcla de gas sale del horno y se enfría rápidamente -

cerca de 120°C separándose en esta etapa fuel-oil (de la mezcla -- de gas). De esta forma la etapa de enfriamiento produce más fuel oil y también fracciones ligeras, las cuales se bombean a una columna estabilizadora. Los hidrocarburos más ligeros que los C₄ - se regresan a la corriente de gas. La fracción del líquido que - sale de la base del estabilizador se puede destilar para dar fracciones de Benceno y Tolueno de alta pureza, los cuales se purifican para utilizarse como reactivos químicos.

La fracción gaseosa se comprime a 500 psig, se enfría y seca sobre un disecante sólido. Se enfría de tal manera que la corriente del producto salga cerca de -115°C por medio de la refrigeración del etileno. Los hidrocarburos condensados se pasan sucesivamente a través de un desmetanizador, desetanizador y despropanizador, donde se recuperan Metano, C₂ y C₃. El etileno y propileno son la corriente apropiada en la hidrogenación de acetileno y dos etapas de fraccionamiento. Una fracción de Propano se puede extraer para usarse como L.P.G.

La fracción líquida de la base del despropanizador se separa en corrientes de C₄ y C₅ en el desbutanizador.

El sistema de refrigeración para el proceso está formado por dos ciclos, que operan en cascada, Se usan para éstos compresores centrífugos.

RENDIMIENTO. Los productos típicos que se tienen con diferentes alimentaciones se dan en la siguiente tabla:

	NAFTA SAHARAN	NAFTA KUWAIT	S.R.NAFTA ROMASHKINO
RANGO DE EBULLICION.	30-205°C	33-191°C	40-180°C
PRODUCTOS.			
Etileno	28.8	24.5	28.5
Propileno	11.8	11.0	10.2
Benceno	6.7	8.0	7.0
Tolueno	4.4	4.3	4.0

Los productos se cotizan como % en peso.

PROCESO SELAS CORPORATION OF AMERICA

ALIMENTACION. Corridas de destilado directo con puntos finales de 400°F.

PRODUCTOS. Una efluente que consiste de un alto porcentaje de material olefínico: etileno, propileno, butileno y butadieno y una fracción de aromáticos recuperables. El producto se procesa por medios convencionales para la recuperación de los productos deseados.

DESCRIPCION. El proceso de pirólisis de nafta consiste en: la nafta alimentada se vaporiza en un cambiador de calor, ó se alimenta como un líquido al precalentador en serpentín a baja temperatura en la parte superior de la sección de convección del horno. La nafta una vez vaporizada se mezcla con la cantidad deseada de vapor, el cual ha sido sobrecalentado en la sección de convección y se pasan a través del calentador en serpentín de alta temperatura en la parte inferior de la sección de convección.

La alimentación precalentada pasa a la sección de radiación del horno, donde se aplica el calor necesario por medio de líneas múltiples para que se realice la reacción endotérmica.

El uso de líneas múltiples de calentamiento en el horno del serpentín horizontal permite precisar el control de la relación temperatura-tiempo necesario para la producción máxima de etileno, y también proporciona la flexibilidad para ajustar las operaciones de calentamiento para producir el máximo de subproductos tales como butadieno, ó alterar la relación de etileno-propileno.

El producto del horno pasa inmediatamente al quemador de vapor de alta presión, el cual sirve para reducir la temperatura en una fracción de mil-segundos, tanto que las reacciones indeseables de formación de coque se minimizan. El producto pasa entonces sobre un aceite de enfriamiento donde se reduce más la temperatura. Del aceite de enfriamiento el producto --

pasa a la sección de recuperación, donde el etileno y subproductos se separan y purifican.

El vapor se produce de los quemadores de vapor de alta presión, a una presión lo suficientemente alta para dirigir eficientemente las turbinas sobre los compresores.

El calor recuperado del horno se puede utilizar para sobrecalentar el agua alimentada al quemador.

La producción total de etileno en la planta se incrementa haciendo recircular y fraccionar el etano formado en un horno separado de pirólisis.

RENDIMIENTO. Los productos característicos que se tienen a partir de nafta ligera son:

COMPONENTE	% PESO
Hidrógeno	1.3
Metano	19.2
Etileno	35.6
Propileno	15.2
Otros C ₃ + más ligeros	1.1
Butadieno	4.2
Butenos	4.0
Otros C ₄	0.5
C ₅ + pesados	<u>18.9</u>
TOTAL	100.0

PROCESO DE RECUPERACION DE
HIDROCARBUROS LIGEROS.

ALIMENTACION. Destilados inestables y corriente de gas húmedo de varias unidades de refinería.

PRODUCTOS. Gasolina, Propileno-propano, butileno-butano, y gas residual.

DESCRIPCION. El diseño de la planta depende de las fuentes y cantidades de gases; así como de los destilados inestables que se manejen, ó por simple sistema se manejan las corrientes combinadas. Cada situación del refinamiento requiere de una consideración especial y debe proporcionarse gran flexibilidad en las operaciones.

El método de fraccionamiento absorción está adaptado a las variaciones de alimentación y se usa frecuentemente. Una alternativa es el método de fraccionamiento directo para reducir la temperatura. Se han propuesto otras técnicas de separación pero no han resultado factiblemente económicas en las plantas de servicio de gas.

La recuperación de propileno-propano es generalmente del 70-90% con corrientes dirigidas a muy altas recuperaciones, con las cuales en situaciones especialmente económicas puedan ser tan altas como el 98%. Etano y materiales más ligeros se rechazan y junto con los C₃ no-recuperables resultan material crudo valioso para manufactura petroquímica. Los métodos para separar y utilizar tales componentes como etano, etileno y propileno son los mismos seguidos en otros procesos.

En el fraccionamiento de absorción las facilidades de recuperación se muestran en el diagrama de flujo. La corriente de alimentación que consiste de gas y líquido se carga al fraccionador de absorción que opera a la presión (35-250 psi) y con tiene de 20 a 30 pasos de absorción. El medio de absorción es gasolina estabilizada. Una forma de separar fracciones de C₂ y C₃ se realiza por medio de un rehervidor de agotamiento de -

vapor. Otra alternativa, es usar la absorción convencional - seguida de una desetanización por medio de aceite. Las pérdidas de gasolina del flujo del domo del absorbedor se recuperan por medio de agitación con un aceite pesado absorbente. La sección de absorción puede ser integral ó puede representar un absorbedor separado. Una alternativa del método para la recuperación de materiales pesados del flujo del domo del absorbedor se basa en el uso de un refrigerante de gas de salida y/ó aceite ligero de absorción.

El aceite del absorbedor pasa a una columna de agotamiento (desbutanizador), donde se separan las fracciones de C3 y C4 por el domo. Una porción de aceite agotado se recircula al absorbedor y el residuo se extrae y fracciona más, si se desea a fracciones ligeras ó pesadas de gasolina.

En el despropanizador se efectúa una separación entre las fracciones de propano-propileno y butano-butileno. La fracción formada se usa como alimentación de poli-gasolina y contiene la suficiente cantidad de butanos permitida por las especificaciones de propano LPG, después de que el propileno se convierte en gasolina. La fracción butano-butileno se usa como materia prima en las plantas de alquilación y contiene limitaciones similares dependiendo del contenido de propano.

PROCESO UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA

ALIMENTACION. Es una corriente de gas, la cual se puede derivar de operaciones de gas natural, operaciones de cracking a alta temperatura sobre cualquier hidrocarburo ligero ó gaseoso u operaciones de reformación de vapor-metano para la producción de hidrógeno.

PRODUCTOS. Es un proceso de Hipersorción, en el cual se separan hidrocarburos volátiles y otros compuestos gaseosos. Es aplicable a la recuperación de hidrógeno puro, metano, acetileno, etileno y propileno.

DESCRIPCION. La alimentación de gas que entra a través de un distribuidor sube a contracorriente a un lecho móvil de carbón activado. En su paso a través del lecho, el componente más pesado se absorbe y retiene sobre el carbón. El producto gaseoso superior comprende los componentes más ligeros de la alimentación, se separa del carbón por abajo del enfriador y pasa por un ciclón. El carbón fluye descendiendo abajo del punto de alimentación a la sección de rectificación donde está en contacto un reflujo de componentes pesados, se separa en el agotador el cual sirve para liberar los componentes más ligeros que se absorben sobre el carbón móvil que desciende. Así, se tiene una concentración de estos últimos componentes en fase vapor y si se desea se puede separar como una parte de la fracción del producto del gas en un punto entre las secciones de alimentación y separación del producto de gas del fondo. Como el carbón fluye fuera de la sección de separación del producto de gas en la sección de vaporización, esta reúne un flujo ascendente de vapor, el cual libera los componentes pesados absorbidos, y este flujo ascendente regresa como reflujo ó sale como producto de gas del fondo del hipersorbador.

El carbón fluye de la sección de vaporización a la sección de agotamiento dentro de ésta pasa hacia abajo de los tubos, los cuales se calientan por medio de circulación por transferencia de calor y a través de los cuales el vapor pasa a contracorriente del carbón. El punto más caliente en el agotador está en el fondo de esta sección y substancialmente todo el material de absorción residual se separa durante el transcurso del carbón a través de esta zona.

Una unidad de regeneración de carbón actúa paralelamente al hipersorbador, y esta se lleva a cabo con tratamiento de vapor a alta temperatura para mantener la actividad del carbón.

El carbón se transporta a la parte superior de la torre por medio de un sistema de transferencia de gas y se deposita en la reserva de carbón en la parte superior de la unidad.

El carbón caliente pasa por debajo de la tolva en la sección de enfriamiento, que consiste de un tubo y cambiador de -

coraza, donde el carbón se enfría a la temperatura deseada para la absorción.

PROCESO LURGI-RUHRGAS CORP.

ALIMENTACION. Aceite crudo ó cualquier producto de aceite mineral de etano a aceite residual, incluyendo LPG, nafta ligera y destilado pesado.

PRODUCTOS. Etileno, Propileno, iso y normal butilenos, butadienos, fracciones de gasolina, hidrocarburos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), naftenos, metano, hidrógeno y otros gases secundarios. La relación de producción de propileno a etileno puede variar entre 0.3 a 0.9.

DESCRIPCION. El proceso es una combinación de técnicas de lecho fluidizado y de lecho en capas, con circulación de arena como conductor de calor.

La alimentación se calienta a 300-400°C aprovechando el calor que se disipa en el proceso, por lo que se envía este al lecho de arena fluidizada del reactor, junto con el vapor sobrecalentado. La arena caliente cede su calor para calentar los hidrocarburos a la temperatura del cracking. La temperatura del cracking se mantiene constante entre los límites de disminución, y los rangos de los tiempos de reacción entre 0.3 y 0.5 seg.. El consumo de calor del proceso de cracking reduce la temperatura de la arena cerca de los 100°C. El gas fraccionado sale del lecho fluidizado y se alimenta a un ciclón de finos, posteriormente pasan a una torre de enfriamiento para ser preenfriados por medio de una circulación de aceite recuperándose el calor, y finalmente se enfrían.

Los gases se fraccionan en una torre a baja temperatura

En el reactor, la arena se recubre con coque del cracking. La arena se extrae continuamente del lecho fluidizado, transpor

RENDIMIENTO

TEMPERATURA CRACKING °C	ETANO		PROPANO		NAFTA KUWAIT LIGERA 40-100°C		NAFTA KUWAIT 50-160°C		CRUDO IRAQ.	
	820°	850°	770°	825°	775°	830°	825°	850°	730°	760°
SALIDA DE OLEFINAS.	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO	% PESO
ETILENO	52.6	56.6	26.0	39.2	28.2	36.8	32.6	36.0	19.6	23.1
PROPILENO		2.0	15.1	12.0	17.0	15.2	14.1	8.9	12.6	12.8
BUTADIENO			1.8	2.2	2.0	2.5	4.0	3.5	3.4	3.7
N-BUTILENO		1.4	1.4	1.6	3.7	1.3	0.6	0.2	2.4	0.8
I-BUTILENO					2.5	1.5	1.6	0.8	2.3	1.2

tada por medio de los gases calientes de combustión a través - de la columna de arena para que suba, haciendo que el aire caliente suba también. Los gases de transferencia se generan - por combustión del aceite combustible, ó por aceite pesado del proceso por medio de aire precalentado.

Los depósitos de coque sobre los gránulos de arena se - quemán por medio de una pequeña cantidad de aire azufroso controlada, con lo cual se regenera la arena. El carbón caliente que se extrae de la arena se regresa al reactor. Los gases de salida se usan para sobrecalentar la alimentación, el va por del proceso y la conducción de aire.

CONDICIONES DE OPERACION. Se tiene un amplio margen de flexi - bilidad en las condiciones, permitiendo que se manejen cual - quier tipo de alimentación y productos que se deseen, por el cambio de temperatura de cracking y el tiempo de la reacción. - La carga se puede reducir a menos del 40%. El límite para es te proceso es la planta de separación de gases.

ECONOMIA. Presenta la máxima capacidad de una unidad.

ALIMENTACION	Producción de etileno ton/año	Producción de olefinas C ₂ -C ₄ ton/año
Etano	110 000	110 000
Propano	100 000	130 000
Nafta ligera	70 000	110 000
Nafta corrida ligera	60 000	95 000
Aceite crudo	40 000	70 000

PROCESO BADISCHE ANILIN &
SODA FABRIK AG.

ALIMENTACION. Consiste de fracciones ligeras ó pesadas de aceite crudo.

PRODUCTOS. Etileno. Propileno y olefinas C4.

DESCRIPCION. El proceso se basa en la descomposición térmica de aceite crudo utilizando la técnica de lecho fluidizado. El catalizador se emplea únicamente para la reacción de subproductos. El calor para la reacción de descomposición endotérmica se proporciona por la reacción exotérmica del coque del petróleo, que se forma en la descomposición, al inyectarse oxígeno con vapor al lecho fluidizado.

En el reactor de grano fino el coque de petróleo se fluidiza por medio de vapor, el cual ha sido previamente calentado aproximadamente a 500°C e inyectado en una corriente ascendente a través del reactor. El aceite crudo se calienta en un rango de 300-400°C (dependiendo de la clase de aceite que se alimenta) y se inyecta al reactor. El exceso de coque de petróleo que se tiene en la descomposición, se separa del lecho fluidizado. La temperatura del reactor es aproximadamente de 740°C. Los productos de la descomposición pasan a un ciclón, donde cualquier tipo de gránulo que entra se separa y se regresa al reactor. El gas libre de sólidos pasa a un sistema de enfriamiento en donde los productos de reacción se enfrían aproximadamente 300°C, por medio de la recirculación de aceite de enfriamiento. De este modo, se eliminan totalmente los polvos residuales y los constituyentes bituminosos se separan del gas. El gas y el aceite de enfriamiento pasan a un separador en donde se extrae el líquido del gas. El aceite pesado pasa a los fondos del sistema de enfriamiento siendo la circulación del sistema, el exceso se regresa al reactor.

Los gases y vapores que se extraen del separador se pasan

a una columna donde la temperatura inferior se mantiene a 100°C. En esta columna, los aceites se condensan entre 300 y 100°C y se fraccionan, una porción de los que contienen alto punto de ebullición fluyen a los fondos de la columna y sirven para la circulación al sistema de enfriamiento. El calor del gas se recupera en un calentador. Una fracción rica en naftaleno se descarga de uno de los platos que se localiza a la mitad de la columna. Los aceites de bajo punto de ebullición pasan al domo de la columna junto con el gas y se condensan en un sistema junto con el vapor fluidizado. Los aceites ligeros que consisten de aromáticos ligeros se separan del agua y se recirculan a la parte superior de la columna, el exceso se descarga como producto final. El gas no condensado pasa a una planta de separación en donde los subproductos se procesan a baja temperatura en gas de síntesis, por ejem: hidrógeno, CO y metano, siendo estos separados y los productos totales de la pirólisis, por ejem: etileno, propileno y fracción de C₄ rica en butadieno se recuperan.

RENDIMIENTO. La producción de etileno, propileno e hidrocarburos C₄ varía considerablemente de acuerdo a la naturaleza de la alimentación. En caso de parafinas crudas aproximadamente el 42% peso del producto se obtiene, basado en la alimentación de aceite crudo.

PROCESO LINDE AG.

ALIMENTACION. Etano, propano, butano, gasolinas y naftas.

PRODUCTOS. Etilenos grado polímero, propileno, butadieno, butileno pirólisis de gasolinas, aromáticos e hidrógeno. La distribución de los productos depende esencialmente de la carga alimentada al horno de pirólisis.

DESCRIPCION. La carga se alimenta junto con una recirculación

de etano propano en fase vapor, al horno fraccionador. La temperatura del gas fraccionado se reduce rápidamente en un quemador de alta presión que fluye al fraccionador primario, donde se separa una fracción de hidrocarburos (aceite combustible). El gas del domo se enfría hasta la condensación, el cual se recircula y la fracción de gasolina que recibe un tratamiento según las especificaciones requeridas. El gas se comprime cerca de 450psig, más tarde los componentes del gas ácido se alimentan a un nivel de presión intermedio. El gas se seca a alta presión con un sólido disecante, se enfría por un cambiador de calor el cual se usa como refrigerante propileno, y residuos de gas frío, y posteriormente fluye a un desetanizador.

Los productos del fondo del desetanizador (corriente C3 pesados) se extraen para procesarlos y separarlos. El flujo del domo pasa a proceso de hidrogenación, por medio de un catalizador de paladio.

La segunda etapa de secado asegura que prácticamente no entre agua a la sección de enfriamiento de la planta. El gas se enfría con los residuos del gas, usando etileno como refrigerante, donde los condensados se extraen a diferentes niveles de temperatura. El enfriamiento brusco se lleva a cabo por medio de una expansión de los residuos de gas en una turbina, ó por medio de una revaporización del condensado expandido (el cual se recircula al compresor), a menos que ésto supla la temperatura de enfriamiento requerida. De esta forma el etileno perdido en los residuos del gas se mantiene al mínimo, a la cual el refrigerante requerido es relativamente bajo. Los diferentes condensados fluyen al desmetanizador, el condensado enfriado representa el flujo de este fraccionador. El flujo del domo del desmetanizador contiene metano, por lo que algo de hidrógeno se usa para enfriar el gas fraccionado. La corriente de los fondos que contienen etileno y etano se alimenta al separador de C₂ para así, obtener etileno de alta pureza por el domo, y etano en el flujo de los fondos el cual se manda por recirculación al horno fraccionador.

El sistema de refrigeración se proporciona por medio de un circuito de compresores de propileno etileno colocados en cascada. Estos compresores son centrífugos de multietapas y se mueven por medio del vapor de la turbina para incrementar la flexibilidad de la operación.

La planta puede diseñarse para que opere automáticamente con vapor, por lo que el balance se substituye con la importación ó exportación de gas-oil, dependiendo de la demanda del quemador central.

RENDIMIENTO. Los productos dependen de la severidad de conversión, la cual está gobernada por la distribución de productos requeridos, como de las condiciones económicas hechas.

PROCESO PHILLIPS PETRÓLEUM CO. PEBBLE HEATER.

ALIMENTACION. Se puede usar hidrocarburos gaseosos, gases inerte ó corrosivos, vapor ó aire.

PRODUCTOS. Se obtiene etileno y otros hidrocarburos insaturados, predominantemente olefinas, sin embargo el fraccionamiento de hidrocarburos, depende de las condiciones del proceso, como por ejem.: tiempo de reacción, presión y temperatura.

DESCRIPCION. En el proceso Pebble heater, circulan continuamente bolas calientes, las cuales se ponen en contacto en el reactor junto con el material que se va a procesar, para efectuar el calentamiento hasta fraccionarse, se tiene un lecho continuo de bolas calientes extendidas a lo largo del reactor y el precalentador, hasta salir por la parte superior del precalentador. Este lecho se va moviendo hacia abajo a través de la cámara a una velocidad que se controla por medio de dispositivos de flujo. En la línea ascendente las bolas circulan por medio de una corriente de aire caliente. Las bolas calien

El sistema de refrigeración se proporciona por medio de un circuito de compresores de propileno etileno colocados en cascada. Estos compresores son centrífugos de multietapas y se mueven por medio del vapor de la turbina para incrementar la flexibilidad de la operación.

La planta puede diseñarse para que opere automáticamente con vapor, por lo que el balance se substituye con la importación ó exportación de gas-oil, dependiendo de la demanda del quemador central.

RENDIMIENTO. Los productos dependen de la severidad de conversión, la cual está gobernada por la distribución de productos requeridos, como de las condiciones económicas hechas.

PROCESO PHILLIPS PETROLEUM CO.

PEBBLE HEATER.

ALIMENTACION. Se puede usar hidrocarburos gaseosos, gases inerte ó corrosivos, vapor ó aire.

PRODUCTOS. Se obtiene etileno y otros hidrocarburos insaturados, predominantemente olefinas, sin embargo el fraccionamiento de hidrocarburos, depende de las condiciones del proceso, como por ejem.: tiempo de reacción, presión y temperatura.

DESCRIPCION. En el proceso Pebble heater, circulan continuamente bolas calientes, las cuales se ponen en contacto en el reactor junto con el material que se va a procesar, para efectuar el calentamiento hasta fraccionarse, se tiene un lecho continuo de bolas calientes extendidas a lo largo del reactor y el precalentador, hasta salir por la parte superior del precalentador. Este lecho se va moviendo hacia abajo a través de la cámara a una velocidad que se controla por medio de dispositivos de flujo. En la línea ascendente las bolas circulan por medio de una corriente de aire caliente. Las bolas calien

tes se depositan fuera de la línea de aire en un recipiente alargado al final de la línea y corren con pendiente hacia abajo al fondo del lecho, en el tanque de bolas calientes. Como el lecho de las bolas calientes se ponen en contacto con los gases de combustión del tipo bustle, donde rodea la porción más baja del recipiente del precalentador. Las bolas una vez calientes pasan a través de un tubo estrecho para llegar a la cámara de reacción, donde la carga gaseosa se calienta por ascensión. La alimentación se introduce por la parte baja del reactor, a través de un distribuidor diseñado para minimizar la interferencia con el flujo de las bolas calientes. Una vez frías las bolas, fluyen hacia abajo y salen del reactor por un ducto dentro del recipiente, para ser regresadas por la eliminación de la presión de la cámara. Cuando los hidrocarburos están en proceso, los gases calientes pasan fuera, hacia el fondo del reactor. En un recipiente de enfriamiento brusco, disminuyendo así la temperatura rápidamente al ser rociados con agua.

Como precaución para evitar mezclas de gases de combustión con las efluentes del reactor, se mantiene un balance de presión y a través del tubo, entre el precalentador y el reactor. Posteriormente para tener una separación segura de los gases, se inyecta vapor al tubo entre las cámaras, usando vapor sellador para la separación del gas que se alimenta a el reactor y la olla de marmita.

PROCESO I.F.P. FRANCES.

APLICACION Los destilados del vapor fraccionado pueden contener concentraciones considerables de olefinas y diolefinas principalmente fracciones de C₅ y un alto porcentaje en fracciones pesadas de aromáticos. Los compuestos inestables pueden eliminarse con la hidrogenación. aumentando la cantidad del producto considerablemente.

El proceso I.F.P. es particularmente versátil Puede u

tilizarse para deshidrogenación y desulfuración total selectiva lo cual puede dar una gran variedad de productos (ver tablas).

La planta que se encuentra en L'Ermonnes Que. utiliza el método de hidrogenación selectiva. Con esto las diolefinas se saturan en una etapa de la reacción para obtener gasolinas (con un tiempo de 400 min.), ó destilados ligeros (los cuales no muestran un cambio significativo después de pruebas hechas). Cuando las capacidades de operación son grandes, como lo es en una de las unidades localizadas al oeste de Europa, tales como 10 000 bariiles/día se obtiene una completa hidrogenación e hidrodesulfuración. Esto obliga a que se tenga una etapa adicional de reacción, que involucra un sistema catalítico totalmente diferente, así como condiciones de operación. Los productos que tienen anhídrido maleico y bromo son menores de uno y los de azufre tanto como una ppm. En cada caso, en la corriente de aromáticos que se alimenta es casi despreciable.

VENTAJAS. Comparado con otros métodos, el proceso I.F.P. tiene partes eficientes debido al sistema catalítico.

Para la hidrogenación selectiva, (la primera etapa de la hidrogenación total) la marcada resistencia del catalizador para el envenenamiento por el sulfuro de mercaptanos y otros compuestos de azufre en cantidades considerables.

El catalizador también tiene un ciclo de vida entre 6 y 9 meses ó un poco más dependiendo del uso y una vida total de 24 meses.

De forma similar ó más importante el catalizador no está formado de un metal poco activo. Por lo que no es difícil hacer la operación de recuperación. Los costos del catalizador se disminuyen al 50% de los usados por otros métodos, debido a la técnica desarrollada por la compañía Procatalyse, de la cual el I.F.P. es subsidiario para la manufactura de catalizadores.

- | | |
|---------------|-------------------------------------|
| | 1. reducir pérdidas. |
| Computadoras. | 2. Controlar hornos de pirólisis. |
| | 3. Controlar sistema de compresión. |
| | 4. Controlar torres de operación. |

En el segundo reactor, el sistema catalítico de multilechos se utiliza para la hidrogenación total. Esto eleva la eficiencia y control. Además, todos los Procatalyse pueden regenerarse utilizando para ello vapor y aire.

SATURACION DE DIOLEFINAS. El diagrama de flujo muestra: la primera etapa de la reacción generalmente es igual, si se usa individualmente para la saturación selectiva ó a priori a otras etapas para la hidrogenación total.

El reactor se carga con un catalizador Procatalyse que contiene un metal del grupo VIII ó una que contenga del grupo VIa y VIII. Esto hace que sea una hidrogenación apta para diolefinas y alquilbenceno en contra de las reacciones de polimerización no deseadas.

Las condiciones de operación se ajustan para evitar la polimerización térmica de compuestos insaturados (baja temperatura para mantener más del 50% de la alimentación en la fase líquida para lavado del catalizador) ya para mantener la selectividad deseada.

La siguiente hidrogenación proveniente del reactor se enfría por intercambio con las alimentaciones con un enfriador, entonces pasa a un separador a alta presión. El gas rico hidrógeno proviene de la corriente del domo. De este punto, se define la hidrogenación selectiva ó total. El líquido que proviene del separador se envía al estabilizador para extraerse los restos de productos ligeros y así obtener el producto deseado.

HIDROGENACION SELECTIVA. El proceso de hidrogenación total - permite varias opciones como son:

1. La corriente total de pesados (C₅ 420°F) puede alimentarse directamente al reactor de la segunda etapa.
2. Los gases ligeros se pueden alimentar por la parte superior incluyendo C₅, que pueden tomarse de los fondos del estabilizador. Mientras los C₆ se encuentran a 420°F, la fracción - se manda al segundo reactor.
3. Como se indica en el diagrama, una fracción de productos -

ligeros se pueden tomar por el fraccionamiento subsecuente al gas combustible y gasolinas, por lo que las gasolinas y fracciones pesadas se pueden extraer separadamente en un sistema de destilación.

Una fracción rica en aromáticos se extrae y envía para un tratamiento mejor. Esta fracción se calienta por medio de un cambiador de calor con la efluente proveniente del segundo reactor, y mezclado con gas caliente rico en hidrocarburos del primer separador. La mezcla de gases se alimenta al reactor.

Los agentes reactivos son compuestos azufrosos de los grupos VIa y VIII, compuestos en dos grupos distintos. La hidrogenación de las olefinas, se extrae primero en fase vapor, a baja temperatura para evitar polimerización. La hidrodesulfuración selectiva opera en un lecho catalítico subsecuente, el cual se puede regenerar utilizando vapor y aire.

Las condiciones del reactor dependen del tratamiento inicial y la especificación del producto deseado. El espacio velocidad varía entre 1-5, la presión parcial del hidrógeno se ajusta sobre un valor mínimo, bajo el cual la incrustación del catalizador se produce y un valor máximo sobre el cual el consumo de aromáticos es también grande, la presión parcial de la olefina es lo suficientemente baja para evitar la polimerización térmica, formación de carbón y sus incrustaciones en el catalizador.

La efluente se enfría con la alimentación por medio de un enfriador, enviándose a otro separador de alta presión. El gas rico en hidrógeno se extrae del flujo del domo. El condensado se alimenta a un sistema de separación posterior para la extracción de aromáticos.

Este proceso permite muchas modificaciones en el sistema de diseño y acomodo de equipo del proceso, así como en las variaciones en los puntos de ebullición del producto de acuerdo a los cambios de las necesidades del mercado.

RENDIMIENTO Y CALIDAD DEL PRODUCTO

CARACTERISTICAS	ALIMENTACION	HIDROGENACION SELECTIVA (UNA ETAPA)	HIDROGENACION COMPLETA (DOS ETAPAS)
Gravedad API	45.1	45.4	46.5
Anhidrido maleico mlg	200	5	1
Bromo g/100g	80	60	0.2
Período de inducción min.	--	400	960
Azufre total ppm.	500	500	1*
Contenido de aromá- ticos %peso			
Benceno	62.5	62.5	60.5
Tolueno	44	44	43.5
Aromáticos	13.5	13.5	13.2
Esfirenos	2.5	0.2	0.0

*Equivalente a 0.4 ppm del total de azufre en un corte de C₆.

ECONOMIA REPRESENTATIVA

PARTIDAS	HIDROGENACION SELECTIVA (UNA ETAPA)	HIDROGENACION TOTAL (DOS ETAPAS)
Inversión base		
5000 10000 barril/dia. \$ por barril/dia.	130-170	240-320
Servicios, electricidad alim.		
Kwh por barril	0.8	1.8
Vapor(280 psi)lb	100	154
Combustible		
1000 Btu	---	56
Agua de enfria.	660	1190

PURIFICACION DE PROPILENO

Los procesos descritos antes indican la pureza de las corrientes de Propileno, que se pueden alcanzar dependiendo de la alimentación como de las condiciones utilizadas en cada proceso.

Como se especificó en la sección de separación, cuando llega la corriente en el proceso al despropanizador, resulta de esta torre siempre por el domo una corriente de C₃, la cual contiene propileno en mayor ó menor concentración, junto con propano y otros componentes más pesados.

Analizando las corrientes obtenidas tenemos: que el Propileno se obtiene en cantidades considerables cuando se produce etileno del cracking de propano ó componentes más pesados, tales como nafta.

tales como nafta.

El propileno obtenido del cracking de propano se produce generalmente una corriente de mezcla C₃, con una escasa concentración de más pesados que la que se puede encontrar normalmente en corrientes grado refinería, por lo tanto se requiere de un agotamiento para producir propileno grado químico. Por lo tanto, el propileno obtenido del cracking de nafta se tiene inicialmente como material grado químico. Sin embargo, la cantidad de impurezas en una corriente de propileno de operaciones de etileno es considerablemente mayor que en las operaciones de gasolina. Actualmente la tendencia en la manufactura de etileno a partir de nafta ha ido incrementando, el uso de condiciones de cracking más altas y con mayor severidad para aumentar la producción de etileno, el efecto de la severidad del cracking sobre la producción de subproductos no deseables en la corriente de propileno se indican en la tabla.

Cantidades típicas de propileno del cracking de Nafta:

COMPONENTES	% PESO	SEVERIDAD DE CRACKING	
		MEDIO	ALTO
C ₂ 's		0.25	0.25
Metil acetileno		0.55	2.50
Propadieno		0.50	1.80
Propileno		93.6	92.60
Propano		4.80	2.55
C ₄ 's		0.30	0.30
		100.00	100.00

PROCESOS DE PURIFICACION.

La recuperación de una corriente de propileno-propano en una refinería ó planta química se realiza convenientemente por medio de destilación fraccionada. Se incluyen técnicas alternadas de absorción y adsorción selectiva, pero no son

de importancia comercial. La destilación se lleva a cabo por medio de torres en serie de 30-40 pasos cada una, con relaciones moderadas de reflujo, dando así, una mezcla propano-propileno con menos del 2% de C_3 y C_4 .

La relación de volatilidad se puede usar como un índice común para determinar las dificultades de separación de dos materiales por medio de la destilación. Estos valores, cuando se calculan de datos de literatura sobre condiciones de equilibrio vapor-líquido, son bajos en comparación con muchas separaciones comerciales de destilación. Esto es particularmente cierto cuando se usan presiones de operación de 250-300 psi, lo cual permite la condensación del reflujo con enfriamiento de agua. Por lo tanto, estas propiedades físicas ponen una limitación inicial sobre la facilidad de separación por destilación.

Los agentes de destilación extractiva se pueden usar para alternar la relación de volatilidad. En la siguiente tabla se establecen varios de estos agentes invierten la rela

EFFECTO DEL SOLVENTE SOBRE LA RELATIVA VOLATILIDAD DE PROPANO
PROPILENO, 82°F.

SOLVENTE	C_3 en mezcla	VOLATILIDAD	$\frac{C_3H_8}{C_3H_6}$
Ninguno	100	0.83-0.87	
Acetona	40	1.03	
Furfural	15-18	1.19	
Furfural con 4% agua	12-15	1.23	
Acrilnitrilo	26-34	1.29	
Acetonitrilo	14-19	1.35	
Acrilonitrilo-acetonitrilo 50-50	15-25	1.72	

ción normal de volatilidad, la corriente rica en propano va por el domo y la corriente rica en propileno por los fondos. Sin embargo, esto indica que el gasto adicional del manejo del agente extractivo no se justifica comúnmente.

Otro factor en el problema general de separación es el contenido de propileno de la mezcla alimentada el cual se recupera como producto de alta pureza. Estos requerimientos de etapas son necesarias para una mezcla de C_3 con 50% de propileno, el 90% de recuperación sería igual a 1.00:

% RECUPERACION	ETAPAS RELATIVAS.
90	1.00
80	0.90
70	0.84
60	0.80

Sin embargo, para una demanda de producto fijo las velocidades alcanzadas se incrementan con un decremento en la recuperación, las economías de las etapas requeridas se compensan por el tamaño de equipo más grande.

Las etapas requeridas para la recuperación del 90% al 99% de propileno se indican en la figura 1 (apendice) como funciones de operación de las presiones. El diagrama se basa sobre la relación de reflujo de 1.2 veces la relación correspondiente a etapas infinitas, se encuentra un valor cerca del óptimo para la separación de hidrocarburos ligeros. Se nota que los efectos de las operaciones de presión son bastante significativas y posiblemente una cantidad de refrigeración podría justificarse para bajar la presión, abajo de la necesaria para la temperatura de enfriamiento del agua. Existen básicamente tres tipos de arreglos que se pueden usar en la manufactura de propileno grado polímero, basándose en la baja presión con compresión en los domos, baja presión con compresión en los fondos y la convencional alta presión, figuras 2, 3 y 4:

Pruebas de fraccionamiento para fraccionadores de propileno propano han resultado eficientes en exceso del 100%.

Entonces las etapas indicadas en la figura 1 pueden considerarse como los pasos actuales cuando se reconocen los principios de eficiencia del contacto vapor-líquido

ALIMENTACION DE MEZCLAS 40-60% DE PROPILENO.

Como se indica en la figura 1 cuando se opera a presión afecta significativamente el estado requerido para la separación de Propileno y propano. Entonces el estado requerido para la separación por destilación es conveniente económicamente usando el nivel de presión como la variable primaria del proceso.

El reflujo de la alimentación puede condensarse por enfriamiento de agua a presiones del orden de 300 psi. Porque analizando las economías de columnas altas, se utilizan para este proceso dos columnas conestadas en serie como se indica en la figura 5, refiriéndose a los datos de la figura 1 cada columna contiene de 55 a 65 pasos.

Cuando se opera a 100-200 psi, conviene usar un ciclo de recompresión de vapor para condensación de reflujo. El vapor de la corriente del domo se comprime y condensa por medio de calentamiento del rehervidor de la columna. Este arreglo se indica en la figura 6. En este caso la presión más baja de operación de compresión se puede integrar con un sistema de refrigeración que pueda utilizarse además en otras unidades del proceso.

COMPARACION DE COSTOS.

El incremento del costo de propileno por destilación con presiones de operación de 100, 100 y 300 psi se realiza por las siguientes premisas:

1. 50 MMlibras/año (11.5 billones de galones/año) de propileno al 99% mol de pureza sobre bases de C₂ y C₄ libres.
2. Alimentación líquida conteniendo una mezcla de 50-50 molar de propileno y propano.
3. Recuperación de propileno al 90%.

4. Localización de la planta.

Los resultados se comparan en la tabla A. Aunque no existe un nivel de presión óptimo definido, se tiene una ventaja aparente con la recompresión de vapor.

tabla "A". COSTO DE RECUPERACION DE PROPILENO AL 99% DE UNA MEZCLA DE PROPILENO-PROPANO AL 50-50-

CASO	BASE: 11.5 MM gal/año	I	II	III
Presión de destilación, psi		100	200	300
Pasos actuales		70	90	120
Espacio entre pasos, pulgadas		18	16	18
Diámetro de la columna, ft,		5.5	6	6.5
Freno del compresor, HP		1100	500	--
Costo de conversión, ¢/gal. C ₃ H ₆				
Directo *		1.5	1.39	1.73
Indirecto**		0.94	0.84	0.79
TOTAL		2.44	2.33	2.52
Inversion permanente***, miles\$				
Manufactura		720	636	520

* No incluye ítem para el costo de prop. en la alimentación.

** Incluye depreciación, impuestos locales, etc. a 15% del costo de manufactura por año.

*** Solamente planta del proceso. Otros servicios fuera de esta no se incluyen.

Estos resultados no hacen comparaciones especiales a casos inusuales de integración con unidades de proceso existentes y a facilidades de servicio. Sin embargo, se puede concluir que el costo neto en la demanda de propileno de alta pureza está cerca de 2.5 ¢/galón. Por lo tanto, si el propileno contenido en la mezcla libre se valora a 6 ¢/galón para la

manufactura de poligasolina, el costo neto de propileno de alta pureza será cercano al de 8.5 ¢/galón. A esto se debe adicionar la cantidad usual para la ganancia ó utilidad, para tener una aceptable venta ó precio de transferencia.

La recuperación de propileno por destilación extractiva para alcanzar alta pureza ha indicado costos significativamente más altos que los dados en la tabla "A". El costo de conversión directa es ligeramente más alto y la inversión permanente de manufactura es cerca del 30% más alto que el de destilación a 300 psi. También, la energía requerida para la recuperación de propileno del solvente cause un incremento en el capital no manufacturado de cerca del 15% sobre la operación convencional.

Cuando se requiere un grado mayor de pureza (del 90 al 99%) se utiliza el método indicado en la figura 5 pero con una simple columna. Realizando los cálculos para este esquema - los resultados se establecen en la siguiente tabla.

tabla "B". COSTO DE RECUPERACION DE PROPILENO AL 99% DE UNA MEZCLA DE PROPILENO-PROPANO AL 90-10.

BASE: 11.5 MM gal/año.	
Presión de destilación, psi.	300
Pasos actuales.	70
Espacio entre pasos, pulgadas.	18
Diámetro de la columna, ft.	5.5
Costo de conversión, ¢/gal C ₃ H ₆	
Directo*	1.07
Indirecto**	0.46
TOTAL	1.53
Inversion permanente ***, miles\$	
Manufactura	288

* No incluye item para el costo de propileno en la alimentación

** Incluye depreciación, impuestos locales, al 15% de manufactura capit/año.

*** Solamente planta de proceso.

Estos costos se basan en 50 MM de libras/año de producción de propileno con una recuperación del 90%.

Aunque el costo de purificación de una corriente de propileno al 90% es considerablemente más bajo que para una del 50% de propileno, el costo se aminora y debe considerarse en el gasto del material de cracking. Por otro lado, la fracción de C₃ de tales operaciones frecuentemente contiene más que el 90% de propileno, y el costo de purificación es correspondientemente más bajo.

PROCESO	Lummus Co.	Coastal States Petroleum Co.	Braun & Co	Kellogg	USC Stone & Webster Eng.
ALIMENTACION	Etano, Prop Butan, Naft. Keros. Gas.	Isobutano	Etan, propa Butan. Naft. Gas-oil	Etan, propa Buta. Penta Naf. Gasoil	Etan. Propa. Buta. Penta. Keros. Gasoil
PRODUCTOS	Etile, Pro- leno	Propileno Isobutileno	Etile, Pro- pileno, H ₂ CH ₄ , Buteno Butadieno Aromáticos	Etile. Pro- pileno, H ₂ CH ₄ , aromá- ticos.	Etile, Propi- leno, Butadie- no, Aromáticos
TIPO DE CRACKING	Térmico	Térmico	Térmico	Térmico	Térmico.
PIROLISIS.	Horno ó ca- lentador tubular.	Horno tubular	Horno tubu- lar	Horno	Horno con - tubo verti- cal.
TEMPERATURA	Altas	-----	----	Alta	1550-1650°F
NUM. FASES DEL PROCESO.	Precalen. líq.-vap.	---	Líquido- vapor	líquido- vapor	Líquido- vapor.
PUREZA DE PROPILENO.	99.9% mol	99% mol	90-94%mol	90-95% mol	99.95% mol

PROCESO	Stone & Webster	Petrocarbon. Development	Selas Corporation of America.	Recuperación Hidroc. Ltg.
ALIMENTACION	Gas refl. LPG, Gasolina nat. Destilado	Nafta ligera y pesada.	Destilado con p. ebullición menor a 400°C.	Destilados inestables.
PRODUCTOS.	Etileno Propileno H ₂ , Butil. Aromáticos	Etileno, propileno, benceno, tolueno	Etileno, Propileno Butileno, Butadieno, aromáticos.	Propileno, propano, butileno, butano, gasolina, gas residual.
TIPO DE CRACKING	Térmico	Térmico	Térmico.	Fraccionamiento por absorción.
PIROLISIS.	Horno tubular.	Horno.	Horno.	
TEMPERATURA.	Alta	750-850°C	Alta	Baja.
NUM. FASES DEL PROCESO	Precalen. lfq.-vapor	vapor	Vapor	Líquido.
PUREZA DE PROPILENO.	99.9% mol.	99% MOL.	90% mol.	70-90% propano-propileno respectivamente

PROCESO	Union Oil Company	Lurghi	Badische Anilin.	Linde A.G	Phillips Petroleum Co
ALIMENTACION	Gas natural.	LPG; Nafta ligera, Destilados Aceite crudo.	Frac.Ligeras ó pesadas, Aceite crudo.	Etano, Propano, Butano, Gasolinas y Naftas.	Hidrocarburos gaseosos C2 y C4.
PRODUCTOS.	Etileno, Propileno H2, CH4, Acetileno	Etileno, Propileno Butileno Butadieno Aromáticos	Etileno, Propileno Butilenos	Etileno, Propileno Butileno Butadieno H2, CH4.	Etileno, Propileno.
TIPO DE CRACKING	Catalítico	Catalítico	Catalítico	Térmico	Catalítico.
PIROLISIS	Reactor de lecho fluido. carbón.	Reactor de lecho fluido. arena.	Reactor de lecho fluido.	Horno fraccionador.	Reactor tubular.
TEMPERATURA	Alta	700-800°C	740°C	Alta	Alta.
NUM. FASES DEL PROCESO	Líquido ó gas.	Vapor	Vapor más oxígeno.	Vapor	Vapor.
PUREZA DE PROPILENO.	90% mol	90% mol	90% mol	99% mol	90% mol

C A P I T U L O I I

F A C T O R E S L I M I T A N T E S

La mayoría de los procesos descritos en el capítulo anterior son para la producción esencialmente de etileno y en ellos se establecen las condiciones para aumentar la producción de dicho producto. Por lo que la producción de propileno, a nivel industrial está limitada y dependiendo principalmente de etileno.

En este capítulo se analiza en cada proceso los factores que influyen en la producción de propileno, considerando que siempre se obtendrá como co-producto ó subproducto y nunca como producto principal.

Debe señalarse también, que aún cuando se establezcan las condiciones óptimas de producción de propileno queda limitada en la producción industrial de etileno, ya que, si se aumenta la conversión de propileno, disminuye la de etileno y según sea el caso del producto deseado afectando directamente a la economía del proceso.

PROCESO LUMMUS CO.

1. ALIMENTACION. Existe una gran flexibilidad en este proceso respecto a la alimentación con la que se puede trabajar, ya que el rango va desde gases de refinería etano, propano, butano, nafta, keroseno hasta gas-oil.

Hay que considerar que para aumentar la formación de propileno debe tomarse en cuenta alimentaciones como butano, nafta keroseno ó gas-oil, ya que cambia el rendimiento con la alimentación que se tenga y de las condiciones de operación.

2. PIROLISIS: Se utilizan hornos ó calentadores tubulares, de altas temperaturas y cortos tiempos de residencia. Se alimenta la carga junto con vapor diluido.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Por medio de una línea de cambiadores de calor, donde se obtiene agua condensada que se utili-

en la vaporización del proceso, disminuyéndose el costo del tratamiento de agua.

En donde se utiliza alimentaciones de etano-propano se efectúa el enfriamiento por medio de calderas separadas utilizando agua a temperatura de 600°C..

4. SISTEMA DE SECADO. Se realiza por medio de alúmina activada ó bauxita.

5. SISTEMA DE REFRIGERACION. Por medio de compresores centrífugos utilizando propano como refrigerante.

PROCESO COASTAL STATES PETROLEUM CO.

1. ALIMENTACION. Se utiliza en este proceso isobutano.

2. PIROLISIS. Horno tubular.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Mediante circulación de agua a 58 000·gpm.

PROCESO BRAUN & CO.

1. ALIMENTACION. Se utiliza un amplio rango de alimentaciones que va desde etano hasta gas-oil.

Depende de la alimentación la cantidad de productos y la diferencia de subproductos que se tenga, por lo que se requiere en cada alimentación un tipo específico de arreglo en cada planta. Conforme el tipo de alimentación es de hidrocarburos más pesados se tiene mayor cantidad de subproductos por lo que se van añadiendo diferentes torres de separación para cada uno de ellos. Así se tiene en estos casos, pasos parciales como son:

a) Desmetanización.

c) Despropanización.

b) Desetanización.

d) Hidrogenación catalítica.

2. PIROLISIS. Se emplean hornos tubulares. Alimentándose - la carga junto con vapor, para acelerar la reacción.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. El enfriamiento se efectúa en una serie de cambiadores, realizándose en dos etapas:

A) Por circulación de aceite.

B) Por circulación de agua utilizándose cambiadores de calor por generación de vapor.

El tipo de arreglo de los cambiadores de calor produce - tal cantidad de vapor y a una presión tan alta (400 a 1800 psi) que se utiliza como fuente de energía reduciéndose por lo tanto el costo de energía eléctrica ya que se utiliza como fuente de energía (ayuda a la selección de turbinas y motores eléctricos).

PROCESO KELLOGG.

1. ALIMENTACION. Este proceso permite un amplio rango de alimentaciones desde etano hasta naftas ligeras y pesadas, teniendo por lo tanto gran variedad de subproductos que se limitan por el tipo de alimentación y por las condiciones del proceso - que fijan la cantidad de productos y subproductos.

2. PIROLISIS. Se lleva a cabo en un horno en presencia de - vapor para acelerar la reacción.

Utiliza una unidad de fraccionamiento a baja temperatura por medio de tubos en espiral.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se realiza en dos etapas:

A) Se lleva a cabo por medio de un generador de vapor.

B) Se lleva a cabo por medio de una columna de agitación.

4. SISTEMA DE REFRIGERACION. Por medio de un sistema de cascada externo de etileno y propileno, y por medio de un proceso de expansión de gas.

PROCESO USC STONE & WEBSTER ENG. CO.

1. ALIMENTACION. Desde etano, propano, butano, pentano gasolina natural, keroseno, gas oil.
2. PIROLISIS. Se utiliza un horno de tubo vertical USC a una temperatura de 1550-1650°F, recuperándose el calor que se disipa para utilizarlo en la generación de vapor a una presión de 400-2000 psi manométricas con lo que se tiene una alta eficiencia térmica.
3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se incluye el enfriamiento después del fraccionamiento para suspender la formación de subproductos efectuándose por medio de cambiadores de calor en dos etapas:
 - A) Con circulación de aceite pesado.
 - B) Por medio de agua.
4. SISTEMA DE COMPRESION. Se utilizan compresores centrífugos a una presión de 500 psi.
5. SISTEMA DE TRATAMIENTO. Se efectúa por medio de un lavado de sosa cáustica para eliminar el H₂S que contenga la corriente de gas.
6. SISTEMA DE REFRIGERACION. Se realiza por medio de un sistema de cascada externo de etileno-propileno.

PROCESO STONE & WEBSTER ENG. CO.

1. ALIMENTACION. Se utiliza desde gas de refinería, etano, - LPG, gasolina natural y destilados (de nafta a aceites crudos)

Depende de las características de la alimentación el arreglo que se presente en el equipo dentro de la planta aumentando ó disminuyendo, por lo tanto, el costo del producto; afectando también la relación de etileno-propileno que se requiera.

2. PIROLISIS. Se realiza en un horno tubular en presencia de vapor a alta temperatura.
3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se utilizan cambiadores de calor que producen vapor que se emplea en la planta.
4. SISTEMA DE COMPRESION. Por medio de compresores centrífugos se comprime el gas a 500 psi.
5. SISTEMA DE SECADO. Se realiza pasando el gas sobre un sólido disecante.
6. SISTEMA DE REFRIGERACION. Se emplea un sistema de cascada utilizando como refrigerante la corriente de etileno-propileno se elimina así el costo del refrigerante.

PROCESO PETROCARBON DEVELOPMENTS LIMITED.

1. ALIMENTACION. Se utilizan fracciones de nafta ligera y pesada. Máxima fbp 250°C.
2. PIROLISIS. Se efectúa en un horno realizándose el fraccionamiento con cantidades limitadas de vapor, a una temperatura de 750-780°C.
3. SISTEMA DE SEPARACION. La separación se realiza inmediatamente después del cracking por medio de una torre de destilación a baja temperatura, separándose el etileno y propileno de los aromáticos que se forman también en la pirólisis.
4. SISTEMA DE COMPRESION. El gas se comprime a 500 psi por medio de compresores centrífugos.
5. SISTEMA DE SECADO. Se lleva a cabo por medio del paso de la corriente del gas sobre un disecante sólido (comúnmente - alúmina).

6. SISTEMA DE REFRIGERACION. Se utilizan dos ciclos de refrigeración operando en cascada de propileno y etileno a una temperatura de -115°C .

PROCESO SELAS CORPORATION OF AMERICA.

1. ALIMENTACION. Destilado con puntos de ebullición no mayor de 400°C .

2. PIROLISIS. Se realiza en un horno cuyas características son en la zona de convección se introduce la carga precalentada junto con una cantidad de vapor; zona de radiación: posee líneas múltiples por medio de las cuales se controla la relación temperatura tiempo permitido para ajustar las operaciones de calentamiento para tener el máximo de subproductos.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se realiza en dos etapas:

A) Pasando la corriente por un quemador de vapor de alta presión, eliminándose por esta etapa todas las reacciones indeseables especialmente coque.

B) Pasando la corriente sobre un aceite para reducir más la temperatura. El aceite después se recupera.

4. SISTEMA DE VAPOR. El vapor necesario del proceso se produce en los quemadores que operan a alta temperatura.

5. SISTEMA DE CALOR. Se recupera del horno para utilizarlo para sobrecalentar el vapor y precalentar el agua que alimenta al quemador.

PROCESO DE RECUPERACION DE HIDROCARBUROS LIGEROS.

1. ALIMENTACION. Destilados inestables y corrientes de gas húmedo.

2. FRACCIONACION. Se utiliza un fraccionador de absorción de 20 a 30 pasos trabajando a una presión de 35 a 250 psi.

3. SISTEMA DE SEPARACION. La separación de las fracciones - se realiza por medio de un rehervidor de agotamiento de vapor ó por medio del uso de una absorción convencional seguida de - una desetanización por medio de aceite.

4. SISTEMA DE REFRIGERACION. Se utiliza como refrigerante el gas de salida y el aceite ligero.

PROCESO UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA.

1. ALIMENTACION. Se utiliza carga de gas natural.

2. PIROLISIS. Reactor de lecho móvil de carbón activado donde la alimentación de gas fluye a contracorriente del lecho móvil, los componentes más pesados se adsorben y retienen en el lecho mientras que los más ligeros se pasan a la zona de enfriamiento.

El carbón activado se regenera por medio de vapor a alta temperatura.

PROCESO LURGI-RUHRGAS.

1. ALIMENTACION. LPG, nafta ligera, destilados pesados, aceite crudo.

2. PIROLISIS. Se realiza en un reactor de lecho fluidizado de arena utilizando técnicas de lecho fluidizado y de capas - turbulentas. La alimentación entra al reactor a una temperatura de 300-400°C junto con vapor sobrecalentado. Realizándose el cracking en un rango de 700-800°C dependiendo de la naturaleza de la alimentación y de la relación propileno-etileno deseada. El tiempo de reacción es entre 0.3 y 0.5 seg.

El conductor de calor es la circulación de arena caliente que reduce la temperatura en el momento del cracking a 100°C. La arena continuamente se extrae del lecho fluidizado neumáticamente.

Afecta al proceso el coque formado ya que se incrusta en el reactor como en el lecho de arena, limitando la cantidad de producto, por lo que hay que regenerar la arena y eliminar el coque, se realiza la limpieza mediante una cantidad de aire azu froso.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se efectúa por medio de circulación de aceite con recuperación de calor.

4. SISTEMA DE SEPARACION. Se realiza por medio de torres de fraccionamiento a baja temperatura donde se separan la mezcla de gases formados. Dependiendo de la temperatura de fraccionamiento la variedad de productos.

PROCESO BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AG.

1. ALIMENTACION. Se utilizan fracciones ligeras ó pesadas ó aceites crudos.

2. PIROLISIS. Se realiza en un reactor de lecho fluidizado. Se utilizan catalizadores únicamente para la formación de subproductos. El calor para la reacción endotérmica del cracking se proporciona de la reacción exotérmica del coque de petróleo que se forma en la descomposición.

La alimentación se introduce junto con O_2 y vapor ($500^\circ C$ vapor) a una temperatura de $300-400^\circ C$, el cracking se efectúa a una temperatura aproximadamente de $740^\circ C$

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Los gases libres de partículas se enfrían por medio de circulación de aceite ($300^\circ C$).

4. SISTEMA DE SEPARACION. Se realiza: 1a. en un separador donde se separan los gases formados del aceite que se utilizó en el enfriamiento (el cual se recircula para alimentación). 2da. los gases se pasan a una columna de temperatura máxima de $100^\circ C$ ero. los gases incondensados de esta columna se diri-

gen a otra donde a baja temperatura se separan H_2 , CO y CH_4 , de etileno, propileno y fracción C_4 .

PROCESO LINDE AG.

1. ALIMENTACION. Se tiene un amplio rango que es etano, propano, butano, gasolinas y naftas.
2. PIROLISIS. Se realiza en un horno fraccionador introduciéndose la carga junto con la recirculación de etano, propano en fase vapor. La temperatura de la corriente del reactor se reduce al pasar a un quemador de alta presión.
3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. Se realiza en dos etapas:
 - A) Por medio de un cambiador de calor que utiliza como refrigerante propileno.
 - B) Mediante una turbina donde se expanden los residuos del gas.
4. SISTEMA DE COMPRESION. Mediante compresores centrífugos. Ayuda a la recirculación de etano al horno.
5. SISTEMA DE SECADO. Se efectúa por medio de un sólido desecante a alta presión.
6. SISTEMA DE REFRIGERACION. Por medio de un circuito de compresores de etileno y propileno colocados en cascada. Son compresores centrífugos de multietapas que se mueven por el vapor de la turbina.

PROCESO PHILLIPS PETROLEUMS COMPANY.

1. ALIMENTACION. Se utilizan hidrocarburos gaseosos C_2 y C_4 .
2. PIROLISIS. Se efectúa mediante un reactor tubular, utilizándose como medio de calentamiento bolas calientes que circulan.

lan a lo largo del precalentador y del reactor. Este lecho se mueve hacia abajo a través de la cámara a una velocidad que se controla por medio de dispositivos de flujo.

Debe controlarse la temperatura de las bolas así como la presión a la que entra la alimentación ya que depende de esto la velocidad de reacción y por lo tanto la variación de productos obtenidos.

3. SISTEMA DE ENFRIAMIENTO. La corriente que sale del reactor pasa a un recipiente donde se baja rápidamente la temperatura del gas por medio de rocío directo de agua.

Los gases una vez enfriados se mandan al sistema de separación.

C A P I T U L O I I I

INNOVACIONES TECNOLOGICAS.

Aquí se establecen los estudios realizados hasta la fecha respecto a las posibles modificaciones a los procesos, efectuados en plantas pilotos ó en plantas comerciales, para favorecer la formación de Propileno y aumentar su producción.

Se tomó como base para plantear los estudios efectuados, las alimentaciones a partir de las cuales, se puede obtener - propileno desde Propano hasta Gas oil.

P R O P A N O

En los procesos de Pirólisis esta alimentación se utiliza principalmente en la obtención de Etileno, teniéndose como producto secundario el Propileno. La producción de éste se reduce ó aumenta modificando las condiciones de operación del horno de cracking.

Considerando al Propileno como subproducto, se han hecho estudios empíricos de las reacciones que se efectúan en el reactor, para estimar las condiciones a las cuales se tiene la máxima producción ó % de conversión. Así, Myers y Watson (46) encontraron que en el 70% de conversión con un rango de temperaturas de los 650-725°C y a 1 at. de presión, se tenían dos moles de etileno por una de propileno. Frölich y Wiezevich (47) indicaron que la máxima producción de propileno (13.2%) ocurre a los 810°C mientras que para la producción de etileno y propileno combinado ocurre a los 890°C. La figura 7 indica los resultados del proceso de pirólisis a la máxima conversión de propileno del propano.

Otros estudios más recientes realizados por Aliey y Tmenov (48) de la pirólisis de propano sobre 0.25 a 0.50 mm de gránulos de cuarzo y coque de 750 a 850°C con un rango de tiempo de residencia entre 0.13 y 0.55 seg., dan como resultado un pequeño avance para maximizar la producción de propileno y la conversión usando empaque inerte, teniéndose:

	% PRODUCCION MAXIMA	TEMPERATURA °C	% CONVERSION
ETILENO	45	850-875	93-9
PROPILENO	25	775-800	40-55

Se han tratado otros tipos de esquemas, tales como elevadas y subatmosféricas presiones, pero sin ningún adelanto significativo en la producción del propileno relativo al etileno.

Schmalfield describe un lecho fluido del cracker de arena el cual, se aplica en la producción de etileno más que en la de propileno. Schalluss y Gotz (49) consideraron de gran importancia el arco eléctrico, y patentaron un proceso en el que la producción de propano a 1000°C es de: 80% C₂H₂, 7.3% C₃H₆, - 9% C₄H₄ y 3.6% de CH₄.

PROCESOS DE DESHIDROGENACION.

CATALITICA.

Se sigue en este tipo de procesos el de HOUDRY CATADIENE, para la deshidrogenación catalítica de parafinas sobre catalizadores de cromo-aluminio, en base a estos, se consideran los datos dados por Hournaday para la obtención de Propileno a partir de propano -tabla 1- y a las cartas de equilibrio del sistema - a 1 at. y a 7 pulg. de Hg. abs., figuras 8 y 9. Basándose en la información dada por Hournaday es posible obtener un diagrama de flujo para la deshidrogenación de propano y describir el proceso Catadiene en términos de éste, el cual se observa en la figura 10 es cíclico.

DESCRIPCION. El propano fresco se combina con la recirculación de propano no convertido y se precalienta en un rango de temperaturas de 1150°F. Podrían resultar temperaturas de alimentación más altas debido al exceso de carga alimentada a la -

TABLA 1 . PROCESO DE DESHIDROGENACION DE PROPANO PARA OBTENER PROPILENO

COMPONENTE % PESO	ALIMENTACION (FRESCA)	ALIMENTACION TOTAL (FRESCA Y RECIR.)	EFLUENTE REACTOR	PRODUCTOS NETOS % DE ALIMENTACION FRESCA		
Hidrógeno			2.2	4.0		
Metano			3.6	6.5		
Etileno	0.7	0.7	5.2	7.9	0.9	
Etano	0.4	0.3	2.2	3.4	0.4	
Propileno			38.1	3.4	65.0	
Propano	97.11	98.0	45.1	1.4	0.7	
C4's	1.8	1.0	1.3	2.3		
Coque			2.0			3.6
Pérdida de combustión			0.3			0.5
TOTAL	100.00	100.00	100.0	28.9	67.0	4.1
				Gas - Fuel	Propile no	sin con vertir
Selectividad Propileno de Consumo Propano			72% p. 75.6%m		66.9%p. 70.2%m.	

pirólisis. El propano se pasa entonces sobre un lecho bajo que tiene una mezcla de catalizador con material inerte. El suministro de calor del lecho catalítico se produce del calentamiento del coque y por el calor sensible de grandes cantidades del aire de regularización (5-10lb/lb' de alimentación) para satisfacer los requerimientos endotérmicos de la reacción de deshidrogenación. Las temperaturas del catalizador varían no solo desde el comienzo hasta el final del período de la corriente sino desde la entrada a la salida del lecho, como una consecuencia del carácter endotérmico de la reacción.

Por lo tanto, al establecer la temperatura de la reacción adiabática comercial, se debe de reportar que esto es una figura nominal indicativa únicamente del nivel aproximado de $-1175^{\circ} \pm 25^{\circ}\text{F}$.

En la figura 10 se han establecido 5 reactores, los cuales son: dos de deshidrogenación de propano, dos tienen el coque depositado sobre el catalizador y el quemador apagado con aire y último se está evacuando, purgando y pasando por una válvula en un tiempo determinado. Puede existir otra forma de combinación de éstos reactores.

El arreglo citado por Hornaday 2-2-1 proporciona las condiciones de operación para el propano. El catalizador es cromo-aluminio. Para el equilibrio se sugiere los compresores que se indican en la figura, que se opere al vacío y con los lechos catalíticos cortos. Las efluentes del reactor se enfrían rápidamente después se comprimen y separan convencionalmente.

RENDIMIENTO. La conversión del propano es sólo del 54% y la selectividad del propileno es 76% mol con una recuperación del 93% mol, dando como resultado una producción del 38%. No se encuentran en los productos de la reacción ni metil-acetileno ni aleno, teniéndose cantidades de coque al 4% de la conversión del propano.

El punto más importante (para una baja conversión) se puede ver en la siguiente tabla de conversión en el equilibrio a 0.23 y 1 at. de presión total.

TABLA 2.

TEMPERATURA °F	Kp (atm)	CONVERSION EN EL EQUILIBRIO (%)	
		0.23 atm.	1 atm.
1100	0.289	75	47
1150	0.575	85	60
1200	0.835	89	68

Las constantes de equilibrio para la deshidrogenación de propano de los datos del API 44, y las conversiones X_e fueron calculadas de la fórmula:

$$N_e = \frac{K_p}{\pi + K_p} \quad \dots(1)$$

donde π = presión total en atmósferas.

En el artículo de Poole y McIver se tiene el estudio del catalizador cromo-aluminio (50). Estos autores también estudiaron la sintetización del cromo aluminio y encontraron que el cromo del catalizador sintetizado, es más rápido que el aluminio. Sus datos sugieren que la pérdida de actividad del catalizador puede ser un serio problema en los niveles de temperaturas requeridos para las altas conversiones de propano.

En términos de la deshidrogenación de propano, el proceso Houdry Catadiene debe enfrentarse con bajas conversiones, que están limitadas por las condiciones de equilibrio, también con las temperaturas adversas para la selectividad y actividad. Las operaciones al vacío y las de un reactor multicíclico combinadas para alcanzar los costos de la alta compresión y las altas inversiones de las plantas.

En la actualidad, no se han construido instalaciones comerciales de una unidad Houdry para la producción de Propileno a partir de propano, ya que la serie de reactores cíclicos adiabáticos es una instalación muy costosa; y no se puede usar vapor para reducir las presiones parciales en presencia de -

cromo-aluminio, además sería un serio problema la desactivación del catalizador.

REFERENCIAS. En las investigaciones de los Estados Unidos se ha presentado muy poca atención a la deshidrogenación catalítica de propano, siendo lo contrario en las investigaciones de deshidrogenación de butano sobre cromo aluminio. Lo que se tiene de este país es: el estudio de la cinética de la reacción de deshidrogenación de propano sobre cromo aluminio hecha por Tyurgaev (51). Las expresiones empíricas para la carbonización y cracking en conjunción con el modelo de deshidrogenación de Langmuir-Hinshelwood (52), se describen fundamentalmente sobre el catalizador cromo aluminio; encontraron que la actividad del catalizador era baja, sólo dos veces la de la térmica. Es una buena generalización para estos rangos de temperaturas, la actividad catalítica de cualquier catalizador empieza a acercarse a la actividad térmica. A pesar de la modesta actividad del propano, el catalizador de cromo aluminio es el único catalizador comercial que podría resultar para la deshidrogenación del propano.

De las investigaciones hechas en la Unión Soviética se puede consultar las condiciones de operación. Así, tenemos los de Nowakowski, Bathory y Földes (53), al igual que los de Kelotsev y Ninnikova (54) con cromo aluminio en un rango GHSV de 400 a 1000 obteniendo un rango de propileno de 25 a 35% en volumen, encontrándose que la reacción es catalítica sólo a los 750°C pudiéndose reducir la carbonización drásticamente (a un octavo) admitiendo arriba del 50% de hidrógeno con la alimentación del propano al reactor.

Kasankii (54) obtuvo también el 35% en peso de producción siguiendo a 1000-2000 GHSV, 590°C con potasio promoviendo el cromo aluminio.

Nukhina (55) alcanzó aproximadamente el 40% de producción siguiendo el proceso de Houdry a 600-625°C y 400 GHSV en un estudio en el cual la formulación del catalizador variaba y la temperatura y el espacio velocidad se investigaban con mezcla de nitrógeno-propano.

También resultó una mayor actividad del catalizador y menor formación del carbón cuando se condujeron las operaciones en un lecho fluidizado, en lugar de uno fijo.

Una operación más severa fué realizada por Nowakowski y Herper (56), en el cual se requiere para aumentar la producción de propileno sobre cromo aluminio en un lecho fijo de 620-660°C y 300 GHSV, que lo que fué encontrada por Aliev en la que era necesaria un lecho fluidizado a 600°C y 300 GHSV. La producción de propileno en la última operación era de 33% en peso (76 se-
lec., 42 conv.).

Tyuryaev (51) estudió la reacción en los dos casos, lecho fijo y fluidizado de cromo aluminio en un esfuerzo de optimizar la producción. Fué capaz de fijar la cinética de la reacción de deshidrogenación de un modelo de Langmuir-Hinshelwood, desarrollando las velocidades empíricas para describir las reacciones de carbonización y de cracking. Así, concluyó que la velocidad catalítica es el doble de la térmica. La información cinética también se estimó de dos publicaciones soviéticas en las cuales se recibía una atención especial al problema de carbonización.

La conclusión que se puede sacar es que hay muy poco incentivo en la deshidrogenación de propano sobre catalizadores cromo aluminio, simplemente por su baja actividad y selectividad, al igual que por las limitaciones de equilibrio. Las operaciones fluídas parecen ser más prometedoras que las de los lechos fijos como un medio de reducir el coque, pero se debe desarrollar un catalizador cromo aluminio lo suficientemente fuerte para resistir la operación fluída.

En realidad se han efectuado pocos estudios con otro catalizador para realizar la deshidrogenación de propano. En cambio en los procesos de pirólisis se han patentado utilizando alambres de platino, alambres de nicromo y esferas de B_2O_3 revestidas de Al_2O_3 , pero aún en ellos -no se ha alcanzado la producción selectiva de propileno.

En la patente de Union Carbide se establecen para la des

hidrogenación efectiva de propano el cromo y molibdeno cargando la malla molecular. De interés particular es la patente de Farbenfabriken Bayer, en la cual se dice cual es la producción cuantitativa de propileno a partir de propano sobre calcio metálico. Excepto en la última cita, la cual incluye la formación estequiométrica de hidruro de calcio, la deshidrogenación catalítica de propano parece estar limitada por el equilibrio termodinámico.

Para vencer las limitaciones de equilibrio no sin recurrir a presiones bajas que son poco prácticas, se deben usar las temperaturas a las cuales se tiene el cracking térmico.

OXIDATIVA.

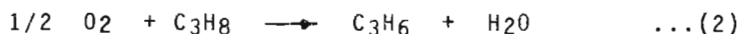
Debido a las limitaciones de equilibrio en la deshidrogenación, se han realizado estudios más recientes acerca de la deshidrogenación oxidativa con el objeto de producir olefinas. Cualquier oxidante selectivo que pudiera separar o eliminar el hidrógeno formado en la reacción de deshidrogenación de propano eliminaría el problema en el equilibrio.

Existen una serie de patentes para la deshidrogenación de parafinas y mono-olefinas ó dieno por medio de oxidantes parciales (aire ú oxígeno, halógenos, azufre). Se analizará estas referencias para determinar como se efectuaría la reacción de propano a propileno con cada uno de éstos oxidantes.

OXIGENO COMO OXIDANTE PARCIAL.

Se han realizado considerables investigaciones sobre la reacción de oxidación parcial de propano a propileno. La meta de muchas de las oxidaciones parciales alcanzadas, se ha tenido por compuestos oxigenados tales como aldehidos y alcoholes. Se ha encontrado que estos son los productos predominantes a temperaturas inferiores a los 750°F. La producción de olefinas a niveles de conversión significativa nunca son de alta selectividad, pero existe un rango razonable de temperatura

de 750-950°F en la cual la reacción deseada del proceso es:



La máxima producción que se tiene de propileno, la cual sucede cerca de las más altas temperaturas, de acuerdo con Calderbank (57) es sólo del 8.5% en peso, y acompañada por el 5% en peso de etileno como un coproducto. La reacción principal del cracking oxidativo es arriba de los 950°F.

Mientras que en sus producciones de parafinas ligeras e insaturadas casi no resulta propileno, sino grandes cantidades de monóxido de carbono por la distribución del producto.

Las referencias que se tienen acerca de la reacción térmica son: las de Medley y Cooles (58) y Robertson(59) quienes investigan el campo de la oxidación parcial de propano desde antes de 1960. Satterfield (60), Mitchell (61) y Newitt (62) establecieron las variables del proceso; y Albright (63) - Ferguson y Ykley (64) y Knox (65) dan los mecanismos, efectos superficiales y las consideraciones teóricas.

La presente discusión de la oxidación parcial térmica incluye los trabajos en los reactores vacíos y en los lechos fijos y fluidizados de materiales inertes, tales como coarzo y arena. Fenske y sus asociados (66) desarrollaron un nuevo tipo de reactor denominado "lluvia". Los sólidos inertes permiten la lluvia hacia la zona de reacción, se hicieron pruebas de corridas en el rango de los 600 a 1050°F e indicaron que la velocidad de los sólidos era una variable crítica, y los resultados de un estudio intenso acerca de la variable del proceso que estaba presente; los tiempos de residencia variaban de 0.02 a 0.5 minutos, la presión de 1 a 8 atmósferas y una relación mol de propano a oxígeno de 2.0.

Se usaron dos tamaños de partículas con rangos de 80-100 y 35-40 mesh y la velocidad de lluvia de los sólidos fué cerca 0.6 lb. sólido/lb.oxígeno. Las posibles producciones de propileno son mayores que en los reactivos convencionales: 10.1%

peso de propileno con 4.4% peso de etileno como coproducto. - El mejoramiento en la producción de propileno se atribuye a la lluvia de sólidos, la cual para las cadenas de radicales libres e inhibe una reacción adicional.

Se han estudiado también catalizadores tales como: Al, - Al₂O₃, Cr₂O₃-Al₂O₃ y Cr₂O₃-bauxita. Comparando éstos se obtuvo mayor producción cuando se usó catalizador Cr₂O₃-Bauxita - cerca de los 700°C donde se encontró en los gases de salida el 17% de C₃H₆ y el 10% de C₂H₄. No se han reportado las condiciones de severidad, pero se cree que son a estas bajas temperaturas. La adición al sistema del 10% mol de SO₂ (basada sobre hidrocarburo) aumentó la producción en 1% más; y el SO₂ se transformó en H₂S, azufre y sulfuro alquílico.

La oxidación parcial de propano con oxígeno se presenta en ausencia de un catalizador homogéneo, encontrándose lejos del potencial de comercialización, como resultado de la deficiencia en selectividad a propileno. Las necesidades de conversión se dan a continuación. Las ventajas de no sólo suministrar calor para la reacción sino también de cambiar el equilibrio de la deshidrogenación del propano se contrarrestan por la intrínseca no selectividad. No se compara la oxidación - parcial a la deshidrogenación, pero además, a la pirólisis, - para fijar su mérito potencial el cual se sitúa principalmente en un cambio desfavorable en la relación de propileno a etileno que se producen de propano.

	DESHIDROGENACION CATALITICA.	DESHIDROGENACION REACTOR LLUVIA	DESHIDROGENACION AL ₂ O ₃ -BAUXITA.	OXIDATIVA PIROLISIS
% Conversión				
C ₃ H ₆ /C ₂ H ₄	54	25	---	90
Relación mol		1.55	1.7	0.32

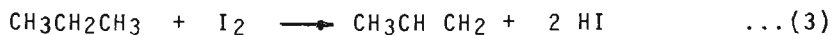
Se ha confirmado que mejorar la producción por oxidación parcial se debe utilizar un catalizador homogéneo con aire ó

oxígeno; así como empleando cantidades catalíticas de halógenos como se indica en los procesos patentados por Petrotex y el Paso Compañía de Productos de Gas natural. Las demandas de los reactivos teniendo un catalizador: oxidante; relación de propano de 0.15 lb.; de I₂, 3 lb.; de O₂ 1 lb de propano, que se procesan a 1200°F, 1 at., con 0.15 min. como tiempo de contacto, la conversión de propano es del 72% y una selectividad de 59% mol. Para comparar se tiene como referencia el Proceso Catadiene en el cual el % de conversión y selectividad es del 54 y 75.6% mol respectivamente; se han realizado investigaciones para incrementar la producción en la oxidación parcial en El Paso y poder pasar el nivel para lo cual se necesitaría efectuar un proceso económico en donde las cantidades de Iodo se recuperen y recirculen.

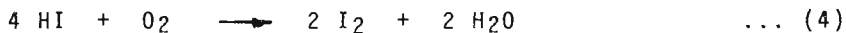
HALOGENOS COMO OXIDANTES PARCIALES.

Otra forma de deshidrogenación oxidativa que se ha desarrollado recientemente, consiste en usar un halógeno (Cl₂, Br₂ ó I₂) como oxidante.

Básicamente el proceso que se sigue es el siguiente: usando como ejemplo propano al cual se hace reaccionar con Iodo para producir propileno e hidruro de iodo.



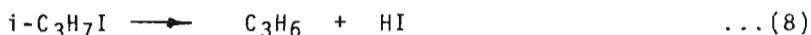
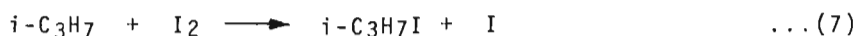
El oxígeno presente en el sistema reacciona con el HI producido más aprisa que con los hidrocarburos para regenerar el Iodo:



Otro halógeno diferente al Iodo generalmente no se utiliza por el gran número de subproductos que se forman. Este proceso se puede operar sin aumentar el oxígeno y entonces el HI se convierte en I₂ por un proceso externo tipo Deacon. - Bataafse Petroleum Maatschappin N.V. (67) ha patentado un proceso no-catalítico en fase vapor para la producción de propile

no, el cual toma lugar a presión atmosférica, una relación de I_2/C_3H_8 de 0.86 mol, 36 segundos de tiempo de residencia y a $-550^\circ C$; alcanzándose una conversión del 51% en mol y una selectividad de propileno del 93% en mol. Las grandes cantidades de Iodo que se requieren, así como el hecho de la formación del 2% de Ioduro propílico (del cual se debe recuperar el I_2) indican que este proceso no es económicamente aplicable para la manufactura de propileno; y cualquier pérdida grande del gas to de Iodo en este proceso sería intolerable.

La termodinámica y cinética de la deshidrogenación del propano por medio de vapor de Iodolas establecieron Nangia y Benson (68), postulando el siguiente mecanismo:



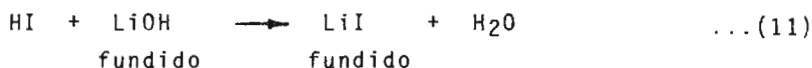
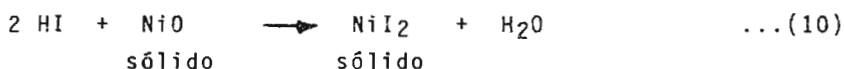
y los datos experimentales se ajustaron a la expresión de velocidad resultante:

$$-\frac{d(I_2)}{dt} = \frac{k_1 K_{I_2}^{1/2} (C_3H_8)(I_2)^{1/2} \left[1 - \frac{(C_3H_6)(HI)^2}{K (C_3H_8)(I_2)} \right]}{1 + (K_2/k_3)(HI/I_2) \left[1 + (k_4/k_5)(K_{I_2})^{1/2} (I_2)^{1/2} \right]} \quad \dots(9)$$

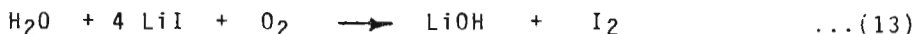
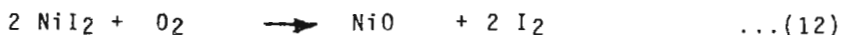
La Compañía de Productos del Gas Natural del Paso ha patentado un proceso de oxidación usando I_2 como catalizador homogéneo, en el cual el I_2 que se requiere se reduce a un nivel considerablemente más bajo que el estequiométrico. Dando como resultado una baja selección de propileno, sin embargo, la conversión de propano es del 71% y la selectividad del propileno es del 58.9% cuando se opera a $650^\circ C$, 1 at. y un tiempo de residencia de 3.1 seg., con una corriente de alimentación -

de 0.23 mol de propano, 0.908 mol de O_2 y 0.0062 mol de I_2 .

Otra modificación al proceso típico de Yodo para reducir el uso del yodo es la serie de patentes de Shell, que describe el uso de un óxido metálico ó de un hidróxido aceptor, que sea capaz de reactivar ó reaccionar con el HI que se forma durante la deshidrogenación en el rango de los $500^\circ C$, por ejemplo:



el yodo se recupera por la oxidación del aceptor en un sistema cíclico de reacción, y tanto el aceptor como el yodo se regresan a la deshidrogenación:



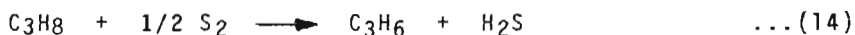
La separación del I_2 formado en la deshidrogenación desplaza el equilibrio hacia la derecha, y sólo cerca de las cantidades estequiométricas de I_2 que se requieren. A partir de que el I_2 está efectivamente en el sistema del reactor-generator, las cantidades estequiométricas que entran y salen de él son muy bajas.

La substitución de cualquiera Br_2 ó Cl_2 por el I_2 incrementa mucho el nivel de subproductos halogenados no siendo de utilidad para el proceso.

AZUFRE COMO OXIDANTE PARCIAL.

El Instituto Politécnico de Worcester ha realizado experimentos para estimar si el azufre puede usarse como oxidante parcial con el propano; en los cuales se ha trabajado con propano y una mezcla de propano-helio saturado parcialmente con azufre a presión atmosférica haciéndolos circular sobre el catalizador de cromo-aluminio. No se detectó metil-acetileno - en la cromatografía de conductividad térmica del gas utilizan-

do una columna de 20 pies de squalane, pero se encontraron cantidades considerables de metil y etil mercaptanos. La figura 11 sirve para ilustrar la naturaleza de los productos gaseosos que se obtienen. No se disponen de los resultados de operación ni de carbonización. Los resultados que indica la fig. 11 de la naturaleza preliminar, muestran que la reacción:



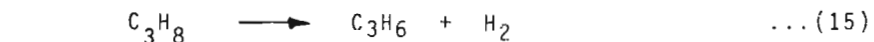
es verdaderamente factible que se tenga, y que ésta es catalizada rápidamente por el cromo-aluminio. La operación mostrada está muy lejos de la óptima que se necesitaría para un proceso comercial de propileno.

Los datos de equilibrio para la reacción anterior se han calculado por Mauras (69). Se tiene una ligera reacción exotérmica (antes de la endotérmica, como en la deshidrogenación convencional) en la cual se realiza prácticamente la completa conversión de equilibrio en el rango de temperatura que sería de interés práctico:

TABLA 4.

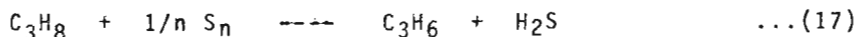
TEMPERATURA °F	CONSTANTE DE EQUILIBRIO	CONVERSION EQUILIBRIO %
842	45	93
1022	110	96
1202	156	97

Actualment, el sistema no es punicamente la reacción que se indica. Además los productos del cracking CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 de los datos experimentales de la fig.11 indican que se forma también metil y etil mercaptano. No se ha determinado aún si son dos reacciones las que se efectúan sobre el cromo-aluminio

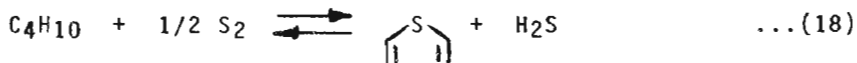


El azufre se ha escrito en la forma diatómica S_2 , aún cuan

do se tiene una distribución de poliatomidad a las temperaturas de interés. Mauras ha calculado también el equilibrio entre las especies S_2 , S_4 , S_6 y S_8 a una atmósfera total y a temperaturas arriba de los $1000^\circ F$, indicó que el equilibrio calculado que se usa en la distribución polimérica de azufre no difiere de estas bases del azufre diatómico:



Hay que considerar la poca atención dada a la improbable deshidrogenación oxidativa, al igual que no se consideraba a la sulfonación como un proceso para producir olefina y diolefinas de 4 ó más carbonos. La razón de esto es que ocurre formación de tiofeno, por ejemplo:



El catalizador es cromo-aluminio. No se tienen datos con otro catalizador, pero no hay porque pensar que el cromo-aluminio es el único para la sulfonación del propano. Garwood (70) de Socony Mobil Oil CO. indica que en cantidades considerables de H_2S se forman cuando se tiene el propano en presencia de mallas moleculares. El procedimiento que se siguió fué el de pasar propano a través de una capa de azufre en la superficie del lecho del catalizador mientras aumenta la temperatura. El estudio fué hecho de los 650° a los $813^\circ F$. En la tabla 5 se registran sus estudios sobre el catalizador, así como las corridas comparativas sobre Vycor inerte. Las mínimas producciones de propileno y benceno que se reportaron, no explican las grandes cantidades de H_2S medidas.

Schuman (71) en su patente afirma que los productos que se obtienen cuando reaccionan propano con azufre térmicamente ó en presencia de catalizadores son propileno y metil acetileno. Los datos reproducidos directamente de su patente se dan en la tabla 6, nótese que se reportan mercaptanos.

Obviamente, la tecnología para la deshidrogenación no oxidativa de propano por medio de azufre como oxidante, es su bajo costo, al igual que no se requerirían los sistemas de re-

TABLA 5. REACCION DE PROPANO CON AZUFRE. PATENTE GARWOOD.

CATALIZADOR	ANALISIS DEL GAS (% EN PESO).			
	PROPILENO	BENCENO	H ₂ S	PROPANO
Vycor			1.4	98.2
Tierras raras de intercambio X.	0.5	---	26.0	71.8
Na-zeolita X.	1.2	1.0	33.4	63.6
Presulfuro Na-zeolita X	nil	1.3	34.8	62.8

TABLA 6. REACCION DEL PROPANO CON AZUFRE. PATENTE SCHUMAN.

CATALIZADOR	NINGUNO	Cr-Bi-P Ni-Al	NINGUNO
Temp.Promedio Reacción °F	1150	1090	1410
Presión, psi.	45	80	20
ALIMENTACION TOTAL, lb.			
Propano	1140	1910	842
Propileno	12	642	104
C ₄ +	78	192	95
Azufre	1866	3929	1204
Vapor	---	449	---
H ₂ S	--	85	---
N ₂ , Ar	---	21	---
EFLUENTE DEL REACTOR, lb.			
Propano	180	950	32
Propileno	540	1329	152
Metil acetileno	328	196	509
C ₁ , C ₂ .	72	39	227
Tar	20	42	70
C ₄ +	38	152	9
Azufre	773	3113	191
H ₂ S	1151	935	1055
Vapor	--	449	---

cuperación que son parte de los procesos del yodo, son estas las ventajas que presenta el azufre como oxidante. Sin embargo, los mercaptanos que se forman tendrían que recircularse para extinguirlos.

AREAS DE UNA PLANTA. CON ALIMENTACION ETANO Y PROPANO.

AREA DE PROCESO.

1. Área de Pirólisis. Donde la alimentación LPG se pirolisa para formar olefinas y subproductos. Esta área también contiene el gasto de calor de recuperación y la corriente de generación suplementaria para la unidad.

2. Area de Enfriamiento y Compresión. En la cual el producto gaseoso caliente de la pirólisis se enfría y comprime después pasa a la sección de recuperación y purificación.

3. Area de Recuperación y Purificación. Donde el producto gaseoso frío y comprimido se purifica y seca, fraccionándose en varios productos y subproductos.

AREA DE PIROLISIS.

En esta área se incluyen los medios de precalentamiento, calentadores de pirólisis, cambiadores para enfriar el producto gaseoso, equipo para recuperar el consumo de calor y para generar la corriente suplementaria.

La corriente de etano-propano se vaporiza, sobre calienta y carga a los hornos de pirólisis. El vapor se inyecta en la corriente de hidrocarburos para mejorar la selectividad en la reacción.

La sección de pirólisis en estas unidades se diseña para temperaturas severas de cracking y cortos tiempos de residencia arriba de los niveles de temperatura del cracking son del orden y generalmente menores de 1 seg., teniéndose así una óptima selectividad y produce patrones junto con la producción substancial de caliosos subproductos, mientras mantiene largos tiempos de corrida en los hornos entre la descoquización

El etano y propano sin convertir, se separa en las secciones de separación y purificación, para recircularlos a los calentadores de pirólisis.

AREA DE ENFRIAMIENTO Y COMPRESION.

Incluye los sistemas de enfriamiento de las efluentes de pirólisis y el de compresión del gas fraccionado, además de las instalaciones de separación de los hidrocarburos pesados.

Los gases calientes producidos en las calderas de recuperación se combinan y cargan a la torre lavadora, donde se enfrían por contacto directo con recirculación de agua en una torre de pasos. Una porción mayor de vapor de pirólisis se agrega a la alimentación del calentador y se condensa en la torre de enfriamiento.

Esta torre tiene una función múltiple como se ilustra en la figura 12.

Primero, la efluente de la torre lavadora sirve para enfriar y recuperar el calor de los gases de la pirólisis, los cuales salen de las calderas de recuperación a temperaturas en los rangos de 600-900°F. Por contacto directo a contra corriente con el agua de recirculación, se separan los aceites pesados alquitranes y otros residuos indeseables formados en el cracking durante la pirólisis del gas.

El agua caliente del fondo de las torres lavadoras, pasa a través del cilindro de asentamiento donde los residuos pesados, se asientan y se separan. Los aceites ligeros se deslizan a la capa de agua. El calor se recupera de la corriente de agua de la torre lavadora de recirculación por el rehedidor y el calentamiento a bajo nivel de servicios en la línea de purificación, entonces se suministra el calor libre y minimiza el consumo del combustible y el enfriamiento de agua.

Después se tiene una mayor cantidad de calor en la línea de purificación, la corriente de agua de la torre lavadora se enfría a 150°F en un cambiador convencional de enfriamiento de agua, una porción regresa a la parte superior de la sección más baja de la torre.

El residuo de la corriente de agua se enfría en el cambiador de enfriamiento a 105°F regresando al paso superior de la torre de lavado, donde los gases de pirólisis se enfrían a un nivel de temperatura para la compresión. Los niveles de temperaturas al final de los enfriadores de agua minimizan el costo capital y la circulación de agua fría para maximizar las temperaturas diferenciales promedio de los cambiadores dentro del agua de enfriamiento y de la recirculación de agua a la torre lavadora.

COMPRESION DEL GAS FRACCIONADO.

Los gases que salen del domo de la torre de enfriamiento se alimentan al compresor del gas donde la presión se aumenta desde la presión atmosférica hasta arriba de 500 psi que es el nivel de presión del gas de recuperación de la planta.

La compresión del gas se realiza en cuatro etapas, en el tren de un compresor centrífugo simple manejado por una turbina de condensación de vapor. Intermedio a las etapas está un sistema de rechazo de productos interenfriados y el cual se mantiene la alta recuperación de los productos de hidrocarburos ligeros valiosos.

AREA DE PURIFICACION Y RECUPERACION.

Esta área incluye facilidades para purificar los gases de descomposición y de recuperación de varias corrientes de productos y subproductos. Las facilidades para la separación de gas ácido, secado, rechazo y separación del gas de salida, hidrogenación de acetileno y fraccionación para producir etileno, propileno, butileno-butadieno y productos de aromáticos concentrados. Se encuentran los sistemas de refrigeración.

DESPROPANIZADOR.

Los productos de los fondos del desetanizador contienen propileno y componentes más pesados, los cuales se cargan al despropanizador donde el propileno y propano se separan de los hidrocarburos más pesados que contienen. El producto que se

tiene por el domo se condensa por medio del refrigerante de propileno y se carga a los convertidores de acetilenos pesados donde el metil acetileno y propadieno se hidrogenan catalíticamente sobre un catalizador de paladio de una manera semejante a la hidrogenación del fraccionador C_2 .

FRACCIONADOR C_3 .

El producto propileno-propano de la hidrogenación de acetilenos pesados, se alimenta a la torre fraccionadora donde se realiza una separación muy precisa entre el producto propileno que se tiene en el domo y en los fondos se tiene propano el cual se recircula a la pirólisis.

SISTEMA DE REFRIGERACION.

El sistema de refrigeración es en multiniveles en cascada de propileno-etileno con seis refrigerantes a niveles de temperatura abajo de los $-150^{\circ}F$.

Los compresores refrigerantes de propileno y etileno se manejan por medio de turbinas de vapor.

PROCESO DE VAPOR.

Se suministra aquí el calor para la planta. El vapor complementario adicional que se produce por el consumo de calor de recuperación y el de generación de enfriamiento en el área de pirólisis se produce en los calentadores localizados junto a los quemadores de pirólisis. Cada uno es capaz de producir 250 000 lb/hr de vapor saturado a 600 psi y 350 000 lb/hr de sobresaturado a $750^{\circ}F$ y 600 psi.

El vapor sobrecalentado a alta presión se usa para producir el gas fraccionado y las turbinas del compresor de refrigeración. Estas turbinas operan condensando con extracción en dos niveles para suministrar las 100 lb. y 325 lb de vapor necesario para el proceso completo. El calentador alimenta el agua que trata las facilidades, este se encuentra también dentro de la unidad.

B U T A N O.

Existe en el butano un mayor interés para utilizarlo como alimentación en la producción del propileno. Aunque en los procesos existentes la pirólisis de butano se aplique para la producción de etileno, pero estos procesos ~~tienen~~ tienen la posibilidad de por lo menos aumentar la cantidad de propileno a pesar de mantenerlo como subproducto. La formación de propileno en este proceso es baja ya que se tienen dos moléculas de C_2H_4 y C_2H_6 por cada molécula de C_4H_{10} .

La justificación económica para operar las plantas de pirólisis de butano con producción máxima de propileno está en función de la materia prima de la refinería y del tamaño del mercado, la pirólisis de butano para maximizar el propileno se encuentra a expensas del etileno por lo que se puede considerar justificable en situaciones específicas, pero no se puede generalizar el esquema de operación que se debe aplicar.

Para la máxima producción de propileno de la pirólisis de butano normal, se tienen los resultados de Frohlich y Wiezerich (72) que se muestra en la figura 13, de los cuales se observa que la máxima producción se encuentra cerca de la máxima producción de insaturados.

Comparando con diferentes alimentaciones como se muestra en la tabla 7, el butano es la más prometedora para aumentar el propileno.

CONSIDERACIONES DE LOS VALORES DE ENERGIA DE ACTIVACION BAJO CONDICIONES ESTATICAS.

Las velocidades de reacción son una función de la transferencia de calor, los datos que se usan deben tomarse bajo condiciones similares a las que se mencionan más adelante para el cracking de butano normal.

La mayoría de los estudios reportados en la literatura referente a la cinética de la descomposición térmica del butano normal, se han llevado a cabo en la región de baja tempera-

TABLA 7.

ALIMENTACION	PRODUCCION % EN PESO DE ALIMENTACION		
	ETILENO	PROPILENO	FRAC. ACEITE
Etano	80-85	1-2	nil.
Propano	44-45	15-20	5-15
nButano	32-35	17-22	6-9
Gasolina nat.	27-30'	12-16	25-30
Keroseno	24-28	12-15	30-35
Condensado	20-25	10-12	35-40
Aceite crudo	6-17	6-12	30-40

tura comprendida entre 550-650°C . El valor aceptado de energía de activación es de 58 700 cal/gr.mol que obtuvo Steacie y Puddington (73) en un método estadístico. En otros estudios utilizando sistemas de flujo en este rango de temperaturas se han reportado (74,75) y se tuvieron valores de energía de activación que variaron de 61 400 a 73 900 y valores gráficos tan bajos como 43 000, se calcularon de datos obtenidos de sistemas similares operados a altas temperaturas y tiempos de residencia muy cortos (76,77).

Calderbank (78) sugirió después de considerar los aspectos de transferencia de calor, que las mediciones de las velocidades de reacción bajo tales condiciones son en realidad mediciones de las velocidades de transferencia de calor. Debido a la existencia de grandes diferenciales de temperatura resultantes de la naturaleza endotérmica de las reacciones, a través del reactor. Se deduce que debe existir una diferencia en los valores de la energía de activación determinados por métodos estáticos y de flujo, especialmente a altas temperaturas. Desafortunadamente, debido a las dificultades inherentes a la aplicación del método estático a alta temperatura y a los estudios de cortos tiempos de residencia, no permiten una comparación de estos métodos en las condiciones que son comercialmente de mayor interés.

En el rango de temperatura de 700-900°C del cracking - térmico n-butano, el mejor valor de la constante de velocidad de la reacción se dá por la expresión:

$$k = 9.55 \times 10^9 e^{-45600/RT} \text{seg}^{-1} \quad \dots(19)$$

Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia parecían bajos comparados con los que frecuentemente se aceptan como válidos. Sin embargo, en la práctica es necesario modificar el último factor citado para correlacionar -- los datos de conversión real en instalaciones comerciales con las conversiones predichas. Así por ejem. Andrews y Pollack (79) usaron una computadora digital para el diseño de los tubos de un horno de cracking de hidrocarburos ligeros, encontraron que las conversiones del butano predichas de datos de laboratorio (80) no correspondían a las conversiones obtenidas. Fué entonces necesario un ajuste en el factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius para obtener predicciones satisfactorias.

Por lo tanto, los diseñadores de serpentines para pirólisis no deben confiar del uso indiscriminado de los valores de energía de activación obtenido normalmente de estudios de método de bulbo.

Existe una justificación considerable para reexaminar - los métodos usados en estudios cinéticos, especialmente en investigaciones a altas temperaturas. En cualquier caso, si - el método de flujo como generalmente se aplica, no dá un valor real de la energía de activación en un sentido verdaderamente cinético, es por una dependencia de las características de - transferencia de calor del sistema y puede ser admisible en el diseño del serpentín para pirólisis al usar el valor obtenido bajo aparentes condiciones de temperatura y flujo comparables.

A continuación se plantea el estudio realizado utilizando el método de flujo.

Se colocaron reactores tubulares y anulares de vidrio Vycor en pequeños hornos, en los cuales existían grandes gradientes de temperatura y también en un horno grande teniendo una -

zona de temperatura constante en el centro de su sección.

Los experimentos se realizaron usando un tubo Vycor empacados con filamentos Vycor, en un tubo de sílice, un tubo de acero cromado y un reactor tubular de porcelana para determinar el efecto del área y composición sobre las distribuciones del producto de la pirólisis y de las velocidades de reacción.

Los hornos do isotérmicos se han usado en una investigación previa (81) para encontrar las condiciones necesarias para incrementar la producción de olefinas necesarias.

Se adaptó el horno isotérmico más refinado para verificar el valor bajo de energía de activación obtenido en el trabajo anterior.

Las temperaturas se midieron utilizando termopares de -- chromel y alumel. En los hornos no istérmicos, los termopares se instalaron a lo largo de las paredes exotérmicas de los reactores en intervalos de media pulgada.

En algunas ocasiones un sólo termopar arreglado de tal -- forma que podría ser desplazado rápidamente a lo largo de la pared del tubo desde fuera, se usó para medir el gradiente de temperatura longitudinal. En los reactores isotérmicos las lecturas de temperaturas del gas fueron obtenidas únicamente en corridas preliminares, metiendo directamente en la corriente del gas un termopar muy fino, aislado de los efectos de la radiación de las paredes usando una hoja de plata.

El termopar se removía durante una corrida real cuando -- las muestras se tomaron para análisis, con el fin de prevenir disturbios en el patrón de flujo y otras complicaciones por la posible reacción de catálisis por los materiales del termopar.

Las lecturas de temperaturas fueron exactas $\pm 2^{\circ}\text{C}$ de las reales de la pared medida. En el reactor isotérmico, que se encontraba equipado con una pequeña sección de precalentamiento las temperaturas de gas medidas y las temperaturas de la pared resultaron prácticamente idénticas bajo condiciones de baja con versión. Sin embargo, esto, podría deberse a una compensación de errores y las temperaturas reales del gas pudieron haber do de hasta 5°C más bajas que las correspondientes tempera



de la pared bajo estas condiciones.

El grado técnico 95% y el grado puro 97% del n-butano cilindros presurizados, fué obtenido de la Compañía Phillips Petroleum y usados sin ninguna purificación posterior. Al formador se le determinó una pureza en exceso del 97%. El otro único constituyente en ambos grados fué isobutano.

Los productos de la reacción se separaron en varias fracciones por destilación en una columna de destilación en una columna de destilación fraccionada Podbielniak de baja temperatura.

Las fracciones resultantes conteniendo metano e hidrógeno etano y etileno, propano y propileno y la de buteno y butano, recogieron y posteriormente se analizaron por métodos químicos. El hidrógeno y el metano se determinaron por combustión. El etileno, propileno y los butenos en sus respectivas fracciones se absorbieron en una solución del 25% de H_2SO_4 saturado con sulfato de mercurio. El análisis se checó cada vez por estequiometría de masa para determinar la cantidad de componentes de más alta ebullición que se pudieron haber formado.

RESULTADOS.

Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia que se obtuvieron en los diversos reactores bajo condiciones isotérmicas y no-isotérmicas se encuentran sintetizados en la tabla 8.

En reactores no-isotérmicos el método normal para estimar tiempos de residencia promedios y temperaturas para cálculos de la constante de velocidad de primer orden (82) se desarrolló por un método más exacto.

Las suposiciones involucradas son:

- A) Constancia en la velocidad de reacción.
- B) Diferencia relativamente constante entre la temperatura externa de la pared y la temperatura del gas.
- C) Operación a bajas conversiones para evitar reacciones secundarias.

La segunda suposición es válida para conversiones totales

TABLA 8. FACTORES DE FRECUENCIA Y ENERGIAS DE ACTIVACION OBTENIDOS CON DIFERENTES REACTORES BAJO CONDICIONES ISOTERMICAS Y NO ISOTERMICAS.

TIPO	SUPERFICIE REACTOR	DIMENSIONES	TIPO	H O R N O			FACTOR FRECUENCIA seg- 1×10^{-9}	ENERGIA ACTIVACION Cal.g.mol
				LONG. pulg.	RANGO TEMP.°C	VEL.FLUJO Ml/min.		
Anular	Vycor	Tubo interior OD = 17 mm. tubo exterior ID = 19 mm. Long = 12 in.	No isoter- mico.	5	650-790	300	10.33	46700
Anular	Porcelana	Tubo interior OD = 24 mm. tubo exterior ID = 29 mm. long = 14 in.	No isoter- mico.	7.5	681-769	500	2.20	42700
Tubular	Sflice	ID = 16 mm. long = 14 in.	No isoter- mico	7.5	620-692	350	2.52	44300
Anular extremo capila- res.	Vycor	Tubo interior OD = 17 mm. tubo exterior ID = 19 mm. long = 4 in.	Isotérmi- co	15	638-696	150	9.55	45600
Tubular	Vycor	ID = 13 mm. long = 4 in.	Isotérmi-	15	628-701	150	2.65	44600

bajas y velocidad constante en la alimentación. Estas son las condiciones donde la caída de temperatura debida a la reacción no es grande y el coeficiente de transferencia de calor no se cambia.

La tabla 9 muestra que para las mismas temperaturas externas de la pared, se requieren siempre tiempos de referencia menores en el reactor anular para dar las mismas conversiones que en reactor tubular. Esto se puede atribuir a una mejor transferencia de calor en el estrecho reactor anular, en donde la temperatura del gas es mucho más cercana a la temperatura de la pared. La mejor estimación de la temperatura de reacción, tiempo de residencia y energía de activación aparente, se obtuvieron de los resultados de los experimentos en el reactor anular Vycor, equipados con tubos capilares a la entrada y salida. La velocidad total de la reacción en este rango de alta temperatura puede calcularse de la reacción (19), la cual correlaciona la información expuesta.

El efecto no catalítico de la superficie del Vycor se demostró al usar el tubo Vycor empacado con filamento Vycor. La tabla 10 da una comparación entre las conversiones entre este reactor y las del reactor anular a temperaturas similares.

A pesar de la gran relación superficie a volumen del tubo empacado existe un ligero decremento en la conversión cuando se compara con los valores obtenidos en el reactor anular. Las distribuciones de producto en ambos reactores resultaron casi idénticas.

El efecto de la temperatura en la distribución del producto en la efluente de un reactor anular se demuestra en la figura 14. Las curvas indican que el metano, etileno, etano, hidrógeno y butenos, que contiene la efluente incrementan con la temperatura a velocidades características para cada substancia. Por otra parte, el contenido de propileno alcanza un máximo a 810°C .

La figura 15 da una comparación de las distribuciones de productos obtenidos a temperaturas de 700 y 750°C en un reactor tubular bajo condiciones isotérmicas. Los resultados indican

TABLA 9. EL REACTOR ANULAR DA MAS ALTA CONVERSION QUE EL TUBULAR.

Núm. EXPERIMENTOS	REACTOR	VELOCIDAD DE FLUJO ml/min 25°C 1 at.	TEMP. PARED °C	CONVERSION %	TIEMPO DE RESIDENCIA seg.
967	Tubular	150	641	8.5	1.54
995	Anular	150	638	8.0	0.809
969	Tubular	150	667	14.0	1.45
997	Anular	150	663	14.5	0.76
970	Tubular	150	701	28.0	1.297
982	Anular	150	696	27.1	0.686

TABLA 10. LA SUPERFICIE VYCOR NO ACTUA COMO UN CATALIZADOR.

Núm. EXPERIMENTOS	REACTOR	VELOCIDAD DE FLUJO ml/min 25°C 1 at.	TEMP. PARED °C	CONVERSION %	TIEMPO DE RESIDENCIA seg.
1011	Tubo em pacado	300	652	9.4	1.09
996	Anular	150	653	11.2	0.79
1012	Tubo em pacado	300	678	16.0	1.02
981	Anular	150	681	21.0	0.719
1013	Tubo em pacado	300	704	25.3	0.945
982	Anular	150	696	27.1	0.686

A = Area superficial = cm^2 V = Volumen, ml.

A/V para tubo empacado = $580/17.8 = 32.6 \text{ cm}^{-1}$.

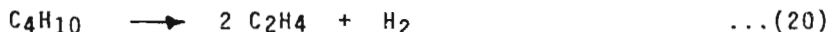
A/V para reactor anular = $129/6.46 = 19.9 \text{ cm}^{-1}$

que las proporciones de productos formados a temperaturas diferentes, son ligeramente diferentes. Las altas temperaturas favorecen la formación de etileno, en tanto que más bajas favorecen la formación de propileno.

Los productos importantes son: Metano, Hidrógeno, Etileno Etano, Propileno y varios Butenos. En reactores Vycor muy pequeñas cantidades de productos de alto punto de ebullición consistiendo principalmente de hidrocarburos saturados C₅, se detectaron por espectrometría de masas. La cantidad total de estas substancias no excede del 1.5%mol en la efluente a altas temperaturas y conversiones de cerca del 90%. El propano se detectó pero constituía menos del 0.5% de la efluente en cualquier tiempo. La formación de coque en los reactores Vycor nunca estuvo en exceso. Una alta evidencia de esto se proporciona por la cerrada aproximación de la relación carbono-hidrógeno de los productos gaseosos al valor teórico de 0.4.

El efecto de algunas superficies de incrementar la velocidad de formación de un producto de reacción secundario y de causar una excesiva sedimentación de carbono, incluso a temperaturas moderadas, se ha observado y descrito con detalle (83) para el acero inoxidable. A este respecto, los tubos de acero inoxidable cromados se comportan como tubos Vycor con gran similitud. En este estudio se ha confirmado esta conducta.

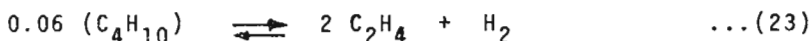
Algunas investigaciones (84,85,86) han reportado que las cantidades molares de etileno, producido generalmente fueron más altas que las de etano. En estas no se consideraron que el proceso secundario incluyendo la deshidrogenación de etano podría contar para este resultado y por lo tanto concluyeron que la reacción:



era una primaria. En este estudio se ha observado el mismo efecto.

Las cantidades relativas de los productos formados en los diversos reactores difieren ligeramente a las mismas conversiones propias a diferencias de temperaturas y tiempos de residen-

cia requeridos, no obstante por extrapolación a la conversión -cero, como indica la figura 16, las proporciones de los productos de reacción primaria, en general pueden representarse por las siguientes ecuaciones de reacción:



La descomposición de hidrocarburos parafínicos se ha considerado que procede como una reacción en cadena incluyendo radicales libres (87) la existencia de los cuales se ha establecido definitivamente por el uso de las técnicas de inhibición de óxido nítrico y descomposición sensibilizada. Para el butano, el mecanismo incluido se ha postulado como sigue:



donde: $R\cdot = H\cdot, CH_3\cdot, C_2H_5\cdot$

$X = CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_6, C_4H_8.$

Aplicando el tratamiento usual para el estado estable, la expresión de primer orden dá:

$$\frac{-d(C_4H_{10})}{dt} = \frac{(k_1 k_2 k_3)^{1/2}}{(2 k_4)} (C_4H_{10}) \quad \dots(29)$$

y la energía de activación es:

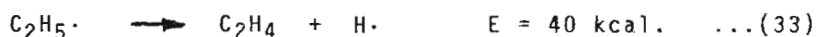
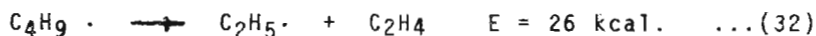
$$E = 1/2 (E_1 + E_2 + E_3 - E_4) = 58 \text{ kcal.} \quad \dots(30)$$

lo cual está de acuerdo con lo establecido por Steacie y Puddington (88) pero es mayor que el valor observado.

A pesar del postulado de una energía de activación acercándose a cero para la reacción:



podría tomarse en cuenta para la energía de activación aparentemente más baja para la reacción total, y no parece existir ninguna base experimental ó teoría para tal suposición. Las reacciones alternativas son:



darían aún una figura mayor para la energía de activación calculada.

Es también diferente a una influencia catalítica por el material de la pared del reactor que es responsable por el abatimiento de la energía de activación ya que el mismo valor bajo se obtiene en reactores hechos de Vycor (vidrio), sílice, acero inoxidable cromado y porcelana. Además, el efecto no catalítico de la superficie de Vycor se ha demostrado por los experimentos de reactor empacado. Sin embargo, si la energía de disociación de enlace de la reacción:



es menor que 84 kcal. por gramo mol, un valor que se ha supuesto es el mismo que esa medida para la disociación:



entonces la energía total de activación podría ser menor en el cálculo anterior.

Hinshelwood y sus colaboradores han sostenido el punto de que la descomposición térmica de los hidrocarburos parafínicos ocurre por cadenas simultáneas y no por mecanismos de cade

na (89). Esto último, se puede considerar como rearrreglos moleculares directos, cuyo resultado es la transferencia de un átomo de carbono a uno adyacente con una ruptura de enlace en los dos. La reacción molecular tiene una energía de activación más baja pero un factor de entropía menos favorable, ya que los movimientos de los átomos de hidrógeno y carbono tienen que ser considerados a cierta extensión.

Con estas condiciones en mente la descomposición de n-butano en el rango de baja temperatura puede considerarse que involucra principalmente las reacciones 21, 22 y 24, en tanto que en los rangos de temperaturas altas, otra reacción primaria dada por la ecuación 23 llega a ser más importante.

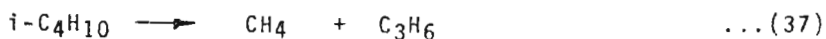
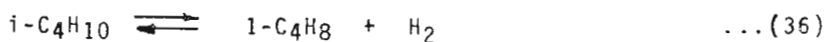
I S O B U T A N O.

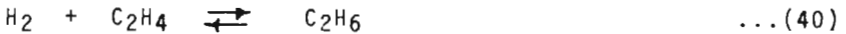
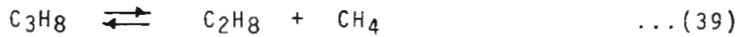
A pesar de que el isobutano también es una alimentación principalmente para etileno, podría la refinería que utilice esta alimentación aumentar la producción de Propileno e Isobutileno para después utilizarlos en la manufactura de alquilato ó cualquier otro.

El isobutano algunas veces se utiliza para estos propósitos, debido a la relación más alta de isobutano a butano normal que se produce por los hidrofraccionadores y por unidades de cracking catalítico utilizando catalizadores tipo malla molecular.

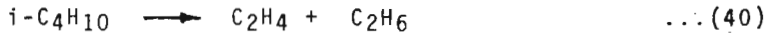
Coastel-States Petrochemical CO. fué la primera compañía que empezó a trabajar con un fraccionador de vapor de isobutano, el cual fué diseñado y construido por Foster Wheeler Corp.

La producción de productos gaseosos de la pirólisis de isobutano se puede describir por las siguientes reacciones:

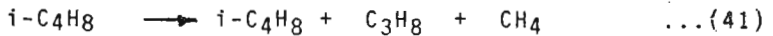




Extrapolando los datos térmicos de Egloff, Thomas y Liun (90) estos sugieren que:



que no es una reacción primaria de consideración (a 1202°F y a 14.2 y 99.5 psi), otra reacción sugerida por Tropsch, Thomas y Egloff (91) es:



la cual no es necesaria para describir la producción de productos gaseosos.

Los productos primarios en el cracking son Propileno e Isobutileno. El propano, etileno, etano y metano en cantidades considerables de productos líquidos (dripolenos), se producen en reacciones secundarias subsecuentes.

PIROLISIS.

Los estudios realizados por Egloff, Thomas y Linn (90), establecen las relaciones de selectividad a 14.2 y 99.5 psi. Desafortunadamente, no se reportan productos líquidos y los datos que se tienen de selectividad son probablemente altos.

A pesar de esto, sus datos son útiles para establecer formas de curvas y tendencias. Para evitar confusiones no se incluyeron esos datos en las figuras presentadas, pero se utilizaron para desarrollar las figuras.

Otros datos que se tienen más confiables son los de Marek y Nouhaus (92) quienes los relacionaron para productos líquidos.

Estos indicaron que no hay considerables diferencias de selectividad entre los 1112°F(+) y 1202°F (-) figuras 17, 18 y 19, sugieren para estos propósitos de estudio, que la presión antes que la temperatura es la variable de consideración con respecto a la selectividad. Hepp (93) realizó una patente de proceso de cracking de isobutano que opera a 1200 hasta 1350°F

y a 130-150 psi. Las figuras 17, 18 y 19 respectivamente representan los % en mol de $i\text{-C}_4\text{H}_8$, % en mol de C_3H_6 , y % en peso total de $i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6$ contra selectividad de conversión de los datos de Marek y Neuhaus, también incluyen los datos térmicos de Tropsch, Thomas y Egloff a 1031°F y 725 psi; y de Hepp y Fry (94) a 1022°F y 2500 psi. No incluyen los datos a 1300°F , 215 psi y 1250°F , 515 psi de la patente de Hepp, los cuales son aproximadamente iguales niveles de selectividad que como los datos atmosféricos de Marek.

CONVERSION.

Considerando el 50% de conversión de isobutano, que sería una magnífica cantidad para la cual el producto de un fraccionador de isobutano es equimolar en olefinas e isobutano (excepto para una corrección menor de selectividad total ó una menor corrección de selectividad total). Esta mezcla puede alimentarse directamente a una unidad de alquilación. La selectividad total en % en peso del propileno + isobutileno es de 65%. El aumento de precio de isobutano a aproximadamente 1.89 \$/barril al valor de olefinas alquilato a 4.62\$/barril, sugiere que el cracking juega un papel importante en el futuro para cubrir las demandas de olefinas para alquilatos, por lo tanto forma más propileno para consumo químico.

Por otra parte, la selectividad de propileno a presión atmosférica es casi constante a aproximadamente 38% mol a través del rango de conversión del isobutano (figura 18). El cracking de isobutano puede usarse para producir propileno químico directamente. La justificación para hacer esto en vez de producir propileno para alquilato está sólo en función del precio. El precio que tendría el propileno para justificar su venta química, básicamente es su valor de gasolina, el cual es de 3 ¢/lb. Se recomienda a las refinerías investiguen la economía del cracking de isobutano para determinar si la manufactura de propileno químico por esta ruta se justifica, por esta situación en particular. En toda probabilidad alguna porción considerable de las necesidades de propileno químico puede y -

será reunido por situación especial de cracking de isobutano.

En general, si es grande la demanda de etileno es una refinería y además se incrementa esta producción se aumenta por lo tanto la severidad sobre la alimentación, dando como resultado un decremento en la producción de propileno, por lo que en las nuevas construcciones el diseño de la capacidad será indudablemente más grande que en las necesidades de construcciones pasadas. Las nuevas unidades trabajarán con sobrecorriente, por lo que se mantendrán las unidades antiguas hasta que puedan reunir las demandas de producción, para después remplazarlas.

Considerando que esto ocurra, iremos desde la carestía - hasta el exceso de propileno. Una unidad con sobre capacidad puede operar a baja severidad para optimizar la producción de propileno. Eventualmente, la nueva unidad operará a una alta severidad y entonces la unidad anterior puede emplearse en cualquier momento en su lugar. Sin embargo, la demanda de subproducto es tal que es factible proponer esta posibilidad para adaptar las más antiguas unidades y trabajar con alimentación de n-butano. El n-butano se encuentra actualmente con una gran demanda y de este se obtiene una mayor cantidad de propileno que con propano (fig. 17). La tabla 11 presenta los datos obtenidos por Freiling para los requerimientos de varios tipos de alimentación y producción de subproductos por libra de etileno. Se puede modificar el interruptor de etano ó propano y cambiar la alimentación por n-butano, e inmediatamente se balancean las velocidades de alimentación y calcular que para todos los billones de lb. de capacidad de etileno y las lb. adicionales se pueden obtener de las unidades de propano y 236 MM de lb adicionales de propileno de las unidades de etano. Alguna fracción de las estimaciones de Freiling 8 billones de lb. de la capacidad de etileno se retirarán para 1980, pero no toda.

Cantidades adicionales de propileno se pueden considerar utilizando el interruptor de las unidades existentes con la alimentación de n-butano.

TABLA 11. DEMANDAS DE SUBPRODUCTOS CAMBIANDO ALIMENTACIONES DE ETILENO.
(SE DAN LB/ LB. DE ETILENO PRODUCIDO).

ALIMENTACION	R E L A C I O N P R O D U C C I O N						RELACION DEMANDA		
	ETANO	PROPANO	BUTANO	RANGO NAFTA	GAS OIL LIGERO	GAS OIL PESADO	1970	1975	1980
Requerimientos Alimentacion.	1.31	2.38	2.50	3.20	3.80	4.29	--	--	--
Propileno	0.04	0.38	0.52	0.52	0.57	0.61	0.59	0.53	0.49
Butadieno	0.02	0.08	0.07	0.14	0.15	0.17	0.22	0.17	0.14
Aromaticos	0.00	0.08	0.06	0.39	0.29	0.30	0.60	0.53	0.48

N A F T A.

Es la alimentación más común actualmente en los procesos de pirólisis, para la producción de etileno y propileno, ya que de ella se obtienen mayor cantidad de productos y subproductos, aunque también requiere de un equipo mayor para la separación y purificación de los mismos; dependiendo de la composición de la nafta (ya que la Nafta es una mezcla de parafinas, naftenos y aromáticos). Así, como de las condiciones del cracking que se basan en los requerimientos de producción en relación a su composición.

Las unidades que utilizan esta alimentación tienen tres áreas principales.

PIROLISIS

Como en esta sección el mayor interés es sobre el mejor aprovechamiento de los productos y una alta economía, se han desarrollado nuevos procesos de cracking de vapor.

La sección consiste de:

1. Una batería de hornos de cracking operados en paralelo.
2. Un sistema de recuperación de calor y de enfriamiento.
3. Un fraccionador primario.

La alimentación precalentada de nafta se envía a la sección de convección del horno y se vaporiza parcialmente, se tiene a la mezcla con vapor de dilución. La vaporización completa ocurre después de la inyección de vapor, el cual actúa como agente de limpieza contra la incrustación. La nafta y el vapor caliente cerca de la temperatura de descomposición, se tienen a esa temperatura antes de entrar a la zona de radiación donde se efectúan las reacciones de cracking.

Los gases fraccionados se enfrían inmediatamente, sobre la salida del serpentín de cracking en un generador de vapor a alta presión. La fracción de aceite combustible se recircula

de la efluente de pirólisis separada como producto por el fondo del fraccionador, el gas que deja el calentador de vapor, se enfría además en la línea de transferencia por la circulación de aceite combustible.

El consumo de calor de la recuperación se usa para precalentar la alimentación de nafta, para la alimentación de agua del calentador y para la generación de vapor a baja presión.

El primer fraccionador separa una fracción de aceite combustible y una de gasolina de los gases. En el punto final la fracción de gasolina se mantiene abajo de los 200°C para evitar incrustaciones en el rehervidor y en las subsecuentes torres de destilación. El punto final de la gasolina debe ser lo suficientemente alto para obtener una recuperación alta de aromáticos.

HORNOS.

La nueva teoría de cracking demanda de los hornos los siguientes requisitos:

Altas temperaturas, alto calor de flujo, corto tiempo de residencia y un control eficiente. Otras condiciones como flexibilidad, seguridad y confiabilidad, deben considerarse en el diseño del horno.

PRESION PARCIAL.

El tener una presión parcial baja cambia el equilibrio químico hacia las olefinas y reduce la formación de polímeros. Quedando completas de este modo las ventajas, teniendo tan bajas como sea posible la presión de salida y la de caída del serpentín de reacción. Sin embargo, los límites y consideraciones de transferencia de calor no son tan bajos como 1.7 kg/cm^2 y 1 kg/cm^2 abs. El vapor se adiciona para reducir la presión parcial de hidrocarburos. Además, el vapor separa el coque y actúa como un diluyente inerte, reduciendo el tiempo de residencia y regula la transferencia de calor de la pared del tubo a la reacción media. Sin embargo, este vapor de dilución se de-

be producir, calentar, condensar y enfriar totalmente, el cual se adiciona para el consumo de utilidades y reduce la capacidad del horno. La optimización de estos dos factores resultan en una relación de hidrocarburo/vapor de aproximadamente 0.5.

TEMPERATURA Y TIEMPO DE RESIDENCIA.

Con el control de presión parcial bajo, el factor principal de operación es el perfil de temperatura-tiempo de residencia. Las temperaturas de los gases alcanzan 860-870°C y el --rango de residencia se reduce a 0.4/0.6 seg. Con estas condiciones de operación se ha encontrado que se reduce la formación de coque y favorece la de olefinas.

FLUJO DE CALOR.

Debido al corto tiempo de residencia, la cantidad de calor por unidad de tiempo transferido se debe incrementar. El método más económico es incrementando el flujo de calor.

El flujo de calor promedio que se usa es de 70 000 kcal-hr/m², que es casi el triple de lo utilizado en los fraccionadores convencionales. Tan alto flujo de calor requiere temperaturas de tubo de pared tan altas como de 1050°C ó más (se usa la mejor cualidad de los tubos y debe trabajar a los límites - más altos de su fuerza mecánica).

TECNOLOGIA DEL HORNO.

Las limitaciones del proceso no son químicas sino metalúrgicas.

Para el mejoramiento de la fundición y distribución centrífuga, se ha aprovechado una aleación especial (25 cromo, 20 níquel) con lo cual se ha tenido mejor arrastre y fuerza de ruptura a altas temperaturas. La máxima temperatura de pared de tubo permisible se ha aumentado por más de 100°C. Este material debe usarse en las condiciones de fundición con estructuras de granos grandes y un alto contenido de carbón permite que mejore la intensidad de alta temperatura.

Igual con su baja ductibilidad, los mejoramientos en la -
manufactura para producir los tubos que reúnan estos severos -
requerimientos.

Se deben controlar elementos menores como -C-Si y Mo-
ya que afectan la soldadura de los tubos.

La geometría de los hornos de caja se ha modificado para
que reúnan los requerimientos de temperaturas y alto flujo de -
calor. Los nuevos fraccionadores utilizan una fila simple de
tubos verticales radiantes que calientan a ambos lados de las -
paredes radiantes para una buena distribución radiante. Los -
serpentines se fijan fuera de la caja para que no se dificulte
la expansión térmica y el arrastre con esta condición, el últi-
mo esfuerzo para controlar este diseño. Tales arreglos elimi-
nan el calor que se espere, así como la desfavorable interac-
ción entre los soportes y refractarios.

El flujo de calor requerido se obtiene por las paredes de
calor radiante ó por quemadores especiales adyacentes a las pa-
redes refractarias y al revestimiento de los tubos. Los calen-
tadores se encienden con gas combustible y con un máximo de a--
ceite combustible del 10 al 20% ó nafta. El diseño del horno
no se controla por el calor de absorción en la zona radiante.

En la sección de convección, los tubos horizontales se u-
san para precalentar la alimentación, el vapor sobrecalentado -
y el calor de alimentación de agua de la caldera. Así, la efi-
ciencia térmica total que se obtiene es del 85-86%. El cálculo
de la eficiencia de hidrocarburos a las condiciones de diseño -
es cerca del 72-73% y los servicios de radiación y convección -
son muy cercanos al 53 y 47% del servicio total.

El calor de absorción en la zona de radiación varía de --
750 a 820 kcal. por k. de alimentación de nafta, dependiendo de
la severidad y sobre la fracción de nafta. Un horno típico -
comprende varios serpentines en paralelo. Cada uno de estos -
serpentines se manejan cerca de 3700 kg/hr de alimentación de
nafta por ejemplo: una masa velocidad cerca de 50 kg/hr/cm².

CALDERAS DE RECUPERACION.

Cerca del 50% de la eficiencia del horno se recupera por cambio en la caldera de recuperación. Esta alta recuperación térmica perfecciona económicamente el proceso. A la salida - del cracking, las reacciones del gas fraccionado. El vapor a alta presión se genera en la caldera de recuperación a 100 kg/cm² y sobrecalentado a 500-560°C en la zona de convección del horno auxiliar ó en una caldera auxiliar. Se requiere esta - cualidad del vapor para la turbina que dirige el compresor cen- trifugo. El sobrecalentador auxiliar permitiría la producción de vapor a temperatura constante y tal vez proporciona la mejor flexibilidad de distribución de vapor y facilita rápidamente - que la planta se ponga en marcha.

Las calderas de recuperación no se ponen en algunas plan- tas en práctica por temor a problemas de obstrucción a pesar - de las ventajas de operación. Las experiencias de operación son inadecuadas para indicar cual tipo de arreglo es más segu- ro ó más practico. Sin embargo, el uso de un economizador en serie con la caldera de recuperación podrá mejorar las condicio- nes de transferencia de calor en la caldera y permite la reduc- ción de su tamaño y costo. La generación directa del vapor - en las calderas de recuperación es un gran perfeccionamiento so- bre los viejos diseños, donde un fluido intermedio de transfe- rencia de calor se usaba, el cual sólo producía media presión - de vapor.

El vapor de dilución está en circuito cerrado. El vapor de dilución condensa y separa en el tambor fraccionador de re- flujo primario, después se envía a un cambiador con enfriamien- to de aceite condensándose en una columna de agotamiento donde se separan las impurezas para permitir su uso psra la genera- ción de vapor a baja presión.

FRACCIONACION Y RECUPERACION.

Las especificaciones del producto han requerido cambios - en los esquemas de los procesos de fraccionamiento, la tabla 12 indica las especificaciones estandares para etileno, fracciona-

TABLA 12. ESPECIFICACIONES ESTANDARES PARA PRODUCTOS DE NAFTA

	ETILENO	FRACCION PROPILENO	PROPILENO GRADO POLIMERO
Etileno	>99.9% p.	<300 ppm p.	<50 ppm p.
Propileno	<50 ppm p.	mov 94% p.	>99.5% p.
Hidrocarburos saturados	<1000 ppm p	Etan. <1500* C4+ <500 ppm	<500 ppm p.
Acetileno	<2 ppm p.		
Metil acetileno	-----	<10 ppm p.	< 5 ppm p.
Propadieno	-----	<20 ppm p.	<10 ppm p.
Butadieno	-----	-----	<20 ppm p.
Azufre	<1 ppm p.	< 5 ppm p.	<1 ppm p.
CO	<5 ppm p.	-----	<5 ppm p.
CO ₂	<5 ppm p.	-----	5 ppm p.
Oxigeno	<1 ppm p.	-----	<1 ppm p.

* ppm p.

de propileno y propileno grado polímero, los cuales deben satisfacerse en la actualidad. Por lo tanto, los sistemas de sobran- te de absorción pueden no usarse mucho si se requiere de baja temperatura en el fraccionamiento.

Se usan dos sistemas de destilación a baja temperatura. El esquema que se deriva de la industria de refinera del petr- óleo y el esquema que se deriva de la licuefacción de aire usando temperaturas y presiones bajas, también con cambiadores especiales. Estos cambiadores se arreglan en una caja fría para la conservación del calor.

DESULFURACION Y DESCARBONIZACION.

El tratamiento que se usa es comúnmente por lavado caús- tico. En la última unidad de cracking de vapor el lavado está precedido por un tratamiento de amina.

DESHIDRATACION.

La alúmina es el absorbente clásico pero la malla molecular puede cambiar la tecnología de sacado de gas.

COMPUESTOS DE ACETILENO.

El acetileno no se separa mucho por medio de lavados de solvente, pero ahora se usan dos tipos de hidrogenación selectiva:

1. Catalizadores del tipo Niquel, Cromo, Cobalto, operan sobre la fracción total de C_3 y las recientes especificaciones de acetileno residual parece que sirve para este tipo de proceso.
2. Catalizador de Paladio opera sobre fracción de etano-etileno para el control de inyección. Este catalizador se considera el más conveniente.

METIL ACETILENO Y PROPADIENO.

Se separan por hidrogenación selectiva sobre catalizador de paladio ya sea en fase vapor ó líquida dependiendo de la temperatura de operación.

Otras innovaciones al proceso de Pirólisis de Nafta las realiza Shauinigan Chemicals Ltd. (Varenes, Que) efectuándola por medio de una mejor utilización del consumo de calor y aplicando refrigeración en la recuperación del producto.(14)

De manera contraria a otros métodos de producción por medio de pirólisis de gas natural y cracking de hidrocarburos ligeros, el cracking de nafta dá mayor cantidad de propileno, butadieno y butileno; además de gasolina aromática, metano, aceite pesado para combustible e hidrógeno.

CRACKING DE NAFTA

Se utilizaron cuatro hornos para el cracking de la nafta, y cinco para la recirculación de etano. La nafta precalentada se mezcla con vapor y se vaporiza en la zona de convección del horno y se calienta a la temperatura del cracking (cerca de los 1500°F). Para incrementar la eficiencia térmica total se in-

cluye un calentador de vapor en serpentín en cada sección de convección y un calentador caldera de alimentación de agua se localiza en el horno de etano.

Para la óptima producción, la cantidad de vapor de la pirólisis se regula cuidadosamente para detener la formación de polímeros de alto peso molecular en los tubos del horno y para aumentar la formación de olefinas bajando la presión parcial de los hidrocarburos gaseosos.

Después de las calderas de recuperación se enfrían rápidamente los gases de reacción a un punto lo suficientemente bajo para prevenir la condensación del polímero sobre las superficies de transferencia de calor, mientras se genera el vapor a alta presión (600 psi.).

SEPARACION DE GASOLINA.

Las efluentes gaseosas de las calderas de recuperación pasan a un fraccionador donde se separa la gasolina y los componentes más ligeros. Por la parte de los fondos se tienen las fracciones más pesadas, libres de coque y partículas de polímero, estas se envían a una torre de agotamiento para aceite combustible, para reducir las pérdidas de gasolina y controlar las purezas finales del producto de aceite pesado.

La corriente del domo del fraccionador que se enfría y comprime en tres pasos, se envía a un lavado de agua y caústico para separar el CO_2 y el H_2S que se forman durante la pirólisis. Los hidrocarburos condensados por los pasos de compresión se envían a un sistema especial de vertedero y agotamiento que separa la gasolina. Esta operación de Kellogg (14) se niega a describir, se demanda para minimizar la recirculación de vapor al compresor, decrece las necesidades de los caballos de fuerza y reduce la carga sobre la torre desbutanizadora.

La unidad de hidrotreatmento (95) incluye convertidores de diolefinas y olefinas, un separador, una torre de agotamiento y otra de recirculación, las cuales mejoran la calidad de los sobre grados de los componentes de la gasolina, tanto que el producto de gasolina aromática se puede enviar a la refine--

ría adyacente British American para la recuperación de Benceno, Tolueno y Xileno, también para la mezcla de gasolina.

RECUPERACION.

La corriente del domo de la torre de lavado contiene H_2 , hidrocarburos del C_1 al C_4 pequeñas cantidades de gasolina.

Antes de dirigirse a la recuperación de producto, esta corriente se enfría y deshidrata a fondo pasándola a través de secadores. Estos se encuentran llenos de alúmina desecante y se regeneran por el gas de salida.

Un despropanizador separa la efluente de los secadores, - teniéndose por los fondos C_4 's y gasolina que se envía al desbutanizador. La fracción de la corriente del domo cuyo contenido de acetileno rápidamente se reduce a menos de 10 ppm por hidrogenación catalítica, antes los hidrocarburos se disponen para la recuperación a baja temperatura de etileno 99.8% puro.

La sección de fraccionamiento a baja temperatura consiste de una torre desmetanizadora que agota el metano disuelto e H_2 de los C_2 's y C_3 's, un desetanizador que separa hidrocarburos - C_2 del producto de propileno y un agotador C_2 que separa etileno como producto de etano. Antes de ir al desmetanizador, el gas del proceso de los convertidores de acetileno se comprime, se lava con agua y se enfría por medio de un cambiador de calor contra el gas de salida (principalmente metano), del desmetanizador y por diferentes niveles de refrigeración de propileno y etileno. El hidrógeno de los vertederos se envía a la unidad de hidrotreatmento de gasolina y condensa, el cual tiene prácticamente todo el etileno producido durante la pirólisis y entra al desmetanizador.

Fuera de los Estados Unidos existe una fuerte tendencia a trabajar con alimentaciones como aceite crudo ó residual ó nafta. El problema con estas alimentaciones es la gran formación de coque durante la pirólisis, que se ilustra en los siguientes pasos del proceso.

En este sentido Germany's Badische Anilin and Soda Fabrik

AG(BASF) (96) ha estado operando un acertado proceso de lecho - fluidizado que debe su éxito, no por impedir la formación de coque sino porque hace que el coque realice un trabajo útil. El proceso obtiene etileno y propileno directamente de aceite crudo por acoplamiento de la reacción exotérmica de cracking con la presión parcial exotérmica de coque del petróleo fromado, el cual se recircula al reactor. El coque se forma como pequeñas partículas que preparan un lecho fluidizado y una porción de ellos, especialmente separados de las operaciones de cracking, se quema en la parte más baja del reactor.

BASF ha desarrollado el proceso del lecho fluidizado un poco más complejo que su predecesor y ofrece un número considerable de mejoras. Es más flexible y puede correr con cualquier alimentación de rango entre aceite y nafta (ver tabla 13). Sus pasos de combustión requieren sólo de aire, no oxígeno y la concentración de etileno en el gas de producción es más alto que el 50% (ver tabla 14).

Recientemente BASF está tratando el nuevo proceso en una planta piloto con capacidad de 1.5 ton.de crudo/hr. La innovación básica del proceso de flujo fluidizado es: El coque se separa del lecho fluidizado y entonces se quema en una unidad separada para suministrar calor para la reacción de cracking. Esto se lleva a cabo con partículas inertes conductoras de calor, introducidas en el reactor a 900°C. Estas partículas se cubren con coque, porque de la operación de cracking endotérmico estas se enfrían a 750°C.

Las partículas cubiertas se aspiran fuera del fondo del reactor, entonces se dirigen a través de un tubo a un recipiente de mezcla. De ahí, estas se dirigen a un regenerador y se queman con aire, se recirculan los aceites de cracking de alta ebullición. Las partículas quemadas libres de las de carbón se regresan al reactor vía otro recipiente de mezcla, sus temperaturas aumentan una vez más a 900°C.

Esta adición para ser inertes, las partículas conductoras de calor deben resistir los cambios de temperaturas porque alternativamente se enfriarían por inyección de aceite en el lecho

TABLA 13. PRODUCTOS DEL FLUJO DE FLUIDOS PARA VARIAS ALIMENTACIONES.

ALIMENTACION	CRUDO MINAS	CRUDO LIBIA	NAFTA
Temperatura Cracking, °C	760	760	760
Productos Fraccionados kg/ton alimentación.			
Etileno	250	220	300
Propileno	112	105	98
Butano y Butadieno.	53	58	51
Etano.	43	37	28
Pirólisis de gasolina.	175	225	230

TABLA 14. COMPARACION DE GASES FRACCIONADOS EN PROCESOS DE FLUIDO FLUIDIZADO Y LECHO FLUIDIZADO.

PROCESO	LECHO FLUIDIZADO	FLUJO FLUIDIZADO
ALIMENTACION	CRUDO MINAS	CRUDO MINAS
Composición Gas fraccionado (% Vol)		
Etileno	22	34
Etano.	4	5
C3's	8	10
C4's	3	3.5
CO	9	0.5
H ₂	11	14
CH ₄	23	33
CO ₂	20	--

del reactor y se calientan en el regenerador.

BASF usa cerámicas resistentes al fuego que tienen las propiedades requeridas y además, no erosionan las paredes del recipiente.

Los gases fraccionados que dejan la parte superior del reactor siguen esencialmente la misma trayectoria en ambos procesos. Estos pasos son los mismos:

1. Las partículas conductoras de calor se introducen en la corriente del gas (en el proceso de flujo fluidizado son únicamente partículas de coque) se precipitan en un ciclón y regresan al lecho del reactor.

2. Los gases fraccionados se enfrían rápidamente por una inyección de aceite para prevenir más reacciones, las cuales formarían productos indeseables.

3. Los gases dejan el enfriador (250°C) y se dirigen a un separador donde están libres de aceite condensable.

4. El residuo de la corriente fluye a una columna fraccionadora donde se extraen varios productos.

En ambos procesos, las fracciones de punto de ebullición más alto de la corriente de los fondos de la columna se mezclan con el aceite del separador y parte de la corriente se recircula al tanque de enfriamiento donde ésta otra vez circula a través del circuito de enfriamiento.

VENTAJAS.

El nuevo proceso sólo requiere aire para la combustión en el regenerador (el proceso de lecho fluidizado requiere de 250 300 m³ de O₂ por tonelada de crudo inyectado en el reactor).

Esto hace del proceso de flujo fluidizado más atractivo cuando se utiliza O₂. También hay muy poco CO y no se produce CO₂ por la reacción y el volumen resultante más pequeño de producto de los gases hace más barato el proceso.

Otras ventajas del proceso del fluido fluidizado es que puede operar a temperaturas más altas, incrementando la producción de etileno y propileno. Las temperaturas de cracking son 760°C para alimentación cruda y 790°C para Nafta. En compara

ción el rango de temperaturas del lecho fluidizado es entre --
725°C y 740°C.

PROCESO STONE & WEBSTER.

La alimentación es una mezcla 50-50 medio gravimétrico -
de naftas de Kuwait y Gach-Sarah.

Las condiciones del cracking son para una relación de pro-
ducto Propileno a etileno aproximadamente 0.55% en peso.

La cualidad de la alimentación de diseño es:

Gravedad específica 60°F/60°F	0.715
% Volumen	
P	70
O	0.3
N	24
A	5.7
Rango de ebullición °C	39-185

Debido a la incertidumbre del suministro de Nafta, se es-
pera que la planta pueda operar con una diferencia grande de a-
limentación modificando las condiciones de operación.

La planta produce los siguientes productos:

PRODUCTO	ESPECIAL
Etileno	99-95% mol mínimo
Propileno	90% mol mínimo.
Hidrógeno	95% mol mínimo.
Metano	95% mol mínimo.
Gas Combustible	(LHV) 790 BTU/scf mínimo.
Gas Residual	Como se produce.
C ₄	C ₃ y + ligeros 0.1% mol máx. C ₈ y + pesados 0.1% mol máx.
Gasolina fraccionada	C ₄ 's 1% mol máximo. ASTM punto final 400°F máx.
Aceite Combustible	Flash ponit 140°F máximo.

PIROLISIS.

La nafta se fracciona en seis hornos de multipasos con tu bos horizontales diseñados para aceite y gas combustible. La - figura 18 muestra el diagrama del horno. Los multipasos es- t^án arreglados en dos conjuntos de hileras horizontales en la - zona radiante. Comparando a los hornos convencionales de dos pasos, el dise^ño del multipasos permite una capacidad mayor en el horno, mientras retiene el uso de tubos de diámetro pequeño. Porque de la alta superficie, la relación de volumen de un tubo de diámetro pequeño el flujo de calor requerido se reduce, en- tonces bajando la temperatura del metal del tubo minimizando la formación de coque e incrementando la vida del tubo.

Por el uso de tubos largos (40 ft. ó más) con pocas ban- das de devoluci^ón, la ca^ída de presi^ón en el serpentín radiante se mantiene baja para favorecer la selectividad de la pirólisis

Un banco de coque de vapor se localiza entre la secci^ón - radiante y los tubos más bajos de convecci^ón para proteger de la formación de coque. El vapor sobrecalentado que se produce en el banco de coque se inyecta en el serpentín de convecci^ón - a un punto donde se vaporiza más la alimentaci^ón. La alta efi- ciencia térmica (88% sobre LHV) se alcanza por el uso de un ban- co economizador localizado en medio de la secci^ón de convecci^ón generando 430 psi de vapor de salida.

La operaci^ón normal de los hornos de nafta es de 70% de aceite combustible. La proporci^ón de aceite combustible se a- justa manualmente por un medio radiante, del perfil de tempera- tura radiante del serpentín. La temperatura de salida del hor- no se regula por un TRC que controla el gas combustible a las - múltiples paredes radiantes del quemador. Los quemadores de - radiaci^ón individuales se establecen manualmente por el perfil de temperatura óptima en el serpentín de pirólisis.

La efluente del horno se enfría en cambiadores de línea - de transferencia vertical proporcionados por Schmidtsche Heis- dampf Gessellschaft GmbH. Estos cambiadores contienen múltiples tubos concéntricos con gas fraccionado fluyendo hacia arriba a través de los tubos y de la caldera alimentada de agua, la cual

circula por la acción del termosifón generando 1220 psi de vapor, en el anillo de los tubos concéntricos. Un cambiador se proporciona para el horno, y el vapor se separa en los tambores de vapor localizados arriba de cada cambiador.

DESCOQUIZACION.

Después de un período de trabajo contínuo, los hornos y cambiadores de línea de transferencia del proceso requieren de una limpieza debido a la coquización. Por lo que se utiliza para los serpentines de los hornos la descoquización vapor-aire y para los cambiadores por medio de chorros de agua a alta presión.

FRACCIONADOR PRIMARIO.

El gas fraccionado de los cambiadores de línea de transferencia se enfrían con aceite y envían a un fraccionador primario. Los fondos de la torre se filtran para separar partículas de coque y se usa para enfriar la efluente del horno después del precalentamiento de la caldera de alimentación de agua y nafta. El aceite combustible se extrae a una torre de agotamiento por vapor para un punto de control instantáneo.

La corriente del domo del fraccionador primario se enfría y condensa parcialmente por el contacto directo con agua en la torre de enfriamiento. El enfriamiento por contacto directo no sólo proporciona la caída de presión más baja que en las corazas convencionales y en los arreglos de los tubos del enfriador, sino también proporciona una efluente de agua a una temperatura elevada, la cual se puede usar para suministrar el calor del nivel bajo. La solución de vapor condensado del horno se extrae del agua de recirculación y se envía a un separador API.

COMPRESION DEL GAS FRACCIONADO.

El gas fraccionado una vez enfriado se comprime por un compresor centrífugo de cuatro pasos a aproximadamente 500 psi. En cada media etapa se gotea vapor de las primeras tres etapas regresando a la etapa precedente, el líquido de la primera eta-

pa se descarga al cilindro y se envía a una torre de agotamiento. El destilado de la torre de agotamiento se envía a una torre con corrida de gasolina, mientras la corriente del domo se recircula a un sistema de compresión. La corriente de las cuatro etapas se desetanizan y envían a un despropanizador. Los compuestos de azufre y CO_2 se separan después de las etapas de compresión por medio de una torre de multipasos de lavado caústico seguido de un lavado de agua. La torre caústica se localiza en el punto del proceso donde se tiene no sólo etileno como producto sino C_3 y C_4 , separándose del CO_2 y de los compuestos de azufre.

Las cuatro etapas de compresión se usan para limitar la temperatura de salida del gas fraccionado para minimizar el incrustamiento. Además una pequeña cantidad de aceite pesado gaseoso se inyecta en la máquina de sección a cada etapa para mantener una película húmeda, para lavar cualquier polímero, el cual pudiera asentarse sobre los pasos del compresor. Después de seis meses de operación, se abrió el compresor y no se encontró depósitos. El compresor del gas fraccionado tiene dos cubiertas (tuberías de revestimiento), cada una con dos etapas de compresión. Para prevenir la presencia de H_2S y CO_2 en el gas de descarga de la tercera etapa, seja escapar a la sección limpia de la cuarta etapa, el gas de salida de la descarga de la cuarta etapa se regresa a la etapa intermedia sellada.

La descarga del gas fraccionado de la cuarta etapa se enfría a 60°F y seca usando alúmina disecante doméstica en un sistema de tres lechos y enfriado a -80°F en un cambiador de contra proceso y corrientes refrigerantes. Después se envía al desmetanizador donde por fraccionamiento y una serie de flashes sucesivos y un cambiador de calor a contracorriente (cambiadores de aluminio soldados) se obtiene como productos 95% mol de H_2 , 97% mol de metano, una corriente de gas combustible de composición fija.

La corriente de los fondos del desetanizador fluyen al desetanizador que opera a 310 psi. Una característica que se usa en la planta de Maruzen es que el calor del rehervidos del

desetanizador se suministra por el consumo de calor de la circulación de agua de enfriamiento. Hay un ahorro de vapor el cual normalmente se usaría para el servicio.

El acetileno se separa de la corriente del domo del desetanizador por hidrogenación catalítica en dos pasos con enfriamiento. Debido a que la reacción de hidrogenación es altamente exotérmica se incluye en la instrumentación se proporciona corte de suministro de H_2 sobre el flujo del domo del desetanizador. Además, los monitores de temperatura en los lechos del reactor se unen a una alarma. Al principio los bypass se proporcionan tanto que la relación correcta de H_2 a acetileno se puede ajustar antes de que la corriente del domo del desetanizador se fraccione en los reactores. La efluente se fracciona en dos torres fraccionadores etileno/etano, para producir 99.95% mol de etileno. La corriente de etano de los fondos de la torre se recirculan al fraccionamiento. Normalmente el producto etileno se envía como vapor, sin embargo, una porción se puede licuar y enviar para la venta.

La corriente de los fondos del desetanizador y la corriente condensada de los fondos de la torre fraccionadora del sistema de compresión se fraccionan en el despropanizador para producción de C_3 , seguido por un desbutanizador para separar los productos C_4 ; separándose metil-acetileno y propadieno por el domo del despropanizador por hidrogenación catalítica en dos etapas. Las medidas de seguridad se proporcionan sobre los reactores de acetileno.

La corriente de los fondos del desbutanizador y el destilado de los fondos del fraccionador se envían a una torre donde a $400^\circ F$ de temperatura final se recoge gasolina por el domo y la corriente de los fondos se recircula al fraccionador primario.

REFRIGERACION.

La planta tiene un sistema de refrigeración de dos etapas de etileno y tres de propileno. Estos sistemas se diseñan de

manera que los trastornos del proceso se minimizan. Las - pre de la interetapa del refrigerante de propileno se mantienen por medio de reguladores. Durante operaciones permanentes normales, estos reguladores se instalan esencialmente para que no varíe el control de la presión del gas. El flujo mínimo de los bypass protegen los reguladores de la sobre tensión. La previ sión se hace por enfriamiento automático del flujo mínimo del - gas y con control de la presión de la interetapa sobre más niveles, el sistema de refrigeración puede operar de 0 a 100% de car ga del proceso sin dificultad.

VAPOR.

La figura 19 indica el diagrama del sistema de vapor. En los cambiadores de línea de transferencia de nafta, se tiene vapor a 1200 psi, el cual suministra aproximadamente la mitad de las necesidades de vapor de la planta. Este vapor se sobrecalienta en un horno de aceite quemado a 800°C y que se usa en la turbina de condensado para manejar el compresor refrigerante de propileno. Al principio las 1200 psi se importan.

El vapor a 425 psig que se extrae de la turbina de compresión de propileno, se completa con vapor generado en el cambiador de línea de transferencia de etano y del horno economizador de nafta se sobrecalienta a 700°F y se envía para condensar el gas de fraccionamiento en la turbina de compresión. Los gases del tubo de la caldera de aceite sobrecalentado se envían a un economizador común, el cual precalienta la alimentación de agua de la caldera en paralelo con el horno economizador de etano. La solución de vapor del horno de pirólisis a 150 psig, se sumi nistra del vapor 50 psig de los cambiadores del proceso y el - gas se obtiene principalmente del tubo de escape de la bomba de la turbina se dirige con una pequeña porción más lenta de los 150 psig sobre el control de la presión. El compresor del refrigerante de etileno se maneja por medio de un motor eléctrico por su pequeño tamaño.

ENFRIAMIENTO DE AGUA.

Se usa agua de mar para el enfriamiento de agua. El agua del condensador del refrigerante de propileno se reemplaza para la circulación de agua fría de la torre de recuperación. Las torres que usan esto como medio de enfriamiento (las torres de propanizadoras, desbutanizadoras y de recorrida) usan un esquema de control de presión, por medio del cual la transferencia de calor en el condensador se regula por medio de una válvula de control en la línea de condensación de hidrocarburo, la cual inunda la coraza del condensador. Los condensadores se localizan arriba del tambor de reflujo y la línea de equilibrio se conecta entre la entrada del cambiador y el tambor de reflujo.

PROCESO CICLICO ONIA-GEGI.

es un nuevo proceso de fraccionamiento cíclico para la - manufactura de olefinas utilizando un rango extremadamente amplio de alimentaciones líquidas y gaseosas para dar una producción total de olefinas más alto del 45% y de etileno del 35%. Para la selección de las condiciones de operación la relación de producto sw propileno a etileno puede variar de 0.3:1 a - 1:1. El reactor tiene una alta eficiencia térmica y de operación y un bajo costo.

VENTAJAS.

1. Diseño del reactor. Es fuerte y simple, se ha demos--trado en varias plantas de gasificaiones. Permite una operación continua libre de problemas bajo muy severas condiciones de fraccionamiento con alimentaciones líquidas.
2. Reducción de Gasolina como subproducto. Es bastante - bajo. La alta producción de etileno y propileno y baja de gasolina; minimiza el efecto sobre el costo de producción de olefina del presio obtenible por la gasolina y en ciertos casos - esta gasolina puede ser enviada al mercado, ya que las pequeñas cantidades producidas pueden ser quemadas como combustible.

3. Las alimentaciones pueden usarse bajo severas condiciones de cracking. El rango de alimentaciones va desde naftas ligeras hasta fracciones pesadas incluyendo ciertos aceites crudos. Las alimentaciones más difíciles para fraccionar por métodos convencionales son los aceites crudos y las fracciones conteniendo altas concentraciones de parafinas isoméricas, teniéndose con este proceso la misma producción que con las naftas parafínicas de corrida directa.

4. Relación Propileno:etileno. Bajo circunstancias donde la producción de ambos etileno y propileno se requiere, el proceso puede operar para dar una producción total de parafinas arriba del 45%, por la variación de las condiciones de operación la relación de propileno a etileno puede fácilmente variar de 1:1 a 0.3:1 por peso.

5. Producción de parafinas. Se producen muy poco etano y propano. Las cantidades son aproximadamente la mitad que se produce en los hornos tubulares, substancialmente los requerimientos de las utilidades del proceso de separación.

6. Eficiencia. Es de alta eficiencia térmica y genera suficiente vapor para proporcionar un exceso sobre lo requerido en la operación de fraccionamiento y cualquier proceso de separación.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

La instalación del cracking como se indica en la figura 20 consiste esencialmente de una cámara de combustión, un reactor y una caldera de consumo ó pérdida de calor. La cámara de combustión y el reactor son de construcción de acero carbón re vestidos en todas partes de ladrillo aislante y refractario. La cámara de combustión se proporciona con un quemador combustible adecuado con entrada de vapor y aire, y un boquerel adicional; el quemador combustible se localiza en la sección superior del reactor. Una inyección de alimentación por el boquerel con automatización de vapor se localiza entre la cámara de combustión y el reactor.

El proceso cíclico consiste de dos fases, una de calentamiento y de cracking. El control del proceso es totalmente automático por medio de una secuencia de medidores de tiempo y de válvulas de control hidráulizas o eléctricas.

Al iniciarse el período de calentamiento, las portillas de aire de la caja de aire de la cámara de combustión se abre y el vapor de atomización y el combustible se alimentan, entonces al quemador. Los gases que salen del reactor pasan a través de la caldera de consumo de calor y con aire precalentado se descargan al cañón de la chimenea. Durante el segundo período de calentamiento, las válvulas de atomización de vapor y combustible se cierran y sólo el aire pasa a través del lecho. El depósito de carbón en el lecho durante el primer período de cracking se quema y el lecho se regresa a la temperatura de operación normal.

Al final del período de calentamiento la válvula de aire se cierra y le sigue una corta purga de vapor, la válvula de la chimenea se cierra. El período de cracking comienza y la alimentación atomizada por inyección de vapor se admite al reactor. El vapor adicional del proceso se recibe a través de la caja de aire y la cámara de combustión para prevenir que el vapor de hidrocarburo siga en la cámara de combustión.

El hidrocarburo vaporizado pasa a través del lecho donde se efectúan las reacciones de cracking, depositándose carbón en el lecho. El gas fraccionado sale del reactor pasando también por la caldera de consumo de calor, pero la válvula de la chimenea que se encuentra cerrada, desvía el flujo de gas a la torre de lavado con agua y a la sección de compresión del gas continuando a la sección de separación del gas de la planta.

Un poco antes de que termine el período de cracking, la válvula de vapor del proceso. La válvula de la chimenea se abre entonces comenzándose así otra vez el período de calentamiento.

Es posible con este sistema un arranque extremadamente rápido así como cese de trabajo rápido en el horno. Se maneja

con carga llena de 8 a 12 hrs. de arranque.

Se utiliza por lo menos dos reactores en cualquier instalación y sus fases son para producir una corriente continua del gas fraccionado.

Para una capacidad de planta de 200 millones de lb/año se requerirá de seis reactores individuales de los más grandes aproximadamente de 19 ft. de diámetro.

OPERACION DE UNA PLANTA PILOTO.

Se experimentaron con corridas largas, amplias diferencias de alimentaciones, las condiciones de operación se han realizado en un reactor de dos pies de diámetro en una planta piloto con 500 lb/día en Toulouse. Los resultados típicos de estas corridas se dan en la tabla 15.

En la tabla puede verse que la alta producción de olefinas sólo son directamente afectadas por amplias variaciones en la composición de la alimentación. De particular interés son las altas producciones obtenidas cuando el cracking de una fracción de extracción de aromáticas y una nafta ligera conteniendo 66% de sio-parafinas. Estos tipos de alimentación han sido consideradas hasta ahora como inapropiadas para la manufactura de olefinas.

PRODUCCION.

Los efectos de producción del contenido nafténico de la alimentación se observa en la figura 21. La variación de la concentración de nafteno arriba del 23% peso de la alimentación tiene muy poco efecto sobre la producción de etileno y propileno. Los hidrocarburos aromáticos en la alimentación pasa a través del reactor substancialmente incambiables.

RELACION C₂ -C₃.

Ya que el proceso podría operarse en un rango de temperatura promedio entre 1300-1650°F, la relación de propileno a etileno se puede variar como se desee entre los límites de cerca de 1:1 a 0.3:1. Esto demuestra la flexibilidad deseable, con-

TABLA 15. PRODUCCION EN UNA PLANTA PILOTO

ALIMENTACION	PROPANO		NAFTA LIGERA			NAFTA LIGERA			
	80.4% C ₃ H ₈ 19.4% C ₂ H ₆ 0.2% N ₂		133-221°F d = 0.671			120-226°F, d = 0.671			
			Olefinas		2.8%	Aromáticos		0.6%	
			Isoparafinas		66.0%	Isoparafinas		32.0%	
			Parafinas		28.2%	Parafinas		45.1%	
			Naftenos		3.0%	Naftenos		23.3%	
			Azufre		9ppm	Azufre		223 ppm	
Severidad Cracking (%peso C ₃ y más lig)			58.0	72.0	74.2	44.2	68.4	65.3	68.4
Temp. media-lecho °F	1499	1589	1382	1436	1477	1364	1459	1481	1513
Componente, % peso									
H ₂	2.8	4.4	1.7	3.2	3.8	0.6	1.0	1.6	2.2
CH ₄	17.8	27.6	13.5	19.3	21.2	9.0	14.8	20.4	23.5
C ₂ H ₂	0.8	1.2	0.3	0.5	0.7	0.3	0.3	0.7	0.6
C ₂ H ₄	29.5	36.8	20.5	27.0	28.8	16.2	24.4	29.8	31.9
C ₂ H ₆	9.2	4.8	3.7	4.4	4.8	3.3	3.5	3.6	3.5
C ₃ H ₆	14.0	9.3	17.5	16.3	14.1	14.5	14.2	9.0	6.5
C ₃ H ₈	24.7	11.0	0.8	1.3	0.8	0.1	0.2	0.2	0.2
C ₄			10.8	8.8	7.9	12.2	9.4	6.2	5.0
Gasolina			29.6	11.6	7.0	39.2	26.6	20.1	15.6
Coque	1.2	4.9	1.6	7.6	10.9	4.4	5.6	8.4	11.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	43.5	46.1	38.1	43.3	42.9	30.7	38.6	38.8	38.4
C ₃ H ₆ /C ₂ H ₄	0.48	0.25	0.88	0.61	0.49	0.90	0.58	0.30	0.20

TABLA 15. CONTINUACION.

ALIMENTACION	NAFTA LIGERA 111-226°F, d = 0.668				NAFTA LIGERA 90-388°F de Hassi R'Me1 gasolina d = 0.733			REFINADO EXTRAC.	ACEITE CRUDO d = 0.814
Severidad Crack.	50.2	61.6	69.9	71.0	52.0	43.0	63.7	73.6	59.4
Temp.media-lecho	1382	1418	1468	1513	1423	1436	1522	1436	1517
Componentes, % p.									
H ₂	0.9	1.3	2.1	2.8	1.0	1.3	1.7	3.1	1.5
CH ₄	9.7	13.1	18.3	21.1	10.8	13.7	18.7	19.4	14.6
C ₂ H ₂	0.6	0.8	0.7	0.9	0.6	0.7	0.9	0.9	0.5
C ₂ H ₄	18.7	23.8	30.4	32.0	22.0	26.2	31.0	29.9	26.7
C ₂ H ₆	3.6	4.3	4.2	4.4	2.4	3.6	3.1	4.7	3.5
C ₃ H ₆	16.6	18.1	14.0	9.6	14.4	11.0	8.0	14.2	12.2
C ₃ H ₈	0.1	0.2	0.2	0.2	0.8	0.5	0.3	1.4	0.4
C ₄	11.4	7.4	3.9	3.0	9.8	8.6	5.0	7.9	11.4
Gasolina	32.4	25.0	18.0	17.0	36.1	29.6	16.4	6.8	9.3
Coque	6.0	6.0	8.2	9.0	2.1	4.8	14.9	11.7	19.4
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	35.3	41.9	44.4	41.6	36.3	37.2	39.0	44.1	38.9
C ₃ H ₆ /C ₂ H ₄	0.80	0.76	0.46	0.36	0.65	0.42	0.26	0.48	0.57

siderando la variedad de requerimientos del mercado para estas dos olefinas.

GASOLINA.

Las temperaturas del cracking más altas que dan producciones más altas de etileno y más bajas de gasolinas condensables como subproducto. El análisis de estas gasolinas condensadas que se producen bajo diferentes condiciones de cracking y con dos diferentes alimentaciones se indican en las tablas 16 y 17

COQUE.

Las temperaturas más altas de cracking también incrementan el depósito de coque sobre el lecho de la reacción. Sin embargo, esto no crea problemas ya que el hollín no se transporta con los gases fraccionados y el depósito de coque se quema durante la fase de calentamiento contribuyendo en la regeneración del suministro de calor.

VAPOR.

El consumo de vapor por unidad de alimentación varía con la severidad de las condiciones del cracking cerca de 0.5 a 1.0 dependiendo de la alimentación y la severidad del cracking. - Como en otros procesos de cracking para dar olefinas el vapor juega una parte vital en la máxima producción por la reducción de la presión parcial de los hidrocarburos, ayudando a las reacciones de deshidrogenación y de cracking, limitando también las reacciones secundarias, tales como la formación de carbón negro.

BUTADIENO.

También se encuentra presente en el gas fraccionado en concentraciones considerables. La dependencia de las concentraciones de butadieno sobre las condiciones de cracking se indican en la figura 22 cuando se operó la planta piloto con nafta ligera. Como se incrementó la temperatura de cracking, también se incrementó la producción de etileno, la producción to-

TABLA 16. COMPOSICION DE CONDENSADO DE GASOLINA.

Alimentación: Destilado ligero (86-221°F, d = 0.657) Crudo Irak.

<u>Condensado</u> Alimentación	% peso	31.2	25.4	15.5
Núm. octano		84.7	92.0	97.1
Densidad		0.67	0.70	0.84
Punto anilina		44	28	7
Aromáticos % peso		15.2	31.0	60.5
Olefinas % peso		7.5	8.4	7.0
Parafinas % peso		77.3	60.6	32.5

TABLA 17 COMPOSICION DE CONDENSADO DE GASOLINA.

Gasolina Hassi R'Mel (90-388°F, d = 0.733)

<u>Condensado</u> Alimentación	% peso	38,7%	24%	18%	16%
Núm. octano		89.9	96.1	100.4	---
Densidad		0.73	0.79	0.84	0.88
Aromáticos		39.2	86.7	84.6	98.6
Olefinas		16.8	6.9	5.1	1.4
Parafinas		43.9	26.4	10.7	---
Aromáticos: Benceno %		51	60.5	64.5	69.5
Tolueno %		27.7	28.0	27.2	21.2
Xileno %		21.3	11.5	11.3	9.3

tal de hidrocarburos C_4 decreció rápidamente. Sin embargo, - esto se equilibró por el contenido de butadieno en la fracción C_4 incrementando rápidamente, tanto que la producción actual - de butadieno por libra de alimentación fué sólo ligeramente más bajo a las temperaturas más altas. Bajo condiciones más severas de cracking que se reportan en la figura 22 la concentración de butadieno en la fracción C_4 sería igualmente más alto. En todos los casos la concentración de butadieno sería suficiente para que su separación sea práctica.

AZUFRE.

Los resultados presentes en la tabla 15 indican que para alimentaciones de nafta ligera las concentraciones de azufre orgánico varía entre 9 y 223 ppm. teniendo poca ó ninguna influencia sobre las producciones de olefinas. Durante la fase del cracking del ciclo de azufre se hidrogena principalmente para - dar H_2S , el cual la mayor parte se absorbe sobre el lecho y entonces se separa como SO_2 durante la subsecuente fase de calentamiento. Los gases del cracking contienen sólo pequeñas concentraciones de azufre principalmente en forma inorgánica, con alimentaciones que contienen cerca de 200 ppm de azufre orgánico; el gas fraccionado tendría una concentración de azufre cerca de 2 granos/100 ft.³ (50 mg/m³).

SEPARACION DEL GAS.

Fracciones de etileno, propileno, butadieno y cualquier - otra olefina se pueden separar de la corriente del gas fraccionado por cualquiera de los diferentes procesos de separación. Se incluyen aquí un diagrama de flujo para un proceso de separación a baja temperatura en la figura 20. Debido a que las purgas de vapor no son completamente efectivas en la separación de las fases de calentamiento y cracking de los procesos, el gas fraccionado contiene pequeñas cantidades de CO_2 , CO y N_2 . Esto normalmente se representaría en concentraciones de cerca del 4, 3 y 8% en volumen respectivamente, en la corriente del gas fraccionado. Normalmente el contenido de CO_2 de la corriente de -

gas crudo sería eliminado antes de preceder a los pasos subsiguientes de la separación principal, la fracción mayor se separa en un sistema de absorción regenerativa y los últimos rastros de impurezas se eliminan por lavado caústico. Las concentraciones relativamente bajas de etano y propano minimizarían el costo de las secciones de desetanización y despropanización de la planta.

INNOVACIONES A LOS FRACCIONADORES DE ARENA DE LURGI.

Se plantea aquí principalmente el efecto al cambiar la primera refrigeración del gas fraccionado por un lavado de aceite utilizando un intercambio de calor al precalentar la alimentación, eliminándose además el precalentamiento a fuego directo mejorándose la economía del proceso.

Se ha comprobado mediante el uso del fraccionador de arena durante varios años su funcionamiento satisfactorio evitándose toda clase de problemas. Además de la flexibilidad que presenta al permitir un rango de alimentaciones desde gas licuado hasta aceite crudo, bajo ligeras y severas condiciones de cracking para la producción preferencial de cualquier olefina, ya sea etileno, propileno ó butileno.

La carga que puede variarse fácilmente sobre el rango de capacidades, tanto que la planta puede rápidamente adaptarse variando las condiciones. Las unidades pueden construirse para una alta producción de olefinas.

La experiencia que se adquirió durante cuatro años de operación práctica en la planta y del diseño y construcción de otras plantas, ha reducido a considerables mejoras las cuales simplifican la operación e incrementan las economías en las plantas.

Las recientes investigaciones indican que el fraccionador de arena puede aplicarse también ventajosamente al cracking catalítico y así por ejemplo el propano puede convertirse en pro-

propileno a una producción del 70%.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

La siguiente descripción del proceso se basa sobre el diagrama de flujo de la figura 23 la cual ilustra el método del proceso aplicado en la planta de Dormagen,.

La alimentación después del calentamiento a 350-400°C en el precalentador (A) se inyecta en el lecho fluidizado de arena caliente en el reactor (h), junto con el vapor de consumo de calor, el cual se sobrecalienta en el cambiador de calor (d). La arena caliente se utiliza para calentar los hidrocarburos espontáneamente arriba de la temperatura de cracking, la cual está entre 700 y 850°C dependiendo de las características y de la relativa producción de propileno a etileno. Las temperaturas de cracking uniformes se mantienen sin límites reducidos. El tiempo de reacción en el lecho fluidizado está entre 0.3 y 0.5 seg.

Los gases que salen del reactor (h) pasan a través del ciclón (i) para la eliminación de la arena introducida. Seguido a esto entran en la caldera de consumo de calor (j) donde se enfrían y despiden calor que se utiliza para hacer el vapor del proceso; entonces el refrigerante por inyección donde se enfría a aproximadamente 150°C por la vaporización de inyección donde se encuentra agua. El aceite pesado se separa, el agua libre, en el electro-precipitador (l). Los gases fraccionados pasan a través del refrigerante indirecto (m) y del soplador (n) a la planta de cracking de gas para seguir el tratamiento. El medio de aceite y agua se separan en el refrigerante indirecto (m) separándose después cada una en otro separador (o).

Como la reacción de cracking es una reacción endotérmica, la arena se enfría cerca de 100-150°C. El coque resultante de la operación se deposita en la superficie de las partículas de arena como una película. La arena se extrae del reactor (h) continuamente y se transporta neumáticamente por gases calientes de combustión a través de la columna de elevación (g) a la

tolva de arena (f) con la cual sube el calentamiento.

Los gases que suben se generan en el fondo de la columna de arena por la combustión del aceite combustible ó del aceite pesado del proceso, con aire precalentado en el precalentador (c). Durante la trayectoria a través de la columna la arena se regenera por medio de quemar el coque depositado sobre las partículas de arena. La arena caliente libre de carbón se separa de los gases que suben por la columna por gravedad dirigiéndose a la tolva de arena (f) regresando después al reactor (h). Después el polvo eliminado en el ciclón (e) y el multicyclón (b), los gases calentados se usan para el sobrecalentamiento de vapor del proceso y el transporte de aire.

EXPERIENCIA DEL PROCESO

SISTEMA DE CIRCULACIÓN DE ARENA.

El sistema de circulación de arena incluye el reactor, la columna de arena y la tolva de arena, ha funcionado satisfactoriamente en la planta de Dormage. Todo el equipo se proporciona con la guarnición refractaria debido a las temperaturas imperantes de 700-1000°C. Aunque esta guarnición se expone al ataque mecánico de la circulación de arena a una velocidad frecuente de aproximadamente 180 ton. la cantidad de erosión detectada sobre la guarnición refractaria fué pequeña, tanto que se ha considerado, después del período de operación de 4 años, para reemplazar la guarnición refractaria de la columna. Como la calidad del material refractario se ha mejorado, la futura guarnición de la columna de arena se espera tenga una duración en servicio de 6 a 8 años. Se debe considerar la guarnición en las otras partes del sistema de circulación, en donde la cantidad de erosión causada por la arena es menor.

REACTORES INTERNOS.

El reactor se diseña con baffles de aliación de hierro fundido, los cuales se distribuyen uniformemente a través del lecho fluidizado (d). Estos baffles eliminan la ebullición violenta y la formación de grandes burbujas de gases, igual que -

las altas velocidades de gas en el lecho fluidizado. Asegurando la ebullición homogénea y permanente, consecuentemente un cracking uniforme de hidrocarburos a temperatura constante la arena total de la sección transversal del lecho del reactor.

Así, también después de los demás largos períodos la variación de temperatura de operación sobre la sección transversal del lecho es sólo de 5 a 15°C. Los baffles impiden además que la corriente regrese a la arena fluidizada en dirección vertical. Hay un gradiente de temperatura en el lecho fluidizado en la parte superior al fondo, tanto que la zona de precalentamiento y precracking está en la porción más baja mientras la zona superior con la temperatura máxima de cracking está en la porción superior del lecho.

Debido a este efecto desfavorable de los baffles el rango de temperatura de la circulación de arena puede incrementarse a 120-150°C, resultando en una velocidad más baja de la circulación de arena de sólo 20 veces el peso de la alimentación.

No hay prácticamente depósito de coque sobre los baffles, por lo que no ha sido necesario después de largos períodos de operación quemar los depósitos ó separarlos mecánicamente. También el ataque de la arena sobre los baffles ha sido moderado.

ENFRIAMIENTO Y LAVADO DE LOS GASES FRACCIONADOS.

La caldera de consumo de calor (j) en la cual el calor de los gases fraccionados se usa para la generación de vapor ha funcionado satisfactoriamente. Los depósitos sobre las paredes de los tubos eliminaron por medio de disparos de pelotas de 4-6 mm. Los tubos se pudieron mantener en condiciones de limpieza sin utilizar limpieza mecánica. Cuando se procesó gasolina en la caldera de consumo de calor abajo de 350°C sin que existiera materia húmeda bituminosa sobre las paredes de los tubos.

NUEVO DISEÑO.

El cracking de destilados pesados ó aceites crudos impli-

ca un incremento en la formación de materia bituminosa de alta ebullición, tanto que estos depósitos húmedos sobre las paredes de los tubos ocurren comúnmente a temperaturas más altas. Esto afectaría desfavorablemente a la recuperación de consumo de calor.

Por esta razón se decidió cambiar el enfriamiento de los gases fraccionados y el sistema de recuperación del consumo de calor, por el de enfriado y lavado de los gases fraccionados - por dos ciclos de aceites como se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 23.

En el primer refrigerante de lavado los gases fraccionados se enfrían y liberan de los polvos de arena y del carbón ligbre, los hidrocarburos condensados por el lavado con aceite el cual se recupera de los procesos ó se suministra de fuentes externas. Después de que el calentamiento sube de 250°C a 300°C la circulación de aceite se reenfria en cambiadores de calor - (L) y (M), su calor se usa para la evaporación de la alimentación en (L) y para la generación de vapor en (M). En la segunda refrigeración de lavado (N) el cual contribuye considerablemente hacia una buena transferencia de calor de los gases fraccionados a los haces de los tubos del refrigerante de lavado.

En los haces de los tubos la alimentación y el agua alimentada se precalienta. Este sistema permite un uso eficiente del calor de los gases fraccionados abajo de las temperaturas de aproximadamente 120°C aminorando el consumo de agua de enfriamiento.

La circulación de arena absorbe todas las impurezas de los gases fraccionados, tanto que el enfriamiento de los gases fraccionados y la simultánea condensación de gasolina y proceso de agua en el refrigerante final (o) no se afecta adversamente por las emulsiones bituminosas ó pilímeros. La circulación de aceite en la primera y segunda etapa de lavado se reúne por la recuperación de condensado de los gases fraccionados. El aceil que se descarga de la primera etapa se usa principalmente para el encendidó en la columna de arena. Como el aceite se quema en contacto con la arena caliente, y la arena caliente promueve

fácilmente la combustión, el aceite puede tener pocas propiedades de combustión y puede también contaminarse con arena en polvo. La circulación de aceite en la segunda etapa de lavado es de punto de ebullición medio y también contiene hidrocarburos - con punto de ebullición abajo de 200°C. El exceso de aceite se envía a una torre de agotamiento, el vapor de la corriente - del domo de esta torre se suministra al refrigerante y el producto de la corriente de los fondos al primer ciclo de aceite. Ya que el aceite se suministra a la torre de agotamiento a la - temperatura requerida, no es necesario cualquier calentamiento extra.

El calor de los gases fraccionados se utiliza para precalentar y evaporar la alimentación. Además, el calentamiento - de la alimentación a 300-400°C ocurre en los haces de los tubos (C) con los gases de consumo de calentamiento de arena. Por - lo tanto, el suministro de un calentador de tubo para el calentamiento de la alimentación no es necesario, lo que resulta una economía en el costo de inversión además de simplificar la operación de la planta.

EXPERIENCIA DEL PROCESO.

USO DE VAPORIZADOR DE GASOLINA.

La reacción de cracking en el lecho fluidizado de arena - del reactor se realiza en 0.3-0.5 seg. En la salida del reactor, los gases fraccionados se deben liberar de arena por lo - que se envían al ciclón, donde se mantiene por pocos segundos su temperatura antes de que se enfríen en el subsecuente calentador de consumo de calor y en el refrigerante de lavado. Este período de alta temperatura causa reacciones secundarias las - cuales aunque promueven la formación de aromáticos incluyen la conversión de parte de las olefinas C₂, C₃ y C₄, resultando un incremento en la formación de metano, etano, aceites pesados y carbón. Para suprimir estas reacciones secundarias indeseables los gases fraccionados deben enviarse rápidamente a enfriado des - pués de la reacción, por ejemplo arriba del lecho fluidizado.

La figura 24 indica el procedimiento para la inyección de gasolina enfriada en la parte superior del reactor. La gasolina vaporizada se hace girar a través de varias aberturas sobre los gases ascendentes del lecho fluidizado. Como el montado de los bafles de retención del lecho fluidizado en condiciones permanentes y en prevención en el caso de incrustación de arena la gasolina puede introducirse inmediatamente arriba del lecho fluidizado, reduciendo la temperatura de los gases fraccionados a 50-100°C inmediatamente después de la reacción. La gasolina vaporizada se calienta arriba de las temperaturas a las cuales se inicia el cracking resultando la producción de olefina substancialmente de C₃ y C₄, aparte de gasolina de fraccionamiento con bajo contenido de aromáticos.

Debido a la suspensión de las reacciones secundarias por el enfriamiento de gasolina, la producción de olefina se incrementa por 5-10%, otro porcentaje de olefina se recupera del cracking 4-8%, tanto que la producción total en el cracking de arena puede incrementarse al 10-18%, sin requerir de cualquier calentamiento extra ó circulación de arena. El enfriamiento con gasolina meramente incluye poco costo de inversión y es económicamente importante si la producción extra de olefinas C₃ y C₄ y gasolina de cracking se requieren.

MEDIOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR DIFERENTES A LA ARENA.

Debido a la circulación de arena por la columna, tolva y reactor existe un desgaste en estas partes del proceso. La desintegración de la arena se debe particularmente al choque térmico sobre los quebradizos cristales de arena causado por los gases calientes de combustión y debido particularmente al impacto y fricción de las partículas de arena cuando se rozan unas con otras y cuando están en contacto con el forro refractario.

Se han realizado por ello otras pruebas para encontrar otro medio de transferencia de calor, el cual tenga una resistencia al desgaste más alta que la arena, para reducir las pérdidas presentes del 3-4% relacionando la alimentación. Se hicieron

para esto pruebas en pequeña y gran escala utilizando Corindón, el cual tiene una dureza más grande que la arena y no es sensitivo a la temperatura de choques. Aunque el consumo de Corindón fué de 1:8 a 1:10, comparado con la arena este consumo es más bajo, pero no es suficiente para compensar el precio mucho más alto del Corindón.

Los experimentos se han dirigido también sobre ciertas formas de granos indicando un consumo de solamente 1:30 comparado con la arena, lo cual es marcadamente bajo, aunque los gránulos los tienen un índice más bajo de dureza que la arena cuando se midió en la escala de Mohs. No se observó ningún rompimiento de los gránulos, sólo abrasión. Aparentemente el bajo consumo se debió al hecho de que los gránulos fueron resistentes a temperaturas de trabajo de 800-1000°C y no se quebraron, como ocurre en el caso de la arena y del corindón. Se han continuado las pruebas.

Las pruebas que se han realizado se dirigen hacia el uso de un conductor catalítico analizando su influencia en la reacción de cracking. A temperaturas mayores de los 700°C no hubo variación en la formación de olefinas sin embargo se estimulaban la gasificación de H₂ y CO. Por consiguiente, cuando se operó en el rango de temperaturas de óptima formación de olefinas se obtuvo después de la separación de olefinas del gas fraccionado una cantidad de gas de salida. Cuando se incrementan las temperaturas de cracking, se reduce la formación de olefinas y la recuperación del gas total se puede usar como gas rico.

Con esto se hizo posible incrementar la producción de propileno y reducir la de etileno durante el cracking de gasolina en presencia de conductores de calor catalítico a temperaturas abajo de los 700°C. Estos procesos catalíticos, son sin embargo sensitivos, y no pueden operarse en bases eficientemente económicas.

Además, el uso de catalizadores tiene efecto favorable sobre la deshidrogenación de propano a propileno, esto ha hecho posible obtener una relación de conversión del 50% y producir - 70-80% de propileno del propano convertido. La formación de

etileno se redujo al 3-5%. Resultando un gas fraccionado conteniendo substancialmente Propileno, propano y gas de salida.

El cracker de arena con el sistema de recirculación es - muy atractivo en los procesos catalíticos endotérmicos, que operan a temperaturas elevadas en donde existe depósito sobre el catalizador. Los catalizadores se regeneran constantemente durante transición a través de la columna tanto que se requiere la óptima actividad de transporte.

G A S O I L.

El diseño perfeccionado de los hornos de pirólisis permite severidades lo suficientemente altas de cracking para hacer que la alimentación de Gas-oil sea económica para la producción de olefinas.

El uso de la alimentación de gas-oil para la producción de olefinas por cracking térmico, ha merecido una especial atención. Esta atracción sobre el gas-oil no sólo se debe al incremento del costo de los otros tipos de alimentaciones, sino también por el perfeccionamiento de los hornos de cracking los cuales permiten severidades lo suficientemente altas para hacer del gas-oil una alimentación económica.

Existen algunos problemas con el diseño de los hornos a altas severidades y los sistemas de enfriamiento de una planta de olefinas con alimentación de gas-oil, así como en el sistema de recuperación. La mayoría de las cuestiones sobre hornos y sistemas de enfriamiento se resuelven mejor a través de la experimentación y probando a base de escala la planta, pero desafortunadamente estos datos sólo se tienen por medio de una patente. Sin embargo, muchas de estas cuestiones se pueden explorar a través de cálculos, por lo que a continuación se tratará de analizar.

Un factor importante que afecta el diseño de las unidades de recuperación es el contenido de azufre en la alimentación. Las alimentaciones de Nafta SR raramente tienen más del 0.1% en peso de azufre. Por lo tanto, la cantidad de H_2S generado por pirólisis es pequeña. Para lo cual se requeriría considerar - en el diseño del equipo en contacto con las corrientes de H_2S - presentes utilizar acero carbonizado para inhibirlos de la corrosión. Utilizando también para eliminar el ácido realizar - un paso de lavado cáustico en el sistema de compresión.

Comparando la alimentación de Gas-oil tiene un contenido de azufre entre 0.5-3% en peso, dependiendo de las condiciones del cracking, del 15-30% en peso de azufre se convierte en H_2S durante la pirólisis y puede alcanzar hasta el 2% peso del gas fraccionado en la corriente del sistema de compresión. Esto - puede tener una influencia considerable en el esquema del proceso y metalurgia que se usa en la sección de recuperación.

Ya que los altos sulfuros orgánicos en la alimentación de Gas-oil no causan problemas generalmente requieren sólo una mínima protección contra la corrosión en la corriente ascendente de los calentadores. Las pruebas sobre la duración de los tubos del horno con el contenido de azufre del gas-oil indican - que los tubos de aleaciones de cromo-níquel normalmente usados no están sujetos a alteraciones excesivas del H_2S , en las altas relaciones de vapor hidrocarburo requeridas en el cracking del gas-oil. Aquí el vapor actúa como agente oxidante, el cual - protege la superficie del metal de la reacción directa con el - sulfuro.

El equipo de la corriente descendente del horno en donde la corrosión se vuelve un problema cuando la efluente del gas se enfría abajo de la temperatura de condensación del agua y las - soluciones acuosas del gas ácido que se forman. Las medidas - de corrosión para estas corrientes húmedas tiende a seguir en - práctica de refinería del aceite para el manejo de crudos ácidos. Los efectos indeseables del H_2S en alimentaciones de Gas oil no son tan intensas como con los crudos ácidos, sin embargo como la alimentación de gas-oil no contiene cloruro de sodio y de calcio u otro tipo de sales, las cuales son invariablemente

de calcio u otro tipo de sales, las cuales son invariablemente encontradas en los crudos ácidos. Los siguientes pasos retienen la corrosión a niveles aceptables:

1. Inyección de amoníaco y soluciones inhibitoras.
2. El uso de impureza lineales en tambores y partes superiores de las torres de fraccionamiento condensadas por agua.
3. Utilizando un revestimiento fenolítico caliente en tambores con simple configuración externa.
4. Tolerancia de corrosión extra.

Se requiere una atención especial por lo tanto en todo el equipo que está en contacto con el H_2S y otras impurezas para evitar corrosión. La válvula de ajuste se diseña para resistir las elevadas temperaturas y resistir al máximo la corrosión evitando aumentar el costo.

Cuando existen cantidades muy grandes de H_2S en la corriente del gas, el lavado cáustico no resulta económico por el excesivo costo químico y la dificultad de incrementar cantidades - del gasto cáustico. En las alimentaciones de gas-oil es necesario por lo tanto un sistema de regeneración usando soluciones de mono ó dietanol-amina para la abundante separación del gas ácido, además de un lavado cáustico para las cantidades residuales, favoreciendo la limpieza en general. Un sistema amínico tratando pirólisis de gases está sujeto a una obstrucción excesiva en el esquema convencional de recuperación, por lo que se requiere incorporar un despropanizador de frente terminal para una operación libre de riesgo.

DIFERENCIA DE PRODUCCION.

La diferencia de producción en el cracking de alimentaciones de Nafta y Gas-oil es un factor secundario que afecta al diseño del sistema de recuperación. El Gas-oil produce más fracciones de C_3 y C_4 que de etileno y menos metano e hidrógeno que los producidos por la Nafta. Estas diferencias se ilustran por la comparación de la fracción típica C_4 y composición C_4 y más ligeros en la tabla 18.

TABLA 18. COMPARACION DE C₄ Y FRACCIONES MAS LIGERAS DE PIROLISIS DE GAS OIL Y NAFTA.

	% E N M O L.		
	G A S O I L		N A F T A
Hidrógeno	11.1	12.3	15.0
C ₁	21.9	27.5	31.0
C ₂ ⁻ + C ₂ ⁼	32.0	32.6	32.0
C ₂	5.0	5.0	3.9
C ₃ ⁻ + C ₃ ⁼	16.7	15.1	12.6
C ₃	1.2	0.4	0.5
C ₄ ¹	<u>12.1</u>	<u>7.1</u>	<u>5.0</u>
	100.0	100.0	100.0
C ₂ -Produc.			
%peso alimenta.	17.0	21.5	27.5

Para tener las más altas fracciones de C₃ y C₄ se requiere una selección muy cuidadosa de las condiciones del diseño del sistema de compresión para manejar los condensados en las etapas intermedias y evitar utilizar el innecesario compresor BHP. Esto se realiza particularmente en diseños donde las severidades bajas de cracking se usan para incrementar la producción de Propileno en relación con la de Etileno. Conforme la severidad de cracking de Gas oil se incrementa las producciones comparativas se acercan a las de la Nafta.

SISTEMA DE RECUPERACION CONVENCIONAL.

En la figura 25 se ilustra un sistema de recuperación convencional utilizado en la pirólisis de Nafta. El elemento importante el cual debe examinarse para el Gas-oil es el sistema de compresión con las torres de agotamiento y lavado cáustico. En este sistema de compresión el gas fraccionado en 4 ó 5 enfriamientos en las etapas de compresión a 525 psig, a la cual el gas puede procesarse a un abatimiento bajo de temperatura y pasar al sistema de fraccionación para producir los productos -

deseados.

Los hidrocarburos condensados formados en los enfriamientos intermedios se dirigen a una o dos torres de agotamiento - para la separación de fracciones ligeras las cuales se recirculan a los compresores. Las cantidades de condensados formados y el gas recirculado producido es una función de las cantidades de C_3 , C_4 e hidrocarburos ligeros producidos en la pirólisis. Como las cantidades relativas de C_3 y C_4 incrementan, las condiciones de la torre de agotamiento deben considerarse cuidadosamente para evitar cantidades excesivas de recirculación de gas.

El lavado incluye también un lavado cáustico a la succión de la etapa final de compresión para separar el H_2S y CO_2 formado en los hornos de pirólisis y contenidos en el gas de fraccionamiento. Como se ha mencionado, un simple lavado cáustico es económico para alimentaciones de nafta donde se tiene bajo contenido de azufre. El CO_2 generado en el horno es menor comparado con el H_2S y que se controla en la pirólisis para evitar la formación de coque.

En general, el lavado cáustico se favorece sobre el sistema de amina para la separación ácida, porque está sujeto regularmente a la obstrucción rápida de los pasos del regenerador y rehervidor, por los butadienos y dienos contenidos en el gas - fraccionado y se absorben por la solución de amina. Se utilizan inhibidores de polímeros, filtros y rehervidores, para reducir los efectos de tales obstrucciones, siendo inevitable una pequeña cantidad, depende de la cantidad del gas ácido la preferencia únicamente por el lavado cáustico. Una característica del esquema convencional es que toda la fracción C_4 y más ligera pase a través del lavado cáustico, el cual permite completar la eliminación del gas ácido en un paso y hace innecesario el lavado cáustico adicional de los productos C_3 y C_4 .

SISTEMA DE HIDROGENACION CATALITICA.

Un punto de importancia es la localización del sistema de hidrogenación catalítica el cual convierte el acetileno contenido en el etileno.

El acetileno formado en la pirólisis es aproximadamente - del 1% del etileno y debe convertirse por hidrogenación, tanto que la contaminación de la producción de etileno de grado polie- tileno no sea mayor de 5 a 10 ppm.

En unidades de etano y algunas de propano, la hidrogena- ción se localiza en el sistema de compresión inmediatamente se- guido del sistema de tratamiento del gas ácido. Este arreglo es conveniente y eficiente ya que el gas fraccionado contiene - hidrógeno por la reacción de hidrogenación y la corriente total de calor se invierte para el calor de reacción. En el crac- kign de Nafta, sin embargo, el sistema catalizador con terminal enfrente no es conveniente porque el gas fraccionado contiene - altas concentraciones de butadieno el cual también se convierte alrededor del 60% conversión a lo largo con acetilenos. Esta conversión simultánea no sólo destruye algo de butadieno, el -- cual es un producto valioso, sino también aumenta al converti- dor con calor exotérmico adicional de reacción, de mayor obs- trucción y más frecuentes regeneraciones. Entonces con alimen- taciones de Nafta, el sistema de hidrogenación se localiza en - terminal posterior del proceso de la planta de la corriente del domo del desetanizador, la cual consiste principalmente de eti- leno, etano y acetileno. Los convertidores con terminal poste- rior se usan también en las unidades de fraccionamiento de pro- pano cuando la producción de butadieno aunque menor que con ali- mentación de nafta se considera valiosa y no debe ser hidrogena- da.

El problema con convertidores de terminal posterior que - usa corrientemente convenientes catalizadores metálicos, es la formación de un material polimerizado conocido como aceite ver- de. Es importante eliminar el metano formado en el producto - de etileno con el hidrógeno al reactor de hidrogenación. La co- rriente de hidrógeno tomada del gas rico en H_2 , contiene del 10 al 20% en mol de metano el cual puede fraccionarse del etileno en una sección de pasterización en la parte superior del frac- cionador de etileno. Sin embargo, este arreglo requiere una parte de extracción del producto de etileno de la torre y es -

una complicación moderada del diseño.

El catalizador activo usado en los convertidores de terminal posterior también tiene una moderada tolerancia para CO arriba del 0.4% mol. El CO contenido es generalmente lo suficientemente bajo, pero el diseño normalmente incluye al menos una unidad de protección, un metanizador seguido por secadores para convertir el CO contenido en la corriente compuesta de H₂. Estos son items adicionales auxiliares que requieren atención en el esquema convencional con alimentación de Nafta.

En pocas plantas más grandes de etileno esto resulta económico para la recuperación de acetileno en el proceso de absorción selectivo usando especialmente solventes, tales como acetona. Estas técnicas se usan donde los convertidores de ajuste se requieren para hidrogenar acetileno residual inadsorbido y se eliminan algunas de las complicaciones descritas antes.

En la figura 26 se tiene una descripción más detallada del sistema de compresión en el diseño convencional, al igual que los datos de balance de material para pirólisis de gas oil con producciones correspondientes al 17.5% en peso de etileno tabla 18 y basándose en el diseño que no incluye re cracking de alimentación. Se observaría que los sistemas de tratamiento cáustico localizados en la tercera etapa de descarga dirigen el gas conteniendo 11% mol de fracción de C₄ de la cual cerca del 50% es butadieno. Como se indicó la presencia de butadieno en el gas excluye el uso del sistema de regeneración de amina ó un convertidor de acetileno en el sistema de compresión. El balance también indica como las fracciones C₃ y C₄ se distribuyen al gas de alta presión y al condensado de los fondos de la torre de agotamiento y estas fracciones están constituidas cerca del 30% mol, del gas de recirculación de la torre de agotamiento de alta presión y el 70% mol de la recirculación a baja presión.

EFFECTOS CON GAS OIL.

Si la cantidad de H₂S generado del gas-oil es también grande para la eliminación económica son sólo lavado cáustico -

se requerirá de un sistema de regeneración de amina. Un método para usar el sistema de regeneración de amina sin riesgo de obstrucción del regenerador es el separar el C₄ y la fracción más pesada del gas remanente antes de la operación de tratamiento. Esto conduce generalmente al esquema de flujo el cual incorpora un despropanizador en el sistema de compresión contra la corriente de la unidad de tratamiento figura 27. Ya que la corriente del domo del despropanizador contiene sólo el C₃ y los componentes más ligeros producidos por la pirólisis, esto es apropiado para el tratamiento de amina e hidrogenación en el convertidor de terminal por enfrente de acetileno, como en un esquema de recuperación para la pirólisis de etano y propano.

Con este arreglo, las complicaciones de diseño de un convertidor de terminal posterior de acetileno se eliminan. Además, cuando se separa casi completamente el C₄ de la corriente del domo, la hidrogenación de acetileno puede hacerse a un costo más bajo con un catalizador más activo y selectivo. Se han trabajado con varios catalizadores de paladio, pero con estos catalizadores no se convierte completamente el metil acetileno y propadieno y cuando estos contaminantes se deben separar del producto propileno, es necesario un convertidor de terminal posterior sobre la fracción de C₃.

Además de las eliminaciones en el convertidor de terminal posterior de acetileno, la revisión del esquema omite el despropanizador de terminal posterior ya que el C₄ y los componentes más pesados no están presentes en los sistemas de abatimiento de alta presión y fraccionamiento.

Los esquemas de procesos con despropanizador de terminal posterior se han descrito y usado en el diseño de algunas plantas (97,98 y 99). Comparado con los esquemas convencionales requieren generalmente más compresor BHP y un costo de inversión más alto que el esquema convencional, pero cuanto más alto es la pirólisis de gas-oil requiere un estudio detallado de varias alternativas las cuales suministran una separación entre C₃ y más ligeros y C₄ y más pesados como en el caso de fraccionación primaria. Los esquemas de los procesos los cuales in-

cluyen esta característica se puede determinar primeramente por consideración a la cual la etapa de compresión para localizar el despropanizador. Para el propósito requerido se utiliza un sistema de compresión de cinco etapas.

Las descargas de la primera y segunda etapa no se consideraron dentro de posibilidades reales por las prevalecientes bajas presiones, la generación del reflujó en el condensador requiere refrigeración de etileno, el cual para la separación de C_3-C_4 conduce a altos costos de utilidades. La cuestión entonces es como los esquemas de recuperación comparado con el despropanizador localizado en la descarga de la tercera, cuarta y quinta etapa. Se han hecho estudios detallados para determinar los arreglos convenientes del proceso y realizar el compresor comparativo BHP.

Los esquemas importantes y datos de balance de material de los esquemas desarrollados se indican en las figuras 28, 29 y 30 en las cuales el despropanizador de terminal posterior se localiza respectivamente a la descarga de la tercera etapa (esquema figura 28) cuarta etapa (esquema de la figura 29) y quinta etapa (esquema de la figura 30). La alimentación total en estos esquemas es la misma como para el proceso de recuperación convencional figura 26.

TEMPERATURAS DEL DESPROPANIZADOR Y TORRE DE AGOTAMIENTO.

Un requisito del diseño es que las temperaturas del rehedor del despropanizador y de la torre de agotamiento se limiten a 200°F para evitar la obstrucción excesiva de dienos contenidos en las corrientes líquidas del proceso. Esto no es un problema como se aprecia en el esquema de la figura 28 ya que las presiones de la torre son relativamente bajas, pero en el esquema de la figura 29 parte de la fracción C_3 debe retenerse en los fondos a 200°F . Las fracciones ligeras se fraccionan fuera en una de las torres de agotamiento y recirculación al compresor. En los esquemas de las figuras 29 y 30 los fondos del agotador a baja presión, la temperatura correspondiente al atrevido balance de material excedería a 200°F .

Ya que la corriente del fondo va al desbutanizador y puede retener sólo una cantidad limitada de C_3 , la limitación a 200°F se encuentra por el incremento de C_4 en esta torre, de una corriente rica de C_4 del despropanizador ó de la torre de agotamiento a alta presión.

En todos los casos el despropanizador se refrigera y el conjunto de secadores son necesarios en algún punto de la torre de alimentación. Es necesario un conjunto de secadores para el gas a alta presión, el cual va al sistema de enfriamiento para remover el vapor de agua introducido en los sistemas de lavado de amina y cáustico, los cuales se localizan en los esquemas del proceso en la corriente descendente del despropanizador. El tratamiento de gas ácido y el convertidor de acetileno se localizan en las cinco etapas de succión de los esquemas de las figuras 28 y 29, y en las cinco etapas de descarga en el esquema de la figura 30 seguido del despropanizador. El arreglo del cambiador de calor de cada esquema es único para tomar la mejor ventaja de las diferentes temperaturas y servicios.

Ya que los esquemas el despropanizador de terminal posterior, la fracción C_4 se elimina de la corriente del gas antes que se procese en el sistema de tratamiento, los contaminantes del azufre en la forma de mercaptanos y H_2S residual se encuentran contenidos en las corrientes líquidas alimentadas al desbutanizador y aparecen en el producto C_4 . El lavado cáustico de dos ó tres etapas se usa sobre el producto C_4 para separar estos compuestos de azufre.

Son semejantes al esquema de la figura 29 el sistema de enfriamiento a alta presión y la sección de fraccionamiento a baja temperatura en la planta. En términos de enfriamiento relativo y cargas de fraccionamiento, esta sección debe procesar toda la fracción C_3 y más ligera en los esquemas 28 y 30, mientras que en el esquema convencional, parte del C_3 y más de la fracción C_4 se separan en la torre de agotamiento y en efecto el bypass la sección de enfriamiento.

COMPARACION DE ESQUEMAS.

La base principal de comparación es el total BHP que se requiere para el compresor del gas fraccionado y los compresores para la refrigeración de propileno y etileno. Aunque las variaciones en los esquemas principalmente afectan el compresor del gas y la refrigeración de propileno, se toman en cuenta efectos menores los cuales ayudan al sistema de refrigeración.

Una de las diferencias en el compresor BHP se indican en la tabla 19, se observa que el compresor BHP para el esquema convencional y el esquema de la figura 30, son casi iguales, y son más bajo que estos para los esquemas de las figuras 28 y 29. Estas diferencias son pequeñas, siendo menores en 10% que el BHP total para el esquema convencional. Sin embargo, los resultados confirman que el esquema convencional de recuperación requiere el mínimo BHP.

TABLA 19. INCREMENTO DEL COMPRESOR BHP.
(500 millones lb/año de etileno).

ESQUEMA	CONVENCIONAL	FIG.28	FIG.29	FIG.30
Localización del despropanizador		3 etap.	4 etap.	5 etap.
COMPRESOR BHP				
Carga de Gas.	BASE	- 500	- 100	- 400
Refrig. Propileno	Case	+ 3300	+ 1350	+ 550
Refrig. Etileno		<u>- 100</u>	<u>- 100</u>	<u>- 50</u>
		+ 2700	+ 1150	+ 100

Es interesante notar que el BHP decrece como la presión en el despropanizador de terminal de enfrente incrementa. Este es el resultado acumulativo de muchos factores, pero con esto se observa que con una temperatura de rehervidor similar la irreversibilidad termodinámica decrece como la temperatura de refrigeración del condensador incrementa.

Por los esquemas del despropanizador con terminal enfren-

te, las diferencias en BHP son suficientemente pequeñas para indicar que la sola fuerza necesaria no es un factor determinante en la selección del proceso. Por ejemplo, el esquema de la figura 30 con el más bajo BHP tiene un convertidor de acetileno a alta presión el cual es relativamente un nuevo desarrollo que se experimenta a escala en la planta. La operación en el despropanizador a 535 psi es un poco informal e incluye riesgos en diseño y operación. El esquema de la fig. 28 requiere una fuerza un poco mayor que en el esquema fig. 29 pero tiene una torre de agotamiento menos, lo cual simplifica la operación. La operación es más simple y reduce la obstrucción del rehervidor, lo cual se espera a la temperatura más baja del rehervidor del despropanizador son probablemente para el esquema fig. 28.

La extensión de estos resultados a un diseño con sólo cuatro etapas de compresión en lugar de cinco, también indica que la tercera etapa de descarga sería la localización preferida del despropanizador tomando en cuenta las incertidumbres cuando la localización es a la descarga del compresor. Por lo tanto, donde se usan los despropanizadores con terminal enfrente, la localización de la tercera etapa ofrecerá generalmente el esquema de proceso más firme, aunque existe una pequeña sanción en el BHP total.

COMPARACION ECONOMICA.

El sistema convencional tiene más bajo BHP que los esquemas examinados, pero este aumenta por el costo cáustico, el cual incrementa casi directamente con el contenido de azufre de la alimentación de Gas-oil. Para determinar los contenidos de azufre en la alimentación el esquema del despropanizador con terminal enfrente se convierte en más atractivo, los costos relativos se compararon a varios niveles de azufre para una producción de planta de 500 millones lb/año de etileno a 20% en peso de producción en los E.U. las comparaciones se dan en la tabla 20, 21 y 22.

La tabla 20 presenta los costos estimados de inversión incrementados por los principales items de diferencia entre el es

quema convencional y el esquema de la figura 28 del despropanizador con terminal enfrente y la tabla 21 presenta la principal diferencia del costo de operación, como una función del contenido de azufre en la alimentación. El consumo cáustico se basa en reaccionar 2 moles de NaOH por mol de gas ácido con una utilización del 80%. Esto permite algo de NaOH libre de gasto cáustico, el cual asegura la reacción completa del gas ácido y suministra una reserva alcalina en la torre de tratamiento para evitar la posibilidad de tener parte de ácido, debido a su alta producción.

La tabla 22 da las comparaciones económicas para el despropanizador con terminal enfrente basado en estos datos, con precio de 0.55 dólares/lb de cáustica un 30% regresa sobre inversión después de impuestos, es posible para el esquema el despropanizador con terminal posterior con un contenido de azufre en la alimentación tan bajo como el 0.5% en peso.

TABLA 20. INCREMENTO DE INVERSION PARA EL DESPROPANIZADOR DE TERMINAL POR ENFRENTE.

ESQUEMA	DESPROPANIZADOR TERM. ENFRENTE	CONVENCIONAL
Compresor \$60/BHP	160 000	
Sist. tratamiento de amina.	300 000	
Secadores presión baja	220 000	
Incremento sistema despropanizador.	200 000	
Lavado cáustico sobre fracción C4.	150 000	
Venta de dispositivo cáustico		100 000
	<hr/>	<hr/>
	1 030 000	100 000
Incremento neto	930 000	

TABLA 21. COSTOS QUIMICOS Y DE SERVICIOS PARA LOS DIFERENTES ESQUEMAS.

BASE: 500 millones lb/año de Etileno 20% peso producción.
2500 millones lb/año de gas-oil alimentado.

Azufre % peso en la alimentación.	0.50	0.75	1.0	1.5
H ₂ S, % peso de alimentación	0.125	0.187	0.25	0.375
Millones de lb/año	3.1	4.7	6.3	9.4
CO ₂ 0.02% peso de alimen., millon lb/año			0.5	
<u>Incrementos químicos para una planta convencional (fig 26)</u>				
NaOH consumo 2.9lb/lb H ₂ S, millon lb/año	9.1	13.8	18.4	27.6
2.3 lb/lb CO ₂ , millon lb/año	1.1	1.1	1.1	1.1
Millones totales lb/año	<u>10.2</u>	<u>14.9</u>	<u>19.5</u>	<u>28.7</u>
Costo NaOH 0.55\$/lb, \$/año	560 000	820 000	1070000	1580000
<u>Incremento Costo de Servicios para el Despropanizador de term. enfrente (fig.28)</u>				
Regeneración vapor 6.7 lb/lb gas ácido, millones lb/año	24.2	34.7	45.2	66.2
Costo 0.60 \$/1000 lb. \$/año	14500	20800	27200	39800
Incremento del compresor BHP			2700	
Incremento Costo de fuerza 50 \$/año/BHP, \$/año			136000	
Incremento Costo de servicios, \$/año.	150500	156800	163200	175800

TABLA 22. COMPARACION DE ECONOMIAS PARA UN DESPROPANIZADOR
TERMINAL ENFRETE

	0.5	0.75	1.0	1.5
Azufre en la alim % p	0.5	0.75	1.0	1.5
Incremento inversión (fig.28 - fig.26) \$		930000		
Incremento Costo oper. (fig.28 - fig.26) \$/a.				
Servicios.	150000	156800	163200	175800
Químicos.	- 560000	- 820000	-1070000	-1580000
Otros costos*		150000		
Total \$/año.	- 259500	- 513200	- 756800	-1266800
% Ganancia sobre In- versión antes de im- puestos	28	55	81	136

La comparación anterior alcanzó a otro precio de cáustica y capacidades de planta, y los resultados se indican en la figura 31 como conjunto de curvas para el 20% y 40% regresan sobre inversión antes de impuestos. Los datos indican que un despropanizador con terminal enfrente sería económico igual a un tamaño de planta más pequeño con 1% peso de contenido de azufre en la alimentación y 0.4 dólares/lb. cáustica. Con 0.3 \$/lb. cáustica, la inversión adicional se convertiría en económico como niveles de azufre excedan de 0.7 a 0.8% peso en la alimentación en plantas grandes.

DISTRIBUCION DEL GASTO CAUSTICO.

La comparación económica toma parte de los gastos para la distribución de la relación cáustica, pero no considera los gastos para el manejo ó las neutralizaciones químicas, ya que ellas varían con la localización de la planta y las reglas del local. Algunas plantas localizadas cerca de canales abiertos pueden descargar el gasto de sosa cáustica no tratada al mar, - donde los canales interiores y la línea de la playa son los principales medios de distribución, parte del tratamiento del

gasto cáustico es necesario usualmente para reunir las reglas locales contra la contaminación. Si estos costos se convierten considerables, la comparación económica cambiará en favor de los esquemas del despropanizador de terminal de enfrente a niveles más bajos de azufre en la alimentación

EN RESUMEN.

1. Comparada con alimentaciones de Nafta, el Gas-oil contiene más alto contenido de azufre y requiere diseños de sistemas de recuperación, los cuales admiten relativamente grandes cantidades de H_2S en la corriente del gas fraccionado.

2. La excesiva corrosión debida al más alto contenido de azufre se convierte en un problema en las partes de recuperación del proceso donde se condensa vapor de agua. Protecciones contra tal corrosión incluirá líneas de aleaciones y fenólicas; se incrementa el uso de inhibidor de corrosión y de la estra corrosión admitida.

3. Un sólo lavado cáustico para separar grandes cantidades de H_2S de la corriente del gas puede resultar antieconómico, debido al alto costo químico y difícilmente en disposición de más grandes cantidades del gasto cáustico. Cuando esto es el caso un sistema de regeneración de amina sería favorable para separar el H_2S . Los sistemas de aminas, sin embargo, están sujetos a obstrucciones de contenidos de butadienos y diolefinas más pesadas en la corriente del gas y se usan mejor con un despropanizador primario, el cual primero separa la fracción C_4 y más pesados.

4. Comparación de esquemas de recuperación con el despropanizador con terminal de enfrente localizado a diferentes etapas del sistema de compresión indica sólo las diferencias marginales en los caballos de fuerza del compresor. La tercera etapa de descarga parece ser la mejor localización del despropanizador para obtener un simple arreglo del proceso capaz de operar libre de riesgo.

5. El esquema del despropanizador con terminal enfrente tiene un mayor costo de inversión que el esquema de recuperación

convencional, pero puede ser atractivo igualmente para alimentaciones con contenido de azufre tan bajo como del 0.5% peso con el precio de sosa cáustica a 0.055 \$/lb como es común en los E. U. Para una alimentación con contenido de azufre del 1.5% peso, el esquema del despropanizador con terminal enfrente es económico en plantas de gran tamaño, en las cuales el precio de sosa cáustica es a 0.02 \$/lb y en plantas más pequeñas a 0.03 \$/lb

PROCESO BADISCHE ANILIN & SODA A.G.

A continuación se realiza un análisis del nuevo proceso Badische y Anilin para producción de olefinas, ya que resulta extremadamente flexible y adaptable a cualquier condición.

Un número de manufactureros alemanes han desarrollado procesos para producir olefinas a partir de aceite crudo, en todos los casos, las cantidades considerables de calor requerido para el cracking (350-500 kcal/kg.) de aceite crudo, se suministran por medio de conductores de calor. Hoechst desarrolló un proceso (100) en el cual calentando indirectamente esferas de coque del petróleo se recirculan y actúan como el conductor de calor. El aceite se fracciona por el coque cuando el último se carga hacia abajo a través del reactor.

El fraccionador de arena de Lurgi-Ruhrigas (8,101.102) el cual se usa a escala industrial por cracking de nafta ligera a olefinas, también se ha operado en plantas piloto con alimentaciones de aceite crudo.

El conductor de calor usado en el proceso de cracking desarrollado por Heinrich Koppers GmbH (103) es vapor que ha sido sobrecalentado por el principio Cowper.

En Ludwigshafen, BASF dedica su atención a una escala rápida del cracking de aceite crudo para producir olefinas. El objetivo era desarrollar un proceso en el cual aparte de productos fraccionados ricos en olefinas, se tuvieran aromáticos pero no aceites residuales. Los medios deben suministrarse para la separación de hollín y coque del reactor, los cuales siempre se

forman cuando los aceites crudos ó residuales se fraccionan para producir olefinas. La posibilidad de llevarse a cabo la reacción en un lecho fluidizado inmediatamente sugiere el mismo porque BASF tiene considerable experiencia de esta técnica ya que al comienzo se tenía el generador Winkler para la gasificación de lignito. El calor requerido para el cracking del aceite crudo se suministra por calentamiento interno del lecho fluidizado.

PROCESO DE LECHO FLUIDIZADO.

El principio fundamental de este proceso es el cual el aceite crudo se fracciona con oxígeno ya se mencionó en la descripción del proceso. Dos técnicas de operación -lecho fluidizado y generación autotérmica de calor- se combinan en el proceso, ver diagrama de flujo.

El lecho fluidizado consiste de granos finos de coque de petróleo que continuamente se forman durante la reacción de cracking. El lecho de coque se fluidiza por una corriente ascendente de vapor y O_2 . La intensiva mezcla del lecho fluidizado no se revuelve por los accesorios dentro del reactor.

En la sección más baja del reactor, inmediatamente arriba de la rejilla, el calor que se requiere para la reacción se genera por la rápida combustión con O_2 del coque del petróleo y de residuos del aceite fraccionado, conteniendo hollín y asfalto que han sido regresados al lecho fluidizado. El O_2 se consume completamente con el tiempo, alcanzando un punto de cuatro a seis pulgadas arriba de la rejilla; el aceite al ser fraccionado se rocía a través de chorros arriba de esta zona.

Como resultado de la agitación del lecho fluidizado, el calor de la reacción de combustión exotérmica se imparte a la reacción de cracking endotérmica. A pesar de las enormes cantidades de calor que tienen que transferirse de las capas más bajas a las más altas, la temperatura a lo largo del lecho es prácticamente uniforme.

Se asociaron al proceso autotérmico una serie de problemas. Esto incluye el asegurar que el exceso necesario de coque de petróleo se formará todo lo que el aceite crudo fuera empleado como alimentación, la producción de sólidos fluidizados con tamaño conveniente de grano y eliminación de productos de oxidación no deseados, tales como SO_2 , óxidos de nitrógeno, ácidos orgánicos y oxígeno mismo en los productos gaseosos de reacción. Todos estos problemas podrían ser resueltos por un diseño conveniente y un cuidadoso control de las condiciones del reactor ó por el empleo de pequeñas cantidades de reagentes catalíticos.

La primera planta de esta clase contenía dos reactores cada uno con rejilla de 5.5 m^2 . Los resultados de cracking con varias alimentaciones a escala industrial de una planta con lecho fluidizado se dan en la tabla 23. Se refieren a las cantidades de olefinas de etano y pirólisis de aceite ligero obtenido de cada tonelada de alimentación. Además, algo de nafteno y usualmente un cierto exceso de coque de petróleo de alto grado se produce. La producción de olefinas gaseosas es marcadamente alto, a pesar del hecho que parte de la alimentación se usa para cubrir los requisitos de calor y opuesto a otros procesos aquí no es necesario para el gas combustible adicional.

PROCESOS DE FLUJO FLUIDIZADO.

Un segundo procedimiento común en cracking de flujo catalítico, se puede adoptar reuniendo los requisitos de calor para las reacciones endotérmicas en el lecho fluidizado. Las dos fases de reacción, es decir, la reacción de cracking en la cual el calor se consume y la reacción de combustión la cual proporciona el calor necesario, toma lugar separadamente, una en el reactor y la otra en un regenerador. Ambas operaciones sobre el principio de lecho fluidizado. El reactor y regenerador se conectan en un sistema de recirculación, los fluidos fluidizados actúan como conductores de calor.

Esta posibilidad también ha sido investigada por BASF.

Un proceso de flujo fluidizado de esta naturaleza se ha desarrollado y se ha llevado a cabo en una planta piloto con un flujo de 1500 kg. de aceite crudo por hora, figura 32.

La experiencia obtenida en el proceso de lecho fluidizado resulta una gran experiencia en el desarrollo de la técnica de flujo fluidizado. El punto principal es el reactor de lecho fluidizado, fuera de este caso sólo vapor se agrega en la parte baja de la rejilla. Como en el primer proceso, las partículas del conductor de calor se sopla con los productos fraccionados, se separan en un ciclón y regresan al lecho fluidizado. Los gases fraccionados deben rápidamente enfriarse por inyección de aceite para prevenir reacciones secundarias indeseables y la formación de coque.

Los aceites condensables se separan en una columna de los gases y vapores que dejan el enfriador. La fracción de punto de ebullición alto de este aceite se regresa, junto con el aceite pesado que se ha separado directamente en el enfriador al sistema de recirculación de enfriamiento.

TABLA 23. RESULTADOS DEL CRACKING DE VARIAS ALIMENTACIONES EN PLANTAS INDUSTRIALES DE LECHO FLUIDIZADO.

ALIMENTACION	ACEITES CRUDOS		ACEITE COMBUSTIBLE PESADO
	MINAS	BAHIA LIBIA	
Temp. cracking °C	725	740	740
Productos (kg/ton alimentada)			
Etileno	230	235	153
Propileno	125	118	93
Butileno + Butadieno	60	54	38
Etano	45	46	47
Pirólisis Aceite ligero	140	145	142

En el proceso de flujo fluidizado el exceso de aceite pesado se quema con aire en el regenerador, el cual obtenido se imparte a los sólidos fluidizados, mientras que en el proceso de lecho fluidizado, el exceso de aceite pesado se regresa al reactor.

Las fracciones más ligeras obtenidas en la columna son aromáticos de la pirólisis de aceite ligero y una fracción de naftalenos. Los incondensables ricos en olefinas de los gases fraccionados se comprimen y fraccionan a bajas temperaturas.

En ambos procesos, muchos de los mismos problemas se encontraron. Por ejemplo: el diseño del reactor para asegurar el mejor funcionamiento, desarrollar un sistema conveniente de enfriamiento y medidas para prevenir el depósito de coque, asfalto y hollín en el reactor y en los tubos.

DISEÑO DEL REACTOR.

Para asegurar la alta producción de olefinas, el tiempo de residencia a una temperatura de casi 750°C deberá ser tan corto como sea posible y no será mayor que de 1 seg. Tales tiempos de residencia tan cortos ocasionan altas velocidades de gas y comparativamente pequeños volúmenes de reacción por ejem: lechos fluidizados. Sin embargo, los límites son impuestos sobre la velocidad del gas por el tamaño del grano de los sólidos fluidizados. Si la velocidad es también alta los sólidos fluidizados volarían fuera, experimentalmente este límite crítico está muy aproximado. Esto ocasiona reactores muy bajos, teniendo una altura casi de 10 ft. y una relación de diámetro de menos de 1 ft.

En las técnicas de fluidización, un esfuerzo se hace para reducir la cantidad de sólidos fluidizados que regresan sobre los productos gaseosos de la reacción para permitir grandes espacios libres arriba del lecho fluidizado. Tan opuesto a esto los espacios libres en los procesos de aceite crudo deben ser estrictamente evitados hasta que los gases admitan para enfriarse consecuentemente el reactor debe permanecer tan lleno como -

sea posible con sólidos fluidizados.

La trayectoria del flujo suministrado por los gases fraccionados del reactor a la salida del ciclón, se diseñó cuidadosamente para evitar depósitos formados por el flujo en remolino. Los sólidos eliminados en el ciclón se regresan al lecho fluidizado. La trayectoria seguida por los gases del ciclón al enfriador es corta y recta.

SISTEMA DE RECIRCULACION DEL CONDUCTOR DE CALOR.

La experiencia obtenida en los procesos de lecho fluidizado permite alcanzar las bases del desarrollo de los procesos de flujo fluidizado, para concentrar su atención sobre el diseño del regenerador y el sistema de recirculación para el conductor de calor conveniente. Una corriente de partículas del conductor de calor se enfrían cerca de los 750°C como un resultado de las reacciones de cracking endotérmicas en el reactor y se cargan con el hollín y coque se extraen continuamente del reactor. Las partículas se alimentan por gravedad a través de un tubo hacia abajo en el recipiente proporcionado. Estas se convierten por aire precalentado en el regenerador, donde el carbón se quema. Como se estableció previamente, los residuos de aceite fraccionado se queman también en el lecho fluidizado del regenerador. El conductor de calor se calienta entonces a 900°C ó más, después de lo cual este se regresa junto con el vapor sobrecalentado al reactor.

Un simple pero eficiente baffle entre el medio oxidante y el reductante se utiliza para guardar los sólidos móviles, que circulan abajo de los tubos firmemente empacados y que ofrecen alta resistencia a la difusión de los gases. Consecuentemente pequeñas cantidades de gas son suficientes para suministrar un cierre hermético. La recirculación de los gases se controla simplemente por fluidizar el material para alcanzar la terminal más baja de abajo de los tubos.

CONDUCTOR DE CALOR.

Sistemas similares son muy usuales en el cracking catalítico y fluido de coque. Sin embargo, sólo una muy pequeña parte de la experiencia obtenida en estas operaciones se podría aplicar en estas investigaciones, las cuales se interesaron con considerablemente altas temperaturas y un conductor de calor - con apreciablemente gruesos granos. En el proceso BASF, el tamaño del conductor de calor es del orden de 0.2-3.0 mm. La influencia del tamaño del grano se ha indicado antes. Aunque este grueso material es mucho más difícil que fluya y transporte, esto permite tiempos de residencia cortos en el reactor, permitiendo el flujo deseado.

Contrario al proceso de lecho fluidizado, el proceso de flujo fluidizado hace uso de un conductor de calor inerte. Se requiere de un exceso de O_2 para la combustión completa de los residuos de aceite en el regenerador y no como materia pequeña, esto puede ser inmediatamente consumido por un combustible conductor de calor.

Además, el conductor de calor debe ser muy resistente a las fluctuaciones de temperatura, porque continuamente se enfría por inyección de aceite en el lecho fluidizado. Materiales inorgánicos inertes con alta resistencia a las fluctuaciones de temperatura son muy duros y erosionan fuertemente la planta. Se forma también una capa muy firme de coque fraccionado de resistente abrasión sobre las paredes del reactor y se debe proporcionar una protección contra la erosión. Sin embargo tal capa no se puede formar en la atmósfera oxidante del regenerador, pero los aumentos de erosión se pueden vencer por el uso de líneas especiales refractarias. El peso del conductor de calor que se recircula es de 10-15 veces mayor que el flujo de aceite crudo.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

Ya que los residuos de aceite pesado se regresan al reactor los procesos de lecho fluidizado requieren de un reactor - más largo aunque el diseño más simple, porque la recirculación

del conductor se distribuye al final. Esto es por lo tanto - una ventaja para combinar esto con una síntesis de amoníaco, y por estos medios cerca de 1.5 ton. se pueden producir por cada tonelada de etileno. Los costos se afectan para el proceso - por el hecho que se requiere una planta de O_2 y por tener que - separar CO y CO_2 de los productos fraccionados.

Los prerequisites mencionados para la operación económica del proceso de lecho fluidizado, es decir, una fuente barata de O_2 y los medios de utilizar gas de síntesis se pueden reunir - por BASF sobre sus propias premisas.

Si estos requisitos no se pueden reunir, el proceso de - flujo fluidizado ofrece ventajas que sólo se requiere aire para la combustión en el regenerador y que los gases fraccionados - contienen un marcado porcentaje de olefinas, 40-50%. Como resultado, menos gas tiene que ser fraccionado y los gases fraccionados se pueden procesar, si se requiere, junto con otros gases fraccionados originados del cracking de nafta en los tubos del horno.

Las temperaturas más altas del cracking se pueden seleccionar en el proceso del lecho fluidizado. Consecuentemente - la producción de etileno de etileno se puede incrementar con un decremento concomitante en la producción de más olefinas, formándose una pirólisis mayor de aceite ligero.

Los resultados obtenidos en el cracking de dos aceites - crudos y una nafta ligera en una planta piloto de unidad de flujo fluidizado, se indican en la tabla 24. El mayor contenido de nafteno del crudo de Libia ocasiona una producción más baja de olefinas que el 30% de contenido total de calor de alimentaciones de aceite crudo, y los subproductos por más del 60%; el residuo se requiere por calentamiento del conductor de calor, - la cubierta de calor perdida y en un aumento de vapor en exceso de los requerimientos.

Opuesto al proceso de lecho fluidizado, el proceso de flujo fluidizado depende de una adecuada cantidad de formación de coque. Por lo tanto, el proceso de flujo fluidizado es más - flexible con respecto a la alimentación, por ejemplo: la nafta

ligera puede también ser procesada en una unidad de flujo fluidizado; en la última columna de la tabla 24 se indican los resultados obtenidos a una temperatura de 790°C.

TABLA 24. RESULTADOS DEL CRACKING DE VARIAS ALIMENTACIONES EN UNA UNIDAD DE FLUJO FLUIDIZADO.

ALIMENTACION	ACEITES MINAS	CRUDOS. LIBIA	NAFTA LIGERA
Temperatura Crack. °C	760	760	790
Productos (kg/T de alim)			
Etileno	250	220	300
Propileno	112	105	98
Butileno + Butadieno	53	58	51
Etano	43	37	28
Pirólisis Aceite ligero	175	225	230

OTROS ESTUDIOS SOBRE LECHO FLUIDIZADO.

A continuación se plantea otro estudio realizado sobre el proceso de lecho fluidizado de coque (17), pretendiendo aumentar la formación de etileno y propileno a partir de cualquier fracción de crudo o de bajo punto de ebullición, se analiza el proceso y se dan los resultados alcanzados.

Debido a que el cracking pirolítico de hidrocarburos alifáticos a olefinas gaseosas es un proceso altamente endotérmico las entalpías de reacción para varios procesos de cracking a 720°C se dan en la tabla 25. Los tiempos de residencia fueron cerca de 2 seg., los sólidos fluidizados fueron coque de petróleo formado durante el proceso. El residuo primario se regresó al reactor y se fraccionó, para producir coque y gas. Bajo las condiciones seleccionadas la reacción de gasificación entre la ceniza de coque de petróleo y vapor se mantiene a un -

TABLA 25. ENTALPIA DE LA REACCION ENDOTERMICA DEL CRACKING DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS PARA FORMACION DE OLEFINAS.

R E A C C I O N	ENTALPIA DE REACCION	
	kcal/kg. Olefinas gaseosas	kcal/kg. Alimentación
1. C_2H_6 ---- $C_2H_4 + H_2$	1230	1150
2. C_3H_8 ---- $C_2H_4 + CH_4$	660	420
3. Base Parafina. Crudo bajo en azufre ----- a gas rico en olefinas, bajo p. ebullicion de hidrocarbu- ros liq., y coque	850	350

MINIMO? CONSUMIENDO MUCHO MAS DEL % de la entalpia total de - reaccion.

La entalpia de reaccion cuando el hidrógeno se agrega, de acuerdo con la ecuación (42) es más alta que cuando se divide - un enlace C-C de acuerdo con la ecuación (43). Se aplica la - misma regla para hidrocarburos alifáticos con un número más - grande de átomos de carbono.



Quando una parafina base cruda se fracciona para producir olefinas gaseosas, la entalpia de reaccion se halla entre la re - querida entre la ecuación 42 y la 43 calculada sobre las olefi - nas gaseosas formadas. El valor de entalpia por kg. de alimen - tación es 350 kcal.

Otro requisito considerable de calor que tiene que reunir es conducir a los reactivos a la temperatura requerida en el - reactor. Si todos los reactivos se han precalentado a $280^\circ C$ el calor requerido es cerca del doble de la entalpia de la reac - ción endotérmica. Consecuentemente, cerca de 1100 kcal/kg de

alimentación se necesitan para fraccionar el aceite crudo base parafina en el reactor a una temperatura de 720°C ; como la temperatura de reacción incrementa, el calor requerido aumenta de acuerdo con la diferencia entre la temperatura de reacción y la temperatura a la cual los reactivos se precalientan. Entonces arriba de una temperatura de reacción cerca de 750°C , la entalpía de reacción de la gasificación entre el vapor y la ceniza de coque de petróleo se puede despreciar.

El calor requerido para el proceso en consideración se puede producir dentro del reactor por combustión parcial en O_2 del coque de petróleo y bajo hidrógeno de aceite residual. Las investigaciones de varios autores ha sido en dos reacciones primarias que toman lugar entre C y O_2 , los productos finales son CO_2 y CO respectivamente. En presencia de vapor, una reacción secundaria se establece entre el volumen del CO y O_2 , formando CO_2 con el resultado que el CO_2 es el producto final predominante. Por consiguiente, el calor generado por la reacción de O_2 con el coque de petróleo y los residuos de aceite fraccionado bajo hidrógeno es muy alto 4100 kcal/Nm^3 de O_2 , a una temperatura de reacción de 720°C . Como la temperatura de reacción incrementa la relación $\text{CO}:\text{CO}_2$, se desplaza hacia valores más altos de CO. El calor producido por unidad de volumen de O_2 cae un poco con un incremento de temperatura de reacción.

Las interrelaciones incluidas en el cracking pirolítico de hidrocarburos líquidos a olefinas gaseosas en el rango de temperatura de $650\text{--}950^{\circ}\text{C}$ se ha investigado. El resultado del cracking depende principalmente de la temperatura de reacción, el tiempo utilizado por los vapores de reacción y gases dentro y arriba del reactor sube, al momento del enfriamiento y sobre la presión parcial de las olefinas gaseosas. A una temperatura dada, la producción de etileno, propileno e hidrocarburos insaturados C_4 pasa a través del máximo cuando se traza contra el tiempo de residencia. Como el número de átomos de carbón en las olefinas gaseosas incrementa, este máximo se mueve sobre los tiempos de residencia más cortos. Si la temperatura de reacción incrementa, el máximo se desplaza hacia los tiempos de

residencia más cortos y asume valores más altos en el caso de etileno. A escala industrial el cracking pirolítico de aceites crudos en un lecho fluidizado de coque de petróleo, el tiempo de residencia no puede ser menor que cerca de 1 seg. Este valor se puede estimar del máximo permisible de velocidad de flujo de los gases y vapores a un tamaño de grano dado de coque de petróleo de la más baja relación peso/diámetro del reactor, a la cual la alimentación puede amortiguarse y distribuirse uniformemente sobre la sección transversal entera y del tiempo de residencia requerido para la separación de los sólidos sobre el conductor sobrante. La máxima producción de etileno para un tiempo de residencia de 1 seg. se obtiene dentro del rango de temperaturas de 770-800°C y para Propileno es cerca de 680-730 °C. A tiempos más grandes de residencia la reacción se desplaza hacia temperaturas más bajas.

El coque de petróleo producido del cracking de aceites crudos contiene componentes inorgánicos. En el proceso varias reacciones toman lugar simultáneamente, es decir, el cracking, gasificación y combustión; los últimos dos en particular pueden influenciarse por la materia inorgánica. Los óxidos alcalinos aceleran la gasificación y combustión (104) y los residuos ácidos de fuertes ácidos inorgánicos los inhiben (105). En general, el contenido de material catalíticamente activo en coque de petróleo es extremadamente bajo, tanto que este efecto puede despreciarse. Por otro lado, la posibilidad existente de agregar un material para compensar los efectos indeseables.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

El diagrama esquemático del proceso se indica en la figura 33. El lecho fluidizado de coque de petróleo producido por el cracking se contiene en la reacción 42. Una mezcla de vapor precalentado y O₂ se soplan sobre la rejilla del reactor. El crudo precalentado en una corriente separada, el aceite de alta ebullición se recircula, junto con sólidos hacia el lecho fluidizado. Si los crudos tienen un valor Conradson menor que 2.5

residencia más cortos y asume valores más altos en el caso de etileno. A escala industrial el cracking pirolítico de aceites crudos en un lecho fluidizado de coque de petróleo, el tiempo de residencia no puede ser menor que cerca de 1 seg. Este valor se puede estimar del máximo permisible de velocidad de flujo de los gases y vapores a un tamaño de grano dado de coque de petróleo de la más baja relación peso/diámetro del reactor, a la cual la alimentación puede amortiguarse y distribuirse uniformemente sobre la sección transversal entera y del tiempo de residencia requerido para la separación de los sólidos sobre el conductor sobrante. La máxima producción de etileno para un tiempo de residencia de 1 seg. se obtiene dentro del rango de temperaturas de 770-800°C y para Propileno es cerca de 680-730 °C. A tiempos más grandes de residencia la reacción se desplaza hacia temperaturas más bajas.

El coque de petróleo producido del cracking de aceites crudos contiene componentes inorgánicos. En el proceso varias reacciones toman lugar simultáneamente, es decir, el cracking, gasificación y combustión; los últimos dos en particular pueden influenciarse por la materia inorgánica. Los óxidos alcalinos aceleran la gasificación y combustión (104) y los residuos ácidos de fuertes ácidos inorgánicos los inhiben (105). En general, el contenido de material catalíticamente activo en coque de petróleo es extremadamente bajo, tanto que este efecto puede despreciarse. Por otro lado, la posibilidad existente de agregar un material para compensar los efectos indeseables.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

El diagrama esquemático del proceso se indica en la figura 33. El lecho fluidizado de coque de petróleo producido por el cracking se contiene en la reacción 42. Una mezcla de vapor precalentado y O_2 se soplan sobre la rejilla del reactor. El crudo precalentado en una corriente separada, el aceite de alta ebullición se recircula, junto con sólidos hacia el lecho fluidizado. Si los crudos tienen un valor Conradson menor que 2.5

el oxígeno se puede soplar por arriba de la rejilla, junto con el crudo ó con la circulación de aceite fraccionado. La cantidad de oxígeno se mide para asegurar la temperatura de reacción deseada manteniéndose en el rango de 700-750°C. El coque de petróleo producido en exceso durante el proceso de cracking se extrae del lecho fluidizado. Los gases fraccionados y la corriente de vapor en un ciclón donde mucho de los sólidos en exceso se separan para regresarlos al lecho fluidizado por gravedad. Los gases y vapores que salen del ciclón, los cuales contienen pequeñas porciones de sólidos granulares en adición de hollín y polvo fino se conducen al enfriador, donde se enfrían a 300°C por inyección, parte del aceite fraccionado es recirculado. Por estos medios, el hollín, polvo y sólidos granulares se separan, separándose continuamente el gas.

Este aceite se recircula junto con el aceite fraccionado extraído del fondo de la columna al enfriador, el exceso del aceite se regresa al reactor. Los gases y vapores que salen del separador se liberan en la columna de los componentes que condensan a temperaturas arriba del punto de condensación del vapor. El calor para aumento de vapor se suministra por el retiro del aceite del fondo de la columna, pasando este sobre el cambiador de calor, regresando arriba de la capa de empaquetamiento. Una fracción rica en naftaleno se retira de una corriente lateral de la columna y la fracción rica en aromáticos ligeros y agua se extrae del separador.

DESARROLLO DEL PROCESO.

Manteniendo las reacciones del cracking endotérmicas aparte de las reacciones de oxidación exotérmicas, la distribución uniforme de aceite sobre toda la sección transversal del reactor.

Las reacciones de cracking endotérmicas y de oxidación exotérmicas toman lugar simultáneamente durante el cracking auto térmico de hidrocarburos en el lecho fluidizado. Es base para evitar pérdidas de los productos deseados de la reacción por combustión de O₂, esto es esencial para mantener las reacciones

de cracking endotérmicas separadas de las reacciones de oxidación exotérmicas, tanto que el O_2 reacciona principalmente con productos fraccionados deficientes en hidrógeno por ejem: coque de petróleo y aceite residual rico en asfalto.

Los experimentos han indicado que en un lecho fluidizado de coque de petróleo bajo en ceniza a través del cual una mezcla de vapor y O_2 se corre el O_2 , se localiza casi enteramente dentro de los primeros 10 cm. del lecho arriba de la rejilla - cuando la temperatura de reacción es más grande de $700^\circ C$. Si el aceite crudo al ser fraccionado se introduce lo suficiente- mente arriba de la rejilla, los productos fraccionados sin hi- drógeno puedan reaccionar con O_2 exepcto que la proporción que - se lleva en la zona se encuentre por debajo por el movimiento - del coque.

De los resultados de las pruebas de corridas a escala industrial, se puede concluir que estas reacciones indeseables - son de menor importancia, si estas toman lugar cuando todo el O_2 se introduce abajo de la rejilla y el aceite crudo a una al- tura de 75 cm. arriba de la rejilla. Los compuestos de O_2 for- mados en el cracking de crudo base parafina se enlistan en la tabla 26. La temperatura de reacción fué de $720^\circ C$, ya que a esta temperatura se pueden despreciar las reacciones de CO_2 y agua con coque de petróleo bajo en cenizas y reacciones de con- versión, la tabla proporciona un resumen de todo el curso de - las reacciones de oxidación primaria. Con mucho, la parte más grande de calor producido se origina de la reacción de O_2 con carbón.

TABLA 26. PRODUCTOS DE OXIDACION EN EL CRACKING DE ACEITE CRUDO BASE PARAFINA. TEMPERATURA DE REACCION $720^\circ C$

PRODUCTOS DE REACCION	EXPRESADO COMO % DE O_2 INYECTADO
CO_2	72
CO	14
H_2O	14

El coque de petróleo producido por el cracking del crudo base parafina tiene un contenido alcali de 0.02% y un contenido de fósforo se incrementa a 0.05% por adición de fosfato de amonio al lecho fluidizado, reacciones de oxidación y de cracking no muy grandes toman lugar separadamente, y una parte considerable del O_2 reacciona con los productos fraccionados ricos en hidrógeno. Como resultado, la producción de etileno se reduce a un 10% y de Propileno por más del 10%. Al mismo tiempo, el contenido de CO del gas fraccionado se incrementa rápidamente como un resultado de la inhibición de combustión de CO.

Para asegurar altas producciones de etileno y propileno, la alimentación se debe distribuir igualmente y rápido sobre toda la sección transversal del reactor y los productos fraccionados obtenidos se deben mezclar rápidamente con el vapor ascendente. Tomando en cuenta las incrustaciones y erosiones no se pueden considerar dispositivos de complicada distribución. Se han tenido buenos resultados forzando la alimentación comúnmente atomizada con vapor a una velocidad alta a través de un número de entradas en el lecho fluidizado.

COQUE DE PETROLEO COMO SOLIDO FLUIDIZADO.

En los crackings pirolíticos de crudos sin recirculación, el coque producido normalmente no es suficiente para reunir los requisitos de calor de la reacción. Para producir suficiente coque del aceite residual fraccionado, el cual es rico en hollín y asfalto y no puede de otra manera utilizarse, se regresa al reactor. Si la cantidad recirculada es de 2-5 veces la cantidad de aceite fraccionado producido primariamente la proporción de alta ebullición se fracciona en coque y gas ó se quema en la corriente de O_2 ascendente en el lecho fluidizado.

El hollín se devuelve en el aceite recirculado ayudando también a formar coque de petróleo ó a regenerar calor, por registrarse en una reacción con O_2 . Aproximadamente la mitad de hollín se separa del lecho fluidizado con los gases ascendentes con el resultado que la concentración en los gases fraccionados es casi del doble por medio de la recirculación.

La cantidad de exceso de coque formado depende principalmente del carbón Conradson del aceite crudo empleado, suministra que el contenido de ceniza del coque sea tan bajo que su efecto catalítico se pueda despreciar. Los resultados obtenidos en el cracking de carios crudos en una planta piloto bajo condiciones comparables se indican en la tabla 27.

TABLA 27

ACEITE CRUDO	KUWAIT	ARAMCO	MINAS
Carbón Conradson	5.3	3.7	2.7
Contenido de Sodio en el coque	0.02%	0.02%	0.02%
Temperatura reaccipon °C	725	725	725
Exceso de coque de petróleo kg/t crudo de aceite	65	53	35

Todo el O_2 en estas corridas de pruebas se introdujo abajo de la rejilla. Los requisitos de calor por lo tanto se suministran por las reacciones entre O_2 y coque de petróleo y aceite fraccionado.

Como se espera, la gasificación de catalizadores lleva - cerca un decremento en la cantidad de exceso de coque. Si por ejemplo: el contenido de sodio del coque fuera incrementado del 0.2 al 0.7% por adición de carbonato de sodio a los sólidos - fluidizados, el exceso de coque obtenido en el cracking de la alimentación decrecería cerca de 20 kg/ton de crudo.

Los más bajos límites del carbón Conradson para la producción de coque en cantidades suficientes para mantener la capa fluidizada, usando un aceite crudo de normal contenido de cenizas y la composición de ceniza cerca de 2.5. Si los crudos de más valores de carbón Conradson se emplean, la producción de coque puede consucirse por introducción a un lado de la corriente de O_2 arriba del plata perforado, cualquiera junto con crudo ó junto con el aceite recirculado. No es una premisa necesaria los aceites y O_2 para obtener el efecto deseado, esto sería su-

ficiente para llevar el aceite en contacto con O_2 inmediatamente después que este deja los chorros.

Si el aceite crudo se sopla junto con O_2 , una pérdida en producción particularmente de Propileno, se puede esperar, esta desventaja no aumenta cuando el aceite recirculado se sopla junto con el O_2 pero el procedimiento es más difícil de controlar, ya que se produce más hollín y este se debe separar por lavado y regresarse al reactor con el aceite recirculado.

La distribución de O_2 en dos corrientes, una arriba y otra abajo de la rejilla permite aceites crudos y residuos de a ceite crudo de cualquier origen ó cualquier mezcla de estos con fracciones de baja ebullición, por ejem. gasolinas para utilizarse como alimentación.

La distribución del tamaño del grano del coque es de primordial importancia, ya que la capacidad del reactor se gobierna por la máxima velocidad de flujo de los gases fraccionados. Las pruebas han indicado que la distribución del tamaño de grano no depende de la temperatura a la cual los reactivos se precalientan, ni dependen del vapor, la relación aceite crudo ó de la distribución de los chorros para aceite crudo y residuales. Lo que afecta grandemente a la distribución es el contenido de materia inorgánica que podría catalizar la gasificación.

Cuando un crudo de Kuwait se fracciona pirolíticamente en una planta piloto, el tamaño promedio de grano del coque se redujo de 0.4 mm a 0.2 mm para incrementar el contenido de sodio de 0.1 a 0.3% con la adición de sosa. En otra corrida de prueba con el mismo crudo, pero sin la adición de sosa, el tamaño promedio de grano del coque fué de 0.8 mm para un contenido de sodio de 0.2%. Unos medios simples de incrementar el tamaño del grano de coque en el lecho fluidizado es para separar el coque del aceite recirculado, en el cual este está presente principalmente en pequeños granos y no regresa esto al lecho fluidizado.

REACCIONES ARRIBA DE LOS SOLIDOS FLUIDIZADOS.

El cracking pirolítico de hidrocarburos en un lecho fluidizado de coque de petróleo se gobierna por la misma relación - como para el cracking en un tubo abierto. Si los tiempos de - reacción son también largos, las proporciones de olefinas gaseo sas en los gases fraccionados y vapores decrecen y la propor- ción de H₂, metano y aromáticos y el asfalto rico incrementa.

La investigación, sin embargo, dá un sorprendente resulta do es decir, que la concentración de hollín en los gases frac- cionados antes del enfriamiento no depende sobre su tiempo to- tal de residencia a la temperatura de reacción, sino principal- mente sobre el tiempo de residencia en el espacio libre arriba del lecho fluidizado. En algunas corridas sin recirculación, el contenido de hollín de los gases fraccionados aumentó de 10 a 40 g/kg de alimentación, cuando el tiempo de residencia arri- ba de los sólidos fluidizados incrementó de 0.3 a 1 seg. pero el tiempo total de residencia no se alteró. La temperatura de reacción fué de 720°C la relación corriente: aceite crudo fué - de 1:1 y la velocidad de flujo efectiva de los gases fraccionad os en el reactor fué de 0.7 m/seg. Esto es por lo tanto, muy importante para mantener un muy corto tiempo de residencia arriba del lecho fluidizado, hasta que los sólidos sobrantes se han separado y el gas fraccionado se ha enfriado subsecuentemente.

La trayectoria del flujo del reactor al ciclón, y del ciclón mismo, se diseñaron sobre el principio aerodinámico para e vitar incrustaciones causadas por el exceso de hollín. Esto o casionó diferir un alto grado de separación.

ENFRIAMIENTO DEL GAS FRACCIONADO, SEPARACION DE HOLLIN Y SOLIDOS SOBRANTES.

Los gases fraccionados y vapores que salen del ciclón se deben enfriar rápidamente como sea posible, no debe doblarse la línea entre el ciclón y el enfriador, ya que de otra manera ocurrirá depósito de coque. Por esta razón, el enfriador se dis- puso verticalmente arriba del ciclón. La caída de temperatura en la línea de conección del ciclón y el enfriador se restringe a un mínimo por medio de eficiente aislamiento.

Porque a una temperatura sólo un poco menor de la de reac
ción se pueden condensar productos asfálticos del gas fraccionado.

OXIGENO Y SUS COMPUESTOS EN EL GAS FRACCIONADO.

El gas fraccionado contiene O_2 , CO_2 , CO y vapor a bajas -
concentraciones de otros compuestos de oxígeno. En vista del
hecho que el O_2 es un acelerador de la polimerización y que los
polímeros impiden la recuperación y separación de los gases --
fraccionados, el contenido de O_2 debe mantenerse tan bajo como
sea posible. Esto ha sido descubierto sobre el estado de fluji
dización en el reactor. Si los gases de la alimentación se -
distribuyen igual sobre toda la sección transversal del reactor
la máxima concentración de O_2 en los gases fraccionados después
que estos se han enfriado a temperatura ambiente, será de 10
ppm. Si la rejilla no funciona eficientemente, se pueden obtener
concentraciones de más de 100 ppm.

El óxido de nitrógeno que está presente en las concentraciones
más grandes de 1 ppm es NO y en efecto esto ocurre en -
concentraciones arriba de 50 ppm. Este compuesto se separa -
por oxidación y lavado de los gases fraccionados. La formación
de compuestos explosivos de nitrógeno se evitará así.

Otros productos de reacciones primarias formados en pequeñas
cantidades durante el cracking autotérmico son ácidos orgán
icos, principalmente fórmico y acético. Estos combinados con
el nitrógeno presente en el aceite crudo, y después los gases -
fraccionados enfriados a temperatura ambiente se pueden disolver
en agua como sales de amonio y así se separan.

El azufre en el crudo puede aumentar el óxido de azufre -
y trióxido de azufre, los cuales tienen un efecto corrosivo durante
el enfriamiento de los gases fraccionados. Por otra parte,
ellos aceleran fuertemente, igual a temperatura ambiente -
las reacciones de polimerización, dirigiéndose a la formación
de productos resinosos conteniendo azufre, los cuales se depositan
en las líneas y pueden producir contaminación. Estos óxidos
de azufre deben separarse por neutralización u otros medios

durante el enfriamiento de los gases fraccionados. Pero esto es mejor para reducirlos a ácido sulfhídrico en el lecho fluidizado, por acción de catalizadores en el coque. Los óxidos alcalinos son muy convenientes para éste propósito. Igual en muchos crudos de azufre, proporciones de 0.5% de sodio en el coque satisfecerá para permitir que esta reacción de reducción se realice completamente. El compuesto predominante de azufre en el gas fraccionado sería entonces ácido sulfhídrico. Un máximo de sólo 5% de esta cantidad está presente en la forma de carbón oxisulfuro.

RESULTADOS.

Los aceites crudos de diferente origen y composición se fraccionan en pequeñas escalas y escalas-pilotos con flujos de crudo de 30 a 60 kg y 0.5 a 1 ton/hr respectivamente. Las propiedades más importantes relacionadas al cracking de algunos de estos crudos se enlistan en la tabla 28.

Los productos de etileno y propileno se indican en la figura 34 como funciones de la temperatura de cracking para dos crudos base mezcla. Una de las alimentaciones fué crudo del medio éste de Kuwait muy azufroso y el otro crudo del Sahara bajo en azufre (Hassi Messaoud). El contenido de H_2 del aceite Kuwait es más bajo que el del Sahara. Los dos se fraccionaron en una planta piloto sin recirculación del aceite fraccionado. La profundidad del lecho fluidizado se mantuvo constante por extracción y adición de coque según se requiría. En una serie de pruebas, el O_2 y el aceite crudo se condujeron separadamente por ejem. el O_2 por arriba de la parte inferior de la rejilla y el crudo por la parte superior de la rejilla. En otra serie de pruebas, ambas corrientes se introdujeron juntas por la parte superior de la rejilla. Las curvas indican la misma forma característica como la obtenida en el cracking pirolítico de hidrocarburos con aplicación externa de calor, con el uso de O_2 .

Como se esperaba las producciones óptimas de Etileno y Propileno fueron más altas con el aceite del Sahara que con el crudo de Kuwait. El principal efecto alcanzado por la corrien

TABLA 28. ALIMENTACIONES PARA EL CRACKING EN UNA PLANTA PILOTO Y A PEQUEÑA ESCALA.

ACEITE CRUDO	KUWAIT	ARAMCO	MINAS	BAHIA BRASIL	SAHARA HASSI	SN JOAQUIN VENEZUELA
Gravedad específica a 15°C	0.87	0.85	0.85	0.82	0.813	0.84
% peso, frac.con p. ebu- llición menor a 250°C	28.0	33.6	22.1	27.1	51.0	35.0
Contenido H ₂ , % peso	12.6	12.85	13.5	13.8	13.6	13.9
Contenido Azufre % peso	2.6	1.6	0.1	0.03	0.14	0.35
Carbón Conradson	5.4	3.7	2.7	1.5	0.85	1.1
Contenido de parafinas cristalinas % peso	2.9	3.3	16.9	18.4	2.0	14.2
Crudo tipo	base mezcla	base mezcla	base parafina	base parafina	base mezcla	base mezcla parafina

de O_2 y el crudo juntos, comparado con los resultados con las corrientes separadas, fué la reducción de la producción de Propileno. Sin embargo, el aumento en la diferencia entre las dos técnicas depende de las propiedades del crudo.

El análisis de los resultados de las pruebas de corridas de cracking en la planta piloto operando de acuerdo con el diagrama de la figura 33 se tiene en las figuras 35 y 36.

Las pruebas de la planta piloto se realizaron en un amplio rango de temperaturas $690^{\circ}a$ $740^{\circ}C$, donde se obtiene la producción óptima de olefinas. El aceite Aramco dá producciones de etileno y propileno más altas que las de Kuwait, el cual tiene el más alto contenido de hidrógeno. La producción de etileno-propileno del crudo Kuwait es del mismo orden de los obtenidos en la planta piloto, a pesar de que se adicionó menos vapor y el tiempo de residencia fué más grande.

Los resultados del tercer cracking con contenido de azufre bajo, y aceites crudos muy ricos en H_2 se indican de la misma forma en la figura 37. Los crudos de Minas y Bahía son base parafina, el crudo de Sahars Hassi Messausoud es base mezcla pero contiene una proporción más alta de fracciones ligeras.

En el cracking de los crudos de Bahía y Sahara, parte del O_2 se condujo al lecho fluidizado junto con la alimentación para producir el coque suficiente. La producción total de olefinas gaseosas en todos estos casos fué cerca de 400 kg. ó más - por tonelada de aceite crudo.

Los resultados del cracking del crudo base mezcla parafina se indican en la figura 36. La parte de O_2 se introduce junto con el crudo en una de las pruebas y junto con la recirculación de aceite en otra serie, el objetivo en ambos casos es asegurar que se produzca el suficiente coque de petróleo. De acuerdo con las relaciones descubiertas en el equipo de la planta piloto, el segundo procedimiento dá una producción más alta particularmente de Propileno que en el primero.

Se realizó un acuerdo entre los resultados obtenidos a escala industrial y los de corridas en la planta piloto, a pesar del hecho que las propias condiciones de diseño, los productos

fraccionados tienen un tiempo de residencia más grande en el reactor a escala industrial. En la tabla 29 se plantean pocos resultados para varias alimentaciones, los cuales se obtuvieron en una planta industrial sobre grandes períodos de operación.

El crudo de Minas se fraccionó de 720-730°C y los crudos Bahía y Libia y el pesado aceite combustible de bajo contenido de azufre lo hicieron a 740°C. En el cracking del Bahía y Libia, parte de la corriente de O_2 se condujo al lecho fluidizado junto con la alimentación. Si esta se introduce junto con el aceite recirculado, la producción de etileno, y la de propileno en particular se incrementarían de acuerdo a las relaciones indicadas en la figura 36.

TABLA 29.

ALIMENTACION	MINAS	BAHIA	LIBIA	ACEITE COM BUSTIBLE PESADO
Contenido H_2 , % peso	13.5	13.8	13.7	11.6
Contenido Azufre,%p.	0.1	0.03	0.25	0.9
Carbón Conradson	2.7	1.5	1.3	8.0
Etileno produc.Kg/t.	230	235	206	153
Etano produci.kg/t.	45	46	46	47
Propileno prod.kg/t.	125	118	116	93

* produc. = producción de

Los detalles concernientes a las cantidades y composición de las fracciones del crudo Minas se dan en la tabla 30.

El etileno, propileno y fracciones C_4 están en una relación cerca de 4:2:1. Casi la mitad de la fracción C_4 consiste de butadieno. Los productos líquidos son predominantemente aromáticos. El coque petróleo tiene relativamente bajo contenido de ceniza, azufre y volátiles.

TABLA 30. ALIMENTACION: CRUDO MINAS. ALIMENTACION OXIGENO
400 kg = 280 Nm³/ton ACEÍTE CRUDO.

	% VOL. EN EL GAS sin CO y CO ₂	ACEÍTE CRUDO kg/ton.	COMPOSICION
C ₂ H ₄	32.3	230	----
C ₂ H ₆	5.9	45	-----
C ₃ H ₆	11.7	125	----
C ₄ fracción	4.3	60	45% vol buta- dieno
Aceite ligero	--	140	63% peso ben- ceno, etc.
Frac. naftaleno	---	40	69% peso naf- taleno y sus compuestos.
Coque petróleo	---	45	H 1.0 S 0.45 Ceniza 0.3 Volátiles 1.7

CRACKING PIROLITICO DE FRACCIONES GASEOSAS Y DE PETROLEO DE BAJO PUNTO DE EBULLICION.

Las fracciones gaseosas y de petróleo de baja ebullición se pueden fraccionar pirolíticamente por el mismo procedimiento. Para asegurar la producción óptima de etileno ó de etileno-propileno bajo diferentes condiciones comparables, la temperatura de reacción más alta se requiere generalmente para el cracking de hidrocarburos con un número pequeño de átomos de carbono, - que el cracking de aceites crudos ó residuales. Ya que se forma gas de agua del coque de petróleo y vapor a temperaturas arriba de 750°C y ya que sólo un poco de coque se forma en el -- cracking de hidrocarburos con un número pequeño de átomos de - carbón, se utiliza como sólido fluidizante un material granular inerte.

En una planta piloto experimental con una capacidad de -

0.5 a 1 ton. de alimentación por hora, hidrocarburos gaseosos y gasolinas de corrida directa se cracquearon pirolíticamente sin recirculación a 750-830°C. El sólido utilizado fué sillimani-te con un tamaño de grano de 0.3 a 2.5 mm. Los hidrocarburos gaseosos ó vaporizados se mezclan con vapor y conducen por abajo del lecho fluidizado; mezcla de O₂ con vapor se condujo por la parte superior de la rejilla. Los resultados obtenidos en los dos períodos grandes de operación con etano y gasolina ligera de corrida directa se mencionan también en la tabla 31.

El factor que afectó las producciones de etileno y propileno es que el calor requerido total aumentó por quemar parte de la alimentación con O₂.

TABLA 31.

ALIMENTACION	ETANO	GASOLINA CORRIDA DIRECTA 45-140°C 7% aromáticos.
Temperatura reacción, °C	830	820
Vapor kg/kg	0.2	0.55
Tiempo residencia, seg.	0.6	0.5
PRODUCCION kg/ton.		
Etileno	500	301
Etano	200	25
Propileno	10	68

E Q U I P O

La parte más crítica y la cual influye en el costo total del horno es el serpentín radiante. Normalmente el serpentín radiante (aleación de 25 Cr 20 Ni y 25 Cr 35 Ni) es cerca del 30% del costo del horno. Por lo tanto la optimización del serpentín radiante a través de los requerimientos del tiempo de sobrecorriente, vida del serpentín y requerimientos de los productos influyen directamente en el costo total del horno. Además el diseño del propio serpentín para reunir los requerimientos - del producto influyen fuertemente sobre el aprovechamiento total de la planta.

La descomposición de hidrocarburos parafínicos y nafténicos es por medio de radicales libres. Los productos de la descomposición primaria son olefinas, H_2 y CH_4 ; pero las reacciones secundarias son compuestos olefínicos estables, aromáticos, coque, H_2 y CH_4 . Un tratamiento detallado del proceso de cracking considera como reacción de primer orden.

Para pirólisis de parafina y nafteno, los productos de olefinas pueden ser responsables de su propia inhibición, el propileno es conocido como un buen inhibidor. Estos fenómenos estabilizan la reacción total permitiendo conclusiones cuantitativas sobre la velocidad de reacción. En la pirólisis de propano Froment y Buekens (104) indican como la constante de velocidad de reacción varía hiperbólicamente con el grado de conversión de la alimentación, debido a la propia inhibición de la reacción.

Para propósitos de diseño una reacción de primer orden - con un valor integral, para la constante de reacción es bastante usual. La constante de velocidad de reacción puede representarse como una función de temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad \dots (44)$$

La energía de activación aparente decrece como el átomo de carbón en la molécula de hidrocarburo incrementa de un valor aproximado de 70000 kcal/mol para etano a 50000-55000 kcal/mol para pentano e hidrocarburos parafínicos más altos.

Zdonik, Green y Hallee(105) encontraron el factor de frecuencia tentativo para compuestos parafínicos con más átomos de carbón que el pentano, por una función del promedio de número - de átomos de carbón, asumiendo una constante de valor asintótico de la energía de activación.

Para componentes puros, la constante de velocidad de reacción diferirá de las parafinas normales y ramificadas teniendo el mismo número de carbonos. Los naftenos son los más refractarios y las parafinas multiramificadas, con las ramificaciones en diferentes átomos de carbón son los menos refractarios.

En mezclas estos compuestos con la más alta velocidad de descomposición, proporcionan radicales para los más refractarios compuestos y aceleran su descomposición, dominando la pirólisis. Entonces en el cracking de nafta, la velocidad de cracking total es adecuadamente representado por una parafina multiramificada de número de carbonos igual ó algunas veces más alto que el número de carbonos promedio de la nafta. Por lo tanto, la conversión de nafta actualmente significa el grado de conversión el cual un cierto componente tendría que tener en la nafta

DISEÑO DE PARAMETROS.

El diseño del serpentín radiante incluye varios parámetros, los cuales se pueden dividir en dos grupos:

PRIMERO. PARAMETROS DE PATRON DE PRODUCTOS.

1. Naturaleza de alimentación con respecto a selectividad.
2. Naturaleza de alimentación con respecto a velocidad de reacción.
3. Tiempo de residencia a la temperatura del cracking.
4. Temperatura con respecto a la velocidad de reacción total.
5. Temperaturas con respecto a la selectividad.
6. Dilución de vapor.

7. Presión de salida.
8. Caída de presión del serpentín.

SEGUNDO. PARAMETROS ECONOMICOS.

- 9.
10. Longitud del serpentín.
11. Diámetro del tubo.
12. Temperatura máxima de la pared del tubo.

Los parámetros 2,3 y 4 se combinan y llaman grado de conversión de la alimentación ó $\int k dt$; esta se puede determinar por un conjunto de integración a través del serpentín radiante. La relación entre la conversión (X) y $\int k dt$ para una reacción - de primer orden es:

$$X = 1 - e^{-\int k dt} \quad \dots (45)$$

Los parámetros 6,7 y 8 determinan la presión parcial de - los hidrocarburos. Entonces, el patrón de producción (Y) dependerá de la naturaleza de la alimentación (N), la conversión (X), la temperatura (T) y la presión parcial de los hidrocarburos (P):

$$Y = f(N,X,T,P) \quad \dots (46)$$

Para valores constantes de N, T y P, trazando Y contra - $\int k dt$ se indican en la figura 38. El máximo y mínimo de esta curva son más ó menos independientes de las variables N, T y P. La influencia de la naturaleza de la alimentación sobre la producción esperada no es simple, y ahí la experiencia con alimentaciones previamente procesadas, son de mayor importancia en el diseño. Trazos como el de la figura 39 se han hecho para plantas comerciales y pilotos.

Mientras es difícil predecir exactamente los patrones de producción de naftas, es posible seleccionar la temperatura de salida del serpentín y el grado de conversión de la alimentación (afectando la longitud del serpentín) la cual es importante en reunir las especificaciones.

CALCULO DEL MODELO.

Como la temperatura y volumen específico varían a través del serpentín radiante, un procedimiento se requiere para calcular el tiempo de residencia, kdt y caída de presión.

Se ha desarrollado un programa de computadora, el cual - también calcula flujos de calor local y temperaturas de pared - en por lo menos 50 incrementos. Al comienzo de las computaciones de un perfil de temperatura a conocido ó de un perfil de flujo de calor, del cual el perfil de temperatura se calcula. Esta segunda capacidad es esencialmente usada para propósitos - de diseño permitiendo el cálculo del programa para una longitud fija de serpentín, el grado de conversión alcanzado ó convertido para la longitud de serpentín requerida para un específico grado de conversión de alimentación. Este método es también extensivo para poder escribirse, pero puede observarse en la - figura 40.

La exactitud requerida, los pasos del cálculo e integraciones hacen el uso indispensable de una computadora, la figura 41 dá varios perfiles como una función de la longitud del serpentín radiante dá algunos resultados del programa.

INFLUENCIA DE LA PELICULA DENTRO DEL FLUIDO.

Es posible calcular una conversión de nafta y realizar - una integración axial numérica, a través de la longitud del serpentín. Cada paso se considera teniendo condiciones uniformes en dirección axial, aunque para la influencia exponencial de la temperatura sobre la velocidad de reacción es promedio tomándose la temperatura de entrada y salida de un incremento. Sin embargo, radiantemente hay también un perfil de temperatura por que influye la altura del flujo de calor.

La cantidad para esto de una manera semicuantitativa, se considera el flujo de acuerdo al modelo ideal de película, con espesor de película (δ) de:

$$Nu = \frac{hD}{k_c} = \frac{D}{\delta} \quad \dots (47)$$

La temperatura radial se asume uniforme, excepto para la película del fluido, la cual se considera tiene un perfil de temperatura lineal. Para cada paso del cálculo, la constante de velocidad se integra numéricamente sobre esta película y su contribución al valor total de la constante de velocidad los pasos del cálculo es proporcional al volumen parcial de la película.

Porque la más alta conversión y la expansión de la capa de película resultante habrá un centro radialmente directo de transporte de material, entonces la composición de la mezcla de gas se favorece uniformemente. Por lo que, se puede asumir que el tiempo de residencia total de los componentes del gas, ambos para la película y volumen son iguales.

La contribución de la película a la conversión total puede expresarse mejor de una manera absoluta por medio de kdt de la película. Esto representa el efecto combinado sobre la conversión total del espesor de la película y la relativa alta caída de presión sobre esta película. Para serpentines comerciales operando a un alto número de Reynolds, el efecto de la película es muy pequeño y despreciable. Sin embargo, para esta operación de hornos a bajo número de Reynolds y también relativamente alto flujo de calor (como en el caso de muchas plantas pilotos) la situación se convierte mucho más seria.

El efecto de la película actualmente significa:

1. Incrementa la velocidad de coquización-desventajosamente para serpentines comerciales.
2. En plantas pilotos ó pruebas de unidades de laboratorio - donde el cracking dentro de la película del fluido es considerable que la película actúe también como una fuente de radicales para el volumen, acelerando la pirólisis. Es imposible cuantificar este efecto. Por lo tanto, un tubo de planta piloto ó serpentín con tal comportamiento, no se puede comparar con un serpentín teniendo poco efecto de la película, tal como la mayoría de los serpentines comerciales.

La figura 42 indica las condiciones a las cuales el efecto de la película se convierte considerable, y esto se indica

que las unidades piloto (operando a bajo número de Reynolds) se diseñan para muy bajo flujo de calor. Desafortunadamente, no es el mismo caso en las comerciales y es una de las principales razones porque las operaciones de las plantas pilotos sean diferentes a las de plantas comerciales.

OPTIMIZACION DEL SERPENTIN RADIANTE.

En el diseño del serpentín radiante para el horno de cracking térmico, la distribución del producto requerido para la alimentación específica dada, determina el grado de conversión - para un determinado perfil de temperatura y la temperatura de salida requerida. Fijándose el tiempo de residencia. Sin embargo, la longitud total de serpentín, el flujo y el diámetro del tubo son variables del diseño.

Para optimizar estos parámetros, se requieren dos restricciones adicionales, como ejem: la máxima caída de presión permitida en el serpentín radiante y la máxima temperatura superficial del tubo. La solución óptima es que la configuración la cual tiene el peso específico más bajo del tubo (el peso total del serpentín dividido entre el flujo de hidrocarburo). Generalmente, se tiene esto cerca del punto donde la caída de presión y temperatura superficial del tubo son iguales a su valor máximo permisible, el cual corresponde con una sola combinación del diámetro total y la longitud del serpentín.

Un programa de computadora se desarrolló (figura 43) para encontrar el diseño óptimo de un serpentín radiante, se partió del procedimiento de un caso de referencia (obtenido por medio de un método previamente calculado y un programa de computadora) así es posible usar el programa de computadora, para el mismo tiempo de residencia, perfiles de temperatura y peso molecular, para valores opcionales de presiones de salida, caídas de presión y diámetros- la correspondiente longitud del serpentín flujo y máxima temperatura superficial. De un caso de referencia se calculan todas las posibilidades.

La figura 44 indica el trazo del flujo contra la incidencia de diámetro y longitud total del serpentín, donde la inter-

sección de la línea de la constante establecida de caída de presión con la línea de la máxima temperatura de pared de tubo permitida dá el óptimo.

Como un índice de costo relativo, se tiene la figura 45 donde se indica el peso específico del tubo contra la máxima temperatura superficial del tubo, con la caída de presión como parámetro. Este procedimiento proporciona sólo un óptimo de las posibilidades diseñadas para un cierto número de parámetros fijos (tipo de alimentación, vapor de dilución, conversión y -- perfil de temperatura). Un paso más es preparar varias optimizaciones para diferentes temperaturas de salida (el perfil de temperatura para cada referencia se computa de un cierto perfil reducido de flujo de calor a través del serpentín, el cual es el mismo para todos los casos).

Entonces es posible determinar los diferentes óptimos (caída de presión fija y temperatura máxima superficial de tubo) para trazos contra la temperatura de salida correspondiente al diámetro del tubo, flujo de nafta, longitud total del serpentín y flujo promedio de calor figura 46). Nótese que en la figura 46 las curvas indican la coincidencia de la longitud total del serpentín con respecto a la caída de presión, sólo la temperatura máxima superficial de tubo en este caso permanece como parámetro. Otra gráfica (figura 47) se hizo del peso específico del tubo contra la temperatura de salida como un índice de costo relativo.

Esto prueba que la inversión incrementa por el más alto peso específico del tubo con más alta severidad. Por lo tanto para una nafta relativamente pesada, no es sugerible efectuar el cracking con la más alta severidad, porque la ganancia de productos con una temperatura más alta de salida, es despreciable debido a su baja capacidad potencial para producirlos si la inversión incrementa con severidades más altas y la producción de subproductos decrece.

La gráfica de la fig. 46 es bastante común para estudios iniciales sobre las posibilidades para preparar un diseño de acuerdo con las especificaciones e inversión más baja.

HORNOS DE CRACKING.

VARIABLES DE OPERACIÓN.

Los efectos de las variables del Proceso y de los hornos de Pirólisis son:

1. Distribución del componente en la efluente del reactor de pirólisis.
2. Temperaturas, presión y la velocidad en el proceso gaseoso.
3. Longitud de corrida como límite por caída de presión excesiva en el reactor ó las temperaturas del metal producidas por el depósito de coque en los tubos del horno.

Las variables estudiadas para cada alimentación primaria considera la influencia de:

1. Calor total que se recibe de los tubos del Horno.
2. Patrón de flujo de calor a lo largo del reactor.
3. Longitud del reactor.
4. Velocidad de alimentación.
5. La relación vapor-hidrocarburo alimentado.
6. Nivel de las presiones de operación.
7. Composición de la alimentación.

Los efectos del calor total que se recibe, la velocidad - de alimentación y la longitud del reactor se pueden considerar simultáneamente en términos de: el tiempo de residencia, nivel del flujo de calor y la conservación de la alimentación que se produce por combinación de estas variables.

I. Para la misma velocidad de alimentación Incrementando el - flujo de calor y Decreciendo el tiempo de residencia del gas, a una velocidad de alimentación Constante:

- A. "Incrementa" la producción de Hidrógeno, Etileno y PROPILÉ NO, y la temperatura de salida del gas.
- B. "Decrece" la producción de Etano, Butadieno y Aromáticos, y la velocidad de acumulación de coque.

II. Para las condiciones de arriba incrementando la conversión de la alimentación por medio del aumento del Calor Total que se recibe:

- A. "incrementa" la producción de todos los componentes mayores, excepto Propileno (a altos niveles de conversión de la alimentación)
- B. "Incrementar" la temperatura de salida del gas del proceso y la velocidad de acumulación del coque.

Estos factores se transforman más fuertes a medida que el peso molecular de la alimentación se incrementa, de hidrocarburos C_2 y C_3 a alimentaciones de Nafta.

Un conjunto típico de resultados se tienen graficados en la figura 48.

El efecto del vapor en la relación de alimentación de hidrocarburo se puede expresar en términos de presión parcial de hidrocarburo. Incrementando la presión parcial de hidrocarburo decrece la producción total de olefinas y diolefinas y reduce la longitud de corrida del horno incrementando el depósito de coque. El efecto del patrón de flujo de calor a través del reactor sobre la conversión de la alimentación es bastante fuerte. Un decremento en el patrón de flujo de entrada a salida dá el máximo de conversión de la alimentación y minimiza las temperaturas de pared de tubo y de gas. Sin embargo, el patrón de producción óptima para olefina resulta de un uniforme patrón de flujo que sea impuesto sobre los tubos, como se ilustra en la tabla 32.

TABLA 32. EFECTO DEL PATRON DE FLUJO DE CALOR. CRACKING DE PROPANO.

FLUJO DE CALOR (BTU/HR-FT²) 10⁴ PARA SECCION DEL SERPENTIN:

0-50 ft.	2.0	4.0	0.41	4.0	0.8
50-150 ft.	2.0	3.0	0.42	4.0	0.8
150-250 ft.	2.0	2.0	2.0	0.8	0.8
250-350 ft.	2.0	0.42	3.0	0.8	4.0
350-400 ft.	2.0	0.42	4.0	0.8	4.0

COMPOSICION DE LA EFLUENTE, % PESO.

Hidrógeno	1.26	1.22	1.23	1.2	1.34
Metano.	21.0	23.5	19.9	23.9	18.3
Etileno	30.9	30.4	30.0	30.6	27.3
Etano	4.5	5.9	3.8	6.1	3.6
Propileno	16.0	13.6	16.9	13.3	18.6
1,3.Butadieno	1.6	2.0	1.3	2.0	1.5
Benceno	2.9	4.1	1.9	4.2	1.9
Conversión Propano, %peso	81.5	86.8	79.0	86.8	77.2
Selectividad a etileno	0.379	0.350	0.380	0.353	0.354
Selectividad a propileno	0.196	0.157	0.214	0.153	0.241

CONDICIONES DE SALIDA:

Temperatura Gas, °F	1507	1446	1551	1457	1547
Temperatura de Pared, °F*	1930	1545	2795	1575	2845
Tiempo de residencia, seg.	1.34	1.26	1.45	1.24	1.47

* Después de 1000 hr. sobre corriente.

C A P I T U L O I V

E C O N O M I A

El objetivo de este estudio se encaminaba a establecer un proceso con el cual se tuviera el mejor rendimiento y resultara el más económico para recomendarse en México; pero todo se planteaba tomando en cuenta la demanda en el mercado de Propileno y esta se encuentra totalmente limitada en el país, ya que por la Ley Petroquímica sólo puede obtenerse por Petroleos Mexicanos, y esta institución solamente lo obtiene para cubrir la demanda de tres de sus derivados: tetrámero de propileno, alcohol isopropílico y acrilonitrilo.

La obtención de Propileno se realiza a partir de un cracking térmico teniéndose una fracción de Propano-Propileno con composición 40-60% respectivamente, y es esta fracción la que se emplea para la formación del tetrámero y del alcohol isopropílico, sin que se purifique. Únicamente se lleva a cabo la purificación de la fracción para tener propileno al menos del 95%, para la formación de Acrilonitrilo.

Este es todo el uso de Propileno en México y toda la rama de derivados de éste aquí, no tiene mucho futuro. Aí menos para 1980 existen proyectos en Pemex para Polipropileno, Cumeno y Oxido de propileno, pero no se facilita ninguna información respecto a los mismos en Pemex.

Debido a esta situación no se tiene un mercado de consideración para el Propileno que justifique el establecimiento de una planta en el país, por lo que no se puede, por el momento, establecer el proceso adecuado ya que para utilizar la información obtenida tendríamos que partir de la capacidad requerida en la planta para llegar a la selección.

Por lo tanto, no se puede llevar a cabo dicha selección pero el procedimiento que debería seguirse respecto al análisis económico es el que se detalla a continuación.

Para realizar el análisis económico de un proceso debe tomarse en cuenta tanto la Inversión Permanente como el Costo de Operación de cada uno de los procesos existentes, dependiendo de la capacidad con la que se proyecte operar.

Considerando que la Inversión Permanente incluye:

1. Equipo base.
2. Materiales y mano de obra.
3. Proyectos de Administración e Ingeniería.
4. Costos indirectos (fletes, impuestos, gastos de contratación, utilidades del contratista, etc.).

Así, los Costos de Operación incluyen:

1. Materiales (suministro de operación y mantenimiento, materiales crudos).
2. Mano de obra, supervisión y mantenimiento.
3. Servicios (combustible, vapor, energía, agua).
4. Costos indirectos (margen de servicios, nóminas, cargas)

Existen considerables diferencias entre la Inversión Permanente y el Costo de Operación, dependiendo del tipo de alimentación usada; debido a las diferentes unidades las cuales varían el costo de alimentación y rendimiento.

La alimentación determina la economía de la planta y es el principal factor para determinar el tamaño de la planta. Para cada planta la capacidad de producción depende de factores que considerablemente afectan el diseño y los cuales también varían marcadamente dependiendo del fabricante; y son la composición de la alimentación, especificaciones del producto y subproducto y las cantidades deseables de producto, teniéndose por lo tanto una diferencia de equipo.

La figura 49 relaciona el costo de nafta contra capacidad en una planta de etileno. El factor normal de escala 0.6 aplicado en plantas de simple corriente, se modifica a 0.7 (106) -- porque permite la duplicación de equipo en la sección de pirólisis. Los hornos de cracking tienen una capacidad limitada de 15000 ton/a. Como resultado el costo de inversión para la sección de pirólisis aumenta linealmente con el incremento en la capacidad.

VALOR DE LA ALIMENTACION.

El costo del material crudo es el factor más importante - que se toma en cuenta dependiendo del tipo de alimentación, y - representa como en el caso de la nafta el 81.5% del costo directo total. Por lo que los valores de la alimentación son el - factor más importante en la producción, siendo la necesidad pa-
ra los grandes productores de asegurar el bajo costo de alimen-
tación de hidrocarburos. Siendo una ventaja la localización
de la planta cerca de la fuente de hidrocarburos.

COSTOS DE MANUFACTURA.

El rango de severidad del cracking que se tiene en una -
planta operando con nafta, afecta marginalmente los costos de
manufactura. Se puede indicar que el crédito de los coproducto
s a un valor de combustible, el cambio en costo de manufactu-
ra sobre el rango de producción del 25-30% varía sólo un 5%.
Con el crédito de coproductos a valores de interés la diferen-
cia es sólo del 22%. Los estudios realizados sobre esto dan
costos alternativos para varias severidades de cracking (107)
y presentan las actuales tendencias para operar a la máxima se-
veridad.

SERVICIOS.

Son de consideración menor en el costo de la planta, pero
no se pueden omitir. Incluyen el suministro y fabricación del
disecante, sosa cáustica y metanol. El rango de costos es de
0.28 a 1 /ton.

MANO DE OBRA, SUPERVISION Y MANTENIMIENTO.

La información sobre los costos de operación, supervisión
y mantenimineto se indican en la figura 50. Los costos de o-
peración y supervisión permanecen iguales sobre un amplio rango
de producción, pero los de mantenimineto se cotizan como el --
3-4% de los límites de los costos permanentes de la planta.

Como una razonable aproximación, el centro de la curva la cual une dos trazos de cotizaciones hechas por Stobaugh (108) - con una gráfica afectada por una baja capacidad de planta de -- Chrones y James (109) daría un índice razonable de costos sobre el rango de capacidades de la planta de operación ó de proyecto

COSTOS FIJOS.

Son un porcentaje de los costos de operación que varían - en cada planta y van del 50-100% del cotizado para sus partidas

Por lo que en esta parte es de primordial base, los estudios realizados por Kenneth M. Guthrie (43) sobre la Inversión Permanente y los Costos de Operación 54 procesos químicos; ya que establece las cartas de Costo contra Capacidad, con las cuales no sólo se puede estimar la inversión requerida para un amplio rango de procesos, sino también el costo de operación de las facilidades por unidad de producción. Dando para propiamente la carta indicada en la figura 51.

El análisis de estos datos en un conjunto de observaciones ha reducido el rango de la banda a limitaciones prácticas - de exactitud. La pendiente de la línea se conoce como el exponente, el cual proporciona los datos de los cuales se generan - los costos anticipados de capacidades dadas.

Los puntos de los datos restantes dentro de la banda se - han clasificado como significativos en las siguientes categorías:

1. Costo actual observado (designado como A).
2. Experiencia de costo estimado (como E).
3. Fuentes de publicación de costos (como P).

El resultado A/E/P/ de estos puntos de datos se incluyen en la carta.

Se parte considerando en la carta de:

- a) Alimentación: Gases de refinería, nafta ó Gas-oil.
- b) Método: Cracking térmico, compresión de gas y fraccionización.

c) Subproducto: Etileno.

Tamaño del Exponente = 0.7 Datos: A=1 ; E=3 ; P=3 .

Incluyendo: Unidad de proceso y facilidades de almacenaje.

Para el empleo de la carta debe considerarse la localización de la planta y el periodo de tiempo en el cual se va aplicar, para que su valor sea factible, por lo que es necesario - una serie de ajustes de tiempo y factores de localización.

Para la Inversión Permanente, las estimaciones necesarias para los estudios preliminares incluyen un pronóstico de los - costos de la planta para años futuros.

Considerando la tendencia en el costo de materiales directos, mano de obra e ingeniería, se ha generado un factor, que se aplica a la Inversión Permanente tomando la carta para obtener el valor corregido para el año deseado, ya que la carta se realizó en 1968 y son:

AÑO	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
FACTOR	1.00	1.05	1.11	1.15	1.20	1.23	1.29	1.32	1.37

Para los factores de localización, se han desarrollado sobre bases similares; representan un valor numérico relativo a - costos de equipo y material (fletes de cargas, mano de obra, - tiempo y condiciones de lugar, etc.). Los factores que se aplican en los Estados Unidos son:

Costa del Golfo	Oeste		Centro		Este		Hawai	Puerto Rico.
	Norte	Sur	Norte	Sur	Norte	Sur		
1.00	1.08	1.10	1.12	1.04	1.04	1.06	1.17	1.07

La aproximación de factores para otras localidades son:

E.U.	Inglaterra	Francia	Alemania	Brasil	Perú	Australia	Japon
1.00	1.03	0.98	0.95	1.10	1.04	1.05	0.95

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

Para la selección de un proceso se requiere establecer el estudio del mercado en el lugar requerido además de la economía de cada uno de los procesos existentes sobre el producto.

Al realizar el estudio del mercado de Propileno en México se encuentra que no existe aquí uno de consideración del cual se pueda partir, ya que la demanda está completamente limitada, por lo que no se utiliza un proceso especial para él en Pemex, sino que por medio de un cracking térmico de gas-oil se obtiene la fracción de propano-propileno junto con otros productos, y es ésta como ya se mencionó la que se utiliza.

En la actualidad no se puede proponer un proceso específico para una planta de propileno, porque no se justificaría su inversión por la demanda actual de éste en el país, ya que para su uso actual no se requiere ni siquiera de su purificación - pues sólo uno de los tres derivados con los que se trabaja en Pemex requiere para su obtención de la purificación de la fracción.

Otro factor por el cual no se pudo seleccionar un proceso adecuado para aplicarse según las necesidades del lugar, es la información que se proporciona en la descripción de los mismos la cual es muy somera, pues la descripción que se realiza de los mismos sólo indica la mayor ó menor flexibilidad de cada proceso con respecto a la alimentación de la cual se puede partir en cada uno; pero no indican las condiciones del cracking, ni se establecen los rangos de temperatura y presión, ó si utilizan ó no catalizador con las diferentes alimentaciones ó por lo menos con una de ellas con las que se puede operar el proceso; por lo que es difícil sin partir de estos conocimientos elegir cual proceso puede adaptarse ó con cual rango sería más factible trabajar.

Aunque podemos considerar lógico que estos datos comerciales no se puedan publicar tan fácilmente sin adquirir la patente, , también podemos considerar lógico que estas condiciones de operación no sean fijas ya que se encuentran limitadas a la

demanda de los productos y como estos procesos son en su mayoría de Etileno-Propileno, la preferencia que se dé según las necesidades del mercado a uno de ellos, disminuye la del otro.

Por lo que en el presente estudio no fue posible lograr el principal objetivo que se tenía para su realización.

Sin embargo, con la información adquirida podemos concluir que para la mayor obtención del Propileno tomando en cuenta: Materia prima, Condiciones de Cracking, Tipo de Cracking y Sistemas de purificación lo siguiente:

A) MATERIA PRIMA: la alimentación de la que se puede partir para su formación va desde propano hasta gas-oil, pero con las que se puede obtener mayor cantidad de Propileno es con las más pesadas debido al cracking que se efectúa, por lo que las recomendables son de este tipo.

B) CONDICIONES DE CRACKING: mientras menos severas sean las condiciones de cracking (entre 700-850°C y aprox. 1 at.) mayor cantidad de Propileno se tiene con cualquiera de las alimentaciones, a medida que se aumente la severidad se va disminuyendo la formación del mismo. Por lo que si se utilizan alimentaciones como nafta ó gas-oil a condiciones bajas de temperatura y presión se optimiza la formación de Propileno.

C) TIPO DE CRACKING: respecto a los procesos existentes de Propileno podríamos considerar más factibles de aplicación, los procesos que utilizan cracking térmico preponderantemente de los catalíticos, ya que se tiene:

1. Una mayor flexibilidad con respecto a la alimentación, que es un factor considerable, como la flexibilidad en las condiciones de operación, pues los procesos catalíticos requieren alimentaciones únicamente de nafta ó de gas-oil.
2. Que en los procesos térmicos la renovación de los serpentines del horno se realiza por largos tiempos de operación, cosa que no sucede con los catalíticos en donde la renovación del lecho y de los medios de transporte de calor se requiere en --

tiempos de operación más cortos, debido al desgaste ó a incrustaciones por las condiciones del cracking.

3. Que los procesos catalíticos requieren además del reactor - de cracking, de un ciclón para separar los medios sólidos de -- transferencia de calor de los productos formados y de un equipo de circulación del medio de transporte de calor hacia el reactor, equipo que no es necesario en los térmicos y que incrementa su inversión.

D) SISTEMAS DE PURIFICACION: el equipo de purificación del - producto está en función directa con el tipo de alimentación utilizada en el proceso, independientemente del tipo de cracking utilizado. En todos los procesos se utiliza inmediatamente -- después del cracking de una zona de enfriamiento para detener - las reacciones y a continuación se encuentra la sección de puri- ficación de la planta.

Esta zona de purificación como se mencionó depende de la composición de la alimentación, de las condiciones utilizadas - en cada proceso, y de la pureza requerida del producto. Utili- zando para alimentaciones de:

1. Propano: tres columnas fraccionadoras; desmetanizador, desetanizador y despropanizador.

2. Butano ó Isobutano: se utilizan cuatro columnas fraccionado- ras; desmetanizador, desetanizador, despropanizador y desbutani- zador.

3. Nafta ó Gas-oil: requieren de desmetanizador, desetanizador, despropanizador, desbutanizador, así como de una sección de hi- drogenación de gasolinas, además de equipo de lavado de agua y cáustico. Según la composición de la Nafta ó del Gas-oil se - tiene un alto contenido de aromáticos, por lo que es necesario después del desbutanizador enviar estas corrientes de aromáti- cos a otra sección de extracción.

Se puede establecer que entre más pesada sea la alimenta- ción requiere de mayor equipo, tanto de enfriamiento y compre- sión como de purificación. Las alimentaciones de Naftas y Gas

oil con alto contenido de azufre requieren de procesos de lavado cáustico para eliminar la formación de H_2S , también con este tipo de alimentaciones existe mayor formación de coque el cual necesariamente tiene que ser eliminado, por lo cual se utiliza una serie de lavados de agua a presión ó se quema para evitar su depósito.

De este análisis podemos considerar que a pesar del mayor equipo utilizado con alimentaciones de Nafta y Gas-oil y que obviamente requieren mayor inversión se pueden establecer como las más factibles para la obtención de Propileno; ya que si se hacen menos severas las condiciones de cracking, aumenta la producción de compuestos más pesados del propileno en adelante, aprovechándose el valor comercial de los productos obtenidos, por lo que puede recuperarse más fácilmente la inversión inicial debido a la demanda que tienen en el mercado estos subproductos.

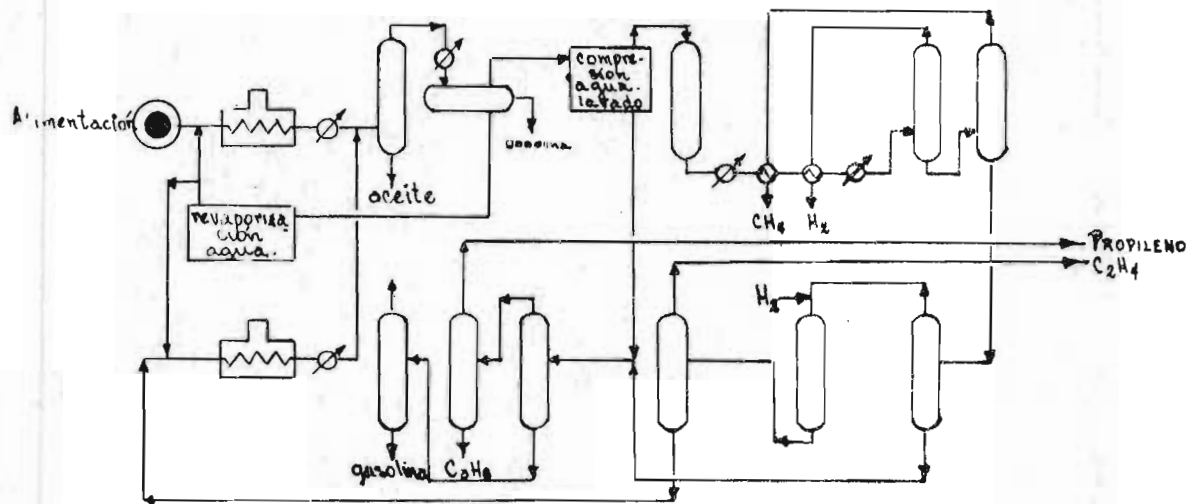
Además, la información adquirida nos muestra el interés mundial en la industria del Propileno y los avances que ha tenido en los últimos años, así como los proyectos que se tienen en el mercado para los próximos cinco años en esta rama.

Este interés mundial se debe a que cada día se incrementa la demanda en los países industriales de todos los derivados de Propileno: Cumeno, Dodeceno, acrílo nitrilo, alcohol isopropílico, Polipropileno, Oxido de propileno, etc., pues a partir de ellos se tienen productos tales como: Resinas fenólicas, poliamidas, Plastificantes, Agentes de superficie activada, Acidos acrílicos, Poliuretanos, Acetato de celulosa, Anhidrido acético, Pinturas latex, Resinas epoxi, Estabilizadores, etc., que tienen gran uso comercial; y que han originado el desarrollo de la tecnología para incrementar la producción de Propileno.

En México, se trabaja con la mayoría de estos productos, pero se importa a diferentes niveles la materia prima que los produce, por lo que se puede considerar interesante realizar un estudio acerca del mercado de estos derivados en el país para analizar las conveniencias de producirlos ó de que se continúen importando.

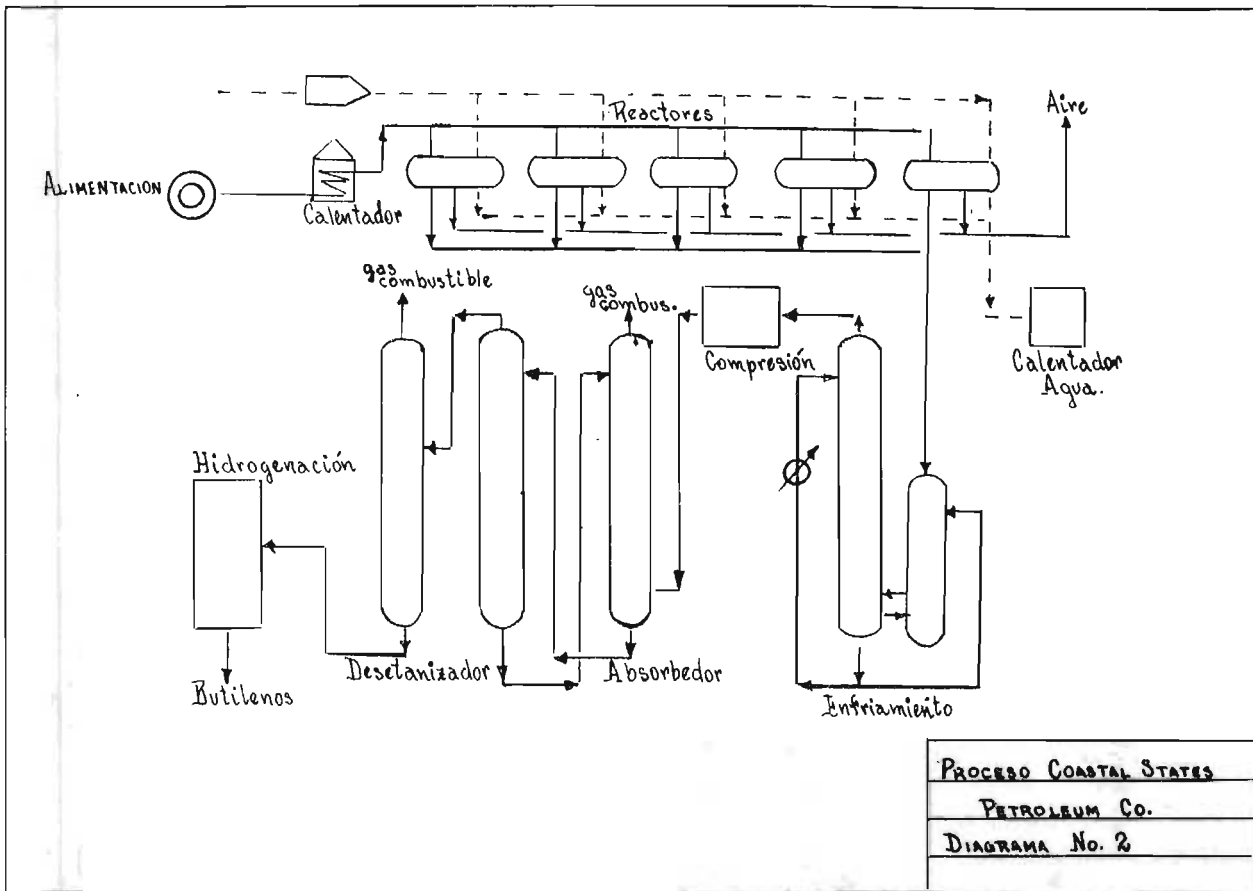
Con este estudio se podría fijar el futuro de Propileno en México, ya que se establecería económicamente si es más factible importar sus derivados ó producirlos en el país y con -- ello reducir ó incrementar la producción de Propileno.

D I A G R A M A S
D E
P R O C E S O S

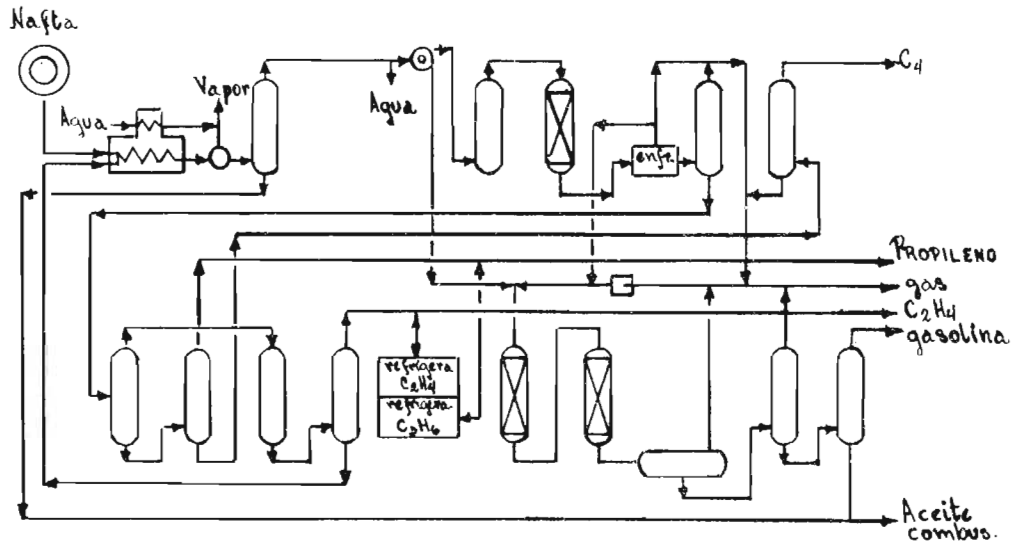


Proceso Lummus Co.

Diagrama No. 1

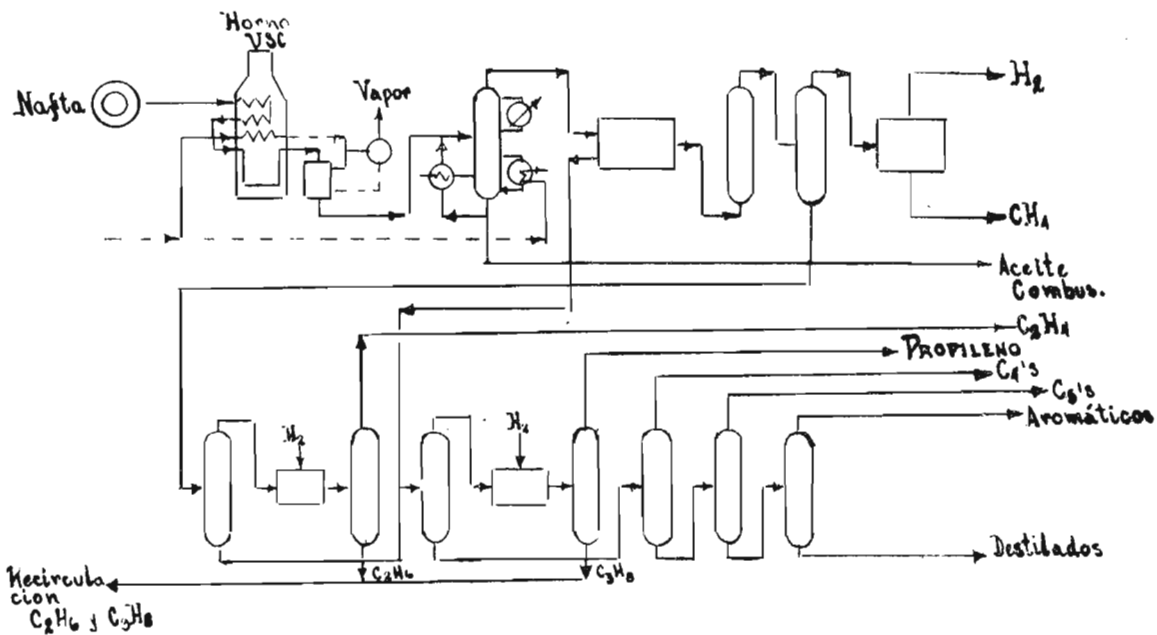


PROCESO COASTAL STATES
PETROLEUM CO.
DIAGRAMA No. 2

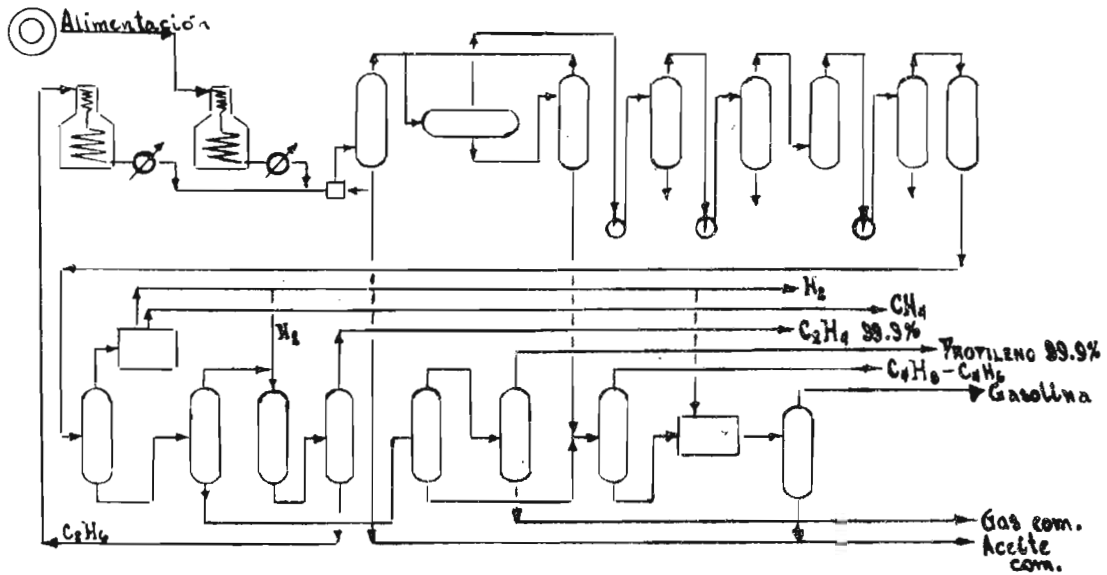


PROCESO M. KELLOGG CO.	
DIAGRAMA	No. 4

12

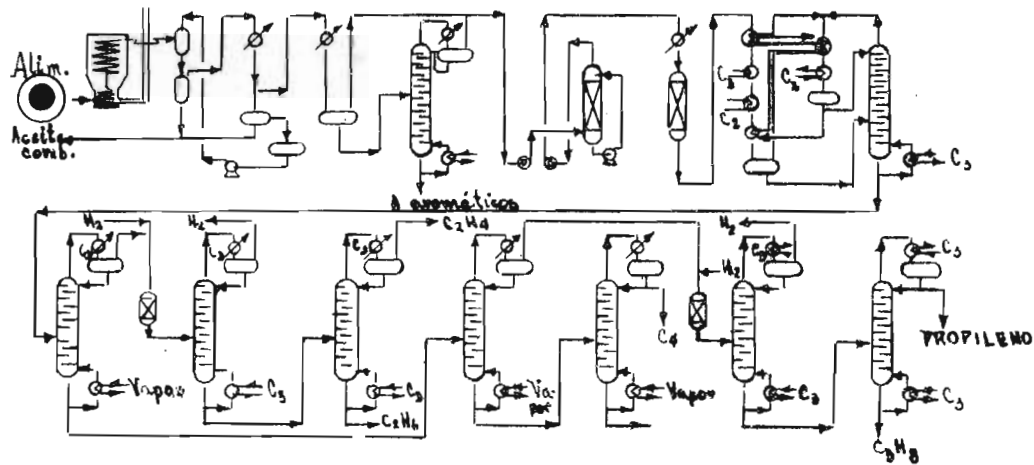


PROCESO USC STONE &
 WEBSTER ENG. CORP.
 DIAGRAMA No. 5



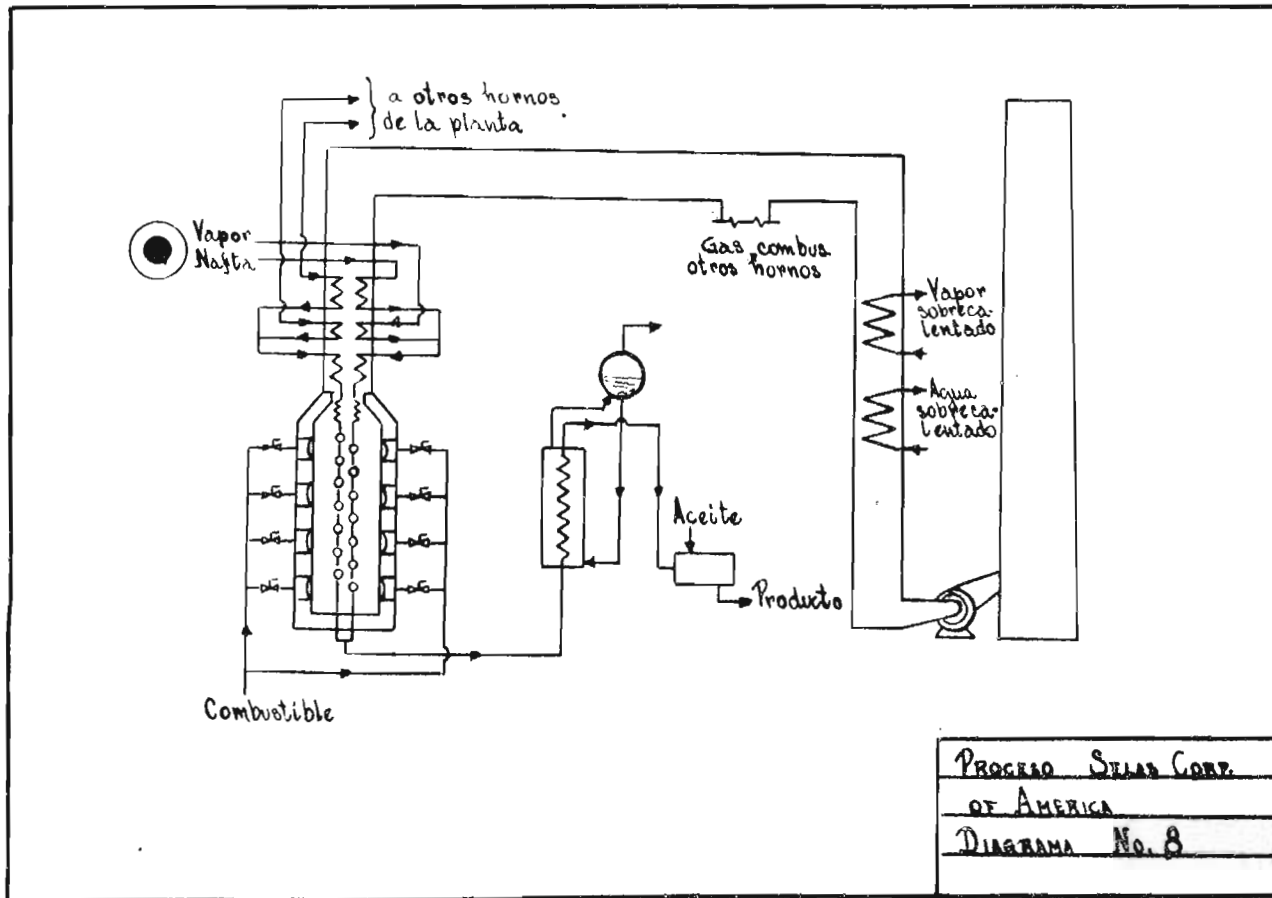
PROCESS STONE &
 WENDELL ENG. CORP.
 DIAGRAM No. 6





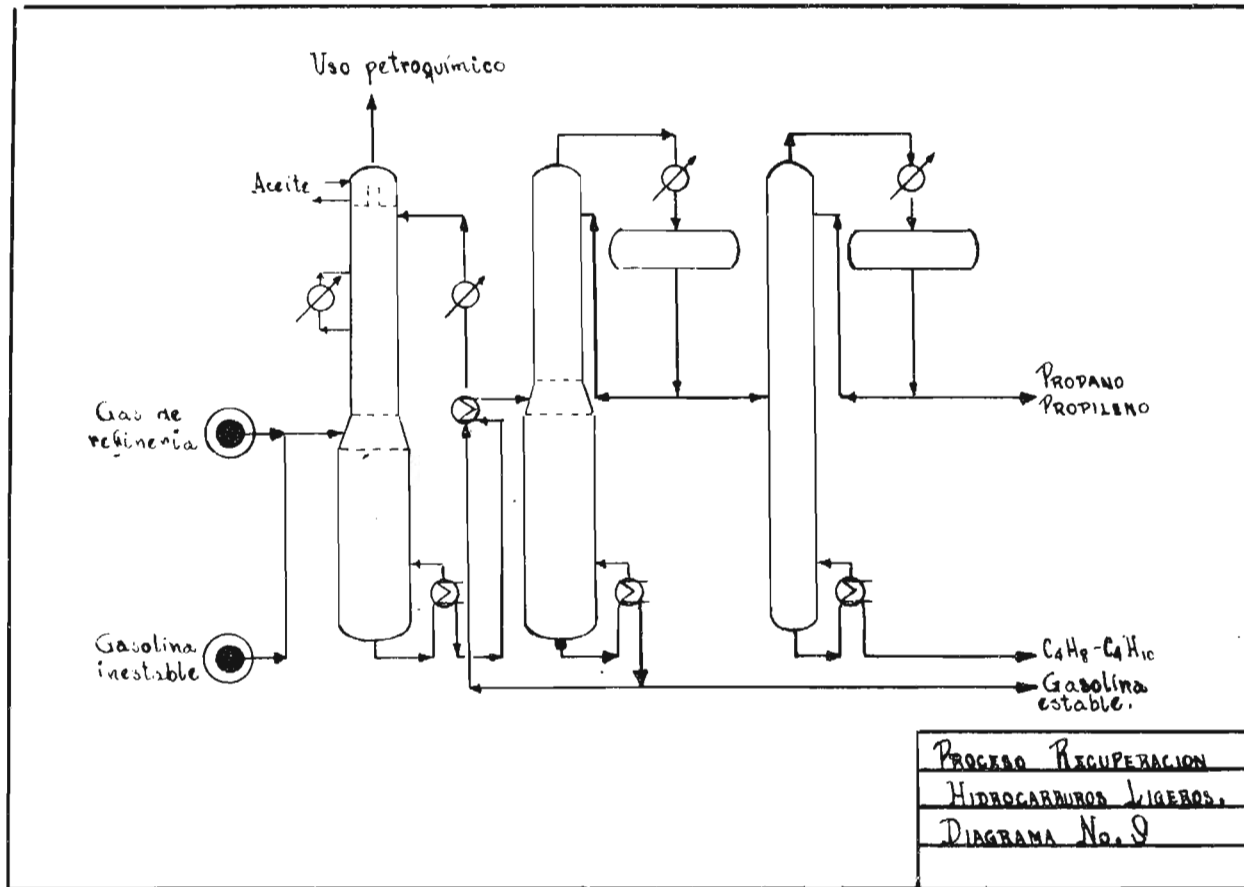
PROCESO PETROCARBON DEVELOPMENT L. DIAGRAMA No. 7

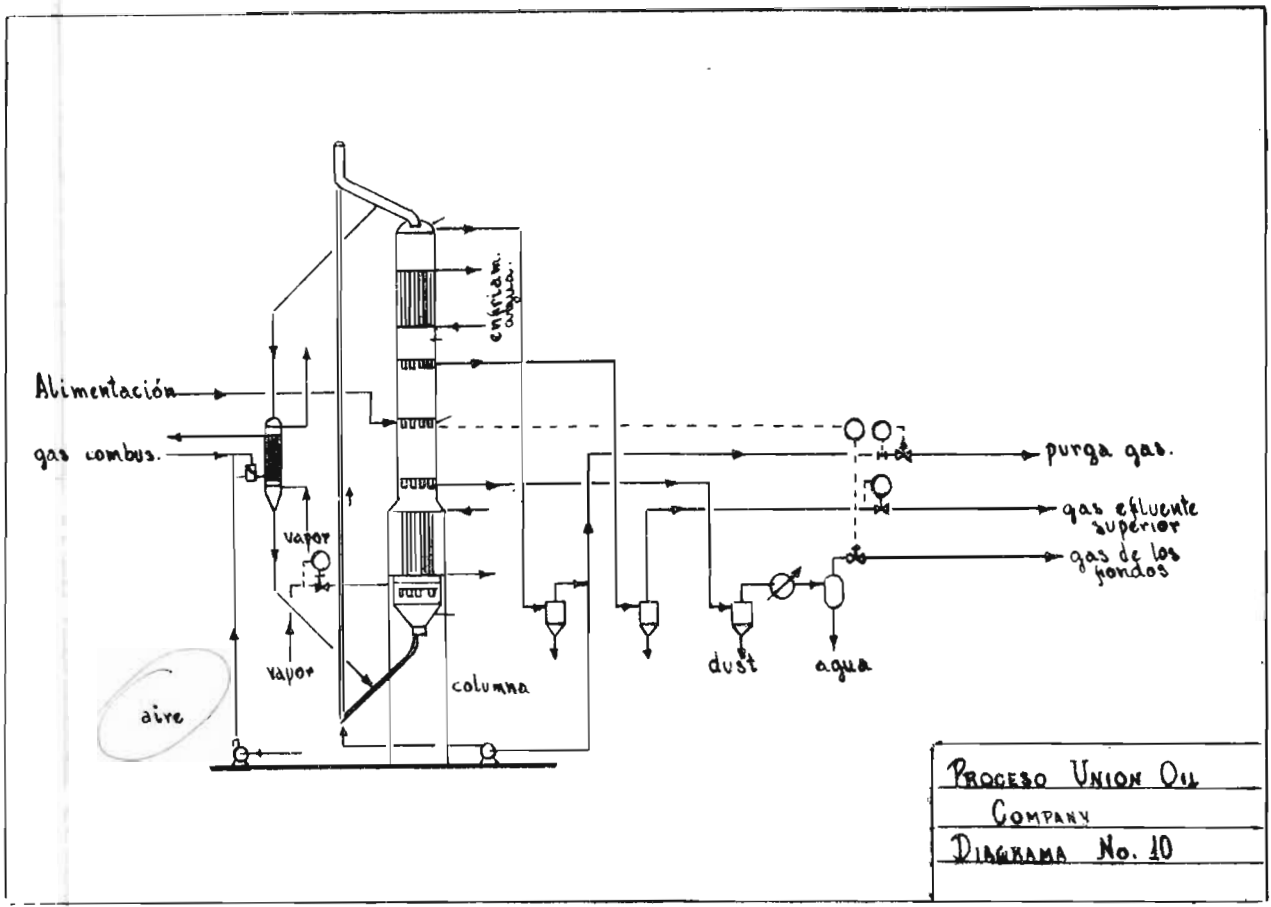


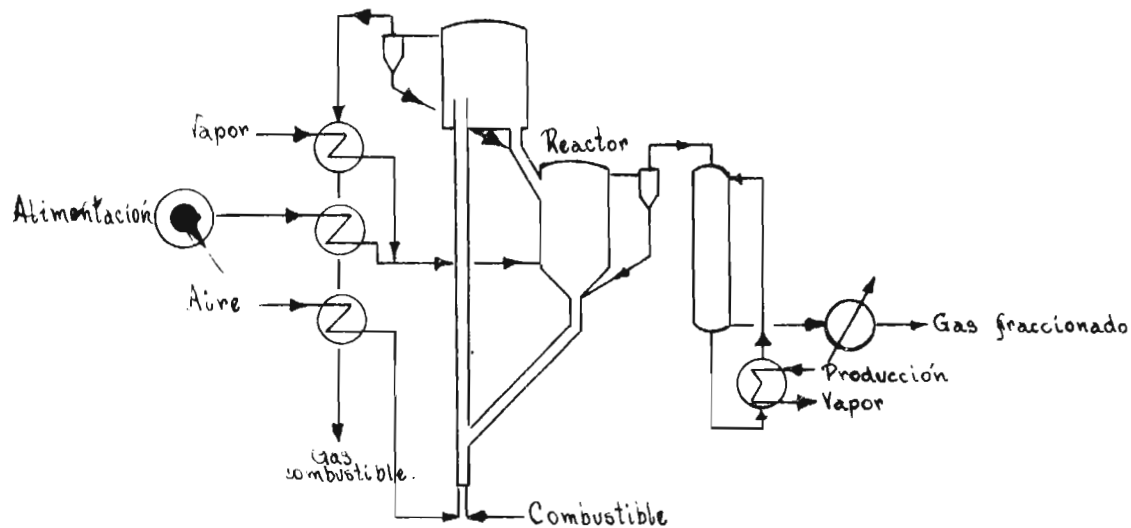


PROGRESO STEEL CORP.
OF AMERICA
DIAGRAMA No. 8



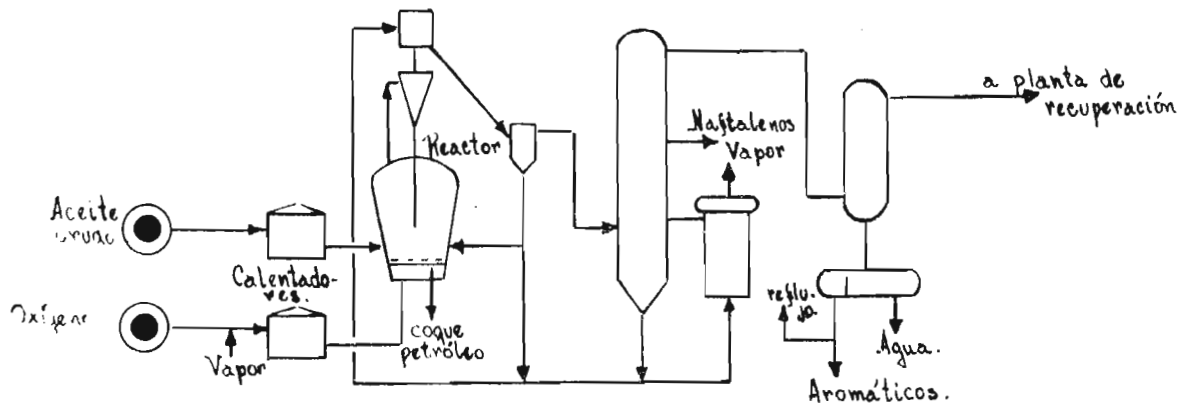




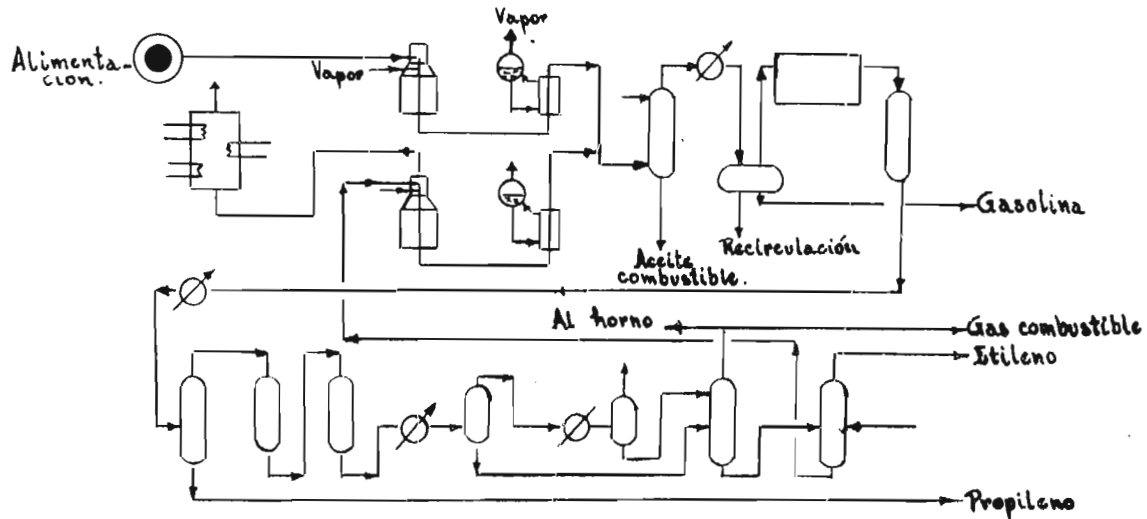


PROCESO	LURGI-RUBRAS
DIAGRAMA	No. 11

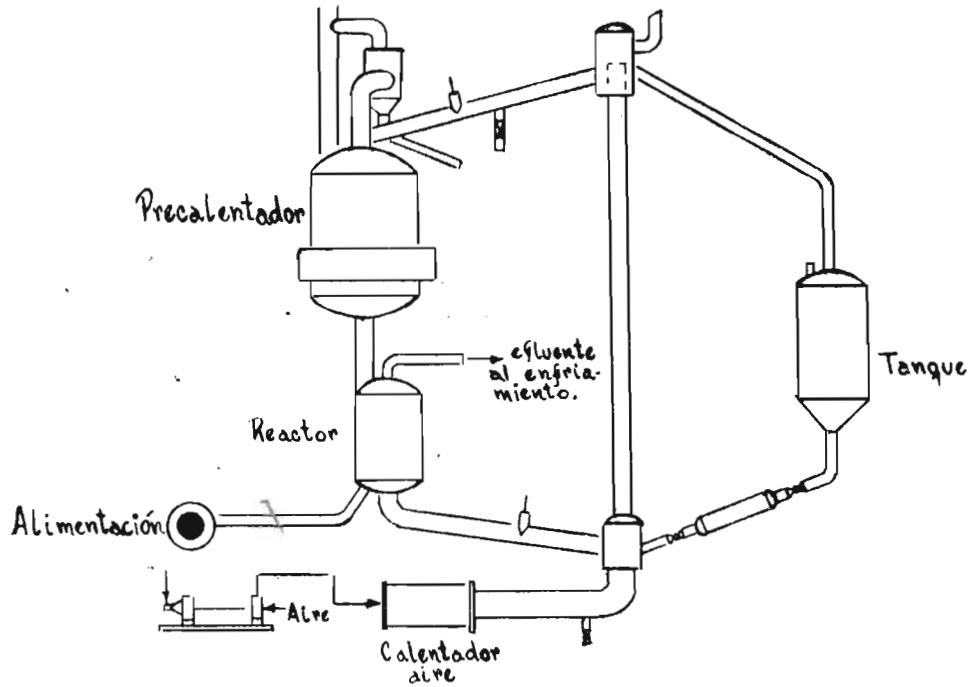




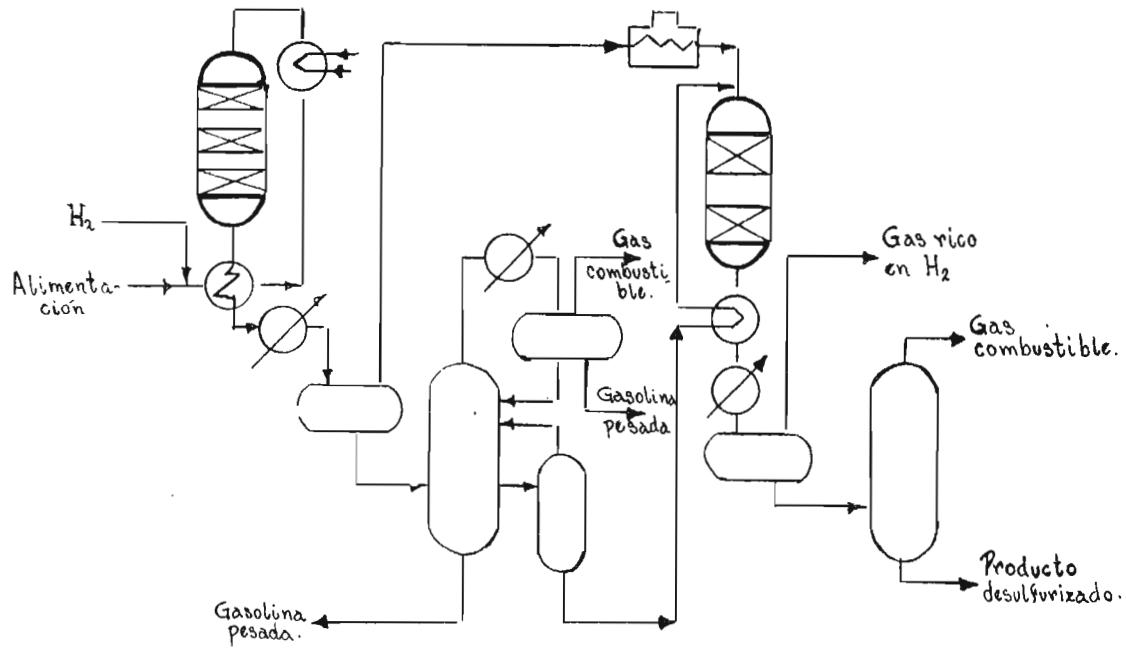
PROCESO BASF -
ANILIN & SODA F
DIAGRAMA No. 12



PROCESO LINDE
DIAGRAMA No. 13



PROCESO PHILLIPS
PETROLEUM CO.
DIAGRAMA No. 14



PROCESO FRANCES
I. F. P.
DIAGRAMA No. 15

A P E N D I C E

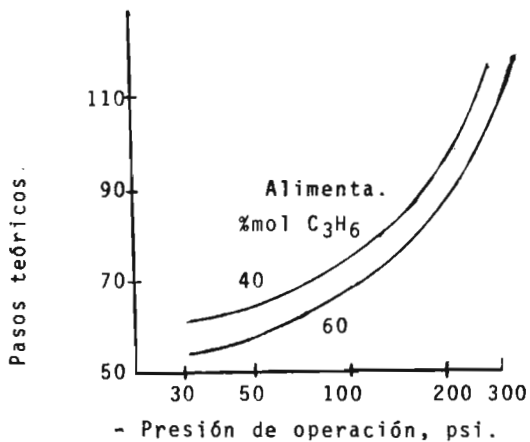


FIGURA 1.

Número de pasos teóricos requeridos en la separación, de Propano-Propileno basándose en el reflujo mínimo de 1.2 veces.

Fracccionación a baja presión
Compresión en los domos.

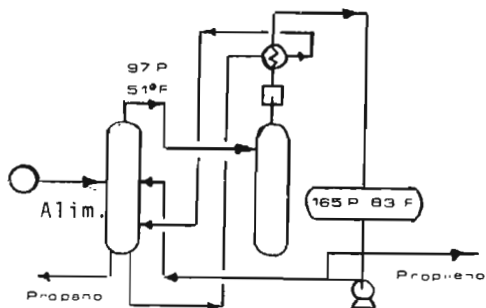


FIGURA 2

Fracccionación baja presión.
Compresión en los fondos.

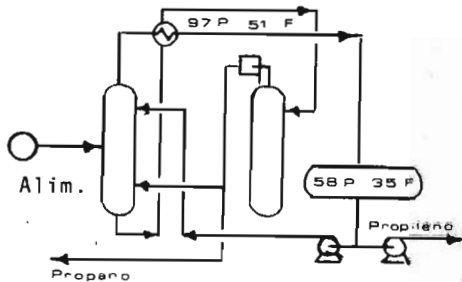


FIGURA 3.

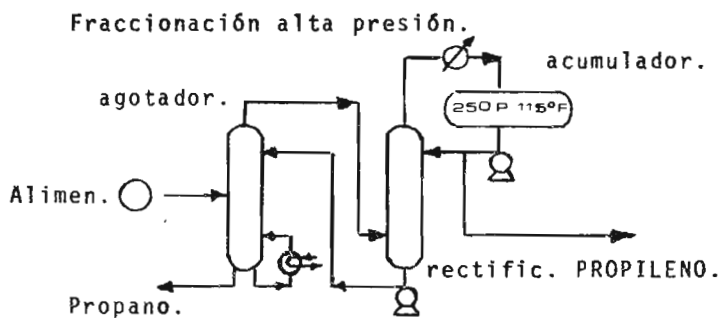


FIGURA 4.

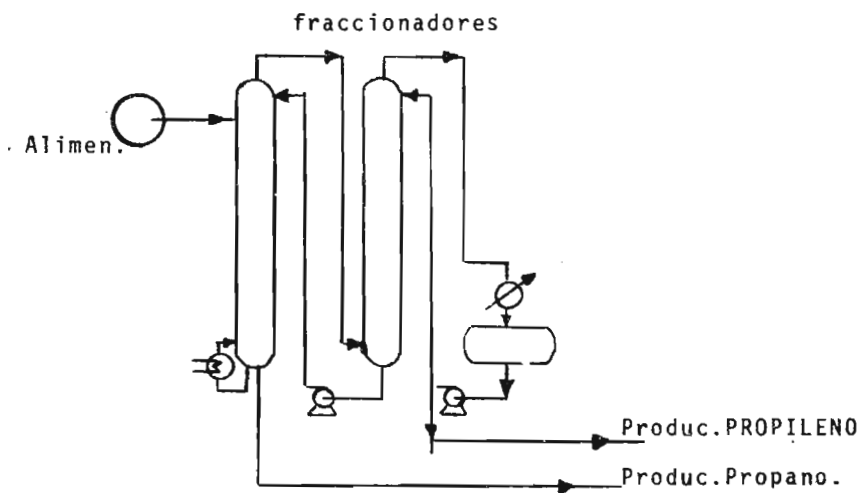


FIGURA 5

Sistema de destilación, cuya presión lo suficientemente alta sirve para el enfriamiento del agua condensada de reflujo.

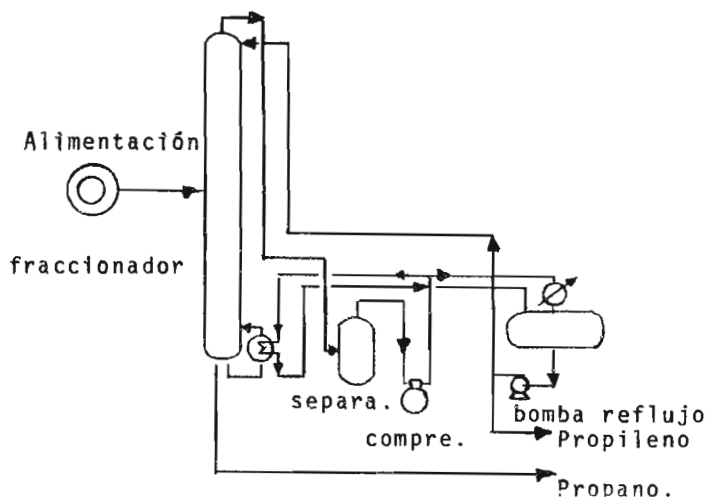


FIGURA 6.

Sistema para alta purificación de Propileno, requiere de un sistema de compresión para condensar el reflujo por sólo una torre.

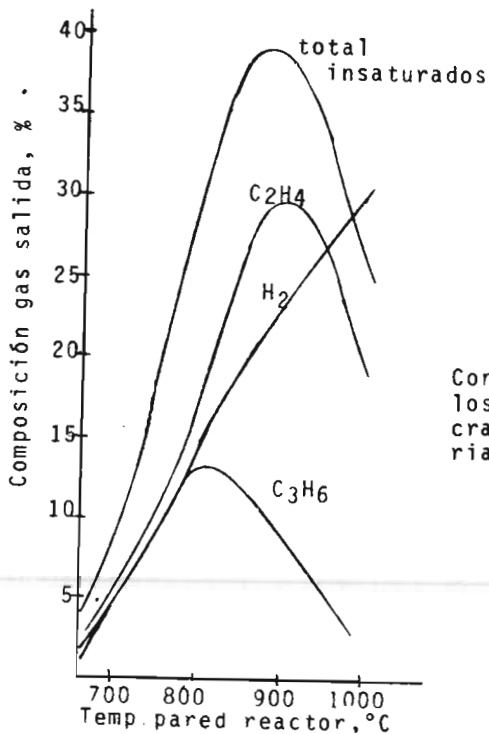


FIGURA 7.

Contenido de olefinas de los gases de salida del cracking de propano a varias temperaturas.

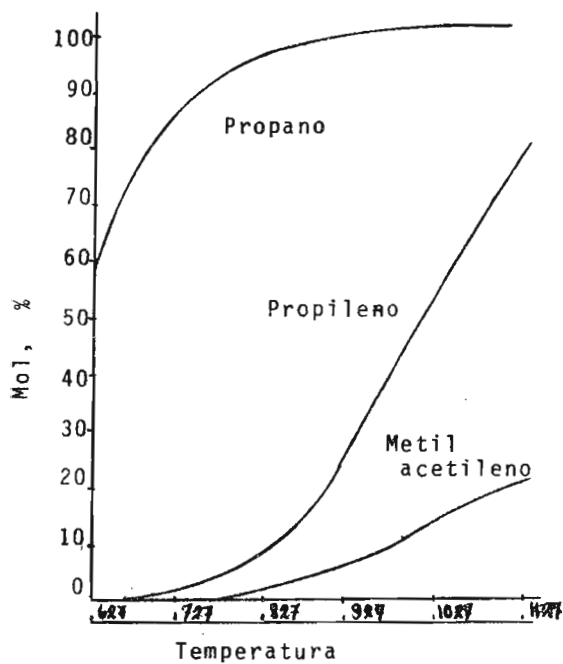


FIGURA 8.
Equilibrio en la deshidrogenación de propano a 1 atmosfera.

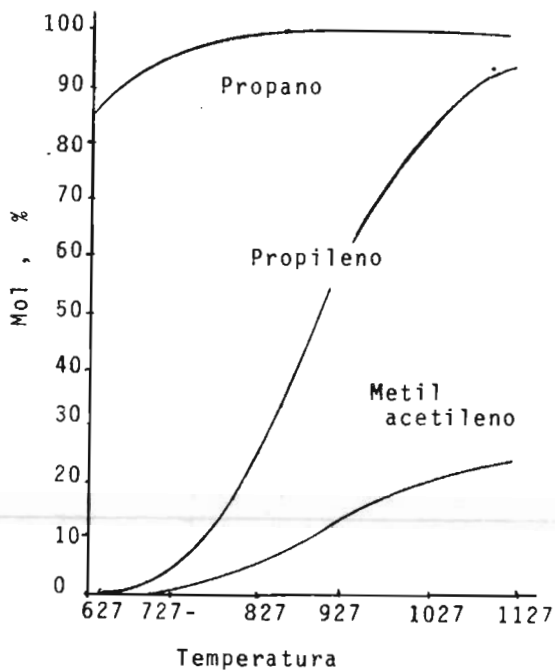


FIGURA 9
Equilibrio en la deshidrogenación de propano a 0.23 at. (7 pulg. Hg absolutas).

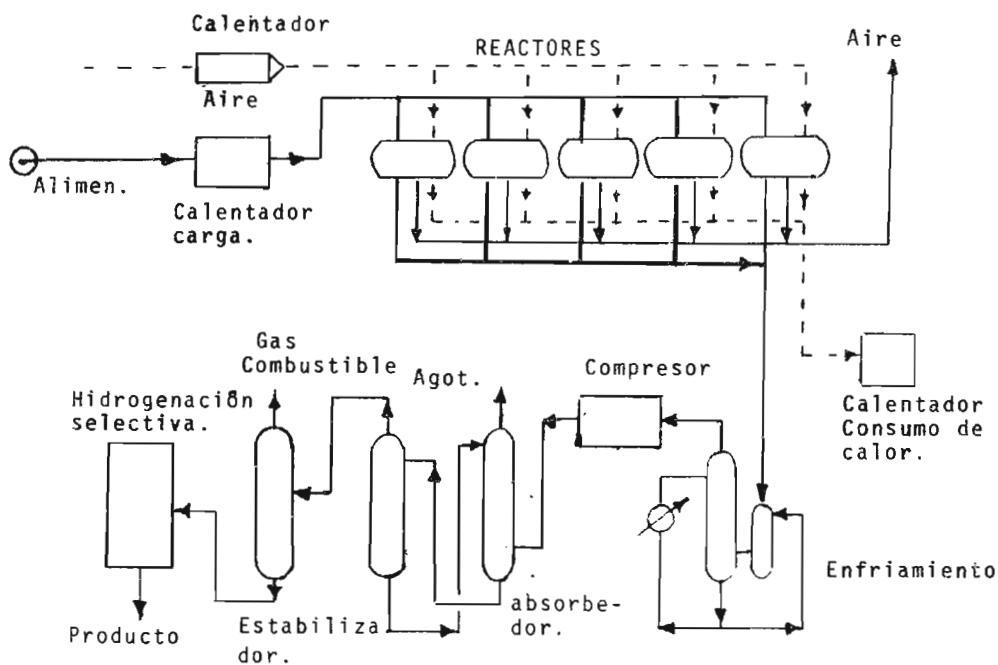


FIGURA 10

Proceso de Deshidrogenaci3n de
HOUDRY.

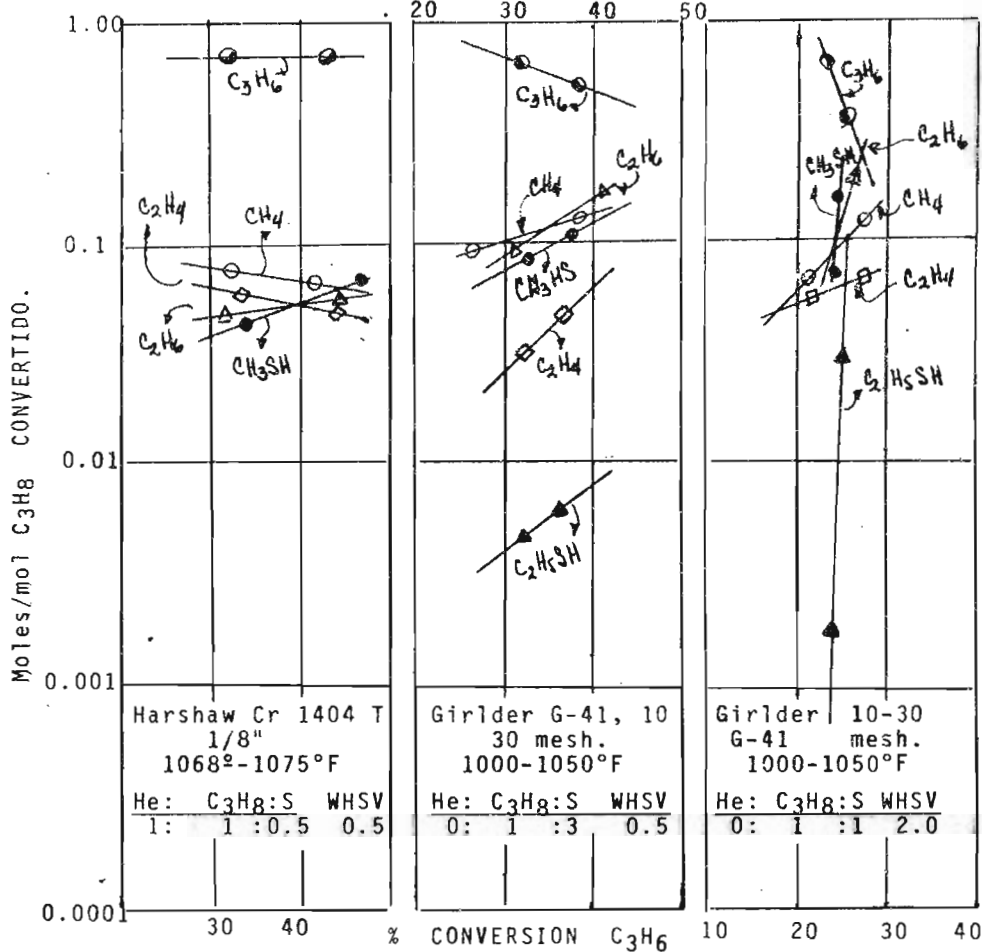
% CONVERSION C_3H_6 

FIGURA 11.

Deshidrogenación de Propano en presencia de Azufre. Relación de Helio- propano y azufre.

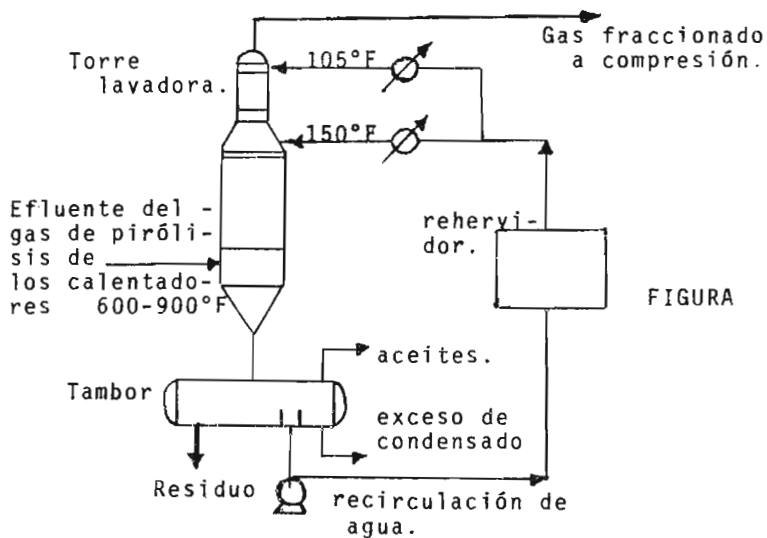


FIGURA 12.

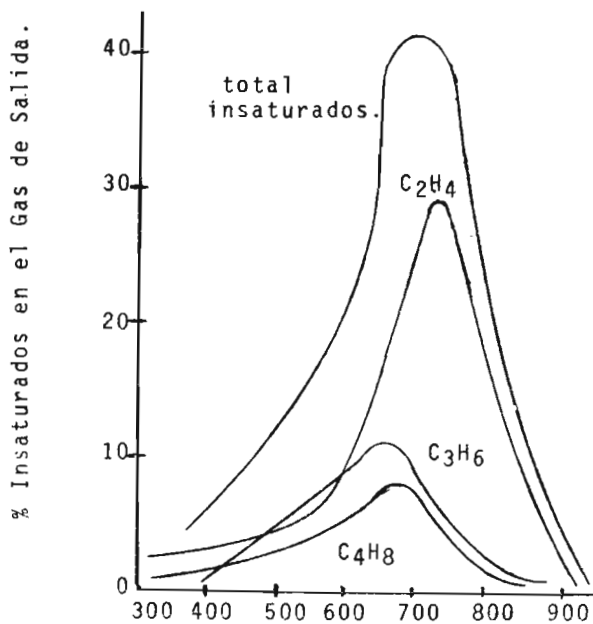


FIGURA 13.

Efecto de la temperatura en la producción de olefinas de n-butano.

Temperatura de pared del reactor, °C.

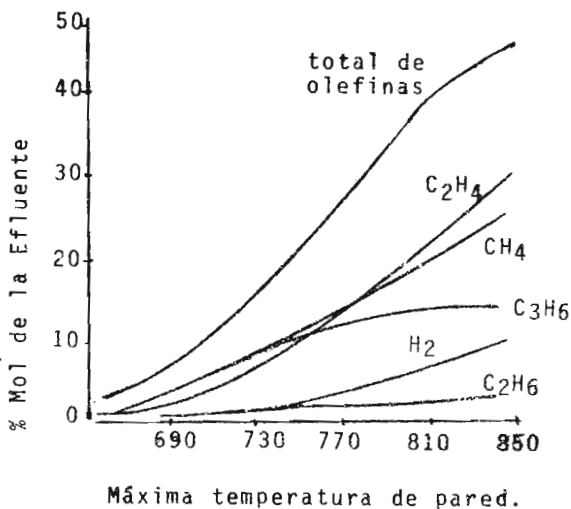


FIGURA 14

Efecto de la temperatura de la efluente de distribución de producto.

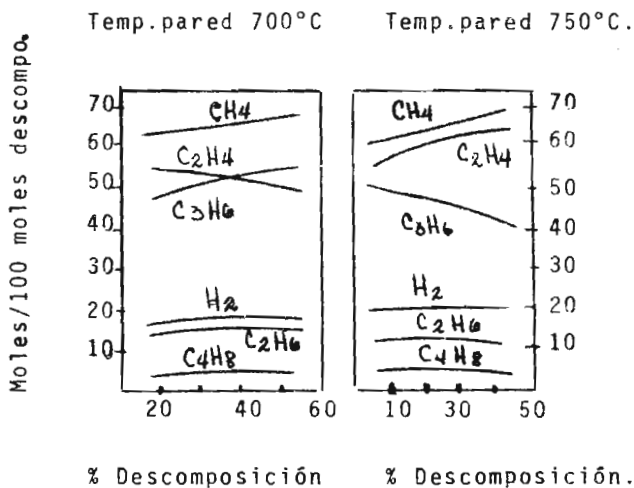


FIGURA 15

Efecto de conversión sobre selectividad de producto a temperatura de 700°C y 750°C.

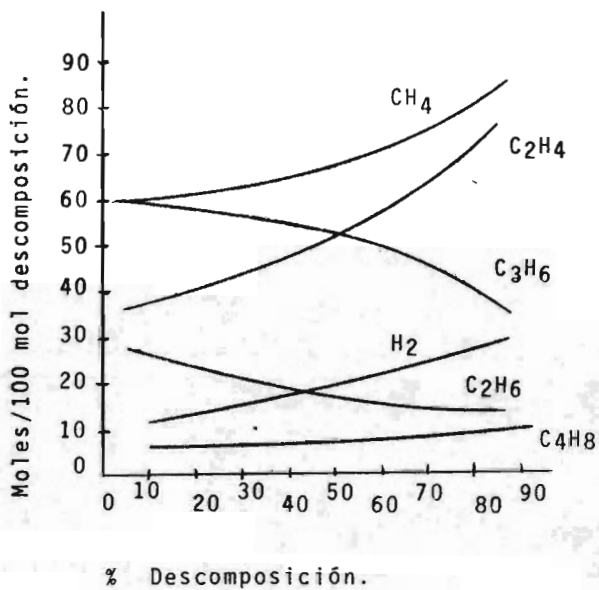


FIGURA 16.

Efecto de conversión sobre la selectividad de producto.

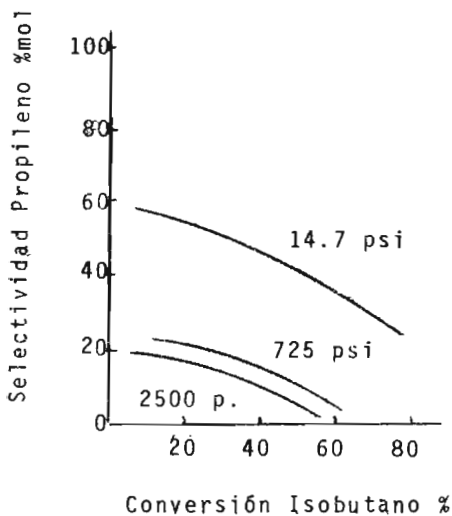


FIGURA 17

En la pirólisis de isobutano la selectividad de Isobutileno decrece con la conversión y presión.

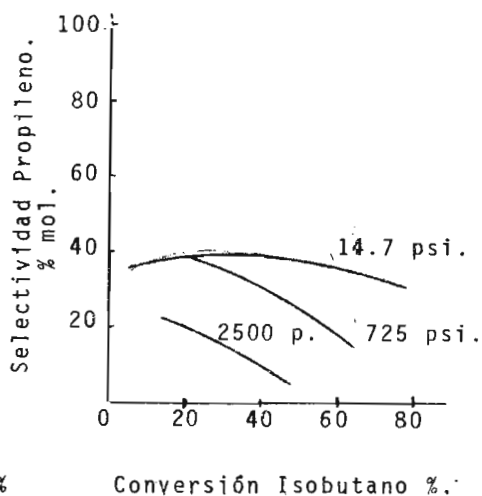


FIGURA 18.

En la pirólisis de isobutano la selectividad de Propileno es siempre constante a presión atmosférica.

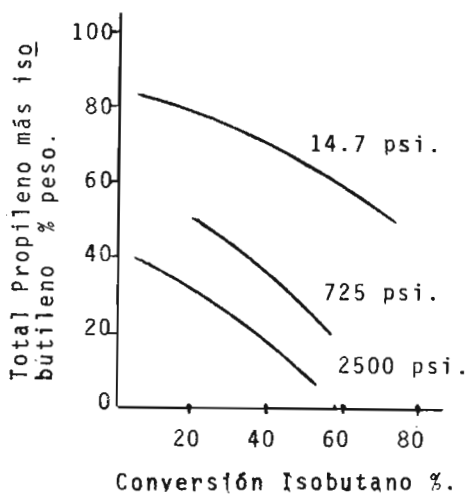


FIGURA 19-A.

En la pirólisis de isobutano la alta selectividad total se obtiene mejor a presiones más bajas.

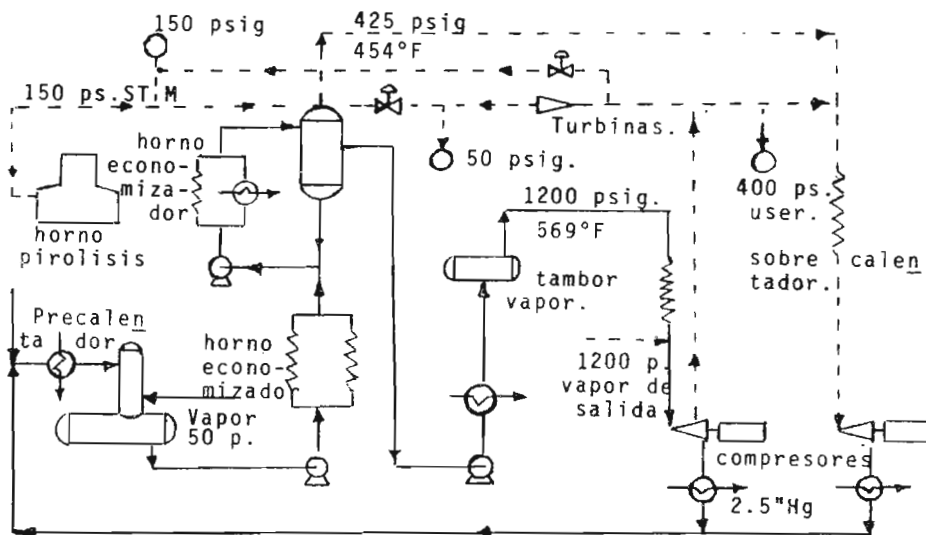


FIGURA 19-B.
Sistema de vapor usado en Maruzen.

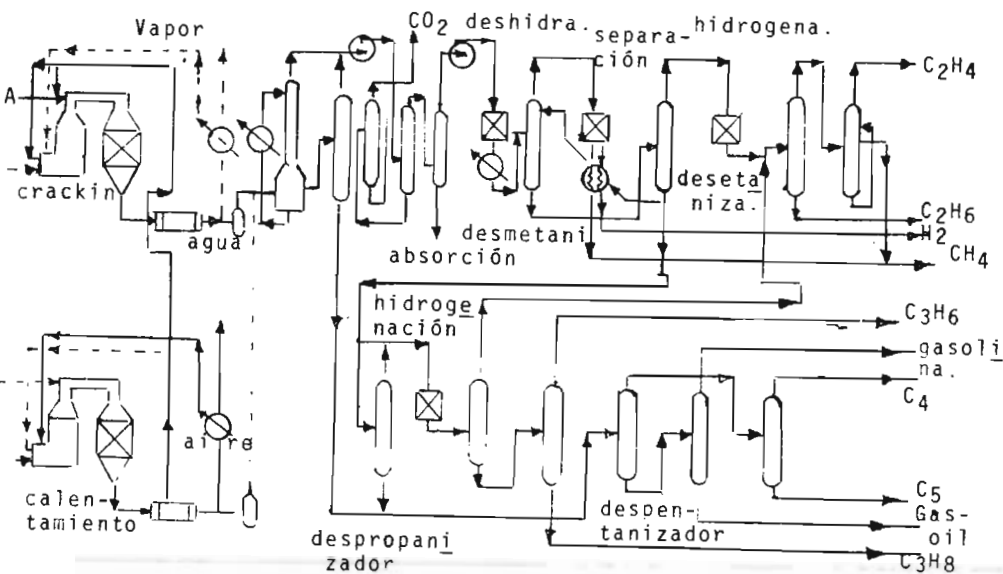


FIGURA 20.
Proceso Cíclico ONIA-GEGI

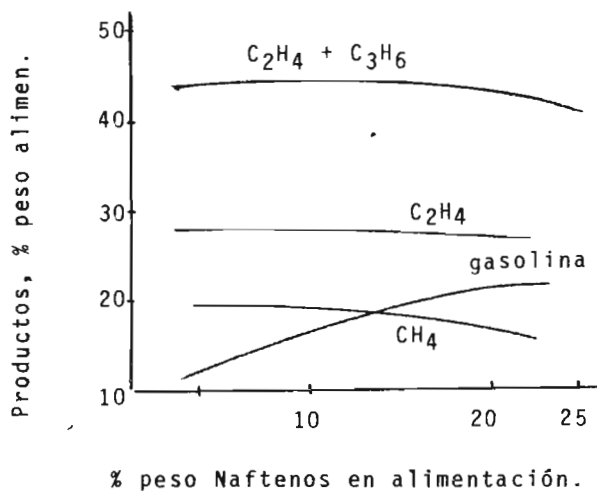


FIGURA 21.

Variación de varios productos por el contenido de naftenos en la alimentación.

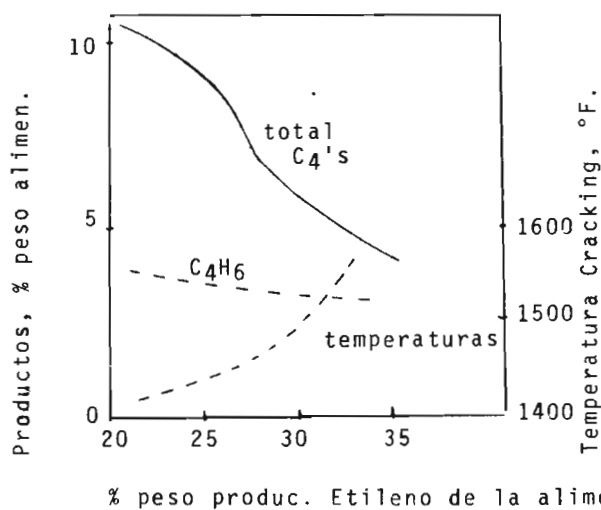


FIGURA 22

Variación de butilenos y C4's respecto a la producción de Etileno y temperatura de cracking.

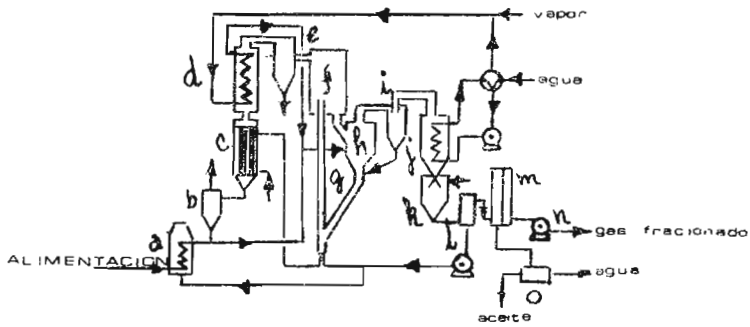


FIGURA 23 A.

Proceso Lurgi.

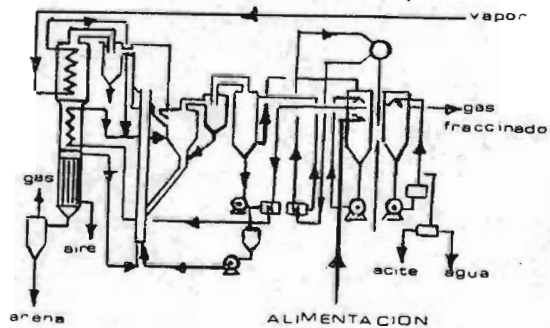


FIGURA 23 B.

Nuevo diseño del Proceso Lurgi.

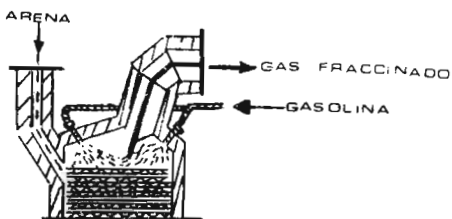


FIGURA 24.

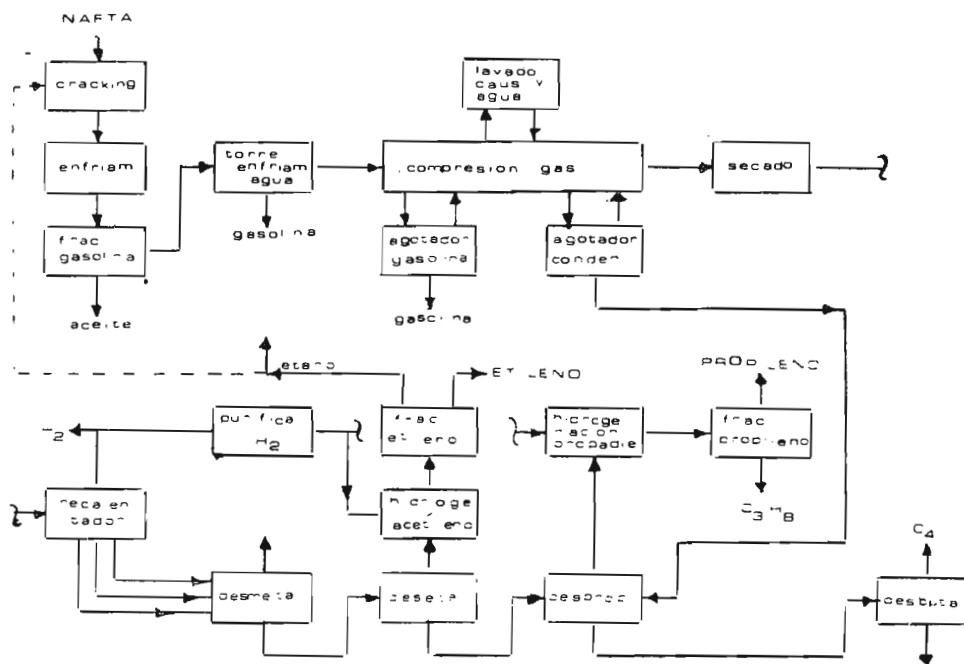


FIGURA 25.

Sistema de Recuperación Comercial.

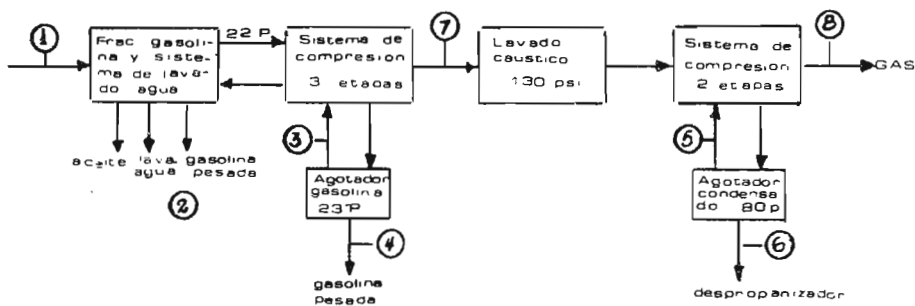


FIGURA 26.

Sistema de Recuperación Convencional

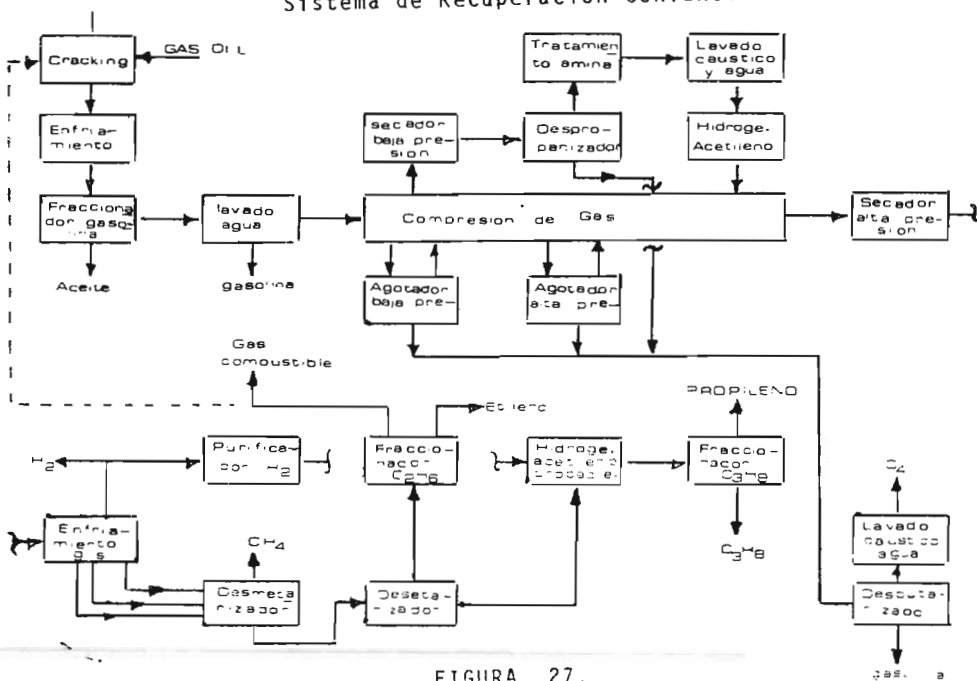
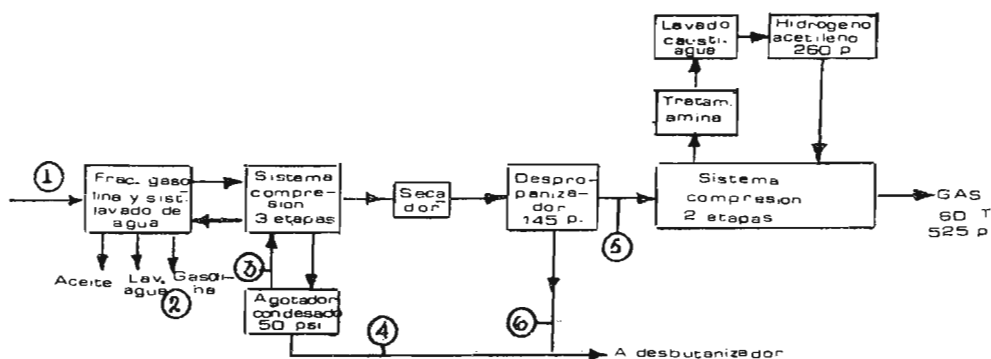


FIGURA 27.

TABLA DE LA FIGURA 26.

CORRIENTE NO.	MOL/HR. DE HIDROCARBUROS.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Efluente del calentador excluyendo el aceite combus.	Gasolina pesada	Agotador de gasolina		Agotador de condensado		Gas para lavado cáustico	Gas para secadores
		OHD	BTMS	OHD	BTMS			
H ₂	778.2	0.1	0.7		13.8		778.1	778.1
C ₁	1535.5	0.2	5.3		131.1		1536.3	1536.3
C ₂ ⁻ + C ₂	2608.0	0.9	33.0		877.1	1.4	2607.1	1605.7
C ₃ ⁻ + C ₃	1259.0	1.2	58.9		412.3	512.9	1257.8	744.9
C ₄ 's	852.0	2.1	120.9	7.9	78.2	671.0	842.0	171.0
C ₅ y más pesados.	826.3	100.5	45.0	467.6	3.5	250.0	258.2	8.2
	7859.0	105.0	263.8	475.5	1516.0	1435.3	7278.5	5843.2



CORRIENTE NO.	MOL/HR DE HIDROCARBUROS.					
	1	2	3	4	5	6
	Efluente del calentador excluyendo el aceite combus.	Gasolina pesada	Agotador OHD BTMS		Despropanizador. OHD BTMS	
H ₂	778.2	0.0	1.2		778.2	
C ₁	1535.5	0.1	11.6		1535.4	
C ₂ + C ₂	2608.0	0.7	79.7		2607.3	
C ₃ + C ₃	1259.0	2.4	151.8		1249.6	7.0
C ₄ 's	852.0	8.0	208.8	125.9	14.3	703.8
C ₅ y más pesados	826.3	226.1	10.3	517.8		82.4
	7859.0	237.3	463.4	643.7	6184.8	793.2

FIGURA 28.

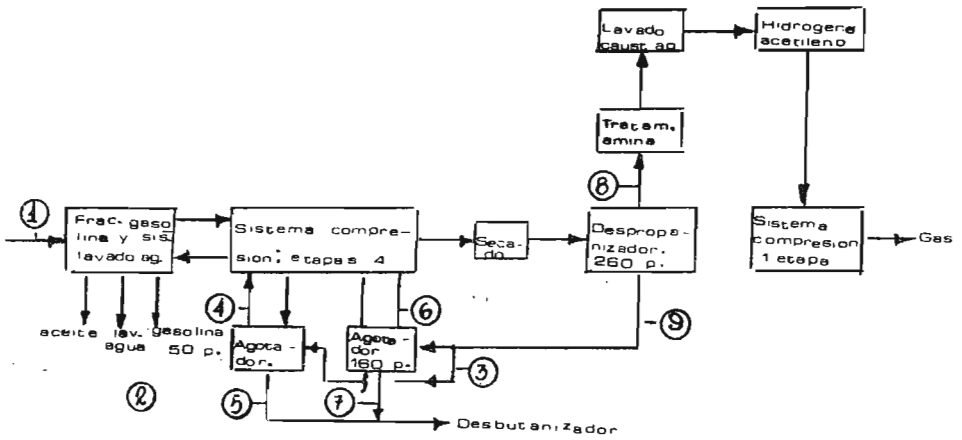


FIGURA 29

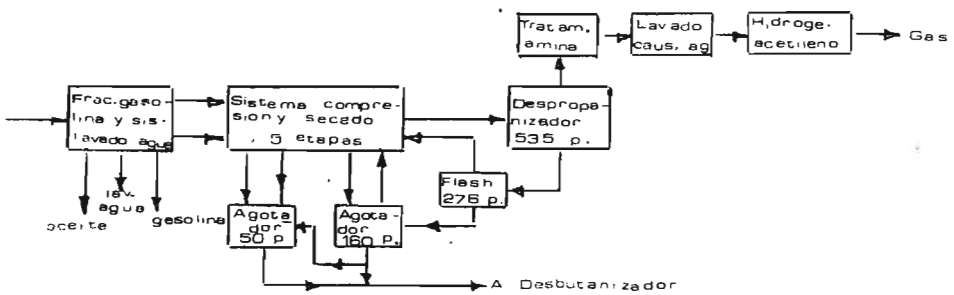


FIGURA 30.

TABLA DE LA FIGURA 29

CORRIENTE	MOL/HR DE HIDROCARBUROS.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Efluente del calentador excluyendo el aceite comb.	Gasolina pesada	Diluyente al agotador LP	Agotador de baja presión.		Agotador de alta presión.		Despropanizador.	
				OHD	BTMS	OHD	BTMS	OHD	BTMS
H ₂	778.2	0.0		0.4		3.2		778.2	
C ₁	1535.5	0.1		4.3		34.0		1535.4	
C ₂ + C ₂	2608.0	0.7	0.5	27.1		249.1		2607.3	4.5
C ₃ + C ₃	1259.0	2.4	2.4	49.4		480.8		1256.6	23.0
C ₄ 's	852.0	8.0	37.4	75.4	59.9	74.2	769.8	14.3	372.7
C ₅ y más pesados.	826.3	226.1	2.9	3.0	355.8	1.2	244.4		29.2
	7859.0	237.3	43.2	159.6	415.7	842.5	1014.2	6191.8	429.4

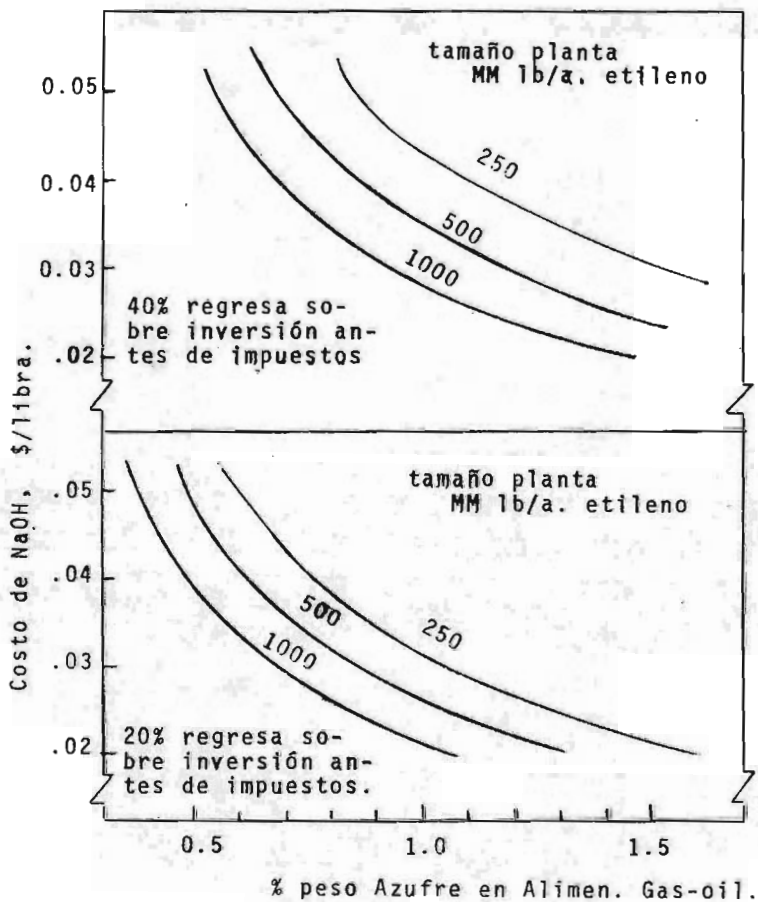


FIGURA 31.

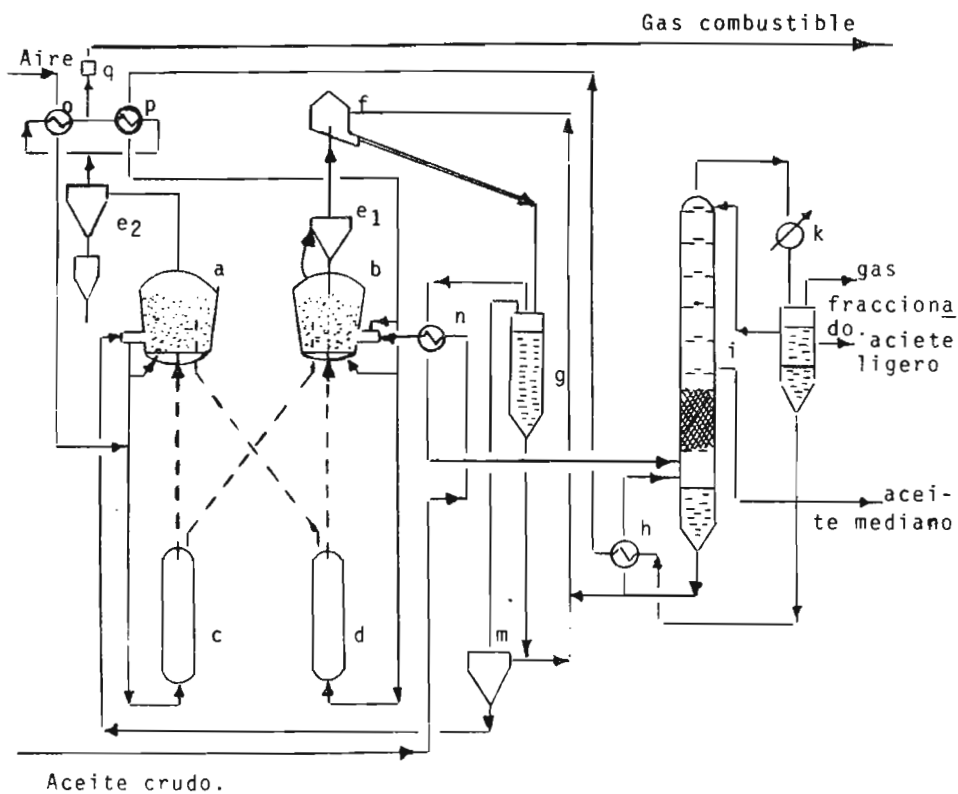


FIGURA 32.

Proceso de flujo fluidizado Badische.

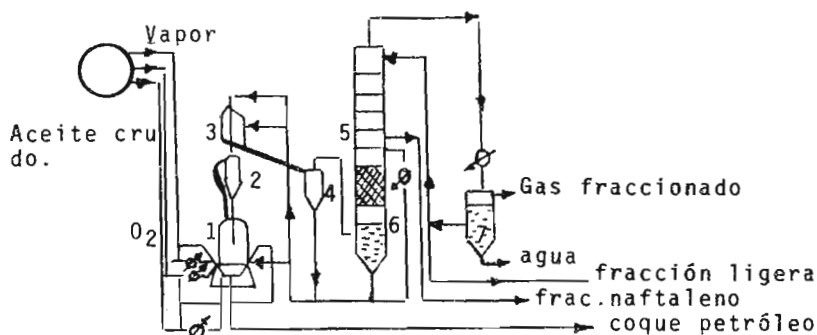


FIGURA 33.

Proceso de cracking con Coque fluidizado.

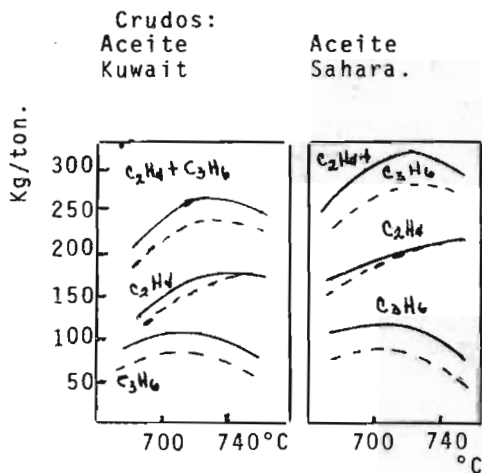


FIGURA 34

Temp. cracking Vs. Produc. de Propileno-etileno.

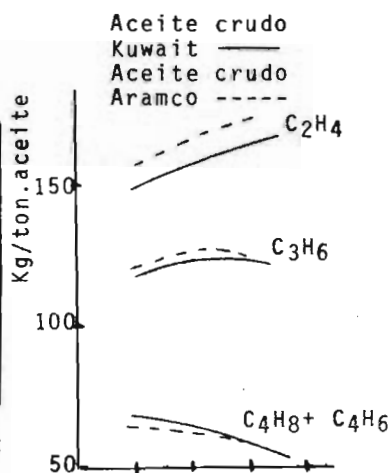


FIGURA 35

Temp. cracking de dos aceites crudos Vs. producción.

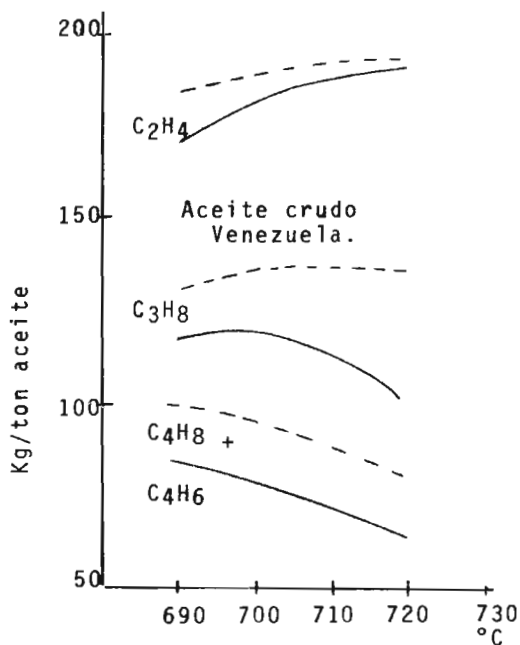


FIGURA 36.
Resultados de Cracking.

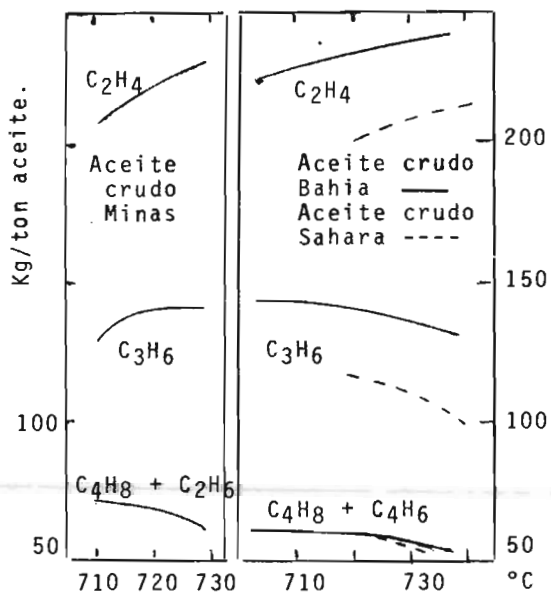


FIGURA 37
Temp. cracking
Vs. Producción.

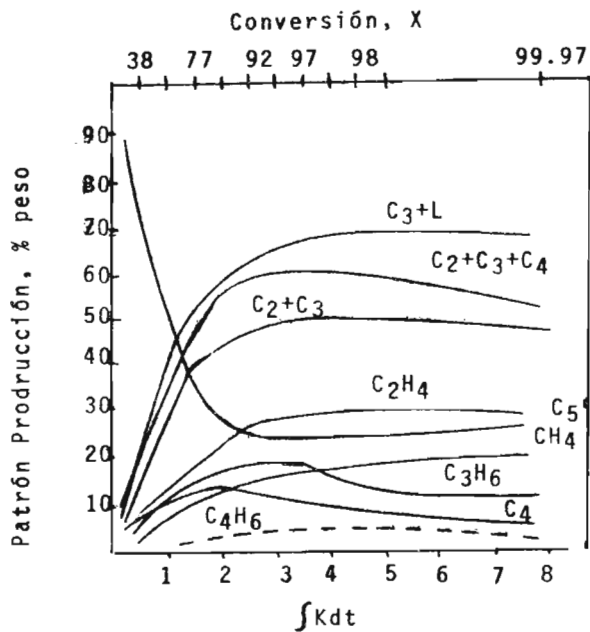


FIGURA 38

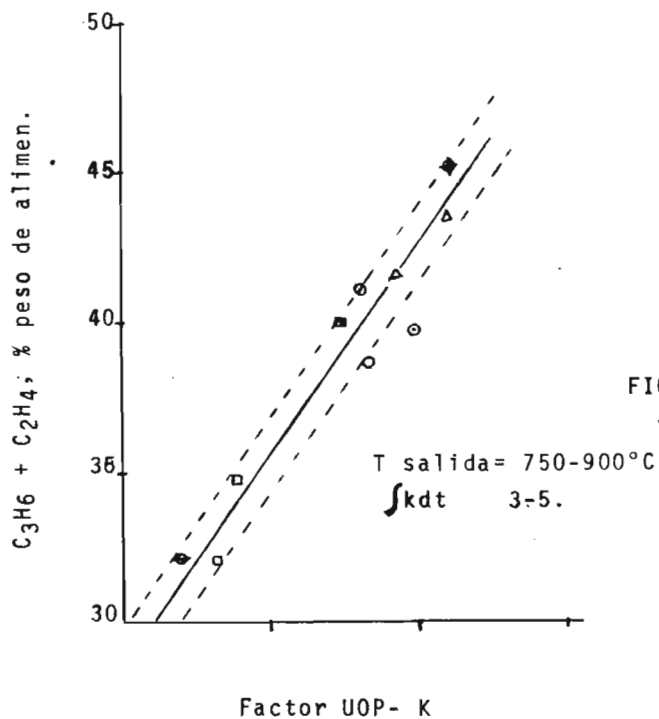


FIGURA 39

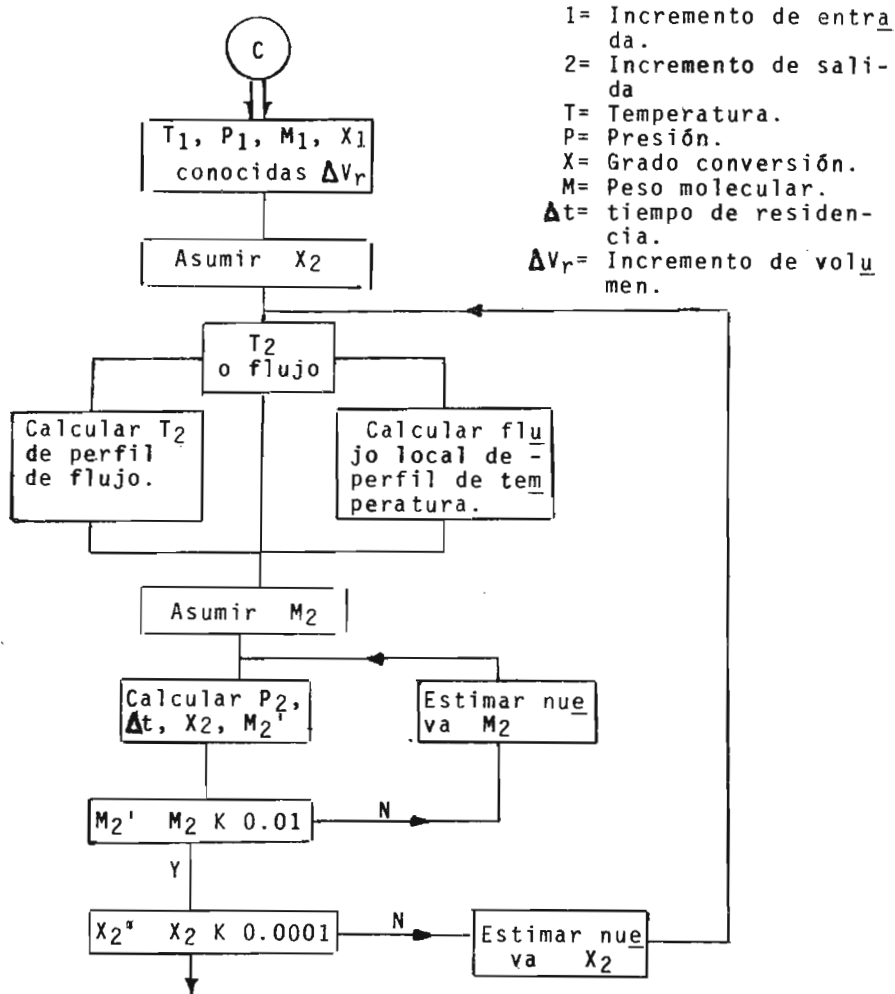


FIGURA 40.

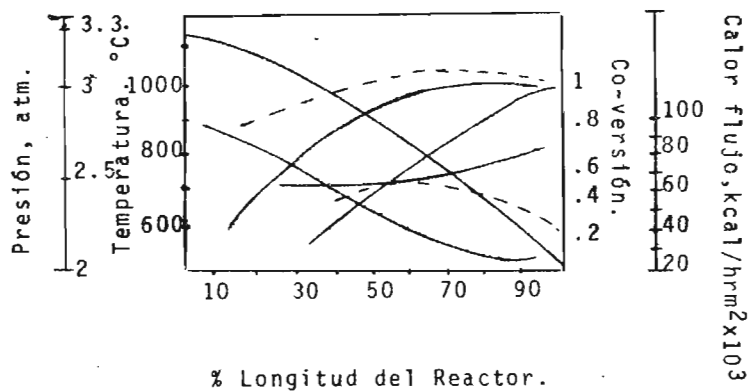


FIGURA 41.

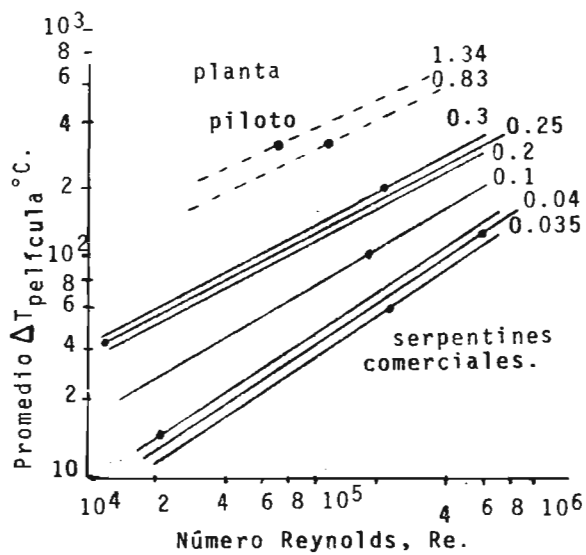
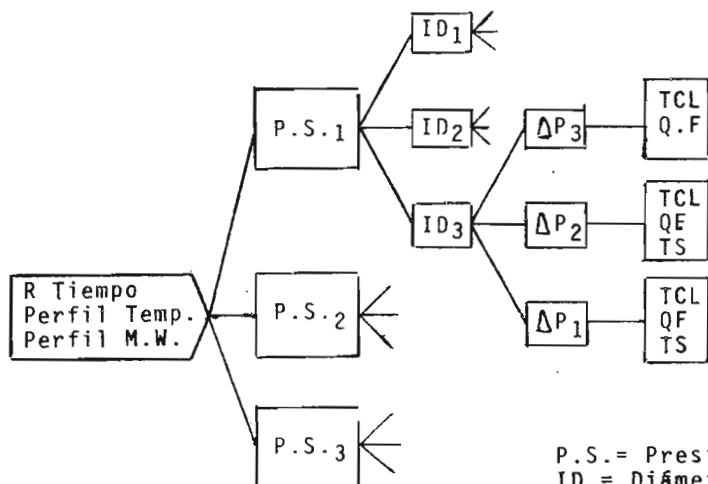


FIGURA 42.



P.S. = Presión salida
 ID = Diámetro interior tubo.
 P = Caída presión - diseñada.
 TCL = Long. tubo o ser pentin total.
 QF = HC Thruput.
 TS = Temp. máx. tubo.

FIGURA 43.

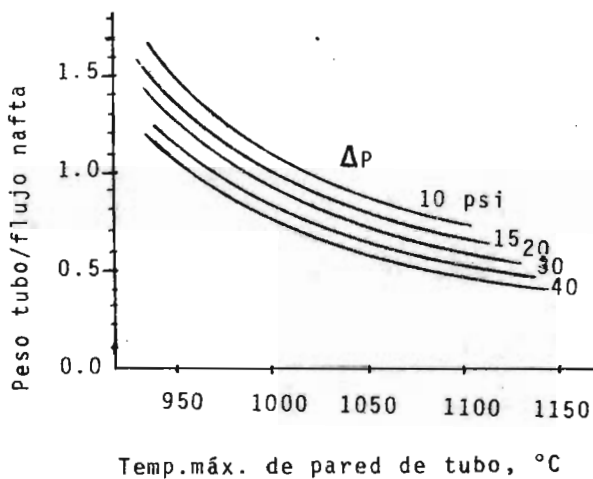


FIGURA 44

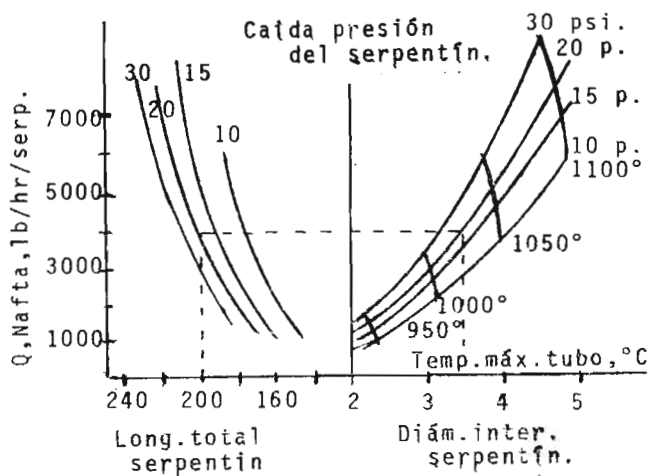


FIGURA 45

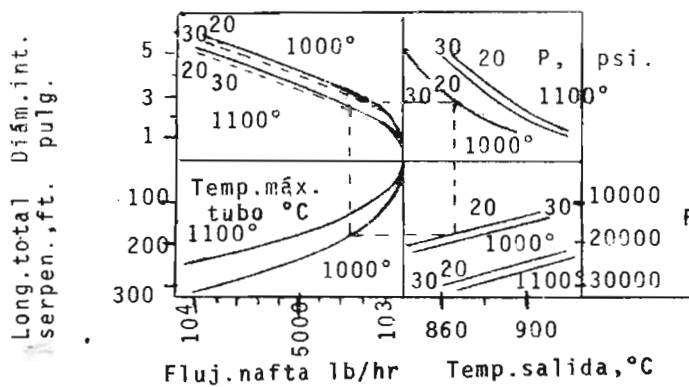


FIGURA 46.

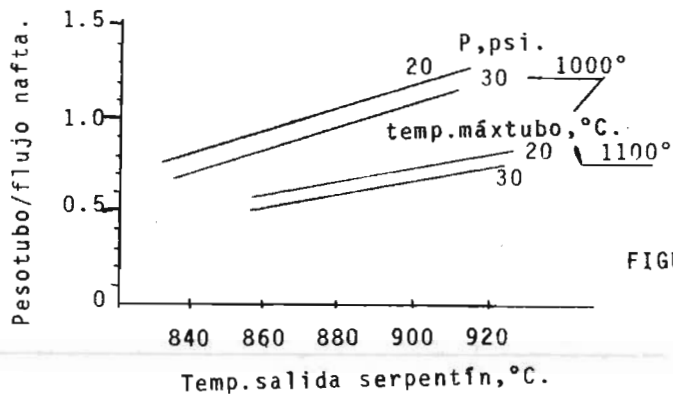


FIGURA 47.

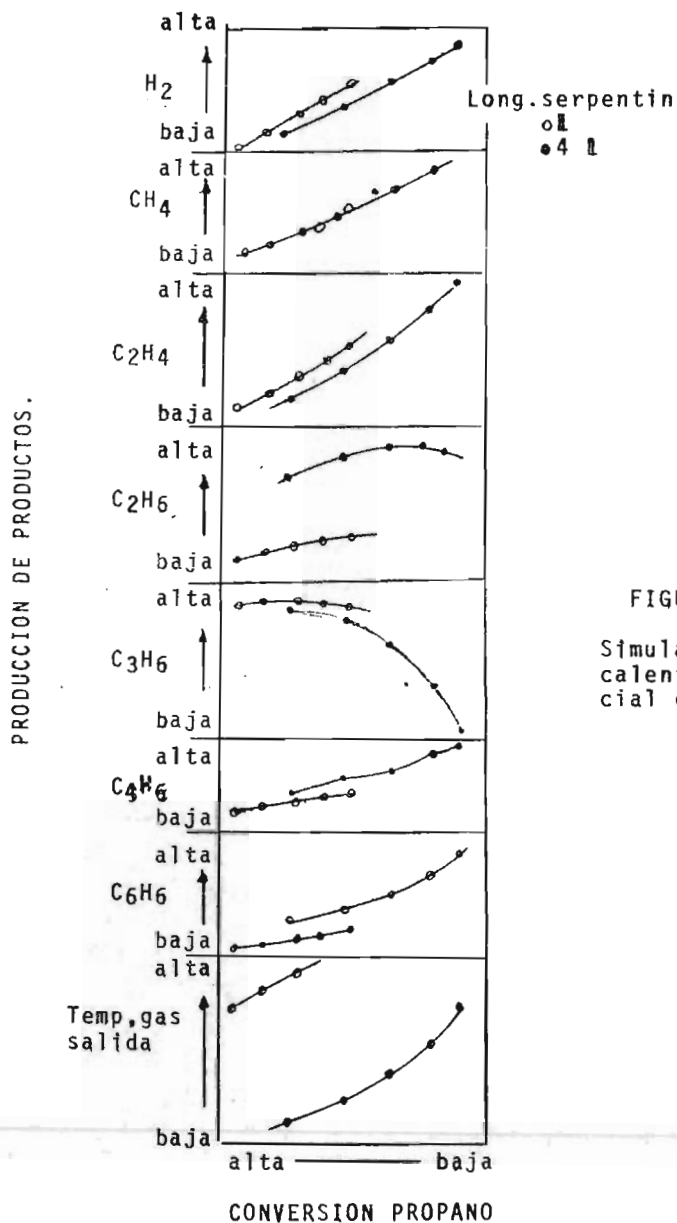


FIGURA 48

Simulación de un calentador comercial de propano.

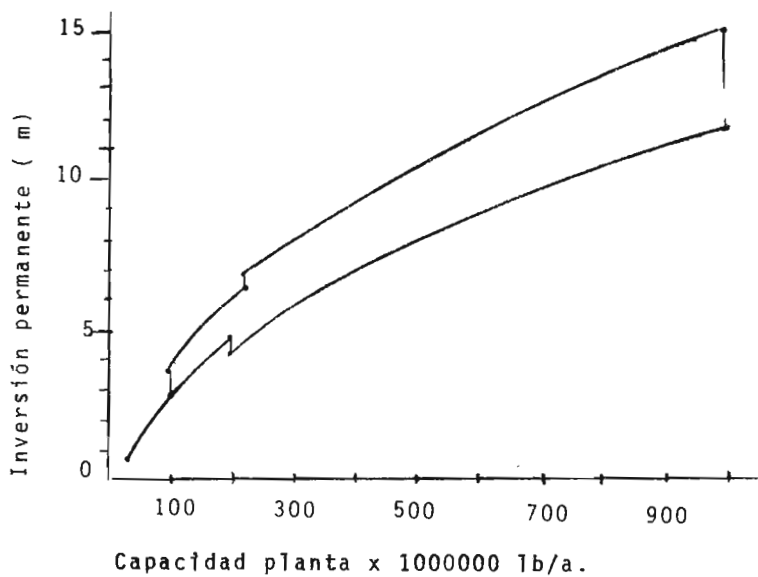


FIGURA 49.

Inversión permanente en una
planta.

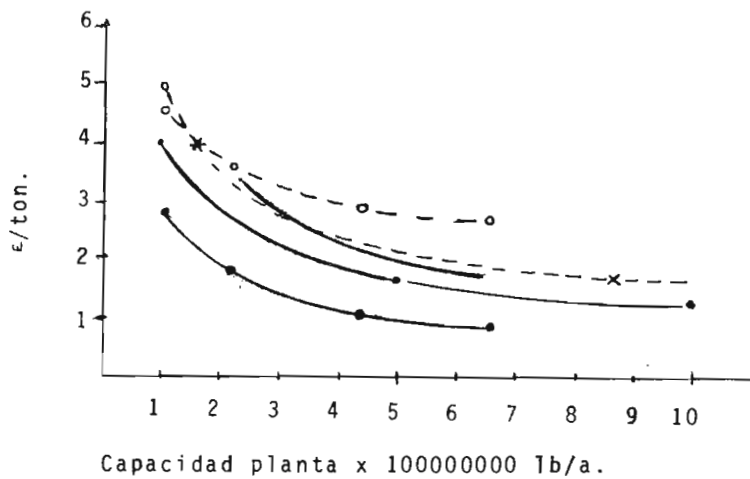
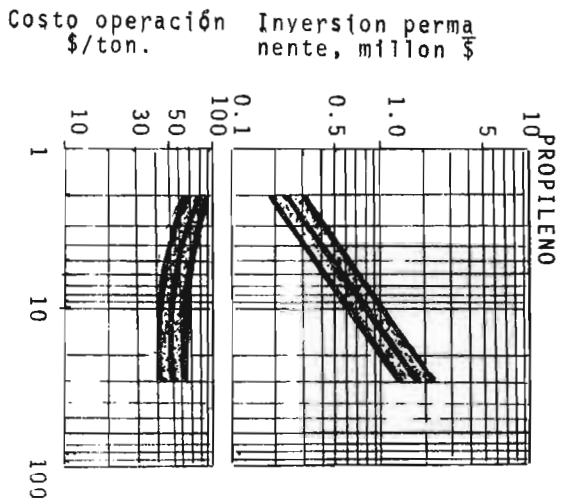


FIGURA 50.

Costos de Operación y mantenimiento.



Capacidad, Miles de ton/año.

FIGURA 51.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA.

1. Alvin H. Weiss. Hydrocarbon Processing. Abril 1968, Vol 47, No.4 pag. 123-27.
2. Andre Oche, Claude Paul, Jacques Sarlabous. Hydrocarbon Processing. Mayo 1964, Vol. 43, No.5 pag. 161-64.
3. J.R. Fair, W.L. Bolles, W.R. Nisbet. Chemical Eng. Progress. Dic. 1958, Vol.54, No.12. pag. 39-46 *purificación de etileno*
4. I. Lichtenstein. Chemical Eng. Progress. Dic. 1964, Vol.60, No.12. pag.64-68 *Design craking furnace (simulacion)*
5. Joshep M. Ascrizzi. Hydrocarbon Processing. Abril 1967, Vol.46, No.4 pag. 139-40.
6. R.E. Kinney, D.J. Crowley. Indus. and Eng. Chemistry. Feb. 1954, Vol.46, No.2. pag. 258-61 *Pyrolysis de Hydrocarbon C₂-C₃*
7. H.J. Hepp, F.E. Frey. Indus. and Eng. Chemistry. Feb. 1954, Vol.45, no.2. 410-14. *NO SIRVE*
8. Paul Schalfeld. Hydrocarbon Processing. Julio 1963, Vol. 42, No.7. pag.145-48.
9. Proceso. Chemical Eng. Progress. Sept. 1952. Vol.48, No.9. pag. 157-59. *Etileno - Propileno v.o. craking termico*
10. William J. Knapp. Hydrocarbon Processing. Oct. 1968, Vol.47, No.10. pag. 111-14.
11. Peter W. Sherwod. Petroleum Refiner. Nov. 1951, Vol. 30, No.11. pag. 157-60. *No está Vol. 58 potae node*
12. Samuel Sandler, Yu-ho Chung. Indus. and Eng. Chemistry. Mayo 1961, Vol.53, No.5. pag. 391-94. *High-Temperature de pyrolysis para n-Butano*
13. R.A. Duckworth. Chemical and Eng Progress. Feb. 1968. pag. 67-77 *Process de Esterilizacion Filtracion*

No estar
estas pag.

14. W. Eugene Guccione. Chemical Eng. Progress. Nov. 1963, Vol. 59, No.11 pag. 196-98.
15. F.L. Jaggu, R.F. Holland Hydrocarbon Processing. Abril 1967, Vol. 46, No.3 pag. 137-42. X
16. J.P. Cartry, M. Lemee, M. Viguier. Hydrocarbon Processing. Abril 1967, Vol. 46, No.3 pag. 131-36. X
17. Adolph Steinhofer, O Frey H. Nonnenmacher, Hydrocarbon Processing. Agos. 1965, Vol. 44 No.8. pag. 134-42, X
18. Adolph Steinhofer. Hydrocarbon Processing. Julio 1963, Vol. 42, No.7. pag. 1190-124. ✓
19. L. Marshall, H.B. Zasloff. Chemical Eng. Progress. Oct. 1969, Vol.65, No.10. pag. 65-73. X
uso de Gas Oil para producir Etileno
20. G.A. Mills, R.E. Aswill, T.L. Gresham. Hydrocarbon Processing Sept. 1967, Vol. 46, No.9. pag. 121-26. X
21. J.A. McConnell. Hydrocarbon Processing. Dic. 1963, Vol. 42, No.12 Pag. 97-98. X
Regeneración molecular del propileno con Aluminio
22. J.W. Laibe. Chemical Eng. Progress. Abril 1965, Vol.61, No.4 pag. 29-32. X
Algunos usos del propileno y etileno
23. E.R. Hafslund. Chemical Eng. Progress. Sept. 1969, Vol.65, No. 9. pag. 58-64. X
Destilación Extractiva
24. W.W. Smuck. Chemical Eng. Progress. Junio 1963, Vol. 59, No.6. pag. 64-66. X
Características de operación para el propileno en fracción destilada
25. J. Loftus. Chemical Eng. Progress. Dic. 1970, Vol. 66, No.12. pag. 53-58. X
Reliability en plantas de Etileno
26. C.F. Montgomery. Hydrocarbon Processing. Mar. 1966, Vol. 45, No.3. pag. 135-36. X

27. Anthony J. Piombino. Chemical Week.
Mayo 1970. pag. 71-75
28. S.M. Franck, J.R.Lambrich. Hydrocarbon Processing. X
Abril 1966, Vol.45, No.4.
pag. 199-202.
29. Proceso. Industry and Business.
Chemical Eng. Progress.
Agos. 1968, Vol. 64, No.8.
pag. 26-27.
30. C.R. Griwold, R.P. Van - Hydrocarbon Processing. X
Driesen. Mayo 1966, Vol.45, No.5.
pag. 153-58.
31. J.L. de Blicck, A.G. Go- Hydrocarbon Processing. X
sens. Marzo 1971, Vol. 50, No.3.
pag. 77-80.
32. T. Matsunami, Y. Suxuka- Hydrocarbon Processing. X
wa, G. Nawata. Nov. 1970, Vol. 49, No.11.
pag. 121-26.
33. Dr. Alvin H. Weiss. Hydrocarbon Processing. ✓
Oct. 1969, Vol. 48, No.10.
pag. 125-35.
34. Proceso. Hydrocarbon Processing. X
Junio 1971, Vol.50, No.9.
pag. 177-82.
35. J.L. Blicck, H.J. Cijfer Hydrocarbon Processing. R
R,R. Jungerhans. Sep. 1971, Vol.50.No.9.
pag. 177-82. *Tablas de conversión
de pirólisis (oleos)*
36. A. John Gambro, Kurt Muez Hydrocarbon Processing.
M. Abrahams. Marzo 1972, Vol. 51, No.3.
pag. 73-82. *optimización de Etileno*
37. R.I. Silsby, N.E. Ocker- Hydrocarbon Processing.
bloom. Marzo 1972, Vol.51, No.3
pag. 83-88. *Etileno, demanda, olef.*
38. Adalbert Farkas. Hydrocarbon Processing.
Julio 1970, Vol. 49, No.7. X
121-30. *Mecanismos de Oxidación
Catalítica para Hidrocarburos*
39. S.Z. Strelzoff. Chemical Eng. Progress.
Ago. 1970, Vol. 66, No.8.
pag. 75-82. *Muestra de equipos
(otros).*

40. Robert B. Stobaugh
Hydrocarbon Processing.
Vol. 46, No. 1, 1967.
pag. 143-54.
41. Thomas C. Ponder.
→ Petroleum Refiner
Vol. 40, No. 3, 1961.
pag. 125-28. *Nuevos Usos Spark
Propileno Growth*
42. R.S. Montgomery, D.L. Decker.
Hydrocarbon Processing.
Vol. 43, No. 12, 1964.
101-5 pag. *Coal still cont. complete
for olefins*
43. Kenneth M Guthrie.
Chemical Eng. Process.
Junio 15. 1970.
pag. 140-43, 151.
44. R.L. Espino, M.B. Shervin.
Hydrocarbon Processing. *Us carb*
Vol. 51, No. 11, 1972.
pag. 99-102.
45. R.K. Dorn, M.J. Maddock.
Hydrocarbon Processing.
Vol. 51, No. 11, 1972.
pag. 79-84.
46. Myers y Watson
Nat. Petro. News.
Mayo 1946, 38, No. 18
pag. 388-96.
Junio 1946, 38, No. 23.
pag. 437-48.
47. Frolich y Wiezevich.
Ind. Eng. Chem. *Cracking y
polimerización de*
1935, 27. *para moléculas*
pag. 1055. *Hidrocarburos de Boro*
48. Aliey y Temnov.
Azerb, Khem. Zh.
1963, 4.
pag. 23-31.
49. Schallums y Gotz.
Germ. Pat.
1957, 1, 012, 899.
50. Poole y McIver.
Advances in Catalysts.
1967, 17, 223.
Catalysts, 1, 407, 1962.
51. Tyurgaev.
Khim i Technol, Topliv i
Masel.
3, No. 12, 1958, pag. 9-15.

52. Langmuir-Hirshelwood. Izvest, Vysshikh, Ucheb, Zavedenii, Khim i Khim Tekhnol 2, 1959, pag. 797-802.
53. Nowakowski, Bathory y Foldes. Wiadomosci Chem. 17, 10. 1963, pag. 553-67. Magy Kem Lapja 20, 3. 1965, pag. 119-24.
54. Kasankii B, A. Nauchn. Osnovy Podbora i Podbora Proizv, Katalizatorov, Akad, Nauk SSSR. Sibirsk, Octubre. 1964.
55. Nukhima T.M. Nauchn. Issled Inst. Sibte-tich Spritov i Organ. Productov, 2, 1960 pag. 20-30.
56. Nowakowski y Herper J. Przemysl Chem. 40. 1961, pag. 696-8.
57. Calderbank P.H. Havanian. Appl. Chem. 7, 1957, pag. 425.
58. Medley H.D. Y Cooley S.D. Advan. Petrol. Chem. Ref. 3, 1960, pag. 309.
59. Robertson. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Vol.2 pag. 36 Brooks, Kurtz, Boord Nueva York, 1955.
60. Satterfield. Chem. Eng. Data, 6, 302, 1961 Ind. Eng. Chem, 46, 1001, - 1954.
61. Mitchell K.L. Petroleum Refiner 35, 7, 1956, pag. 179.
62. Newitt D.M. Chem. Revs. *La oxidacion de Hidrocarburos de Maxima presion* 21, pag. 299, 1937.
63. Albright L.F. Chem. Eng. *Oxidacion parcial de Coralinas (sera)* 74, 15, pag 197, 1967.
64. Ferguson R.E.y Yokley C.R. Seventh International Symposium Combustion pag. 113.
65. Knox J.H. Trans Faraday Soc. 56. Pag. 1225, 1960.

66. Fenske M.R. Jones J.H. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. Quarterly 8, 1, pag. 17
1969. *Reacciones de catalisis por carbon*
67. Bataafse Petroleum Maatschappij N.V. Germ. Patent 1, 137, 430.
1962.
68. Nangia y Benson Am. Chem. Soc.
86, pag. 2770-77, 1964.
69. Mauras H.J. Chim. Phys. 61, 9,
pag. 1943-50, 1964.
70. Garwood W.E. Hamilton W. U.S. Patent 3, 247, 278.
1966.
71. Schuman S.C. U.S. Patent 3, 344, 203
1967.
72. Frohlich y Wieserich. Ind. Eng. Chem 27, 1055 ~~1-56~~
Inst. Petr. Tech. 21, 408-A
1935. *Polimerizacion de hidrocarburos de bajo peso molecular*
73. Burke, D.P. y Miller R. Chemical Week.
Octubre 23, 1965, pag. 63-71
Noviem. 13, 1965, pag 69-82.
74. Freiling, J.G.. Hirson B. y Summerville R.N. Hydrocarbon Processing. x
Vol.47, No. 11, 1968.
pag. 145. *which Feedstock for ethylene*
75. Prescott J.H., Zdonick S. Oil and Gas J.
Feb 13, 1956.
pag. 98.
76. Schutt H.C. Chemical Eng. Process.
Enero 13, 1969.
pag. 28.
77. Hatch, L.P. Hydrocarbon Processing
Vol.43, No. 11, 1964.
pag. 171. *consideraciones oxidativas de Deshidrogenacion (oxidacion del etileno.)*
78. Satterfield C.N. y Reid E. Chem. Eng. Data.
No. 6, 1961.
pag. 302.
79. Satterfield C.N. y Wilson. Ind. Eng. Chem. Vol. 46
No. 46, 1954.
pag. 1001.
- 80 Jones J.H., Danber T y Fenske M R Ind Eng. Chem Proc. Des. Dev Quarterly, 8
No 1, pag 17. 1969
Reacciones de catalisis por carbon

80. Andrews. Ind. Eng. Chem. *Disociación de TuboX-100*
51, pag. 125, *con hidrocarburos ligeros*
1959. *Cracking utilizando computadores digital.*
81. Benton. Am. Chem. Soc.
53, pag. 2984.
1931.
82. Calderbank. Chem. Eng. Prog. 50 Sympo-
sium Ser. 9, 53.
1954.
83. King, Sandler, Chung. Trans. Eng. Inst. Can.
3, 1, 1959.
84. Cambrom A, Bayley Ca. J. Research 9,
pag. 175, 1933.
85. Crawford *pag: J 937, Chem 1953²⁵,*
86. Schultze, G.R. Muller K. Oil u Khole 12,
pag. 922, 1936.
87. Rice, F.O. Am. Chem. Soc.
53, pag. 1939, 1931.
88. Paul. R.E., Marek. Ind! Eng. Chem. *Disociación*
26, pag 454, 1934. *Formación termal*
de de velocidad para propeno, butano
89. Peard G. Stubbs, Proc. Roy. Soc.
Hinshelwood. A, 214, pag. 471, 1951.
90. Egloff, Thomas y Linn. Ind. Eng. Chem.
28, pag. 1283-93, 1936. *Pirólisis de propeno y de butano*
91. Tropsch H., Thomas C. y Egloff G. Ibid. 28, pag 324-32.
1936.
92. Marek y Nouhaus. Ind. Eng. Chem.
25, pag. 516-19, 1933. *Descomposición termal del isobutano*
en productos primarios
93. Hepp. H.J. Phillips Petroleum Co.
US.S 2, 816, 150, Dic.
1957.
94. Hepp H.J. y Frey F.E. Ind. Eng. Chem.
45, pag. 410-15, 1953. *Pirólisis de propeno y butanos*
95. Hidrotratamiento. Chem Eng. *a presión elevada*
26, pag. 54. 1962 *hidrogenación*
SALVAGES subproductos de pirólisis
96. Germany's Badische Anilin Soda Fabrif Ag, BASF Chem. Eng
Agosto. pag 122-24. 1966

97. Crane, B.G. Petroleum Processing. 87
Febrero, 1956.
98. Hydrocarbons Hydrocarbon Processing and
Petrol. Refiner.
40, No.11, pag. 240, 1961.
99. Sheiman A.D. Hydrocarbon Processing.
42, No.11, pag. 166, 1963.
100. H. Kampter, Erdol u Petrochemie 14.
Kohle Ergas. pag. 346-54, 1961
101. Sejmalfeld, Erdol u Petrochemie 15.
Kohle Ergas: pag. 537-41, 1961.
102. Bayer, Erdol u Petrochemie 15.
Kohle Ergas. pag. 799-802, 1962
103. Osthaus, Erdol, Kohle Petrochemie 15.
Ergas. pag. 782-88, 1960.
104. Kroger, C Die Vergasung von Frey, H.M. New Type of Cata-
Kohlenstoff durch Luft, Koh-
lendioxyd und Wasserdampf. lytic Effect in the oxida-
tion of carbon.
Pro. Roy. Soc. 228
pag. 510-18, 1955.
105. Zdonik, Green y Halleo Ethylene-Worldwide the oil
and gas Jouenal.
Julio 10, 1967.
106. Proceso. European Chemical News.
Octubre 16, pag. 36, 1964.
- 107 y 109. Chrones y James Inst. Petrochemkcal.
46, 443, 337, 1960.
108. Stobaugh R.B. Hydrocarbon Processing. *Proceso*
45, No.10, pag. 155, 1966.