



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

**DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS ABB LUMMUS
GLOBAL, KELLOGG BROWN & ROOT INC Y LINDE
AG, PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
JOSE FELIPE AGUILAR BONETTI

ASESOR: I.Q. ARIEL SAMUEL BAUTISTA SALGADO



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Descripción de las tecnologías ABB Lummus

Global, Kellogg Brown & Root Inc. y Linde AG, para la producción de etileno.

que presenta el pasante: José Felipe Aguilar Bonetti

con número de cuenta: 9107449-0 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de enero de 2004.

PRESIDENTE	<u>I.Q. Fernando Orozco Ferreyra</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>I.Q. Ariel Samuel Bautista Salgado</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Miriam Rivas Salgado</u>	

Quiero dedicar este logro a toda mi familia y amigos, en especial a:

Mi padre (pues el conocer es lo mismo que el ser ^{Parménides})

(la sociedad suele ser estúpida pero el mundo es hermoso ^{Ricardo Lassala})

Mi madre, mi esposa y mi hermana

(porque todo fluye y nada permanece ^{Heráclito}) aun así, sigan siendo iguales ♥😊

Mis hijos (juventud, divino tesoro ^{Rubén Dario})

A las formas de expresión que han influido en mi vida, en especial a la música.

Con especial gratitud a:

I.Q. Ariel Samuel Bautista Salgado

I.Q. Fernando Orozco Ferreyra

Por asesorar mi trabajo y colaborar con su interés.

Profesora Olivia Cisneros Romero

Por su interés y paciencia en la revisión de las traducciones del idioma inglés al español.

INDICE.

INDICE.	1
1. INTRODUCCION.	4
1.1 Objetivos.	5
1.2 Propiedades físicas y químicas del etileno.	5
1.3 Importancia del etileno.	7
1.4 El etileno en México.	8
1.4.1 Producción de etileno en México del año 1992 al 2002⁽²¹⁾. ... 14	
1.4.2 Consumo de etileno en México del año 1992 al 2002⁽²¹⁾. ... 14	
1.4.3 Exportación de etileno del año 1992 al 2002⁽²¹⁾. 14	
2. TIPO DE ALIMENTACIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO.	15
2.1 Generalidades.	15
2.2 Alimentaciones gaseosas.	17
2.2.1 Etano.	18
2.2.2 Propano.	20
2.2.3 n-butano.	22
2.3 Alimentaciones líquidas.	24
2.3.1 Nafta.	25
2.3.2 Gasóleo.	30
2.3.3 Refinado de reformación.	38
2.3.4 Residuo.	38
2.3.5 Aceite crudo.	39
3. GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE DESINTEGRACIÓN TÉRMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO.	41
3.1 Desintegración térmica.	41
3.2 Calentador tubular u horno de pirólisis.	42
3.2.1 Diagrama de flujo de proceso.	43
3.2.2 Criterios de diseño.	45
3.2.3 Condiciones de operación.	47
3.2.4 Diseño del serpentín del horno.	48
3.2.4.1 Geometría del serpentín.	49
3.2.4.2 Serpentín separado y serpentín de expansión.	52

3.2.4.3	Salida de fondo y salida superior.....	54
3.2.4.4	Arreglo de la caja de fuego.....	55
3.2.4.5	Materiales del tubo.....	57
3.2.4.5.1	Selección de la aleación.....	59
3.2.5	Mecanismos de decokizado del horno.....	66
3.2.5.1	Inhibidores de ensuciamiento.....	69
3.2.5.2	Métodos de decokizado.....	70
3.3	Recuperador de calor.....	72
3.4	Apagado de alimentaciones gaseosas.....	73
3.5	Apagado de alimentaciones líquidas.....	75
4.	GENERALIDADES DEL PROCESO DE SEPARACIÓN DE ETILENO. 77	
4.1	Compresión del gas desintegrado térmicamente.....	77
4.2	Lavado cáustico.....	78
4.3	Sistemas de fraccionamiento a baja temperatura y alta presión. 79	
5.	TECNOLOGÍA “ABB LUMMUS GLOBAL” ^(14, 18)	82
5.1	Ventajas.....	83
5.2	Características de rendimiento.....	85
5.3	Descripción del proceso.....	85
5.4	Horno de pirólisis.....	87
5.4.1	Ventajas.....	88
5.4.2	Rendimiento del horno de pirólisis.....	89
5.4.3	Descripción del proceso.....	89
5.5	Sección de recuperación de etileno para alimentación gaseosa.91	
5.5.1	Diagrama de Flujo de Proceso.....	94
6.	TECNOLOGÍA “KELLOGG BROWN & ROOT, INC” ^(14, 19)	95
6.1	Tecnología SCORE (Selective Cracking Optimum REcovery).....	95
6.1.1	Desintegración Térmica Selectiva.....	96
6.1.2	Recuperación Óptima.....	96
6.2	Tecnología SCORE del Horno.....	96

6.2.1	Tecnología de los tubos SCORE para los hornos de alta capacidad de desintegración térmica.	97
6.2.2	Características de rendimiento.	99
6.3	Tecnología SCORE de la Sección de Recuperación.	100
6.3.1	Características.	100
6.3.2	Descripción del proceso.	100
6.3.3	Diagrama de Flujo de Proceso.	103
7.	TECNOLOGÍA "LINDE AG", ^(14, 20)	104
7.1	Horno de desintegración térmica.	105
7.1.2	Características de rendimiento.	105
7.1.3	Tipos de serpentines.	106
7.1.4	Material del serpentín.	106
7.2	Sección de recuperación.	107
7.3	Diagrama de flujo de proceso.	109
8.	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.	110
	BIBLIOGRAFIA.	117
	PAGINAS DE INTERNET CONSULTADAS.	118

1. INTRODUCCION.

El etileno o eteno (C_2H_4), es el hidrocarburo olefinico o insaturado más sencillo.

Es una de las materias primas principales de la petroquímica, se utiliza para producir distintos compuestos y se emplea en un sinnúmero de aplicaciones. *Las propiedades y los usos del etileno se tratarán en el capítulo 1.*

Debido a su gran importancia como materia prima en la industria química orgánica sintética, es que en este trabajo se describirán tres diferentes tecnologías para la producción de dicho petroquímico. El fin de estudiar estas tecnologías es comprender paso a paso la transformación de la materia prima hasta llegar al producto deseado (etileno), por diferentes métodos y mostrar lo esencial de cada proceso (*capítulo 8. Aspectos relevantes*)

Para producir el etileno se utilizan distintas materias primas. Dependiendo de cada una, se dan diferentes resultados, por esto el tipo de alimentación es importante en el análisis de la producción de etileno; *tema que se estudiará en el capítulo 2.*

El primer proceso en la fabricación de etileno es la “desintegración térmica” ó “pirólisis” de alguna de las diferentes

materias primas que existen. *Este tema se tratará en el capítulo 3.*

Una vez desintegrado el compuesto, se debe de efectuar la “separación de etileno” (también llamada “*recuperación de etileno*”), misma que se describe en el capítulo 4.

Posteriormente se hablará de tres distintas tecnologías para la producción de este petroquímico; se mencionará el tipo de alimentación, la desintegración térmica y la sección de recuperación, para cada una de éstas. *Las tecnologías se abordarán en los capítulos 5, 6 y 7 respectivamente.*

1.1 Objetivos.

Analizar las diferencias de las tecnologías ABB Lummus Global, Kellogg Brown & Root Inc. y Linde AG para la producción de etileno y subproductos, a través de las distintas operaciones unitarias de cada tecnología.

1.2 Propiedades físicas y químicas del etileno.

El peso molecular es de 28.05, es un gas incoloro e inflamable, con olor débil y agradable.

Principales constantes fisico-químicas^(4, 6):

- Punto de fusión = -169.4°C
- Punto de ebullición = -103.8°C
- Gravedad específica (aire = 1) = 0.9852
- Densidad del gas a 0°C y 1 atm = $1.2644 \text{ g/l} = 0.0783 \text{ lb/pie}^3$
- Tensión superficial al p_{eb} = 16.5 dinas/cm
- Viscosidad del gas a 0°C = 0.000093 poises
- Calor de vaporización al p_{eb} = 118.5 cal/g
- Calor de combustión (bruto) = 337.28 kcal/mol
- Temperatura crítica = 9.9°C
- Presión crítica = 50.7 atm
- Densidad crítica = 0.227 g/cm^3
- Coeficiente de dilatación a -17.8°C = $0.006894/^{\circ}\text{C}$
- Límites de inflamabilidad en el aire: inferior de 3% a 3.5% y superior de 16% a 29 %.

Los resultados de varias series de datos de presión de vapor pueden expresarse satisfactoriamente por la ecuación:

$$\text{Log } P_{\text{atm}} = -646.275/T + 1.880472 \log T - 0.00224072 T$$

donde T se da en $^{\circ}\text{K}$

Los valores de la capacidad calorífica molar a una atmósfera de presión, vienen dados por la siguiente ecuación:

$$C_p = 40.75 + 11.47 \times 10^{-2}(T) - 6.891 \times 10^{-5}(T)^2 + 17.66 \times 10^{-9}(T)^3$$

donde T se da en $^{\circ}\text{C}$
y C_p en $\text{J}/(\text{gmol})(^{\circ}\text{C})$

Entalpías y entropías.

Para obtener los valores de entalpía y entropía se debe consultar el “diagrama de Presión – Entalpía” (diagrama de Molliere), debido a que dependiendo de la presión y la temperatura es que se determinan dichos valores. También pueden obtenerse otros parámetros, tales como la calidad del vapor, volumen específico y se puede observar el estado en el que se encuentra el etileno (líquido subenfriado, líquido saturado, dos fases, vapor saturado y vapor sobrecalentado).

1.3 Importancia del etileno.

El etileno es una de las materias primas principales de la petroquímica. Dicho petroquímico se utiliza para la producción de:

- Acetaldehído.
- Etanol.
- Oxido de etileno.
- Etilbenceno.
- Cloruro de etilo.
- Dicloroetano.
- Polietileno.
- Etilen-amina.
- Bromuro de etileno.
- Dietilbenceno.

- Etilen-clorhidrina.
- Vinil-tolueno.

y así, éstos en sus diferentes clasificaciones producen otros compuestos.

En el pasado, el acetileno se utilizaba para la fabricación de productos petroquímicos, pero como es difícil de fabricar y almacenar, ahora el etileno es la materia prima principal para la síntesis de petroquímicos.

El etileno se usa como refrigerante, como combustible para cortar y soldar, como anestésico y es utilizado como acelerador del crecimiento de las plantas y de la maduración de los frutos.

En los Estados Unidos de América, aproximadamente la mitad del etileno que se produce se utiliza en la producción de alcohol etílico.

1.4 El etileno en México.

PEMEX se encarga de producir el etileno en México, en el estado de Veracruz, en los municipios de Coatzacoalcos, (Sureste del País), Poza Rica y Tuxpan, (Norte del Estado), contando para dicha producción con cinco plantas:

Tabla 1.1
"Principales productos del etileno"⁽¹¹⁾

Etileno	Acetaldehído	→	Acido acético n-butiraldehído Acrilonitrilo
	Etanol	→	Eteres glicólicos Butadieno Solventes orgánicos Cloroformo
	Oxido de etileno	→	Glicoles Etanolamina Eteres de alkil-fenol Poliglicol Aminas
	Etilbenceno	→	Acetofenona Acido benzóico Estireno
	Cloruro de etilo	→	Etil celulosa
	Dicloroetano	→	Etilenamina Tricloroetano
	Polietileno	→	Plásticos
	Etilen-amina	→	Catalizadores Inhibidores de corrosión Recubrimientos adhesivos Pesticidas Solventes selectivos
	Bromuro de etileno	→	Fumigantes Colorantes Productos farmacéuticos
	Dietilbenceno	→	Aceites secantes Resinas petrolícas
	Etilen-clorhidrina	→	Solventes de grasas Removedor
	Vinil-tolueno	→	Copolímeros del vinil tolueno

Tabla 1.2**“Usos de los productos derivados del etileno”⁽⁶⁾**

PRODUCTO	USOS.
Acido acético	En la fabricación de acetato de celulosa y plásticos de acetato. Para producir ácido acetilsalicílico (aspirina™) y otros medicamentos. Como detenedor de fotografía, en tratamiento de textiles, disolvente, pigmentos, insecticidas, entre muchos otros usos.
n-butiraldehído	Es útil en el análisis de soluciones diluidas de ozono. Para formar butiral de polivinilo, que se usa como capa intermedia en los vidrios inastillables. Los productos de condensación butiraldehído-anilina son aceleradores importantes para el caucho.
Acrilonitrilo	Copolimerizado con butadieno forma el caucho sintético. Los elastómeros de acrilonitrilo se utilizan para revestimientos en tanques de gasolina, piezas de automóviles y aviones, rodillos de imprenta, guantes, tacones y suelas de zapatos y en monturas de máquinas. Los polímeros de acrilonitrilo se usan en la fabricación de fibras textiles sintéticas. También se usa como intermediario químico para formar éteres, amidas, aminas.
Eteres glicólicos	Disolventes industriales en fórmulas de lacas y como componentes de barnices y esmaltes de secado rápido. Sirven como disolventes para colorantes, tinturas para madera y en el teñido y estampado de textiles. También se usan en la preparación de aceites solubles, insecticidas, jabones para la limpieza en seco y compuestos para el cuero.
Butadieno	Para la producción de caucho sintético y como intermediario químico para la síntesis de gran variedad de compuestos.
Solventes orgánicos	Para disolver líquidos orgánicos.

Cloroformo	En la prevención del moho en almacías de tabaco y la fumigación del suelo, para reducir el contenido de grasa del cuero. Se emplea para la extracción y purificación de la penicilina y otros antibióticos; como agente reductor del punto de congelación de extinguidores de incendios del tipo tetracloruro de carbono. Como disolvente general sirve para el lavado en seco, la recuperación de grasa de productos de desecho, la extracción de aceites esenciales y como disolvente de gomas, resinas, ceras y caucho.
Glicoles	Para humedecer y suavizar el tabaco, el celofán, la gelatina, la caseína, el papel y las fibras textiles. Usados en los motores de aeroplanos enfriados por un líquido, en los líquidos hidráulicos y en los condensadores electrolíticos. Actúan como disolventes de colorantes, tintas de imprenta, aceites esenciales, gomas y resinas. Sus derivados son importantes como emulsivos, plastificantes y explosivos.
Etanolamina	Se añade a líquido de frenos hidráulicos para inhibir la corrosión; para concentrar el dióxido de carbono en la fabricación de hielo seco. Sirve para separar y recoger sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de gases provenientes del gas natural, del gas de tubos de humo y de los gases de transformaciones. La etanolamina combinada con ácidos grasos forman jabones que se usan en la industria como emulsivos y detergentes.
Eteres de alkilfenol	En la producción de resinas.
Poliglicoles	En la agricultura, en la industria textil y del petróleo. En la industria farmacéutica se usan en pomadas y como excipiente en supositorios. En la electrónica se usan para revestimiento de tubos electrónicos, en conductores para controlar alta frecuencia. También son utilizados como emulsivos de insecticidas y herbicidas; entre muchas otras aplicaciones.

Aminas	Como inhibidores de corrosión. Los aminoderivados aromáticos son particularmente útiles en la preparación de colorantes y compuestos químicos para el caucho.
Acetofenona	Principal ingrediente de los perfumes. Para aromatizar el tabaco. Sirve como disolvente de éteres, ésteres, resinas de celulosa y como plastificante.
Acido benzóico	Como agente preservativo de alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos. Para aumentar el brillo de revestimientos protectores tales como pinturas, barnices, lacas y esmaltes. El ácido benzóico en forma de sus sales y ésteres tiene uso medicinal.
Estireno	Es empleado para reacciones de polimerización y copolimerización y así formar materiales plásticos como el poliestireno, resinas de poliestireno, entre otras. También se usa en la fabricación de látex en pinturas acuosas.
Etil celulosa	Para la fabricación de plásticos y lacas. Por sus propiedades es útil para el moldeo por inyección. También se usa en la fabricación de discos fonográficos.
Etilenammina	Para fabricar productos de condensación de ácidos grasos. Como disolventes selectivos para extraer impurezas ácidas de la gasolina y para eliminar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de mezclas gaseosas. También se usa en fotografía para baños de revelado. Como inhibidor de corrosión en sistemas de enfriamiento.
Tricloroetano	En tintorerías, como principal producto de lavado en seco de textiles.
Plásticos	Utensilios domésticos, juguetes, recipientes para transporte y almacenamiento, tubos, botellas y en un sinnúmero de productos que se usan diariamente.
Catalizadores	En diferentes reacciones de la industria química.
Inhibidores de corrosión	Para evitar desgaste en metales, en sistemas donde se utilizan estos.

Recubrimientos adhesivos	Anuncios publicitarios.
Pesticidas	En la eliminación de plagas de diferentes tipos de áreas, por ejemplo, en la agricultura, bodegas, casas habitacionales, etc.
Solventes selectivos	Para utilizarse en la disolución de líquidos.
Fumigantes	En la eliminación de plagas de diferentes tipos de áreas, por ejemplo, en la agricultura, bodegas, casas habitacionales, etc.
Colorantes	Para dar color a fibras animales, vegetales o sintéticas y productos similares como lana, seda, algodón, lino, rayón, nylon, papel, cuero, pieles. También para materiales tales como aceites, ceras, caucho o plásticos.
Productos farmacéuticos	Para producir diversos fármacos.
Aceites secantes	Como componentes básicos en pinturas, barnices, esmaltes y lacas. También se utilizan en tintas de imprenta y linóleo.
Resinas petrolicas.	En diversas industrias donde se hallen unidas a materiales plásticos o elastómeros. Se utilizan en formulas de impermeabilización y en revestimiento de tuberías, también en las losetas de caucho natural y sintético para mejorar las propiedades de elaboración.
Solventes de grasas	Para disolver grasas de origen vegetal o mineral, dependiendo el tipo de solvente.
Removedor	Para eliminar recubrimientos de tipo orgánico, como pinturas, recubrimientos epóxicos, etc.
Vinil tolueno	En la fabricación de polimeros de vinil tolueno y fibras sintéticas.

Petroquímica Cangrejera (Coatzacoalcos, Ver.)

Petroquímica Morelos (Coatzacoalcos, Ver.)

Petroquímica Pajaritos (Coatzacoalcos, Ver.)

Estas tres petroquímicas se encargan de su distribución para el consumo interno de PEMEX y también de la venta del etileno en México y en el extranjero

Petroquímica Poza Rica (Poza Rica, Ver.)

Petroquímica Tuxpan (Tuxpan, Ver.)

1.4.1 Producción de etileno en México del año 1992 al 2002⁽²¹⁾.

Año	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Cantidad (miles de toneladas)	1,482	1,304	1,317	1,359	1,340	1,294	1,246	1,153	1,158	1,063	994

1.4.2 Consumo de etileno en México del año 1992 al 2002⁽²¹⁾.

Año	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Cantidad (miles de toneladas)	34.0	35.0	35.0	39.0	34.0	40.0	37.0	32.0	34.0	23.0	35.0

1.4.3 Exportación de etileno del año 1992 al 2002⁽²¹⁾.

Año	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Cantidad (miles de toneladas)	160.4	107.9	142.8	141.5	140.2	89.1	88.7	91.9	164.5	127.9	94.4

2. TIPO DE ALIMENTACIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO.

2.1 Generalidades.

Las alimentaciones son versátiles e incluyen dentro de las más importantes al etano, propano, nafta, gasóleo y a menudo aceite crudo.

La elección del tipo de alimentación varía de acuerdo con la disponibilidad de la alimentación que se tenga. Por ejemplo, en México y en Estados Unidos de América, donde la demanda de gasolinas es alta, se utilizan las alimentaciones gaseosas y en Europa donde se tiene escasez de gas, se utilizan las alimentaciones de gasóleos.

La alimentación gobierna el diseño de la planta. Las plantas que utilizan alimentaciones más pesadas, son más costosas que aquellas que se diseñan para el etano, pero también los más pesados producen una apreciable cantidad de propileno, butadieno y coproductos BTX (benceno, tolueno y xileno) Esta gran diversidad de productos que se obtienen con las alimentaciones pesadas, es lo que hace que el costo sea mayor, debido a que la separación es el mayor factor que incrementa dicho costo en la producción del etileno.

Con todas las alimentaciones, lo primordial es obtener una producción de máxima selectividad de olefinas y aromáticos y un mínimo de metano y C_5^+ . Los factores principales que influyen en la selectividad son:

- Tipos de compuestos presentes.
- Temperatura de reacción y/o tiempo de residencia.
- El efecto película.
- La presión parcial del hidrocarburo.
- Las reacciones en la superficie.

En general, mientras más alto es el peso molecular de la alimentación, más fácil se desintegra térmicamente. Por ejemplo, para la desintegración térmica del etano se necesita de 800°C , mientras que la temperatura para la desintegración de la nafta ó el gasóleo es de 675°C a 700°C .

Con respecto al tiempo de residencia, la conversión en el fluido (volumen de conversión) se tiene que distinguir de su conversión en una capa laminar cerca de las paredes del tubo. Este es el llamado efecto película. El efecto película es una función de la velocidad del fluido, la temperatura de las paredes y el diámetro del serpentín. Las olefinas son formadas por reacciones primarias y de ahí que requieran un tiempo de residencia bajo.

La presión parcial de los hidrocarburos influye fuertemente, provocando reacciones secundarias tales como la producción de aromáticos a expensas de las olefinas. Por lo tanto, la producción máxima de etileno se producirá a bajos tiempos de residencia y a presiones parciales del hidrocarburo mayores a la atmosférica.

Para la producción de aromáticos se debe incrementar el tiempo de residencia y disminuir la presión parcial del hidrocarburo. En general, la alimentación y las condiciones del proceso pueden ser seleccionadas para producir un amplio rango de los requerimientos del producto.

La superficie del reactor también es importante, porque influye en las capas de ambos productos, los deseados y los no deseados. El efecto de los materiales del reactor se analizará en el capítulo 3.

La idea de diseñar una planta de etileno, la cual procesará alimentaciones desde etano hasta gasóleo es técnicamente factible, pero económicamente malo.

2.2 Alimentaciones gaseosas.

Las dos principales fuentes de alimentaciones gaseosas se obtienen del gas extraído con el crudo y del gas de refinería.

Las alimentaciones gaseosas para la producción de etileno son etano, propano, n-butano y mezclas de estos. El etano se obtiene de separación criogénica; el propano y el n-butano son obtenidos mediante desintegración catalítica.

2.2.1 Etano.

La ventaja del etano como alimentación es que se obtiene una producción alta de etileno, combinada con un mínimo de subproductos. Con un 60% de conversión, la producción final del etileno es alrededor del 80% en peso, basándose en que el etano está siendo reciclado hasta la extinción. Una conversión del 60% en un sólo paso se considera apropiada. Esto proporciona un rendimiento de etileno aceptable al final y el horno opera sin exceso de reciclaje.

El análisis típico de una alimentación de etano es:

Tabla 2.1
“Análisis de alimentación de etano”⁽⁷⁾

Acetileno	1.9 % en peso
Etano	94.2 % en peso
Propileno	3.0 % en peso
Propano	0.9 % en peso

Los insaturados vienen con el etano reciclado.

Las condiciones típicas de operación se muestran en la tabla 2.2.

Estos rendimientos son teóricos, donde el acetileno, el metilacetileno y el propadieno son hidrogenados a etano y propano respectivamente.

Tabla 2.2

“Condiciones de operación para la desintegración térmica de etano”⁽⁷⁾

Temperatura	750-850°C										
Catalizador	Ninguno										
Presión	1 – 1.25 atm (bars)										
Vapor diluyente	0 – 50%										
Conversión	60%										
Rendimiento	<table> <tbody> <tr> <td>Hidrógeno y metano</td> <td>12.9 %</td> </tr> <tr> <td>Etileno</td> <td>80.9 %</td> </tr> <tr> <td>Propileno</td> <td>1.8 %</td> </tr> <tr> <td>Butadieno</td> <td>1.9 %</td> </tr> <tr> <td>Otros*</td> <td>2.5 %</td> </tr> </tbody> </table>	Hidrógeno y metano	12.9 %	Etileno	80.9 %	Propileno	1.8 %	Butadieno	1.9 %	Otros*	2.5 %
Hidrógeno y metano	12.9 %										
Etileno	80.9 %										
Propileno	1.8 %										
Butadieno	1.9 %										
Otros*	2.5 %										
Intervalo de tiempo de residencia	0.3 seg – 0.7 seg										

**Otros: propano 0.3; butano 0.8; C₅ y pesados 1.4*

Una típica desintegración térmica de etano tiene varias pirólisis idénticas en los hornos en los cuales se alimenta con etano fresco y etano reciclado, que son desintegrados

térmicamente con vapor como diluyente. La temperatura de salida es generalmente de 850°C. Los desechos del horno se apagan en un intercambiador de calor y más tarde se enfrían por contacto directo con agua en una torre, donde el vapor diluyente es condensado. El gas desintegrado se comprime, los constituyentes ácidos son removidos y el gas purificado se seca.

Posteriormente se realiza la separación criogénica, que consiste en someter al gas seco a enfriamientos múltiples, con condensación parcial entre cada etapa de enfriamiento. De esta separación se obtiene hidrógeno y diversas fracciones de hidrocarburos, las cuales alimentarán a las distintas columnas de fraccionamiento.

El metano es removido de los productos de la pirólisis en la columna desmetanizadora. El producto de vapor se hidrogena para remover el acetileno ó éste se separa como un producto. El etileno es separado del etano, en la torre de etileno, sin reacción y productos de ebullición elevados. El etano se recicla hasta su extinción. Los productos son separados y ambos rendidos, quemados como combustible ó absorbidos en operaciones de refinería.

2.2.2 Propano.

El proveer etano, puede incrementarse por extracciones más profundas del gas natural, pero el propano para la producción de olefinas no es recomendable. La extracción máxima de propano del gas natural es esencialmente cuantitativa, la utilización de este propano es principalmente como combustible. La pirólisis de propano para la producción de olefinas es de alguna manera más complicada que la pirólisis del etano, debido a que solo se genera un 65.8% de productos aprovechables. Esencialmente se usan las mismas condiciones de reacción, así como la de los hornos. De cualquier manera, el fácil aumento de la pirólisis es igual al del peso molecular. Por ejemplo, los mismos tiempos de residencia y temperatura dan un 60% de conversión del etano y un 90% de conversión para el propano.

El propano proporciona una producción más baja de etileno y grandes cantidades de coproductos (como se muestra en la tabla 2.3)

La relación de los coproductos y el grado de conversión se determinan por la severidad de las condiciones de la reacción, como se ilustra en las figuras 2.1. Entiéndase por severidad de las condiciones de la reacción, como a la intensidad de temperatura a la que se somete la reacción.

Tabla 2.3

“Rendimiento de productos con la alimentación de propano”⁽⁷⁾

% en Peso de Productos					
Alimentación	Etileno	Propileno	Butadieno	Aromático (BTX)	Otros
Propano	44.0	15.6	3.4	2.8	34.2

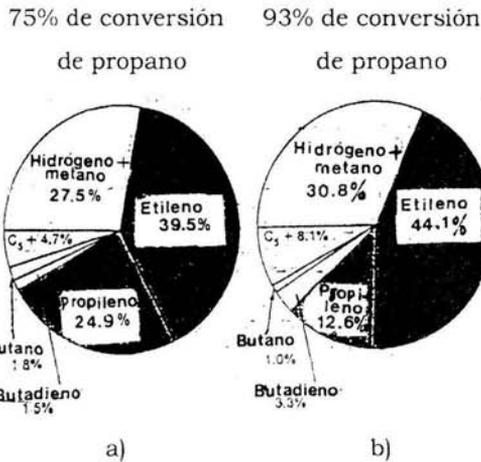


Figura 2.1

“Rendimiento teórico de productos para la desintegración térmica de propano. Acetileno, metilacetileno y propadieno son hidrogenados; etano y propano son recirculados hasta extinguirse”⁽⁷⁾

2.2.3 n-butano.

El n-butano es una fuente menor para la producción del etileno.

Una desintegración térmica diseñada para alimentación de n-butano es substancialmente la misma a la usada para la pirólisis de propano. El n-butano es desintegrado al nivel más alto de conversión, porque todo el butano no convertido está contenido en los productos C₄. Esto hace que la recuperación de butadieno y los butanos se haga más difícil y costoso. La figura 2.2 muestra la producción en un sólo paso del n-butano para una conversión al 90%.

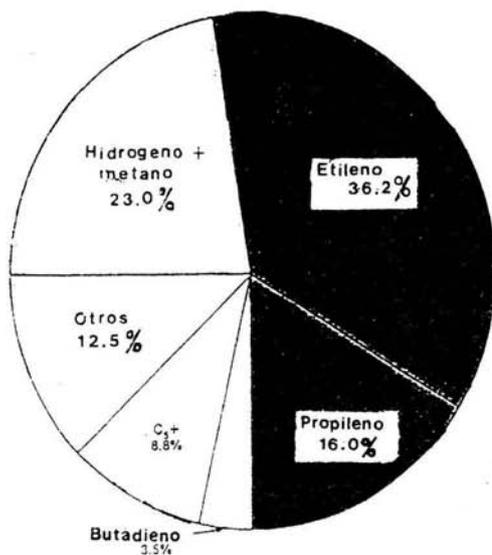


Figura 2.2

“Desintegración térmica de n-butano en un solo paso, con una conversión del 90% en peso”⁽⁷⁾

* 6.7% de butanos, 4.2% de etano, 1.0% de propano y 0.6% de acetileno.

2.3 Alimentaciones líquidas.

Las alimentaciones líquidas más usadas para la producción de olefinas son:

- Naftas vírgenes ligeras (LVN : light virgins naphtha)
- Rango completo de nafta (FRN : full range naphtha)
- Refinados de la reformación
- Gasóleo atmosférico (AGO : atmospheric gas oil)
- Gasóleo de aspiración ó gasóleo de vacío (VGO : vacuum gas oil)
- Residuos de aceite crudo.

La nafta pesada, el keroseno y el gasóleo ligero (diesel) provienen de los *destilados intermedios* de la destilación atmosférica del petróleo crudo.

Las alimentaciones líquidas son generalmente desintegradas térmicamente con tiempos de residencia bajos, que se encuentran en el intervalo de 0.3 a 0.7 segundos y temperaturas de 670°C a 730°C; la relación de vapor de dilución va del 50% hasta el 100%. La sección de reacción de la planta es esencialmente la misma que para la alimentación gaseosa, solamente que la sección de convección y los sistemas de apagado son diferentes. Esto es requerido por la variedad y la gran amplitud de coproductos.

Una planta de olefinas, la cual utiliza un líquido de alimentación, requiere un horno de pirólisis adicional para la desintegración térmica del coproducto etano y propano. Esto seguido de un aceite de apagado y un fraccionador primario para la separación de aceite combustible. En contraste, un gas desintegrado térmicamente, requiere de un simple contacto directo en una columna de enfriamiento con agua, afuera de la unidad de pirólisis. Para una alimentación líquida, también se tiene una torre de propileno y una unidad para remover metilacetileno. Se puede incluir una unidad de tratamiento de agua, para el primer paso de la pirólisis de gasolina.

El rendimiento alto de olefinas es favorecido por baja presión parcial del hidrocarburo, baja caída de presión y tiempo de residencia corto. Esto es perjudicial para la producción de BTX (benceno, tolueno y xilenos) De este modo no es posible maximizar las condiciones para ambos rendimientos altos de olefinas y BTX. Un compromiso es operar a un tiempo de residencia más largo (0.3 – 0.5 s) y una temperatura de salida más baja. Para naftas y gasóleo son requeridos hornos de alta severidad y tiempos de residencia cortos; esto maximizará el rendimiento del etileno y minimizará la formación de coke.

2.3.1 Nafta.

La nafta proviene de los *destilados ligeros* de la destilación atmosférica del petróleo crudo.

Una de las ventajas de la nafta sobre las alimentaciones de gas, es el amplio espectro de coproductos que se proveen, por supuesto deseando obtener una variedad de coproductos.

Las condiciones de operación convencionales se muestran en la tabla 2.4.

La tabla 2.5 y la figura 2.3, contienen datos que indican la influencia de la severidad en los productos de distribución. Un aumento de la severidad en la producción de etileno, disminuye el rendimiento de propileno y butenos e incrementa metano y BTX. La alimentación de nafta requerida para una desintegración térmica de alta severidad es de 15% a 20% más alto que para la desintegración térmica de severidad moderada.

Alrededor de 2/3 partes de la gasolina de pirólisis es la alimentación adicional de nafta. La alimentación de gasolina de pirólisis explica la formación de BTX.

La distribución total del producto está determinada por las características de la nafta, y no hay una nafta típica.

Tabla 2.4**“Condiciones de operación para la desintegración térmica de nafta”⁽⁸⁾**

Temperatura de salida	840°C.	
Catalizador	Ninguno	
Presión	Atmosférica	
Vapor de dilución (kg/kg de HC)	0.6	
Tiempo de residencia (segundos)	0.35	
Rendimiento (% en peso)	Etileno	31.0
	Propileno	14.7
	Butadieno	4.4
	BTX	14.3
	Otros	35.6

Las naftas son normalmente caracterizadas por su gravedad específica, intervalo de ebullición, la relación entre C/H, los cuales proveen la distribución de las n-parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Las n-parafinas producen más etileno, mientras que las cadenas ramificadas de parafinas (isoparafinas) darán un rendimiento mayor de propileno.

Los componentes tales como dienos y acetileno son hidrogenados, ya que de no hidrogenarse pueden generar reacciones secundarias que transforman a las olefinas y que bajan el rendimiento de estas.

Tabla 2.5**“Rendimiento típico de una alimentación de nafta”⁽⁸⁾**

Productos	Rendimiento a severidad baja (% en peso)	Rendimiento a severidad alta (% en peso)
Metano	10.3	15.0
Etileno	25.8	31.3
Propileno	16.0	12.1
Butadieno	4.5	4.2
Butenos	7.9	2.8
BTX	10.0	13.0
C₅⁺	17.0	9.0
Aceite combustible	3.0	6.0
Otros*	5.5	6.6

* etano (3.3 y 3.4%), acetileno, metilacetileno, propano e hidrógeno.

El catalizador utilizado en la hidrogenación es el paladio (Pd) en aluminio. Los componentes hidrogenados se muestran en la tabla 2.6.

La hidrogenación del acetileno es una reacción en fase gaseosa. Las hidrogenaciones C₃ y C₄ pueden ser en fase gaseosa ó fase líquida, mientras que los constituyentes C₅⁺ son hidrogenados solamente en fase líquida. El propósito primario

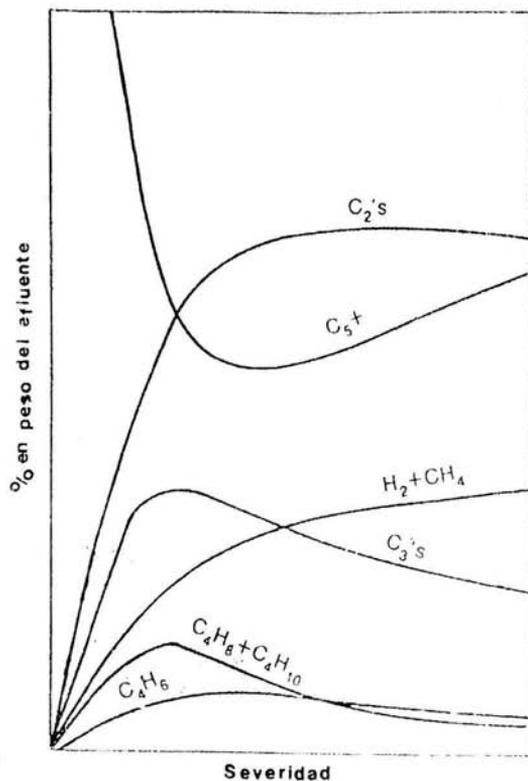


Figura 2.3

“Variación típica de la distribución de productos con severidad, en la desintegración térmica de nafta”⁽⁸⁾

de la hidrogenación es mejorar la calidad de productos específicos, por ejemplo, el etileno grado polimero es el de mejor especificación química.

Tabla 2.6

“Componentes que son hidrogenados en una alimentación típica de nafta”⁽⁸⁾

C ₂	Acetileno
C ₃	Metilacetileno Propadieno
C ₄	Etilacetileno Dimetilacetileno Vinilacetileno Butadieno
C ₅₊	Dienos y acetilenos

2.3.2 Gasóleo.

La desintegración térmica de los gasóleos para producir olefinas es un arte antiguo, que data desde los años 30's. Los gasóleos fueron rápidamente remplazados por etano, propano y butano. Ahora se está regresando a los gasóleos.

La producción mundial de etileno en los años 70's basada en gasóleo, fue el 6% del total de la producción de etileno; en los 80's se incrementó del 18% al 22%.

Los gasóleos en general, no son tan deseables como la nafta para la producción de etileno. Tienen una densidad más alta que la nafta y un contenido de hidrogeno más bajo, así como contenidos de sulfuros más altos y una elevada concentración

de componentes aromáticos. El porcentaje en peso de los aromáticos es del 11% para el gasóleo ligero y del 48% para el gasóleo de vacío. Los gasóleos más pesados tienen alrededor del 33% de aromáticos. Estos aromáticos constituyen una diferencia importante entre la nafta y el gasóleo. Estos influyen en los rendimientos y los tiempos de operación del sistema. Los gasóleos producen bajos rendimientos en el etileno y un peso más apreciable de combustible. Las plantas de gasóleo cuestan más, para producir la misma cantidad de etileno.

Los gasóleos son caracterizados como gasóleo atmosférico, ó gasóleo de aspiración o de vacío. Estos difieren por su rango de ebullición, el gasóleo atmosférico a un intervalo más bajo, de 232°C a 327°C, mientras que el gasóleo de aspiración tiene un intervalo de 299°C a 538°C; como se muestra en la tabla 2.7. El gasóleo atmosférico contiene alrededor de 10 veces más sulfuro que el intervalo total de nafta. Los componentes del gasóleo de vacío contienen alrededor de 3 veces más sulfuro que el gasóleo atmosférico, como se muestra en la tabla 2.8. A causa de este sulfuro, las alimentaciones con gasóleo deberán de ser hidrodesulfurizadas antes de la desintegración térmica. Los aceites de sulfuros elevados pueden ser pirolizados, pero el resultado será de altos niveles de sulfuro en los productos, a causa del procesamiento y problemas ambientales. De entre el 50% y 60% de la alimentación de gasóleo atmosférico y gasóleo

de vacío, aparecen en la pirólisis del aceite combustible. Las concentraciones elevadas de sulfuros en las alimentaciones, pueden causar problemas severos de corrosión.

El mismo tipo de planta para cracking y las mismas condiciones son usadas para los gasóleos y naftas. La producción de gasóleo es alrededor del 20% al 25% más alta que aquella para la nafta. La capacidad del etileno para el gasóleo atmosférico es alrededor del 15% más baja que para la nafta. Tiene que existir un balance muy cuidadoso entre el tiempo de residencia del horno, la presión parcial de hidrocarburos y otros factores, de manera que se eviten problemas inherentes en la desintegración térmica del gasóleo atmosférico. Estos problemas incluyen las fallas en las terminales calientes de la planta, en los hornos y en las líneas de transferencia de los intercambiadores.

La tabla 2.9 contiene los resultados de una desintegración térmica típica de un gasóleo atmosférico y un gasóleo de vacío a baja y alta severidad. Y la figura 2.4 muestra la distribución del producto con respecto a la severidad para una alimentación típica de gasóleo.

La relación entre la temperatura de reacción y la distribución del producto de olefinas se muestra en la figura 2.5.

Tabla 2.7**“Características de gasóleo atmosférico y gasóleo de vacío”⁽⁸⁾**

Propiedades	Gasóleo	
	atmosférico	de vacío
Gravedad específica, °API	38.6	30.0
Gravedad específica, 15/15°C	0.832	0.876
Intervalo de ebullición, °C	232 – 327	299 – 538
Hidrógeno, % en peso	13.7	13.0
Aromáticos, % en peso	24.0	28.0

Tabla 2.8**“Contenido de sulfuro de gasóleo atmosférico y gasóleo de vacío”⁽⁸⁾**

Crudo	Porcentaje en peso de sulfuro	
	Gasóleo atmosférico	gasóleo de vacío
Kuwait	0.70	2.70
Kirkuk	1.00	2.50
Gach Saron	0.82	1.60
Agha Jari	0.33	1.50
Kharsaniyah	1.03	3.00
Safaniyah	0.70	1.30
Abu Dhabi	0.10	0.28
Nigerian	0.27	0.40
Libyan	0.06	0.19
Brunei	0.05	0.15

En general (según los autores LEWIS F. HATCH y SAMI MATAR)⁽¹⁰⁾, el porcentaje en peso de sulfuro se comporta igual en otros tipos de gasóleos;

esto es, que el sulfuro se encuentra en mayor proporción en los gasóleos de vacío. Se mencionan estos, debido a que son los que se encontraron en la literatura.⁽⁸⁾

Tabla 2.9

“Datos típicos para gasóleo atmosférico y gasóleo de vacío”⁽⁸⁾

Productos*	Gasóleo atmosférico		Gasóleo de vacío	
	Severidad		Severidad	
	Baja	Alta	baja	alta
Metano	8.0	13.7	6.6	9.4
Etileno	19.5	26.0	19.4	23.0
Etano	3.3	3.0	2.8	3.0
Propileno	14.0	9.0	13.9	13.7
Butadieno	4.5	4.2	5.0	6.3
Butenos	6.4	2.0	7.0	4.9
BTX	10.7	12.6		
			18.9	16.9
C₅-205°C**	10.0	8.0		
Aceite combustible	21.8	19.0	25.0	21.0
Otros***	1.8	2.5	1.4	1.8

* % en peso.

** otros diferentes que BTX:

*** acetileno, metilacetileno, propano e hidrógeno.

La tabla 2.10 contiene una comparación de productos que resultan de la alta severidad de la desintegración térmica de la nafta virgen ligera (43-84°C) de un crudo Arabe ligero, con los

Tabla 2.10
“Rendimientos en la salida del horno, para el vapor de la
desintegración térmica de nafta virgen ligera y gasóleo de
aspiración”⁽⁸⁾

Productos	% en peso	
	nafta virgen ligera	gasóleo de vacío
Hidrógeno	1.0	0.4
Metano	16.7	9.1
Acetileno	0.6	0.2
Etileno	31.3	16.6
Etano	4.3	4.4
Acetilenos C₃ y C₄	1.1	0.5
Propileno	16.2	13.3
Propano	0.5	1.0
Butadienos	4.7	4.1
Isobuteno	2.1	1.9
n-butenos	1.9	3.2
Butanos	0.2	0.1
C₄ y compuestos ligeros de azufre	0.6
Vapor de nafta pirolizado (C₅ a 190°C)	17.9	17.3
Aceite pesado pirolizado (190°C+)	1.5	27.3
Total	100.0	100.0
Propiedades de aceite pesado pirolizado (190°C+)		
Gravedad específica	1.08	1.11
Sulfuro, % en peso	0.08	5.0
Viscosidad a 90°C (SUS)	10.0	300

productos del gasóleo de vacío, los cuales son de 370°C a 470°C de fracción del crudo de Kuwait que contiene 1.9% en peso de sulfuro. El rendimiento de los productos líquidos cuando se alimenta gasóleo de vacío es de aproximadamente 45% en peso o alrededor de dos veces el rendimiento de producto líquido con una alimentación de nafta virgen ligera. La fracción de aceite pesado desintegrado térmicamente contiene el 5% en peso de sulfuro.

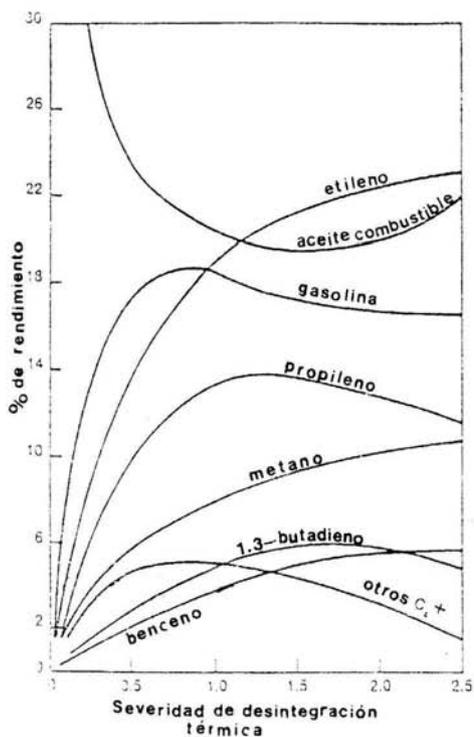


Figura 2.4

“Rendimiento del componente vs. desintegración térmica severa para un gasóleo típico”⁽⁸⁾

La pirólisis de combustible es elevada en materiales aromáticos polinucleares, que contienen formadores no saturados de goma y posiblemente una pequeña cantidad de carbón. Puede ser mezclado a un grado limitado y puede presentar combustión y problemas de manejo. El aceite combustible desintegrado térmicamente también puede ser usado para la producción de carbón negro y como una alimentación para coke especial.

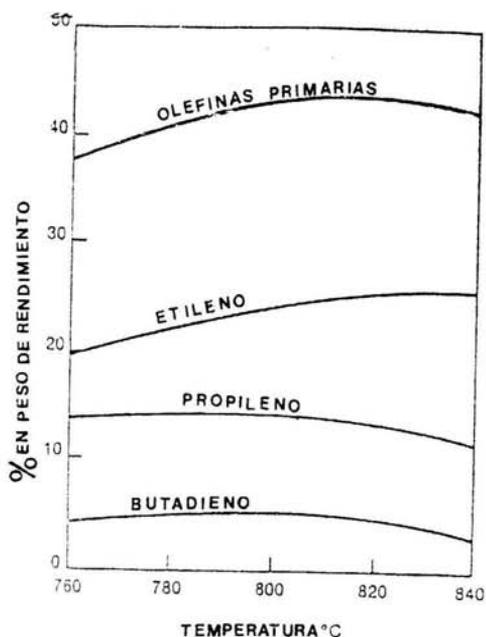


Figura 2.5

“Influencia de la temperatura en la producción de olefinas, de la desintegración térmica de un gasóleo”⁽⁸⁾

2.3.3 Refinado de reformación.

El refinado de las unidades de extracción aromática contiene hidrocarburos C_6 al C_8 y tiene esencialmente los mismos requerimientos para la desintegración térmica de la nafta. Como los refinados son altos en isoparafinas, producen relativamente menos etileno y más propileno que la nafta virgen.

En los años 80's cerca de 8,000 barriles por día (bpd) de los 135,000 bpd de la producción de refinado, fueron usados para la producción de olefinas. Por el número de octanos bajos del refinado, este se volvió disponible en el pasado a causa de que fue menos usado en la producción de gasolinas. Por lo tanto, el refinado quedó exento y fue remplazado por alimentaciones de nafta de octanos altos.

2.3.4 Residuo.

El residuo se desintegra térmicamente para producir etileno, propileno y brea, siendo el acetileno su producto principal.

El proceso intensivo del acetileno desintegra la alimentación por medio del oxígeno con una llama ardiendo bajo la superficie del residuo. Los siguientes rendimientos son obtenidos en % de peso:

Tabla 2.11

“% en peso de rendimiento de productos, para la alimentación de residuo”⁽⁸⁾

Acetileno	29%
Etileno	33%
Propileno	13%
C ₄ ⁺	25%

Se aprecia gas, CO:H₂ = 1.65:1.00, que también se produce. Este proceso puede utilizar aceite crudo así como aceite combustible y residuos de vacío.

El residuo crudo es la alimentación para el proceso de desintegración térmica cíclica para producir etileno, propileno y BTX.

En este proceso, los reactores alineados verticalmente operan en pares y realizan una reacción-regeneración. La alimentación atomizada es rociada hacia abajo en una cama con ladrillos apilados calentados a 1200°C. Cada ciclo completo toma 4 minutos con la pirólisis endotérmica que le toma 1.25 minutos. Este proceso puede desintegrar arenas naturales, aceite crudo y residuos.

2.3.5 Aceite crudo.

Existen dos procesos que han sido desarrollados para la desintegración térmica del aceite crudo. En uno de estos, el

aceite crudo es rociado directamente a 2000°C con un vapor sobrecalentado dentro del reactor. Los patrones de producción varían ampliamente de acuerdo a los cambios en el tiempo de residencia y temperatura.

En un proceso típico, se obtiene un rendimiento de C₂ de 35.9 libras por cada 100 libras de alimentación (aceite crudo ligero Árabe) De etileno a acetileno, el intervalo del peso fue del 7.54 a 1.00. Esta misma técnica puede usarse para naftas ligeras y gasóleos.

En el otro proceso el aceite crudo es desintegrado térmicamente en un reactor de lecho fluidizado. Usa una combustión parcial como un recurso de calor y partículas de óxido inorgánico como partículas sólidas en el lecho fluidizado. Otros procesos usan partículas de carbón. El tiempo de residencia es de 0.2 – 0.3 segundos y la relación de etileno, propileno, butano – butadieno es de 1.0:0.4:0.3.

Un proceso similar opera de 900 – 925°C con un tiempo de residencia menor a 0.1 segundos, se dice provee mejoras sustanciales en rendimientos y utilización de alimentaciones. Es posible obtener 65 – 70% de aceite crudo a bases químicas.

3. GENERALIDADES DE LOS PROCESOS DE DESINTEGRACIÓN TÉRMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE ETILENO.

El proceso más empleado para la obtención de etileno es la **desintegración térmica de fracciones de petróleo, pirólisis ó “cracking”** (término en idioma inglés) en presencia de vapor. Este proceso de refinería consiste en hacer moléculas pequeñas de las grandes, por medio de la transformación de los hidrocarburos, que consiste en la ruptura de estas moléculas bajo la única influencia de la temperatura. El proceso es endotérmico y, en consecuencia, el horno es el órgano esencial.

3.1 Desintegración térmica.

La desintegración térmica ó pirólisis de diversas fracciones de hidrocarburos para producir etileno, se suele efectuar con presión ligeramente superior a la atmosférica y temperaturas de 700°C a 925°C.; las temperaturas menores se aplican a aceites crudos y gasóleo, y las mayores a etano y propano.

El material que va a ser procesado (desintegrado) se diluye con un gas inerte (generalmente vapor de agua) aproximadamente a 925°C, con tiempos de residencia cortos, obteniéndose un producto mixto que debe fraccionarse para que sea útil. Los gases se enfrían rápidamente, se deshidratan y se

fraccionan para rendir componentes individuales de alta pureza y algún material indeseable que se recircula. La variación en la materia prima (capítulo 2) y las condiciones de operación alteran la composición del producto.

3.2 Calentador tubular u horno de pirólisis.

La desintegración térmica de etano y propano por medio de serpentines a altas temperaturas es, con mucho, el método más importante de producción primaria de etileno. Si se usa etano, se introduce la carga en el horno de pirólisis y se calienta a una temperatura próxima a los 815°C. Se permite suficiente tiempo de contacto para convertir hasta 55% de la carga (calculado en 0.7 a 1.3 segundos, a la temperatura de los serpentines) Luego se enfrían los gases efluentes con agua hasta 478°C., que es el punto de rocío, y se continúa el enfriamiento hasta 38°C, por medio de aceite circulante. Otro medio de enfriamiento es la aspersión de agua, pero entonces se pueden presentar problemas relacionados con la separación de emulsiones del agua de refrigeración, a menos que ésta se enfríe de manera indirecta. Cuando la alimentación consta predominantemente de propano, es posible emplear una temperatura de pirólisis de unos 28°C menor que cuando la alimentación es de sólo etano. La pirólisis de hidrocarburos de alto punto de ebullición por medio de serpentines a alta temperatura presenta el inconveniente de la formación de coke. Aunque es posible

desintegrar directamente materiales de amplio intervalo de ebullición, como los aceites crudos, para la producción de olefinas con temperaturas de salida del serpentín de 640°C a 670°C, por lo general se prefiere dividirlos en fracciones de nafta y gasóleo que tienen estrecho intervalo de ebullición y que después se pueden desintegrar en condiciones más rigurosas. Las temperaturas más o menos de 725°C y 670°C., respectivamente, son máximas para la desintegración pirogenada en serpentines, de fracciones de nafta virgen (punto final de 200°C a 230°C.) y gasóleo (aproximadamente 427°C de punto final) Con estas materias de mayor punto de ebullición es necesario cargar hasta 4 moles de vapor de agua por mol de hidrocarburo. No ha sido posible producir líquidos con gran proporción de sustancias aromáticas por desintegración pirogenada en serpentines, a causa de la formación concomitante de coke en el prolongado tiempo de contacto que se necesitaría (más de dos segundos)

3.2.1 Diagrama de flujo de proceso.

En el siguiente diagrama se muestra un horno típico para desintegración térmica. Los reactivos entran en contracorriente al flujo del gas de combustión, pasan a través de la sección de convección de calentamiento y después por el serpentín radiante. La sección de convección es protegida de la radiación directa de los quemadores por hileras de tubos de alta aleación.

La superficie de los tubos extendidos se usa generalmente en la sección de convección, de manera que incrementan la transferencia de calor del lado del gas de combustión. La mayoría de los arreglos de tubos están diseñados de manera que la radiación es recibida en ambos lados de los tubos, exponiéndolos uniformemente a la energía radiante.

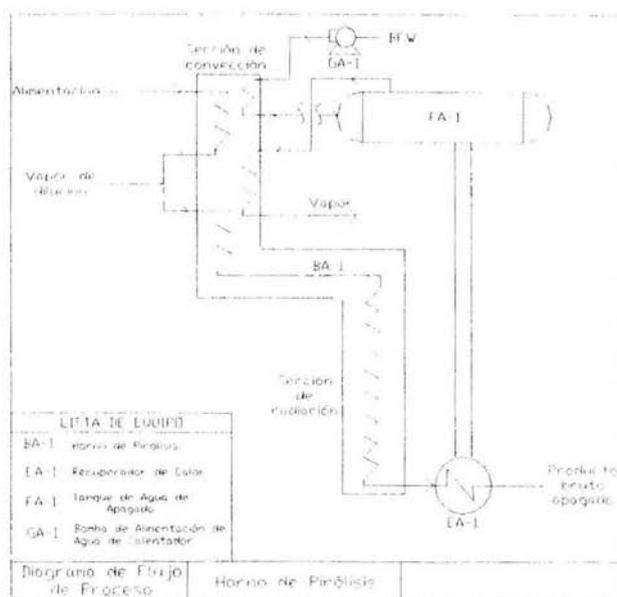


Figura 3.1

“Diagrama de flujo de proceso de un horno de pirólisis”⁽¹⁸⁾

A causa de las elevadas temperaturas en el horno, tanto los gases de combustión como la alimentación, están a niveles

elevados de entalpía. Una fracción significativa del calor usado del gas de combustión, puede recuperarse en la sección de convección, por precalentamiento de la alimentación y por generación de vapor en los serpentines economizadores.

La recuperación de calor del efluente del horno, está normalmente completada por intercambio con agua hirviendo, seguida por enfriamiento directo con agua o aceite.

3.2.2 Criterios de diseño.

La tendencia de la pirólisis es hacia elevadas temperaturas y tiempos de residencia más cortos, particularmente para alimentaciones destiladas. Esta tendencia se ha acelerado por el incremento en el uso de gasóleos como alimentaciones. Para estas alimentaciones hidrógenodeficientes, el tiempo corto de residencia es el primordial significado de maximizar los rendimientos olefinicos, así como las longitudes largas. Sumando a las demandas por alta temperatura y bajo volumen de serpentín, están las necesidades de minimizar el aumento de coke en el serpentín y al enfriamiento rápido.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la clave en la consideración del diseño es flexible en el uso de alimentaciones. A pesar de circunstancias especiales, pueden garantizar un amplio porcentaje de flexibilidad. Una práctica más común es

diseñar flexibilidad para alimentaciones-duales, por ejemplo, etano-gas licuado del petróleo, gas licuado del petróleo-nafta y nafta-gasóleo atmosférico.

Los rendimientos varían de acuerdo a la geometría del serpentín y a la temperatura de la pared del tubo.

Para una alimentación dada, las principales variables que afectan los rendimientos son la conversión de la alimentación, el tiempo de residencia y la presión parcial del hidrocarburo. Un rendimiento máximo de olefinas se consigue con una conversión moderada, mientras que el rendimiento máximo de etileno requiere la conversión más alta, que está limitada por la formación de coque en el horno y en el recuperador de calor.

Los valores de los productos usualmente sitúan el nivel óptimo de conversión. Tiempos cortos de residencia y baja presión parcial del hidrocarburo aumentan los rendimientos de olefinas.

Después de la selección del nivel de conversión, el diseño es hacia el serpentín del horno y establecer condiciones de operación que optimice los productos, costos de capital y energía. Para lograr esto se debe tener una mínima relación de vapor, una permitida temperatura máxima del metal del tubo y una presión de salida del serpentín por encima de la atmosférica.

En general, el tiempo de residencia óptimo en este tipo de hornos, disminuye con el incremento de alimentaciones más pesadas. Los tiempos de residencia cortos, se logran usando tubos de diámetros más cortos y/o temperaturas del metal del tubo más altas.

3.2.3 Condiciones de operación.

La alimentación, el nivel de conversión y el criterio económico, permiten la determinación de un valor óptimo de la presión parcial del hidrocarburo en el serpentín que corresponde a la combinación específica de la presión de salida del serpentín y la relación de vapor de dilución. Una presión mínima está indicada generalmente para el serpentín; el gas desintegrado requiere presiones por encima de la atmosférica en la succión del compresor, para prevenir goteo. Las presiones mínimas de salida del serpentín que comúnmente se utilizan, son de 20 a 30 psia ($0.14 - 0.21 \times 10^6$ Pa)

La tabla 3.1 muestra la dilución de vapor para diferentes alimentaciones, así como las presiones parciales de hidrocarburos.

Ahora bien, la presión de entrada al horno basada en una estimación de $\Delta P = 20$ psi en la sección de convección y $\Delta P = 30$

psi en la sección radiante es de 62 psig para la entrada al horno y de 42 psig para la entrada a la sección radiante⁽¹⁵⁾.

Tabla 3.1
“Dilución de vapor para diferentes alimentaciones”⁽¹⁾

Alimentación	Presión Parcial de Salida del Hidrocarburo		Relación de Vapor a 25 psia (0.17x10 ⁶ Pa)
	psia	10 ⁶ Pa	
Etano	20 – 18	0.14 – 0.12	0.25 – 0.40
Propano	18 – 15	0.12 – 0.10	0.30 – 0.50
Nafta	14 – 11	0.097 – 0.076	0.50 – 0.80
Gasóleo	9 – 8	0.062 – 0.055	0.80 – 1.00

La presión de salida debe ser de 10 a 15 psig, usando el mínimo permisible para la succión del compresor⁽¹⁵⁾.

El intervalo de temperatura de entrada a la sección radiante del horno es de 700°C a 925°C, que es la temperatura a la cual ocurre la reacción, ésta dependerá del tipo de alimentación que se utilice⁽¹⁵⁾.

3.2.4 Diseño del serpentín del horno.

Las variables que se involucran cuando se van a diseñar los tubos de los hornos, incluyen la velocidad de masa, flujo de

calor y configuración. Los efectos de los cambios de estos parámetros, como la distribución de producto, temperatura de la pared del tubo y costo, pueden determinarse en una simulación rigurosa del horno. Cuando se desea una mínima caída de presión, la velocidad de masa puede generalmente ser variada solo dentro de límites estrechos.

Con estas variables se dimensiona el diámetro y la longitud de los tubos. Los diámetros de los tubos que generalmente se utilizan son de 2 a 8 pulgadas, con un espesor de 3/8 de pulgada. El largo de los tubos dependerá del tipo de hornos. En cálculos teóricos de la literatura, se han encontrado longitudes de tubos del orden de 300 pies y hasta 460 pies, o sea, 91.5 – 140.3 metros; esta longitud se encuentra distribuida según el tipo de horno. Con esto se determina la longitud del horno, la cual se ha observado que es de 12 a 24 metros aproximadamente^[15].

3.2.4.1 Geometría del serpentín.

El diseñador del serpentín radiante debe considerar la orientación del tubo (vertical contra horizontal), espacio entre tubos y la localización de la entrada y salida, esto es, parte superior o inferior del horno. Por lo tanto, el serpentín puede tener un diámetro constante o variable (algunas veces llamado serpentín extendido) o puede estar ramificado (llamado

comúnmente serpentín ramificado o serpentín combinado) Dichas configuraciones se mencionan en los temas siguientes (3.2.4.2, 3.2.4.3 y 3.2.4.4)

Debido a que la intensidad radiante en el tubo es máxima en uno de los lados que da hacia el quemador, el tubo ovalado permite más transferencia de calor que el tubo circular.

El serpentín de diámetro constante representa la configuración histórica. La tendencia hacia un tiempo de residencia corto de desintegración térmica de nafta y alimentaciones más pesadas, han resultado en un severo cambio hacia diámetros pequeños del serpentín. El efecto del diámetro del serpentín, en tiempo de residencia y rendimiento para restricciones dadas en la temperatura de la pared del tubo, se ilustra en las figuras 3.2 y 3.3. La figura 3.3 muestra un incremento de alrededor del 2% en peso en el rendimiento de etileno, de la desintegración térmica de la nafta cuando el diámetro del tubo disminuye de 4 a 2 pulgadas.

Cuando el tiempo de residencia se encuentra por debajo de 0.1 s, estos hornos proveen selectividad olefinica para alimentaciones líquidas que son inalcanzables por diseño, resultando en tiempos de residencia más largos. El límite económico de cualquier manera se reduce, esto si hay un mercado favorable para subproductos derivados tales como los

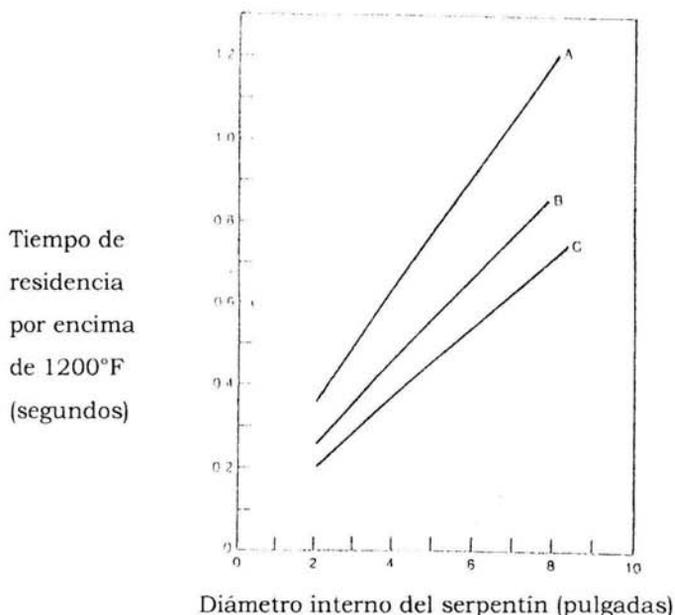


Figura 3.2

“Tiempo de residencia VS diámetro interno del serpentín, basado en velocidad de masa y severidad constantes. Los resultados son determinados para tres diferentes restricciones en la temperatura de la pared del tubo:

A = 1700°F (926.7°C), B = 1800°F (982.2°C), C = 1900°F (1037.8°C)”⁽¹⁾

aromáticos. La baja capacidad de procesamiento de los serpentines de diámetro pequeño, resulta en un incremento significativo en el número de pasos por horno. Este incremento requiere de innovaciones técnicas en la alimentación y en la sección de enfriamiento del horno. Para aprovechar el corto tiempo de residencia ofrecido por un serpentín de diámetro pequeño, es obligatorio el enfriamiento rápido.

3.2.4.2 Serpentín separado y serpentín de expansión.

Al aumentar el diámetro a lo largo del serpentín, la capacidad del serpentín se incrementa, manteniéndose el mismo rendimiento y recorrido a lo largo del horno. Este incremento se logra usando un serpentín separado, donde los serpentines de diámetros pequeños están juntos (en grupos normalmente de pares) a los serpentines de diámetros más grandes. Los efectos se ilustran en la figura 3.4, la cual compara cualitativamente los perfiles de temperatura y presión, expansión y diámetro constante del serpentín para los mismos rendimientos.

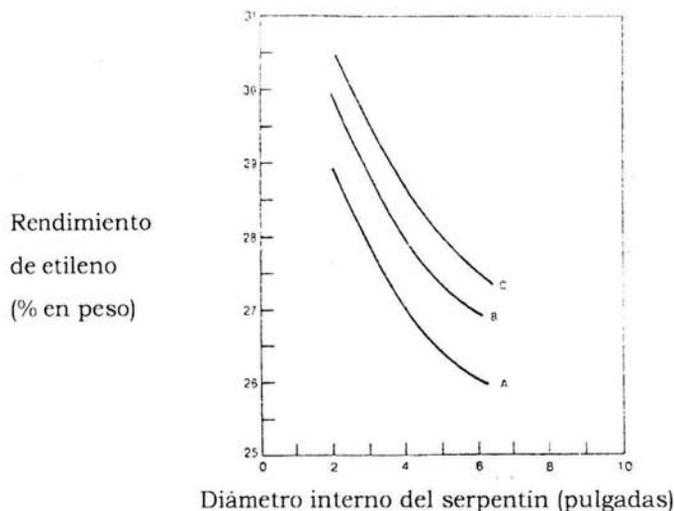
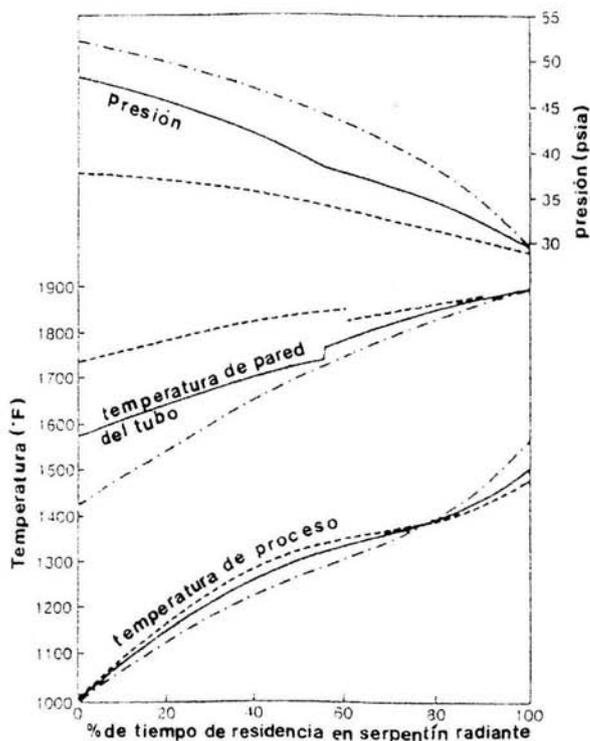


Figura 3.3

“Rendimiento de etileno VS diámetro interno del serpentín, basado en velocidad de masa y severidad constantes. Los resultados son determinados para tres diferentes restricciones en la temperatura de la pared del tubo:

A = 1700°F (926.7°C), B = 1800°F (982.2°C), C = 1900°F (1037.8°C)”⁽¹⁾



Serpentín separado; serpentín de expansión;
 serpentín recto

Figura 3.4

“Perfiles de temperatura y presión de tres diferentes tipos de serpentín radiante para los mismos rendimientos”⁽¹⁾

El serpentín separado muestra un perfil de temperatura hacia arriba en el serpentín de entrada y en el serpentín de salida. Este modelo resulta en bajas temperaturas de salida y de la pared del tubo. El serpentín de expansión tiene una relativa alta velocidad de masa en la entrada, la cual incrementa el

coeficiente de transferencia de calor en la pared de adentro del serpentín y de este modo disminuye la temperatura en la pared del tubo. El diseño del serpentín separado tiene una velocidad de masa constante a través de todo el serpentín. Diseños más nuevos han disminuido la velocidad de masa del serpentín, similar al del serpentín de expansión. Este factor realza más allá el desempeño del serpentín separado, considerando el incremento de transferencia de calor en la región del serpentín de entrada.

3.2.4.3 Salida de fondo y salida superior.

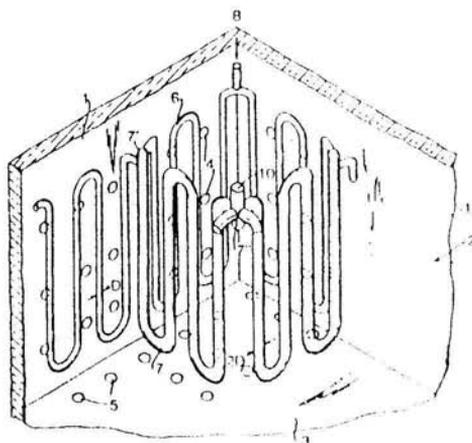
La salida del serpentín radiante puede situarse en la parte superior o en el fondo de la Caja de Fuego. Ambos diseños tienen una entrada radiante superior, que depende del número de tubos para determinar si la salida es en la parte superior o en el fondo. En cuanto al diseño mecánico, es más fácil de soportar una salida en la parte de arriba, aunque no es un factor en el diseño del horno. Una salida en la parte superior, permite un acoplamiento en forma compacta del recuperador de calor, con una línea muy corta de transferencia. A pesar de que ésta minimiza un espacio de trazo, se requiere más estructura para soportar el recuperador de calor y una elevación más alta del acumulador de vapor.

La salida por abajo es muy usada especialmente para recuperadores de calor horizontales. Por otra parte, una salida en el fondo con un flujo vertical hacia arriba, eleva tanto al recuperador de calor, como al gas desintegrado y lleva a éste a un punto mejor situado para que se instale en un enfriador de aceite. El tiempo de residencia en una salida de fondo convencional a la línea de transferencia es del orden de 0.03 a 0.04 s. Este tiempo podría ser excesivo para un diseño de serpentín radiante de milisegundos, el cual tiene un tiempo de residencia de menos de 0.1 s. Por lo tanto, se recomienda que la salida sea por el fondo, para así minimizar los gastos en estructuras mecánicas que se requieran para soportar los recuperadores de calor y el acumulador de vapor.

3.2.4.4 Arreglo de la caja de fuego.

El perfil del flujo de calor y de la temperatura de pared del tubo a lo largo del serpentín radiante, puede ser variado en una caja de fuego, ajustando la localización y tamaño del quemador, y el arreglo del horno. Para una desintegración térmica, el calor más fuerte en la entrada del serpentín, reduce la temperatura de pared del tubo a la salida del serpentín. Alternativamente, este modo de quemadores permite el uso de un serpentín radiante más corto, para que así la temperatura de la pared del tubo sea más alta.

El grado al cual el patrón de calentamiento puede ser alterado en una caja de fuego convencional es pequeño. En la siguiente figura se muestra un arreglo típico de una caja de fuego. En ella se muestra la manera de optimizar el perfil del fuego a través de la localización del serpentín y del arreglo de la caja de fuego.



1 tubo del horno; 2, 3 cámara de combustión; 4, 5 quemadores; 6, 7 tubos; 8 sistema distribuidor de alimentación; 10 serpentín de salida.

Figura 3.5

“Configuración de una caja de fuego”⁽¹⁾

Los tubos de entrada están situados alrededor de las paredes interiores de la caja de fuego, donde las paredes laterales de los tubos están sometidas a mayor intensidad del fuego de los quemadores. Los tubos de salida están localizados en la porción central de la caja, donde la generación de calor viene de los quemadores del piso. El arreglo de esta caja de fuego se ajusta perfectamente para un diseño de serpentín separado, el cual es

el más utilizado debido a su desempeño. Cabe resaltar que la salida en la parte central beneficia para que el recuperador de calor se sitúe ligeramente por encima del piso, dando una mejor altura para situar el enfriador y así permitir el acoplamiento de manera más compacta como se mencionó anteriormente.

3.2.4.5 Materiales del tubo.

Los tipos de materiales deben contener aleaciones de: W, Mo, Nb, Co, Cr, Ni.

Aunque existen varias aleaciones de donde escoger, la figura 3.6 muestra los tres grupos básicos que abarcan las

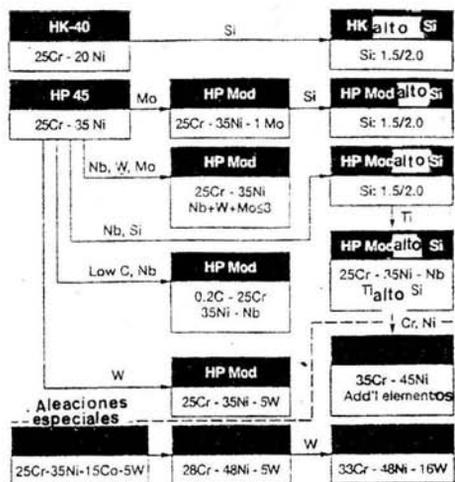


Figura 3.6

“Aleaciones para el horno de pirólisis utilizadas en la producción de etileno”⁽¹³⁾

condiciones para la pirólisis en la producción de etileno.

Conforme pasa el tiempo, la industria a estandarizado la selección de materiales HP-Mod para el servicio del etileno. No hay dos aleaciones HP-Mod iguales.

Una reciente versión de aleación modificada de HP, incluye adicionalmente el 1.25% de Mo. Esta versión fue seguida rápidamente por adición de Niobio y Tungsteno con o sin Mo (molibdeno). Nb, W y Mo son una solución totalmente sólida y forman carburos de temperaturas estables. El Nb es considerado mejor que el Mo porque forma carburos más finos, y mejor distribuidos. El Nb y el tungsteno mejoran la resistencia para la carburización. Otras modificaciones incluyen del 4% al 5% de W o combinaciones de W, cobalto y Nb.

La adición de pequeñas cantidades de Ti y/o Zr, junto con algunos metales terrestres raros, aumentan las propiedades de ruptura y tensión, desarrollando carburos más finos y mayormente dispersos. También aumentan la estabilidad del óxido y mejoran la resistencia a la oxidación y carburización. La efectividad de las micro aleaciones es muy dependiente de la calidad de la fundición y la práctica de vaciado. Para obtener un buen rendimiento constante, se requiere una total desgasificación y buena mezcla del fundido.

En la siguiente tabla, se muestran los materiales comúnmente más utilizados en tubos para hornos de pirólisis con limitaciones de temperatura.

Tabla 3.2

“Materiales de tubos usados en hornos de pirólisis”⁽¹⁾

Material	% en peso		Temperatura máxima (°C) al final del recorrido
	Cr	Ni	
Incoloy 800	21	32	990 – 1010
HK-40	25	20	1050 – 1065
Incoloy 802	21	32	1050 – 1065
HP-45	25	35	1100 – 1120

Un HK-40 tiene resistencia superior a la carburización. Otras mezclas similares al HP-45 son el Mauraite 36XS, conteniendo tungsteno y cromo; el Termas 63 contiene tungsteno y titanio. Estos materiales tienen mayor resistencia que el HP, solamente que la resistencia a la carburización aun no ha sido demostrada. Esta carencia de resistencia mejorada, además del alto costo, ha impedido el uso más amplio de estas mezclas en hornos de desintegración térmica.

3.2.4.5.1 Selección de la aleación.

Las consideraciones clave para la selección metalúrgica apropiada para hornos de pirólisis son:

- Oxidación.
- Carburización.
- Resistencia.

OXIDACIÓN. La formación de una película de óxido estable, compacta y de protección, es necesaria para minimizar la oxidación del tubo de combustión y del lado del proceso. Para proporcionar una resistencia de oxidación adecuada, es deseable un mínimo de 25% de Cr. El cromo alto proporciona una película de óxido más estable, pero produce inestabilidad en la estructura de la aleación.

Muchos otros elementos proporcionan la resistencia a la oxidación. El más efectivo es el silicio. También, pequeñas cantidades de elementos terrios raros se han usado para aumentar la estabilidad del óxido, especialmente las aleaciones que contienen Nb. El níquel tiene un efecto benéfico en la oxidación cíclica y reduce el astillamiento de las películas protectoras. La alternación de la oxidación y la reducción, como un proceso que toma lugar durante la operación y el ciclo de decokizado, es ampliamente responsable de la degradación del material del tubo. Esto puede explicar el reciente interés en las aleaciones 35Cr/45Ni, en las cuales el Cr, Ni y Si altos, así como la suma del Nb, el Ti y otros elementos raros, aumentan el rendimiento.

CARBURIZACIÓN. Los efectos de la penetración del carbón son bastante serios en las propiedades mecánicas de la tubería, ya que determinan su duración. Reducen la ductilidad haciendo que el tubo sea muy susceptible al daño por la tensión, así como también del ciclo térmico o los momentos de flexión. El carbón incrementa el volumen del metal y el coeficiente de expansión, resultando una tensión interna que podría causar fallas permanentes en el tubo. Los factores que influyen la carburización son muchos y complejos. El mecanismo preciso no es totalmente entendido. La observación y las pruebas comparativas han conducido a las mejoras empíricas de operación y selección de aleación. Los factores más importantes son:

- La carburización incrementa con la temperatura; el rango de aspereza se duplica cuando la temperatura del tubo se incrementa cada 100°F, como se muestra en la figura 3.7.
- El cromo, níquel y silicio son barreras efectivas en la carburización; como se muestra en la figura 3.8. Los valores altos benefician y proveen de protección regenerativa por una película de óxido. Los mejores resultados se muestran para la aleación 28/48W y aleación 35/45.
- El tungsteno mejora la resistencia de carburización; el W más Nb son mejores que W solo. Adicionalmente el W, Nb, Ti y Zr mejoran mucho la resistencia a la carburización.

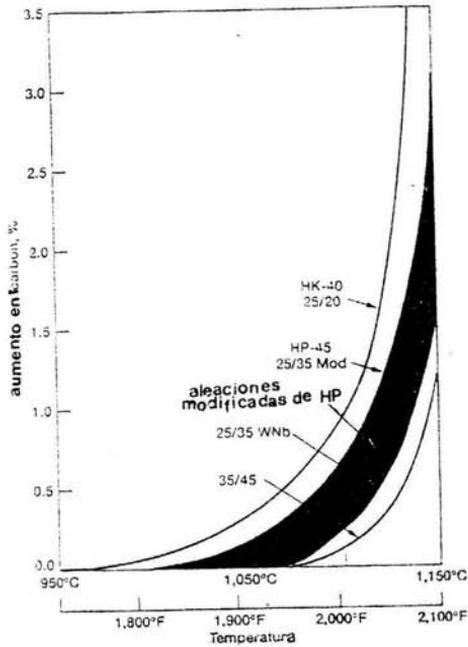


Figura 3.7

“Aumento en el porcentaje de carbón VS el aumento en la temperatura del metal del tubo”⁽¹³⁾

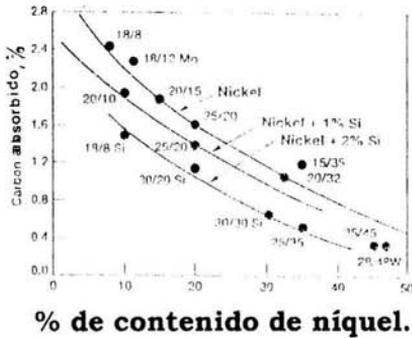


Figura 3.8

“Efecto del Níquel en la resistencia de aleaciones de Cr-Ni-Si para carburización”⁽¹³⁾

- Los recubrimientos de la superficie usando Si, Cr, Al y sus combinaciones han sido usadas, pero ninguna ha tenido éxito por largos periodos, especialmente con altas temperaturas.

RESISTENCIA. La ruptura de la resistencia bajo altas temperaturas en la deformación de los plásticos, es la propiedad clave para determinar el grosor de las paredes del tubo. Este es usualmente diseñado para 100,000 horas de vida. El desarrollo de las aleaciones ha sido dirigido para mejorar la resistencia. La figura 3.9 muestra una comparación generalizada en la ruptura de la resistencia, para la aleación del HK-40 y HPMo 35/45. Aunque el promedio signifique “valor de la tensión a la ruptura” como se ha usado, no debería de usarse para diseño, a causa del amplio rango y de la variedad de los valores para las aleaciones modificadas de HP + Nb.

Las aleaciones más fuertes permiten operar a temperaturas más altas, con mayor productividad o diseñando para la misma temperatura, una pared de tubo más delgada, derivando en una mejor resistencia a la carburización y a la fatiga.

La influencia de los diferentes elementos es: el Cr y el carbón controlan la resistencia de la ruptura a través de la formación de carburos. El Nb es una solución sólida fortalecedora, así como el W y el Mo. Estos y las microadiciones de Ti, Zr y otros

**Esfuerzo a
la ruptura
para
100,000 hrs.**

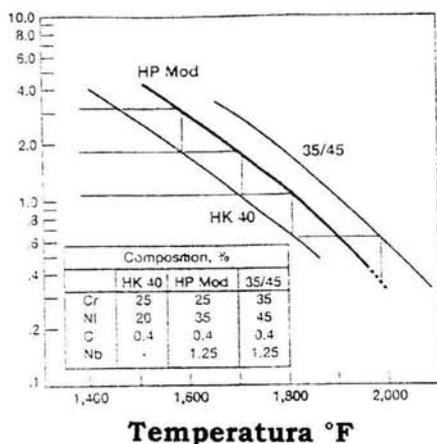


Figura 3.9

“Comparación general permisible de la ruptura de resistencia para aleaciones HK, HP MOD y 35Cr/45Ni”⁽¹³⁾

metales reactivos, producen carburos extremadamente finos y participan en la formación de carburos y fortalecedores de las aleaciones. Estos son carburos de temperaturas estables.

El someter a elevados esfuerzos puede resultar en una deformación excesiva del serpentín. Esto puede causar una ruptura en áreas de tensión elevada, donde la interacción de tubo a tubo es causada por los cambios de temperatura y expansión térmica. La operación cíclica natural involucra oscilaciones de temperatura asociada con las operaciones normales y el decokizado. El diseño puede eliminar puntos de deformación y cambios abruptos en el grosor del tubo.

El HP-10Mod, Nb, una variante de carbón bajo de una aleación modificada HP, está incrementando su uso en los hornos de etileno a causa de su excelente balance de fuerza y ductibilidad. Las aleaciones retienen aproximadamente el 15% de ductibilidad después de envejecer. Estas aleaciones de carbón bajo fueron primeramente usadas en los codos de la tubería, debido a que tienen buenas propiedades de soldadura.

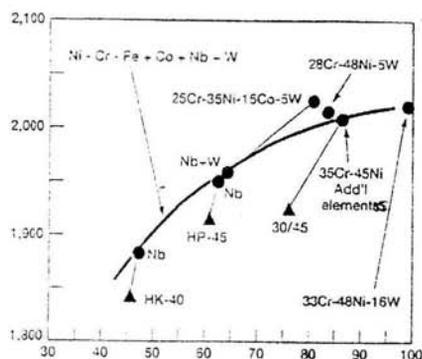
La aleación 28/48 reforzada con W, y la aleación 35/45 reforzada con Si, Nb, Ti y elementos de tierra raros, tiene una excelente resistencia a la ruptura con la elevación de temperatura y resisten a la carburización y oxidación por arriba de los 2150°F. También tienen mayor rigidez, lo que minimiza la deformación. La figura 3.10 muestra que la resistencia a largo plazo se incrementa, así como el contenido de aleación aumenta. Desgraciadamente los puntos de fundición disminuyen, así como el contenido de aleación se incrementa, por lo tanto, estas aleaciones no pueden ser usadas para temperaturas extremas (por arriba de los 2250°F)

Las aleaciones forjadas, tales como el 800HT y 803, y HK4M y HPM, han sido usadas en diámetros pequeños y tienen buenas propiedades de resistencia a los 2000°F.

La vida del tubo es de 2 a 3 años, esto bajo condiciones de operación normal, o sea temperaturas de operación y

rendimientos altos. Se puede operar bajo condiciones ligeras para extender la vida del tubo. Una extensión de vida de entre 5 a 7 años puede ser posible, esto a través de un monitoreo cuidadoso de las condiciones de operación.

**Temperatura
de esfuerzo
a la ruptura
a largo plazo**



**% del contenido de aleación total,
Ni + Cr + Co + Nb + W**

Figura 3.10

“Efecto del contenido de aleación en el esfuerzo de ruptura a largo plazo para aleaciones de Ni-Cr-Fe”⁽¹³⁾

3.2.5 Mecanismos de decokizado del horno.

Aun no existe un fundamento teórico para predecir la formación de coque en los tubos del horno, en la línea de transferencia ó en los tubos del recuperador de calor. Se cree que el acumulamiento de coque en las paredes de los tubos del horno, puede ser a consecuencia de especies no saturadas que

están difusas a través de la película de gas en el límite de la capa, y que generan temperaturas elevadas en las paredes del tubo. Aquí ocurren principalmente reacciones de deshidrogenación, que finalmente llevan a la formación de coke. El material de los tubos, particularmente el hierro y el níquel, se cree que catalizan las reacciones de cokizado. Esta observación se basa en información que muestra que las alimentaciones libres de sulfuro forman coke a un promedio más rápido, que aquellos que contienen sulfuro. Se sugiere que el papel desempeñado por el sulfuro sea el de envenenar los sitios catalíticos activos. El promedio de la formación de coke disminuye con recorridos largos, a causa de la cobertura y desactivación de la superficie por la capa de coke. Los metales aun difusos a través de la capa de coke, proveen sitios activos para continuar formando coke.

Existe una controversia acerca de si el promedio de coke generado está limitado por la transferencia de masa a través de la película gaseosa o por reacción promedio en la superficie.

Algunos investigadores⁽¹⁾ argumentan que la velocidad de reacción constante a altas temperaturas en la superficie, es mucho mayor que el coeficiente de transferencia de masa para la generación de coke.

El área específica de la combinación del horno y el recuperador de calor que limita el largo del recorrido, depende de la naturaleza de la alimentación. Para desintegración térmica de gas, existe un acuerdo general de que el largo del recorrido está limitado por el acumulamiento del coque en la entrada del tubo del recuperador de calor, lo que ocasiona el bloqueo del tubo. La compleja interacción del calentamiento de masa y la transferencia de momentum en esta región, excluye un entendimiento teóricamente simple del mecanismo. Para alimentaciones de nafta, los recorridos están generalmente limitados por las altas temperaturas de la pared del tubo radiante o por el ensuciamiento en el tubo de salida al final del recuperador de calor. El último efecto se vuelve más importante con el incremento del peso de la alimentación. El ensuciamiento en las salidas del recuperador de calor es causado por la condensación de los pesados, cuando el gas desintegrado es enfriado bajo su punto de rocío. Esta consideración está expresada en la práctica comercial en los efluentes del gas desintegrado en el recuperador de calor, que pueden enfriarse bien bajo 200°C, mientras que las temperaturas de salida para naftas se mantienen sobre 320°C. Las temperaturas de salida del recuperador de calor para gasóleos atmosféricos, deben mantenerse sobre 540°C, mientras que los recuperadores de calor no son prácticos con gasóleos pesados de vacío.

3.2.5.1 Inhibidores de ensuciamiento.

Muchas maneras de reducir los porcentajes de coque, han sido propuestas y/o patentados. Las capas superficiales conteniendo aluminio, reclaman la reducción del coqueo y la carburización.

Varios inhibidores pretenden reducir la formación de coque. Algunos se agregan para controlar el ensuciamiento en el tubo, mientras que otros se agregan al efluente para reducir el ensuciamiento en el recuperador de calor o zonas de enfriamiento. Varias patentes se listan en la siguiente tabla.

Exxon⁽¹⁾ ha encontrado que el arsénico acelera enormemente la formación de coque, así también abogan por su remoción para las alimentaciones de pirólisis. Exxon también dice que una alimentación conteniendo más de 400 ppm de sulfuro en la alimentación, tienden a incrementar los porcentajes de coque en los tubos de los hornos.

Tabla 3.3
“Tipos de inhibidores”⁽¹⁾

Inhibidor	Donde se agrega	Patente
Óxidos de Nitrógeno	Alimentación	Dow
Fósforo y/o Bismuto	Alimentación	Exxon
Fenil diamina	Efluente	Maratón
Sales metálicas alcalinas	Efluente	Jefferson/Texaco

Los dispositivos mecánicos para mejorar la longitud del recorrido, incluyen una canasta instalada en la entrada del cono del recuperador de calor y un tubo distribuidor de efluente que disminuye el flujo de la espiral.

3.2.5.2 Métodos de decokizado.

Varios métodos son usados para remover el coke. Los más comunes son “aire-vapor con la línea fuera de operación” para decokizado en los tubos de los hornos y limpieza por medios mecánicos o de “agua a presión” en los recuperadores de calor. Estos procedimientos normalmente requieren apagar los hornos con ayuda de estrés térmico y un tiempo inactivo de 8 horas o más. Una mejora es el vapor-aire para decokizar a través del recuperador de calor con limpieza de agua a presión después de varios ciclos, por ejemplo tres. En estos procedimientos el recuperador de calor está parcialmente libre de coke, a causa de la temperatura de ebullición del agua en un lado del armazón, debajo de la temperatura de ignición del coke. Debe notarse que Mitsubishi⁽¹⁾ tiene un recuperador de calor de tubos espirales, que pueden ser calentados a altas temperaturas sin agua, dentro del armazón. Esto permite decokizados más completos con vapor y aire.

Otra opción es el decokizado en línea con vapor. En esta operación el conjunto del horno y recuperador de calor se

mantiene en línea y el vapor de decokizado entra en el sistema de recuperación junto con el gas desintegrado. El decokizado se lleva a cabo por medio de la reacción de agua-gas, $C + H_2O = CO + H_2$. Esta reacción es más lenta que la combustión con aire y requiere mayor temperatura para alcanzar un porcentaje razonable de remoción de coke. Se dice que la reacción es para ser catalizada con fierro y níquel, el cual se difunde hacia la capa de coke de la superficie del tubo. El sulfuro tiende a envenenar a estos catalizadores y disminuye la velocidad de la reacción.

Otro mecanismo de reacción para remover coke, más lento que la reacción agua-gas, es la hidrogenación $C + 2H_2 = CH_4$. Una temperatura mayor a $1040^{\circ}C$ es necesaria para lograr remover efectivamente el coke por medio de esta reacción.

Exxon⁽¹⁾ tiene varias patentes para el decokizado en los tubos del horno. En uno de ellos, la alimentación de hidrocarburo es remplazada por una mezcla de vapor-agua. Uno ó más tubos son decokizados por vapor en línea, mientras los tubos sobrantes se mantienen en servicio normal de desintegración térmica. Para mejorar se agrega hidrógeno al vapor de decokizado. Este método argumenta que remueve el sulfuro del coke y permite que la reacción agua-gas proceda más rápidamente. Los resultados de decokizado se presentan para temperaturas de salida del serpentín mayores a $1040^{\circ}C$. Exxon

y Monsanto⁽¹⁾ tienen patentes semejantes para el decokizado de hornos para líquidos, por medio de apagadores intermitentes a la alimentación de etano. El hidrógeno producido en la pirólisis del etano, presumiblemente desulfuriza el coque. En el concepto de Monsanto se propone interrumpir frecuentemente las alimentaciones, alrededor de 4 horas de cada 100.

Mitsui⁽¹⁾ tiene una patente para decokizar en línea que implica el adicionar arena a la alimentación. Este método remueve el coque por erosión, no solo de los tubos de los hornos, también de los recuperadores de calor.

3.3 Recuperador de calor.

Después de dejar el serpentín radiante a una temperatura severa, el gas desintegrado térmicamente tiene que enfriarse rápidamente, para no permitir reacciones secundarias que pudieran reducir el contenido de olefinas.

Este enfriamiento rápido se realiza en el Recuperador de Calor, también llamado Intercambiador de Transferencia en línea (TLE : Transfer Line Exchanger), intercambiador de calor que enfría por medio de agua. En este equipo el calor del gas desintegrado se usa para generar altas presiones de vapor. Para esto, se requieren de consideraciones básicas para el diseño de estos equipos; por lo que el recuperador de calor deberá:

- Producir una cantidad máxima de vapor de alta presión, que representa el nivel más valioso de energía para la recuperación de calor.
- Constar de una baja caída de presión a través de todo el tiempo del recorrido en el proceso, para permitir la baja presión del hidrocarburo, favoreciendo la alta selectividad de las reacciones de desintegración térmica en la sección de la corriente radiante.

Algunas de las ventajas de este tipo de cambiadores de calor son las siguientes:

- El tiempo de residencia del gas desintegrado en la “zona adiabática” es mínimo; considerando a la zona adiabática desde la salida del serpentín radiante hasta la entrada del recuperador de calor.

Y con esto se obtiene que

- La selectividad de la reacción de desintegración térmica es mantenida al máximo, a causa del tiempo de residencia minimizado en general.

3.4 Apagado de alimentaciones gaseosas.

La temperatura del gas desintegrado de una alimentación gaseosa, se encuentra en el intervalo de 200 a 250°C cuando ha sido enfriado en el recuperador de calor.

El gas desintegrado entra en la columna de apagado con agua, en la cual el gas se enfría y purifica por contacto directo con el agua que está circulando dentro de la torre. La sección más baja de la columna actúa como un paso de saturación, en la cual solo el gas es enfriado a su punto de rocío, y todo el material pesado es recuperado. Este material es posteriormente removido en un sistema especial de depósito, que permite al hidrocarburo de varias densidades separarse del apagado con agua. Antes de entrar a la sección superior de la columna, el gas desintegrado térmicamente es lavado con agua fresca para prevenir rastros de coke y brea en la entrada de la sección superior. Ahí el gas es enfriado por circulación de apagado con agua. Debido a que todo el material pesado ha sido removido en la corriente superior, esta agua caliente se encuentra limpia y puede transportarse a cualquier punto de la planta donde sea requerida una temperatura de calentamiento de alrededor de 60 a 80°C

El exceso de agua resultante de la condensación o de la dilución de vapor, se mezcla con una pequeña corriente de gasolina antes de entrar al tanque de separación. Los rastros finales de brea son removidos por medio de un proceso de

extracción. El agua de proceso es posteriormente tratada para remover los rastros finales de hidrocarburos y así poder utilizarla en los hornos.

3.5 Apagado de alimentaciones líquidas.

Las alimentaciones líquidas contienen mucho porcentaje de aceite pesado, que necesita tratamiento especial para ser removido. La temperatura del gas desintegrado que entra al sistema es mucho más alto comparado con el gas desintegrado que entra en el recuperador de calor.

Este proceso trata primero el gas en una columna de fraccionamiento de aceite y después en una columna de apagado con agua. El fraccionamiento de aceite consiste en un ciclo de aceite caliente que remueve el volumen de calor generando alrededor de 60 a 80% de vapor de dilución requerido en los hornos. Un ciclo de aceite ligero continúa el enfriamiento en la sección media de la columna y la purificación final del material aceitoso se realiza en la parte superior de la columna, por un flujo de gasolina obtenido de la columna de enfriamiento que desciende en el sistema. Las partículas de coke son removidas por filtración en el ciclo principal del aceite. Los productos de aceite se recuperan del aceite caliente y en los ciclos de aceite ligero.

El efluente de la parte superior de la columna de apagado con aceite, está libre de aceite y es más tarde enfriado a temperatura ambiente en una torre de enfriamiento. Los componentes de la gasolina pesada y de la corriente de dilución, se condensan en esta columna, se separan y se remueven en un recipiente de separación que se encuentra en la parte baja de la columna.

Una gran cantidad de calor es removido a diferentes niveles de temperatura y regresado al proceso.

El ciclo del sistema de aceite de enfriamiento, permite una máxima recuperación de productos de desecho de calor del gas desintegrado térmicamente, a niveles de temperatura altos.

4. GENERALIDADES DEL PROCESO DE SEPARACIÓN DE ETILENO.

La separación y purificación de etileno formado por los gases resultantes de la desintegración térmica, es la parte más importante de la fabricación de este compuesto. El fraccionamiento a baja temperatura y alta presión es el método más utilizado para la separación del etileno.

4.1 Compresión del gas desintegrado térmicamente.

La sección de compresión del gas desintegrado, es en principio la misma para la mayoría de los procesos del etileno. El gas desintegrado es comprimido a una presión de 33 a 42 bar (de manera de permitir más adelante su licuefacción y fraccionamiento) en cinco pasos de compresión con condensación parcial. Este sistema de compresión es el que mayor consumo de energía tiene en la planta, debido a la caída de presión entre las etapas de compresión. El compresor para el gas desintegrado es generalmente uno de los factores limitantes en los tramos largos de la planta cuando la polimerización del butadieno y otros componentes no saturados inician dentro del compresor, depositando polímeros en las partes internas del equipo. La formación de estos depósitos en los compresores es difícil de predecir. Hay varias razones para ello, tales como la concentración de componentes pesados no saturados, la

presencia de suciedad en los activadores, como el oxígeno o componentes oxigenados, valor de pH y otros. La formación de polímeros en el compresor incrementa exponencialmente la elevación de la temperatura. Para eliminar esta formación de polímeros, se emplea continuamente inyección de agua hacia una chaqueta en el compresor, para mantener la temperatura del proceso por debajo de los 75°C.

4.2 Lavado cáustico.

Entre los pasos cuatro y cinco de compresión se utiliza un lavador cáustico de dos etapas, para la remoción de los gases ácidos. Una sección separada con agua en la parte superior, previene arrastre de cáustico a la siguiente etapa de compresión. Con la utilización de cáustico de más del 80% y la remoción de CO₂, pueden conocerse totalmente las especificaciones del etileno.

Una baja temperatura apropiada, junto con el proceso de oxidación del cáustico usado, convierte a éste que se encuentra contaminado, en un flujo líquido que puede ser tratado en cualquier unidad de tratamiento de desecho biológico. Este proceso se basa en una temperatura baja de oxidación húmeda, que se caracteriza por ser sencillo y de baja inversión. La temperatura y presión del proceso están en los intervalos de 130°C y de 6 a 8 bar, respectivamente. Debido a que no son

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

obligatorios los materiales de alto grado en el equipo y el aire de planta puede ser utilizado, se hace innecesario un compresor especial.

4.3 Sistemas de fraccionamiento a baja temperatura y alta presión.

El gas del último paso de la compresión o el que sale del lavado cáustico, es enfriado a unos 17°C, a efecto de eliminar la mayor cantidad posible de agua, antes de introducirlo en los deshidratadores. Para deshidratar el gas hasta que tenga un punto de rocío aproximado de -73°C, se pasa por un lecho de bauxita o alúmina activadas.

El gas deshidratado se enfría y licúa parcialmente, mediante intercambio de calor y refrigeración; esto se realiza en un sistema de enfriamiento criogénico que generalmente se realiza en cascada con dos o más refrigerantes. Después el gas enfriado se introduce a los diferentes sistemas de fraccionamiento. En la torre desmetanizadora se extrae por el domo hidrógeno y metano con un 3 a 5 %mol de C₂, que se requiere para saturar la corriente superior a 39kg/cm² (abs) y temperatura de condensador de reflujo de -90°C a -95.5°C; sólo se requiere muy poca razón de reflujo en el desmetanizador, debido a la gran volatilidad relativa del metano y el etileno, que son los

principales componentes. Normalmente se produce reflujo en un condensador refrigerado por la evaporación de etileno.

El tratamiento subsiguiente del etileno y los componentes más pesados de los fondos del desmetanizador varía según la composición y la pureza de los productos que se requieran. Por lo general, se introducen los fondos antedichos en la torre de etileno, de donde se extrae etileno sumamente puro como producto superior. El residuo de la torre de etileno se puede fraccionar aun más o se devuelve a la operación de pirólisis.

De la columna desetanizadora se obtiene C_2^- por el domo y los C_3^+ por los fondos. Los primeros alimentan al hidrogenador de acetileno, para posteriormente enviarse a la columna de separación etano-etileno. Los fondos alimentan a la columna despropanizadora de la cual se extraen C_3^- y C_4^+ por el domo y por el fondo respectivamente. Si se desea obtener propileno, el efluente del domo debe hidrogenarse para obtener el mayor rendimiento de propileno. Los fondos se introducen en la columna desbutanizadora, de la cual se obtendrán C_4^- y fracciones más pesadas.

La operación de la planta es continua y los deshidratadores del tipo adsorbente sólido, reducen el contenido de agua del gas hasta un vapor suficientemente bajo, para que no haya formación de hielo en los equipos que operan a baja

temperatura. Las bajas temperaturas de operación en toda la unidad de separación mantienen en grado mínimo la formación de polímeros.

5. TECNOLOGÍA “ABB Lummus Global”.^(14, 18)

La tecnología ABB de etileno, es el proceso mayormente aplicado para la producción de etileno y propileno grado polímero. El proceso es particularmente bien conocido por su desempeño, incluyendo buen rendimiento de producto y eficiencia de energía, bajo costo de inversión y confiabilidad operativa. Esta tecnología es utilizada en cerca del 40% de la capacidad de producción mundial del etileno. *Las alimentaciones van desde el etano hasta los gasóleos.*

El corazón del proceso ABB es el SRT[®] (Short Residence Time: tiempo corto de residencia) que son hornos de pirólisis, diseñados para tiempos cortos de residencia y baja caída de presión. Estos hornos de alta capacidad son diseñados para rendimientos y eficiencias térmicas elevadas. La última generación de serpentín de desintegración térmica SRT VI provee un rendimiento máximo para cualquier tipo de alimentaciones, resulta fácil de operar y es resistente para los diseños mecánicos. La patente Quick Quencher del recuperador de calor presenta baja caída de presión y bajo tiempo de residencia, resultando en una degradación mínima del producto. Este paso sencillo del diseño acoplado en forma compacta, ofrece ventajas significativas sobre otros diseños.

La tecnología de decokizado en línea elimina la necesidad de hacerlo por medios mecánicos en el horno y en los recuperadores de calor.

El sistema de recuperación es altamente eficiente. La integración de la energía es maximizada por acoplamiento único del tren de enfriamiento, con una baja presión en la columna desmetanizadora.

El proceso *CDHydro*^{®(18)} se utiliza para la hidrogenación de acetileno de C₃ y C₄. Este combina la reacción y destilación en un contenedor sencillo, que resulta en una alta selectividad, con un mínimo de formación de aceite verduoso.

El diseño ABB enfatiza la confiabilidad, fácil operación y flexibilidad en las alimentaciones. Desde 1989, las plantas nuevas basadas en la tecnología ABB han arrancado con una razón promedio de dos por año.

5.1 Ventajas.

Las ventajas más relevantes de este proceso se mencionan a continuación.

Tabla 5.1**“Ventajas del proceso ABB Lummus Global”⁽¹⁸⁾**

CARACTERISTICAS DEL PROCESO.	BENEFICIOS.
Módulo de pirólisis SRT.	Alto rendimiento de olefinas. Confiabilidad operativa. Pequeña inversión. Flexibilidad de alimentaciones.
Integración de turbina de gas.	Eficiencia de energía.
BASF [®] -decokizado en línea.	Menos mantenimiento. Vida más larga del tubo. Reducción de emisiones.
Sistema de procesamiento de aceites pesados (HOPS*)	Habilidad para desintegración térmica. Eliminación de contaminantes de alimentaciones. Baja inversión.
Desmetanizador de baja presión.	Eficiencia de energía. Baja inversión. Flexibilidad de alimentación. Fácil de operar.
Proceso CD-hydro [®] para C ₃ /C ₄ del acetileno removido.	Alta selectividad. Bajo costo. Fácil de operar. Minimiza la producción de aceite verdoso.
Hidrogenación selectiva de C ₄ /C ₅ .	Mejora los márgenes creando combustible de componentes reformulados.
Refrigeración binaria.	Bajo costo del sistema de refrigeración de mezcla metano/etileno. Más simple de mantener.
Tecnología de conversión de olefinas.	Flexibilidad del producto.

5.2 Características de rendimiento.

El etileno grado polímero es ultra puro. La secuencia de recuperación asegura los niveles más bajos de impurezas y como resultado, el producto olefinico es la alimentación preferida para polímeros y plantas derivadas. El consumo de energía es solo de 3,000 kcal/kg de etileno producido de etano alimentado y 5,000 kcal/kg producido de alimentación de nafta. Los rendimientos de la pirólisis y la relación propileo a etileno son optimizados para cada diseño.

5.3 Descripción del proceso.

La alimentación para la planta de etileno puede ser etano, propano, butano, nafta, gasóleos o gasóleos de hidrodeseintegración por vacío. La alimentación fresca y el etano reciclado son desintegrados térmicamente en presencia de vapor en un horno de pirólisis. El gas efluente rico en olefinas se apaga progresivamente generando vapor y a través de contacto directo con aceite y/o agua (dependiendo del tipo de alimentación)

El flujo que sale es comprimido en 4 o 5 etapas de compresión centrífuga, los gases ácidos son removidos por MEA y/o sosa cáustica y entonces los gases son secados sobre un cedazo molecular.

El producto recolectado se obtiene bajo condiciones criogénicas en sistemas fraccionados de refrigeración. Los componentes del acetileno son hidrogenados en sistemas de catálisis y el hidrógeno es recuperado en la columna desmetanizadora. El gas metano expulsado es recuperado y usado como combustible para la planta.

El etileno y propileno grado polímero son producidos por torres súper-fraccionadoras que son altamente integradas para reducir el consumo de energía. La mezcla de producto C₄ y gasolina de pirólisis también son co-producidas y recuperadas.

Un sistema de cascada consistente de metano, etileno y propileno refrigerantes, provee la energía requerida a la sección de recuperación de la planta. Los servicios requeridos para el proceso, incluyendo el vapor, agua de enfriamiento y combustible, son totalmente integrados para mejorar la eficiencia total.

Inclusive se puede integrar un generador eléctrico accionado por una turbina de gas proveniente de los hornos de pirólisis para producir energía eléctrica y una mayor presión de vapor adicional. Los gases agotados calientes de la turbina son enviados a los hornos para proveer de aire caliente para combustión. Este acercamiento reduce significativamente el consumo específico de energía para la planta de etileno.

5.4 Horno de pirólisis.

El SRT® (Short Residence Time : tiempo corto de residencia) del horno de pirólisis de ABB, fue desarrollado a mediados de los años 60's como una respuesta al crecimiento de la demanda de etileno y la necesidad de la selectividad a las olefinas, con longitudes largas de tramo y tiempos elevados de contacto con el vapor. Desde que el primer SRT I fue desarrollado, el diseño ha evolucionado, culminando con el horno SRT VI, caracterizado por un diseño único de serpentín radiante de 2 pasos, que es mecánicamente simple y fácil de operar. Los rendimientos de olefinas son elevados para todas las alimentaciones.

Las plantas que actualmente usan tecnología SRT representan alrededor del 40% de la capacidad mundial de etileno. En la última década, ABB ha construido y comisionado más hornos de desintegración térmica de etileno que cualquier otro proceso comercial. La tecnología SRT desarrolla capacidad de diseño, encuentra garantías de producto y opera para longitudes de paso largas (mayores a 50 días) en el serpentín del decokizado.

La característica del horno es que tiene un paso simple de alta capacidad en el recuperador de calor, baja caída de presión y máxima eficiencia térmica. El diseño de esta patente de

“enfriamiento rápido” no tiene tubos de acero y proporciona tiempo de paso largos entre las limpiezas mecánicas.

Muchos diseños se caracterizan por la integración de una turbina de gas con el horno para mejorar significativamente el balance de energía en la planta. Proyectos recientes son equipados con quemador de NO_x bajos o DENOX catalítico para mejorar las emisiones.

5.4.1 Ventajas.

Las ventajas de este proceso en la sección de desintegración térmica son las siguientes.

Tabla 5.2
“Ventajas del horno de pirólisis”⁽¹⁸⁾

CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO.	BENEFICIOS.
Diseño de serpentín radiante: -Tubos de entrada pequeños. -Tubos de salida largos	Mayor selectividad a olefinas. Alta capacidad por serpentín. Longitud de paso largo. Diseño mecánico simple.
Recuperador de calor de “Enfriado rápido”	Sin tubo de acero. Bajo tiempo de residencia. Bajo costo. Pasos largos.
Quemadores de bajo NO _x .	Reduce emisiones.
Decokeo en-línea BASF.	Menor mantenimiento. Mayor durabilidad del tubo. Reduce emisiones.
Integración de turbina de gas.	Mejora de energía significativa.

5.4.2 Rendimiento del horno de pirólisis.

A continuación se muestran los rendimientos que ofrece el horno de pirólisis de la tecnología ABB Lummus para cuatro diferentes alimentaciones.

Tabla 5.3

“Rendimiento del horno de pirólisis con diferentes alimentaciones”⁽¹⁸⁾

Rendimiento de pirólisis (% en peso)	Etano	Propano	Nafta	Gasóleo Atmosférico Ligero
Hidrógeno	3.93	1.56	0.91	0.63
Metano	3.82	25.30	15.70	11.20
Acetileno	0.43	0.64	0.78	0.47
Etileno	53.00	39.04	30.80	26.50
Etano	35.00	3.94	3.30	3.40
MAPD	0.06	0.53	1.00	0.80
Propileno	0.89	11.34	14.00	13.40
Propano	0.17	5.00	0.28	0.25
C ₄ s	1.59	5.39	8.70	8.80
C ₅ +	1.11	7.26	24.53	34.55
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00

5.4.3 Descripción del proceso.

La alimentación se calienta primero en la sección de convección bajo control de flujo de cada serpentín. El vapor de

dilución es entonces agregado a cada serpentín en control de flujo, así como se mantiene una relación constante de vapor a aceite. La mezcla total se calienta más adelante en la sección de convección, antes de entrar a la sección radiante. La alimentación es distribuida a los tubos paralelos en el primer paso del serpentín radiante. El efluente del serpentín radiante se envía a los recuperadores de calor.

El recuperador de calor genera vapor de alta presión, vía sistema de termosifón conectado a un tanque de vapor, común para cada calentador. El hervidor de la alimentación de agua al tanque de vapor se precalienta en la sección de convección del calentador del desintegrador térmico. El vapor generado se sobrecalienta en un serpentín sobrecalentador integrado con la sección de convección del horno. Para controlar la temperatura de salida del sobrecalentador, el diseño del serpentín permite la inyección de agua de alimentación al hervidor hacia el vapor parcialmente sobrecalentado. Después de la inyección de agua, el vapor se regresa a la sección de convección para un sobrecalentamiento final a la temperatura deseada.

El efluente del recuperador de calor son aceites enfriados con enfriadores individuales colocados en las salidas del recuperador de calor. El efluente reciclado de la desintegración térmica no es enfriado y el calor adicional se recupera en un recuperador de calor secundario.

La fuente de oxígeno de combustión para los calentadores de la pirólisis es una combinación de aire ambiental y gas de turbina agotado. El metano recuperado se quema para impulsar una turbina de gas la cual a su vez impulsa un generador eléctrico.

El diseño de la decokización incluye vapor-aire del serpentín radiante y decokizado de solo-aire del recuperador de calor. El decokizado en línea del recuperador de calor ofrece varias ventajas mecánicas, de mantenimiento y capacidad, sobre los sistemas de agua a presión convencionales. El efluente del decokizado es enviado directamente a la caja de fuego para combustión. Esta proposición ha sido usada en diseños desde 1978.

5.5 Sección de recuperación de etileno para alimentación gaseosa.

Los productos que se extraen de la desintegración térmica se encuentran entre 815°C y 870 °C (1500°F a 1600°C) y son rápidamente enviados a los recuperadores de calor, que generan un vapor de mayor presión.

El efluente del horno, después de apagado, fluye hacia el fraccionador primario (DA-1), en donde las fracciones pesadas de aceite son removidas de la gasolina y de fracciones ligeras

(solo líquidos de la desintegración térmica). El enfriamiento de los efluentes del horno se lleva a cabo por apagado directo con agua en la columna DA-2. Los gases crudos (no procesados) que se extraen de la torre de apagado, son comprimidos en múltiples niveles de compresión centrífuga, con intervención de enfriamiento y remoción de líquido entre ambos pasos y con presiones mayores a 500 psig e inyección de agua tratada, para evitar polimerización en el interior de los compresores. Después de la cuarta etapa de compresión, el gas se lava cáusticamente en la columna DA-3; posteriormente el efluente se envía a la última etapa de compresión (GB-5). El gas comprimido es entonces secado en FA-11. El gas secado se envía al tren de enfriamiento (enfriadores que utilizan como refrigerantes etileno y propileno, EA-7 a EA-11), donde el hidrógeno es recuperado y los fondos de los tanques de las condensaciones parciales (FA-12 a FA-16) son alimentados a la columna desmetanizadora DA-4, que opera alrededor de 100 psia, proveyendo un aumento en la eficiencia de energía. El gas que se extrae por el domo de DA-4 se condensa y se recircula a la misma columna, mientras que el metano incondensable es comprimido en GB-6 y recirculado al principio del tren de enfriamiento. Los fondos de la columna desmetanizadora alimentan a la columna desetanizadora (DA-5) y el efluente del domo de esta columna se envía al reactor de hidrogenación DC-1, para posteriormente enviarlos a la columna de separación de etano-etileno (DA-6) Por el domo de DA-6 se extrae el etileno grado polímero, que es recuperado y

comprimido en GB-7. El etano restante del fondo del fraccionador de etileno, se recircula al horno de desintegración térmicamente hasta su extinción.

Los fondos del desetanizador, son despropanizados en la columna DA-7. El efluente del domo de la columna despropanizadora se condensa y alimenta al reactor de hidrogenación DC-2, donde el metilacetileno y el propadieno son hidrogenados, para que después alimenten la columna de separación propano-propileno DA-8. Por el domo de DA-8 se recupera el propileno grado polímero y por el fondo se extrae propano, el cual se recircula al horno de pirólisis para ser desintegrado térmicamente. Los fondos de la torre despropanizadora son separados en la columna desbutanizadora DA-9, en la cual se recupera butano por el domo y por el fondo se extrae una mezcla de C₅+

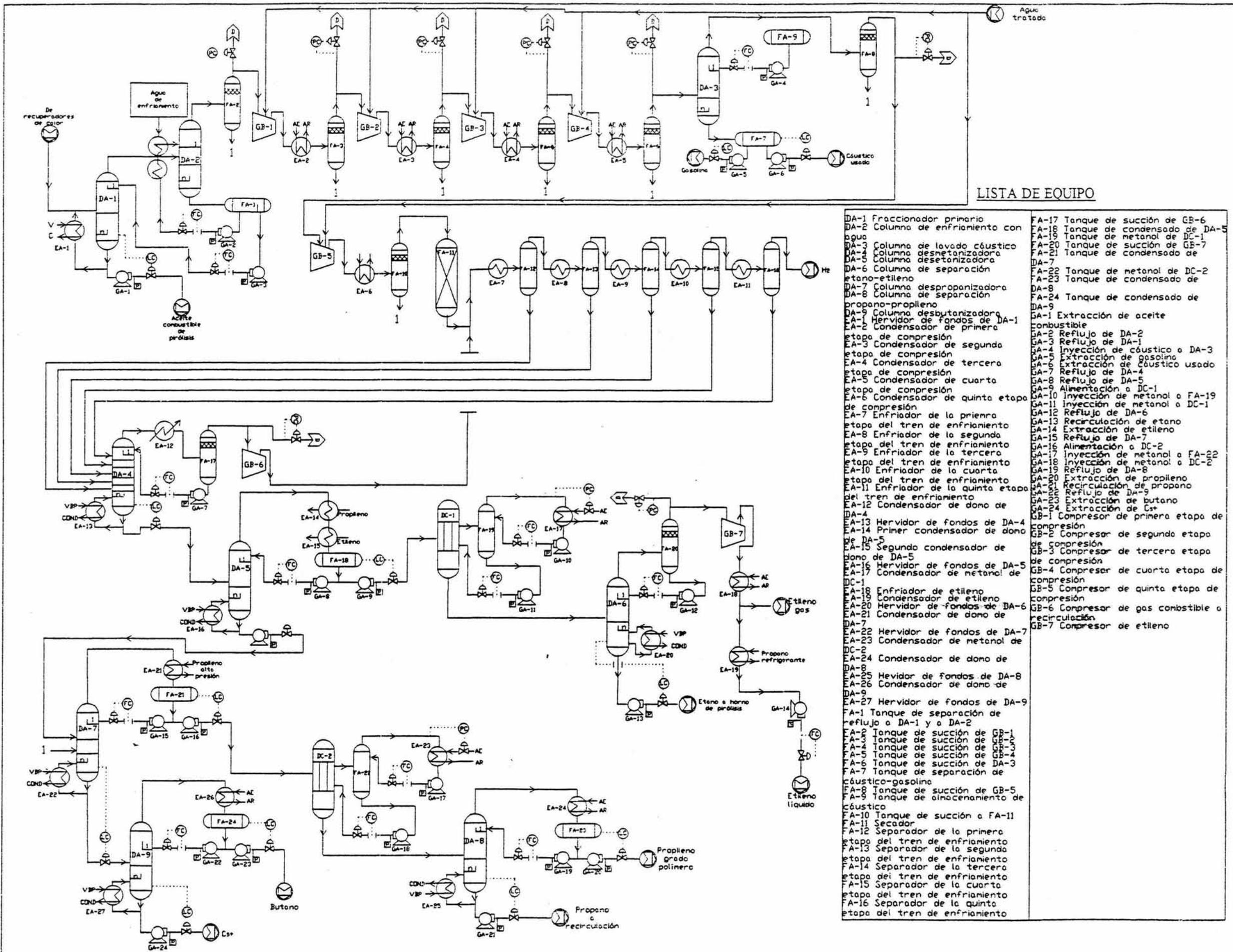


DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

Sección de recuperación

Tecnología "ABB LUMMUS"
Alimentación de etano a gasóleo

- LISTA DE EQUIPO**
- DA-1 Fraccionador primario
 - DA-2 Columna de enfriamiento con agua
 - DA-3 Columna de lavado cáustico
 - DA-4 Columna desmetanizadora
 - DA-5 Columna desmetanizadora
 - DA-6 Columna de separación etano-etileno
 - DA-7 Columna despropanizadora
 - DA-8 Columna de separación propano-propileno
 - DA-9 Columna desbutanizadora
 - EA-1 Hervidor de fondos de DA-1
 - EA-2 Condensador de primera etapa de compresión
 - EA-3 Condensador de segunda etapa de compresión
 - EA-4 Condensador de tercera etapa de compresión
 - EA-5 Condensador de cuarta etapa de compresión
 - EA-6 Condensador de quinta etapa de compresión
 - EA-7 Enfriador de la primera etapa del tren de enfriamiento
 - EA-8 Enfriador de la segunda etapa del tren de enfriamiento
 - EA-9 Enfriador de la tercera etapa del tren de enfriamiento
 - EA-10 Enfriador de la cuarta etapa del tren de enfriamiento
 - EA-11 Enfriador de la quinta etapa del tren de enfriamiento
 - EA-12 Condensador de domo de DA-4
 - EA-13 Hervidor de fondos de DA-4
 - EA-14 Primer condensador de domo de DA-5
 - EA-15 Segundo condensador de domo de DA-5
 - EA-16 Hervidor de fondos de DA-5
 - EA-17 Condensador de metanol de DA-7
 - EA-18 Enfriador de etileno
 - EA-19 Condensador de etileno
 - EA-20 Hervidor de fondos de DA-6
 - EA-21 Condensador de domo de DA-7
 - EA-22 Hervidor de fondos de DA-7
 - EA-23 Condensador de metanol de DA-2
 - EA-24 Condensador de domo de DA-8
 - EA-25 Hervidor de fondos de DA-8
 - EA-26 Condensador de domo de DA-9
 - EA-27 Hervidor de fondos de DA-9
 - FA-1 Tanque de separación de reflujo a DA-1 y a DA-2
 - FA-2 Tanque de succión de GB-1
 - FA-3 Tanque de succión de GB-2
 - FA-4 Tanque de succión de GB-3
 - FA-5 Tanque de succión de GB-4
 - FA-6 Tanque de succión de DA-3
 - FA-7 Tanque de separación de cáustico-gasolina
 - FA-8 Tanque de succión de GB-5
 - FA-9 Tanque de almacenamiento de cáustico
 - FA-10 Tanque de succión a FA-11
 - FA-11 Secador
 - FA-12 Separador de la primera etapa del tren de enfriamiento
 - FA-13 Separador de la segunda etapa del tren de enfriamiento
 - FA-14 Separador de la tercera etapa del tren de enfriamiento
 - FA-15 Separador de la cuarta etapa del tren de enfriamiento
 - FA-16 Separador de la quinta etapa del tren de enfriamiento
 - FA-17 Tanque de succión de GB-6
 - FA-18 Tanque de condensado de DA-5
 - FA-19 Tanque de metanol de DC-1
 - FA-20 Tanque de succión de GB-7
 - FA-21 Tanque de condensado de DA-7
 - FA-22 Tanque de metanol de DC-2
 - FA-23 Tanque de condensado de DA-8
 - FA-24 Tanque de condensado de DA-9
 - GA-1 Extracción de aceite combustible
 - GA-2 Reflujo de DA-2
 - GA-3 Reflujo de DA-1
 - GA-4 Inyección de cáustico a DA-3
 - GA-5 Extracción de gasolina
 - GA-6 Extracción de cáustico usado
 - GA-7 Reflujo de DA-4
 - GA-8 Reflujo de DA-5
 - GA-9 Alimentación a DC-1
 - GA-10 Inyección de metanol a FA-19
 - GA-11 Inyección de metanol a DC-1
 - GA-12 Reflujo de DA-6
 - GA-13 Recirculación de etano
 - GA-14 Extracción de etileno
 - GA-15 Reflujo de DA-7
 - GA-16 Alimentación a DC-2
 - GA-17 Inyección de metanol a FA-22
 - GA-18 Inyección de metanol a DC-2
 - GA-19 Reflujo de DA-8
 - GA-20 Extracción de propano
 - GA-21 Reflujo de DA-9
 - GA-22 Extracción de butano
 - GA-23 Extracción de C₄
 - GB-1 Compresor de primera etapa de compresión
 - GB-2 Compresor de segunda etapa de compresión
 - GB-3 Compresor de tercera etapa de compresión
 - GB-4 Compresor de cuarta etapa de compresión
 - GB-5 Compresor de quinta etapa de compresión
 - GB-6 Compresor de gas combustible a recirculación
 - GB-7 Compresor de etileno

5.5.1 Diagrama de Flujo de Proceso.

6. TECNOLOGÍA “Kellogg Brown & Root, Inc”.^(14, 19)

Esta tecnología puede proporcionar beneficios en:

- Seguridad.
- Confiabilidad excepcional y operatividad
- Alta selectividad de productos y valiosas olefinas.
- Amplia selectividad de alimentación.
- Costos bajos de producción de etileno.
- Baja inversión de capital.
- Utilización eficiente de energía.
- Bajo costo de mantenimiento.
- Diseño comprometido con el medio ambiente.

6.1 Tecnología SCORE (Selective Cracking Optimum REcovery)

La tecnología de desintegración térmica selectiva y recuperación óptima (SCORE[®]) es única en proveer a la industria de olefinas, seguridad, operatividad y confiabilidad, combinadas con un criterio económico necesario de bajo capital y costos operativos, para dar a los productores la oportunidad de ser más competitivos en la industria. La tecnología SCORE[®] incluye tanto al horno de desintegración térmica, como a la sección de recuperación.

6.1.1 Desintegración Térmica Selectiva.

La desintegración térmica selectiva, es el nombre de la tecnología del horno de pirólisis de KBR, que incluye el diseño SC-1 de serpentín, que proporciona una elevada selectividad de productos para las olefinas disponibles en la industria.

6.1.2 Recuperación Óptima.

Esta recuperación óptima, es definida por KBR como la tecnología de la sección de recuperación de olefinas. Esta tecnología incorpora una sección avanzada de recuperación característica, que alcanza el balance óptimo entre costos operativos y capital.

6.2 Tecnología SCORE del Horno.

Las plantas Kellogg Brown & Root, han sido diseñadas para un amplio alcance de alimentaciones, desde el gas hasta los pesados. Dentro de estas alimentaciones se encuentra el etano como el más ligero, y el gasóleo de aspiración con temperaturas finales de 565°C (1050°F) como el más pesado.

6.2.1 Tecnología de los tubos SCORE para los hornos de alta capacidad de desintegración térmica.

Son tubos radiantes con un área de superficie interna aumentada, que permite incrementar la capacidad y reducir el costo del horno. La KBR ha estado usando estos tubos desde principios de los años 80's.

Los hornos con tecnología SC cubren un rango de diseños de serpentín de pirólisis para su particular aplicación. El SC-1 tiene los tiempos más cortos de contacto y una selectividad mayor de productos. Los diámetros grandes de tubo del SC-2, tubo en U y SC-4 con configuraciones de serpentín corto, proveen progresivamente menor agresión a la contaminación, a expensas de menores rendimientos de olefinas. Las formas de los diferentes serpentines se muestran en la figura 6.1, y en la figura 6.2 se observa que los hornos SCORE dan rendimientos elevados y como resultado:

- Consumo menor de alimentaciones.
- Menor gas combustible, gasolina de pirólisis y aceite combustible.
- Bajo capital y costos operativos.
- Misma capacidad de producción de propileno.

El diseño de un serpentín SCORE SC-1 con respecto a un Tubo-U o un diseño de serpentín equivalente que se utiliza en una planta de etileno para desintegración térmica de nafta, puede generar mayores ingresos, los cuales son aproximadamente de \$15 a \$25 millones por año a una alta severidad y de \$10 a \$20 millones por año a baja severidad.

Diseño Mecánico Confiable.

- Tubería doble en línea de intercambiadores primarios de apagado.
- Limpieza no mecánica de intercambiadores de apagado.
- Alta presión de vapor generada, incluso durante el decokizado.
- Capacidad simultánea múltiple de alimentación.
- Decokizado en línea.

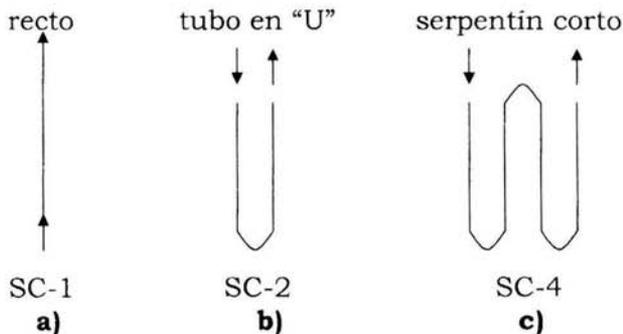


Figura 6.1
"Tipos de serpentines"⁽¹⁹⁾

- Quemadores de NO_x bajos.
- Decokizado en menos de 24 horas.
- Distribución de flujo uniforme.
- Bajo mantenimiento.

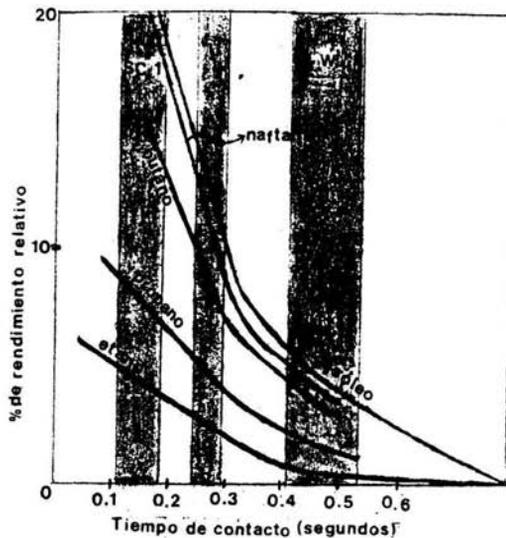


Figura 6.2

“Rendimientos de los hornos SCORE con tres diferentes serpentines”⁽¹⁹⁾

6.2.2 Características de rendimiento.

El rendimiento de etileno si se alimenta nafta, es del 35% y alimentando gasóleo, se obtiene el 30%.

6.3 Tecnología SCORE de la Sección de Recuperación.

Kellogg Brown & Root ha desarrollado procesos de recuperación para aplicaciones específicas, de aquí que tienen tres diferentes procesos para la recuperación de etileno, propileno y coproductos. Estos procesos difieren según el tipo de alimentación, los cuales son:

- Alimentación ligera.
- Alimentación flexible, esto es, que el rango de alimentación es de etano a líquidos.
- Alimentación presada.

En este capítulo se describirá el proceso para alimentación líquida.

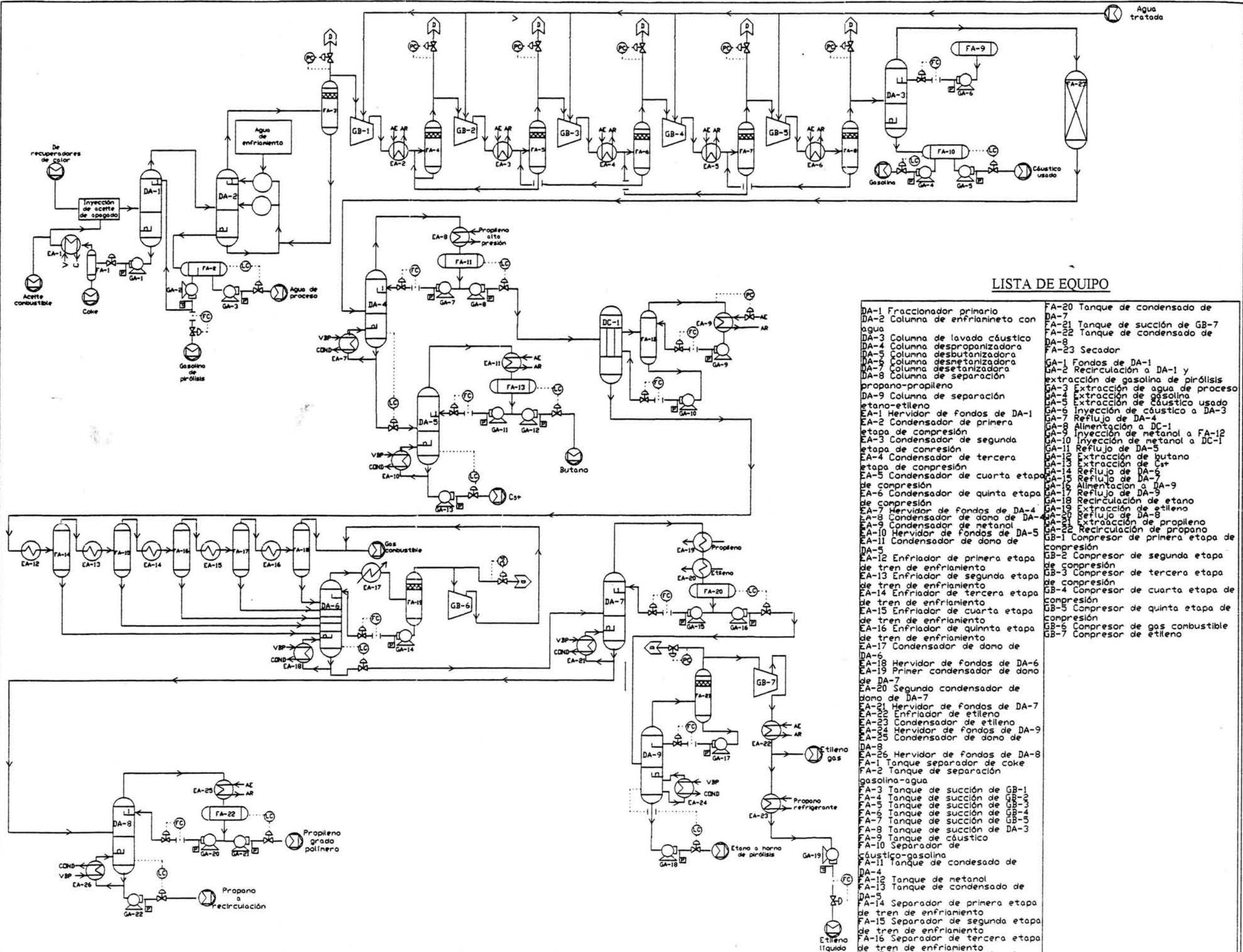
6.3.1 Características.

- Amplia selectividad en la hidrogenación, con poca formación de aceite verdoso.
- Poca suciedad en las torres fraccionadoras.
- Sistema de recuperación avanzado de C_2 .

6.3.2 Descripción del proceso.

El efluente que proviene de los recuperadores de calor se enfría con aceite y es separado en la columna de fraccionamiento primaria DA-1, donde se obtiene aceite combustible. El gas que se extrae del domo de DA-1 se envía a la columna de apagado con agua (DA-2); de los fondos de esta columna se separa la gasolina de pirólisis y el agua utilizada para el enfriamiento. Los gases que se extraen de DA-2 se comprimen en cinco etapas, con la intervención de enfriamiento y remoción de líquido entre ambos pasos; en estas cinco etapas se suministra agua tratada para evitar polimerización en los equipos. El gas comprimido de la quinta etapa de compresión alimenta la columna de lavado cáustico (DA-3), donde los componentes ácido son removidos; posteriormente el efluente es secado en FA-23. El gas que se extrae del secador se alimenta a la columna despropanizadora (DA-4), donde los gases extraídos alimentan al reactor de hidrogenación DC-1 y los fondos a la columna desbutanizadora DA-5, donde ésta a su vez separa el butano de las fracción C_5+ . Después de la hidrogenación en DC-1, el material hidrogenado se somete a un proceso de enfriamiento múltiple en los enfriadores EA-11, EA-12, EA-13, EA-14 y EA-15, los cuales utilizan etileno y propileno como refrigerantes; en la última etapa de enfriamiento se recupera el gas combustible y los fondos de las condensaciones parciales de los separadores FA-14, FA-15, FA-16, FA-17 y FA-18 alimentan a la columna desmetanizadora DA-6. El efluente del domo de DA-6 se condensa, y los gases incondensables son comprimidos

en GB-6 y recuperados como gas combustible. El fondo de DA-6 alimenta a la columna desetanizadora (DA-7), en la cual el efluente del domo se condensa y se envía a la columna de separación de etano-etileno (DA-9), donde el etileno grado polímero se recupera y se comprime en GB-7 y el etano residual se recircula al horno de pirólisis para ser desintegrado térmicamente. Los fondos de DA-7 se envían a la columna de separación de propano-propileno, en donde el gas extraído por el domo se condensa y se obtiene el propileno grado polímero; el propano de fondos se recircula al horno de pirólisis para ser extinguido en su totalidad.



LISTA DE EQUIPO

- DA-1 Fraccionador primario
- DA-2 Columna de enfriamiento con agua
- DA-3 Columna de lavado cáustico
- DA-4 Columna despropanizadora
- DA-5 Columna desbutanizadora
- DA-6 Columna desmetanizadora
- DA-7 Columna desetanizadora
- DA-8 Columna de separación propano-propileno
- DA-9 Columna de separación etano-etileno
- EA-1 Hervidor de fondos de DA-1
- EA-2 Condensador de primera etapa de compresión
- EA-3 Condensador de segunda etapa de compresión
- EA-4 Condensador de tercera etapa de compresión
- EA-5 Condensador de cuarta etapa de compresión
- EA-6 Condensador de quinta etapa de compresión
- EA-7 Hervidor de fondos de DA-4
- EA-8 Condensador de domo de DA-4
- EA-9 Condensador de metanol
- EA-10 Hervidor de fondos de DA-5
- EA-11 Condensador de domo de DA-5
- EA-12 Enfriador de primera etapa de tren de enfriamiento
- EA-13 Enfriador de segunda etapa de tren de enfriamiento
- EA-14 Enfriador de tercera etapa de tren de enfriamiento
- EA-15 Enfriador de cuarta etapa de tren de enfriamiento
- EA-16 Enfriador de quinta etapa de tren de enfriamiento
- EA-17 Condensador de domo de DA-6
- EA-18 Hervidor de fondos de DA-6
- EA-19 Primer condensador de domo de DA-7
- EA-20 Segundo condensador de domo de DA-7
- EA-21 Hervidor de fondos de DA-7
- EA-22 Enfriador de etileno
- EA-23 Condensador de etileno
- EA-24 Hervidor de fondos de DA-9
- EA-25 Condensador de domo de DA-9
- EA-26 Hervidor de fondos de DA-8
- FA-1 Tanque separador de coke
- FA-2 Tanque de separación gasolina-agua
- FA-3 Tanque de succión de GB-1
- FA-4 Tanque de succión de GB-2
- FA-5 Tanque de succión de GB-3
- FA-6 Tanque de succión de GB-4
- FA-7 Tanque de succión de GB-5
- FA-8 Tanque de succión de DA-3
- FA-9 Tanque de cáustico
- FA-10 Separador de cáustico-gasolina
- FA-11 Tanque de condensado de DA-4
- FA-12 Tanque de metanol
- FA-13 Tanque de condensado de DA-5
- FA-14 Separador de primera etapa de tren de enfriamiento
- FA-15 Separador de segunda etapa de tren de enfriamiento
- FA-16 Separador de tercera etapa de tren de enfriamiento
- FA-17 Separador de cuarta etapa de tren de enfriamiento
- FA-18 Separador de quinta etapa de tren de enfriamiento
- FA-19 Tanque de succión de GB-6
- FA-20 Tanque de condensado de DA-7
- FA-21 Tanque de succión de GB-7
- FA-22 Tanque de condensado de DA-8
- FA-23 Secador
- GA-1 Fondos de DA-1
- GA-2 Recirculación a DA-1 y extracción de gasolina de pirólisis
- GA-3 Extracción de agua de proceso
- GA-4 Extracción de gasolina
- GA-5 Extracción de cáustico usado
- GA-6 Inyección de cáustico a DA-3
- GA-7 Reflujo de DA-4
- GA-8 Alimentación a DC-1
- GA-9 Inyección de metanol a FA-12
- GA-10 Inyección de metanol a DC-1
- GA-11 Reflujo de DA-5
- GA-12 Extracción de butano
- GA-13 Extracción de C₃₊
- GA-14 Reflujo de DA-6
- GA-15 Reflujo de DA-7
- GA-16 Alimentación a DA-9
- GA-17 Reflujo de DA-9
- GA-18 Recirculación de etano
- GA-19 Extracción de etileno
- GA-20 Reflujo de DA-8
- GA-21 Extracción de propano
- GA-22 Recirculación de propano
- GB-1 Compresor de primera etapa de compresión
- GB-2 Compresor de segunda etapa de compresión
- GB-3 Compresor de tercera etapa de compresión
- GB-4 Compresor de cuarta etapa de compresión
- GB-5 Compresor de quinta etapa de compresión
- GB-6 Compresor de gas combustible
- GB-7 Compresor de etileno

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

Sección de recuperación

Tecnología "Kellogg Brown & Root" Alimentación líquida

6.3.3 Diagrama de Flujo de Proceso.

7. TECNOLOGÍA “Linde AG”.^(14, 20)

La sección de recuperación de una planta de etileno de tecnología Linde AG, consiste en un gran número de diferentes unidades de proceso, requeridas para el aislamiento y purificación de productos individuales contenidos en el vapor del gas desintegrado térmicamente que viene de los hornos de pirólisis. Estas unidades están agrupadas en varias secciones comenzando con la sección caliente, en la cual el gas desintegrado se enfría y los hidrocarburos pesados y el volumen del vapor del proceso se remueven. El gas purificado deja la sección de calor casi a presión y temperatura ambiente y es comprimida a más de 30 bar, de manera que sea apropiado para licuefacción y rectificación. Esta sección de compresión incluye también la remoción de los gases ácidos, tales como el CO_2 y H_2S , así como también el proceso de secado, en el cual el agua es removida. El gas seco comprimido entra por el tramo frío de la sección de recuperación del etileno, que consiste en un tramo de enfriamiento, varios pasos de fraccionamiento y la unidad de hidrogenación del acetileno. Los productos que salen de esta sección, son los productos de etileno, las fracciones de hidrógeno y metano, el vapor reciclado del etano y una fracción de hidrocarburo conteniendo la totalidad de C_3 's y componentes más pesados. Las fracciones de C_3+ son procesadas más adelante en la columna despropanizadora, para la recuperación de propileno de alta pureza, corte de C_4 y la fracción de C_5 .

7.1 Horno de desintegración térmica.

El principal componente en el diseño del horno de pirólisis es el sistema del serpentín radiante. Las características comunes de estos serpentines es la sección de entrada arreglada con dos tubos paralelos de calibre pequeño, a cierta longitud del serpentín (50% - 66%) seguida por una unión hacia un tubo sencillo de calibre de diámetro más grande. Esto resulta en un calentamiento rápido de los hidrocarburos en la sección de entrada, favoreciendo una elevada temperatura en el proceso a través de toda la longitud del serpentín y desarrollo de reacciones rápidas en tiempos cortos de residencia. Además, resulta una baja caída de presión en la sección de salida, una baja presión parcial del hidrocarburo que puede mantenerse a lo largo del serpentín. Ambos parámetros de la reacción, temperatura y presión, se optimizan hacia elevados rendimientos de etileno y propileno.

7.1.2 Características de rendimiento.

Los rendimientos varían entre el 45% y 83% para alimentación de gas licuado del petróleo y etano respectivamente.

7.1.3 Tipos de serpentines.

Los serpentines PYROCRACK, operan en el intervalo de tiempos de residencia de 0.15 a 0.60 segundos y ofrecen óptimas soluciones para cualquier requerimiento. La capacidad de los hornos la determina el número de serpentines instalados.

Los tiempos de residencia cortos de los serpentines Pyrocrack 1-1 y Pyrocrack 1-2 son seleccionados para casi todas las alimentaciones líquidas, mientras que el Pyrocrack 1-1 es la opción para una selectividad máxima y/o requerimiento más severos. Para la desintegración térmica de gasóleos, los serpentines Pyrocrack 2-2 o Pyrocrack 4-2 son usualmente la opción más atractiva.

7.1.4 Material del serpentín.

Linde utiliza solamente “material HP” para los serpentines radiantes de alta carga térmica. Los GX 40NiCrSiNb 35-25 se usan en la sección más fría de entrada. Este material muestra buena resistencia de carburización en el rango de temperatura por debajo de 1100°C. Las temperaturas elevadas inducen a un mayor nivel de deslizamiento, observado en los tubos de entrada fría. El GX 45NiCrSiNbTi de 35 a 25 micras o el GX 45NiCrSiNbTi de 45 a 35 micras son seleccionados como material de serpentín para las cargas térmicas pesadas de tubos

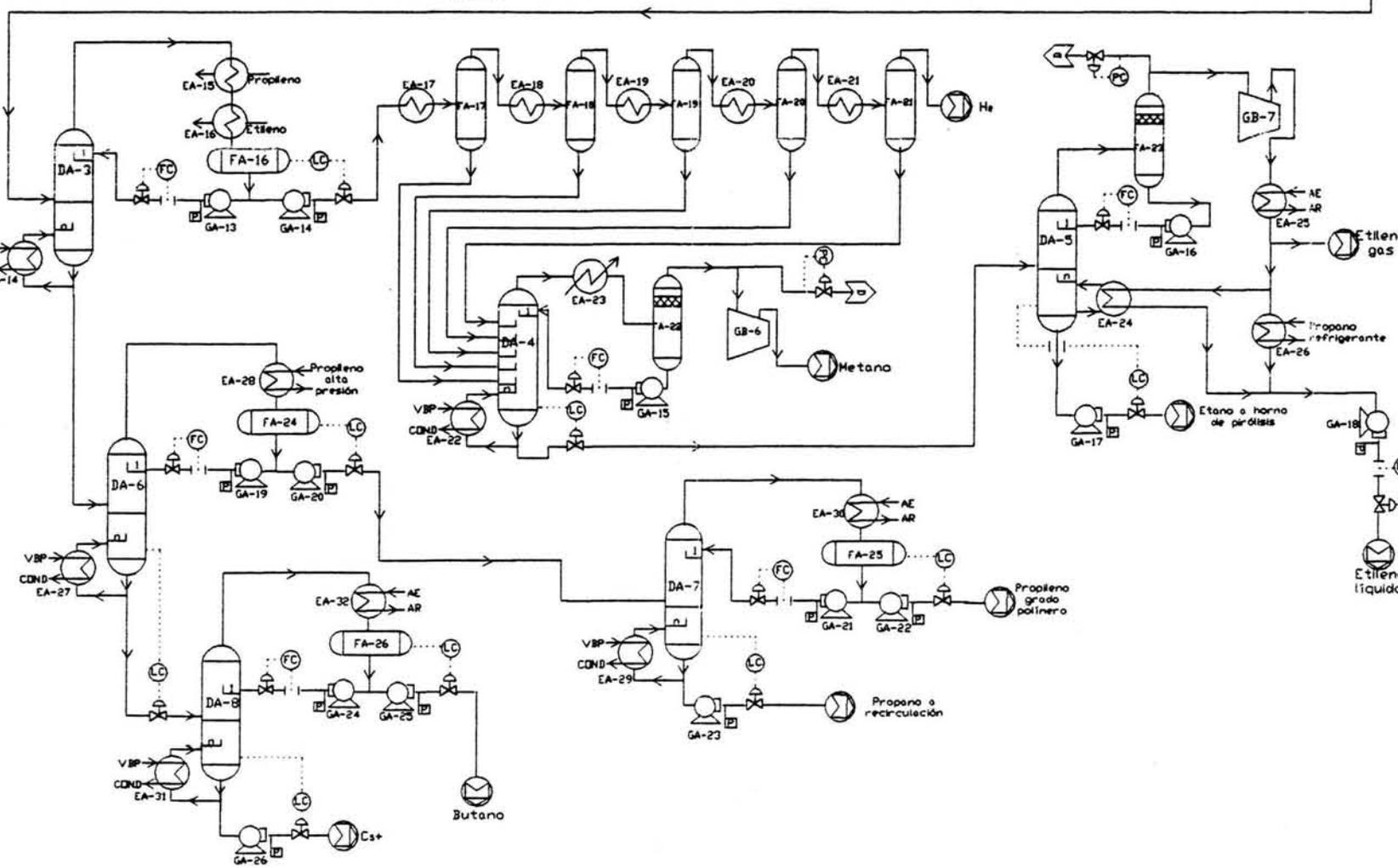
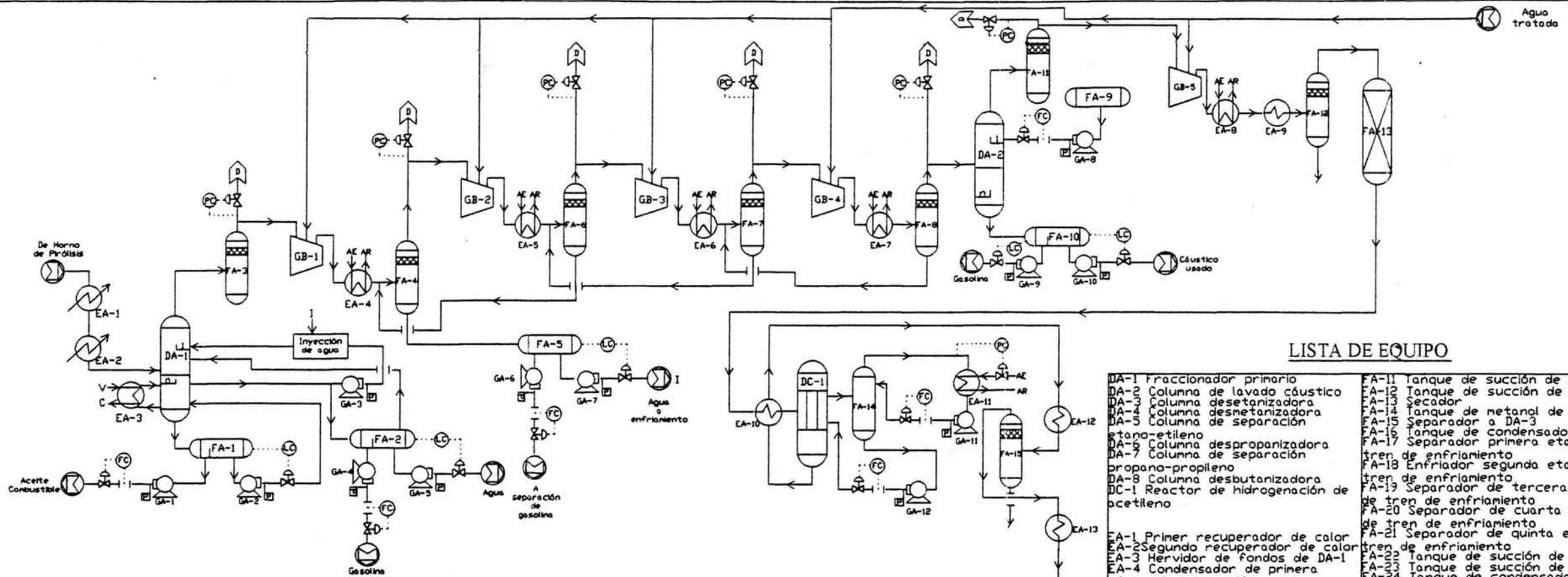
de salida. Además, los tubos de salida sufren altos estrés térmicos.

7.2 Sección de recuperación.

El efluente proveniente del horno de pirólisis, que se encuentra entre 815°C y 870 °C (1500°F a 1600°C), es enfriado en los recuperadores de calor EA-1 y EA-2, donde se genera un vapor de alta presión. Después de enfriado, fluye hacia el fraccionador primario (DA-1), en donde las fracciones pesadas de aceite combustible son removidas de la gasolina y de fracciones ligeras, por medio de apagado directo con agua. Los gases crudos (no procesados) que se extraen de la torre de apagado, se comprimen en múltiples niveles de compresión centrífuga, con presiones mayores a 500 psig. Después de la cuarta etapa de compresión, el gas se lava cáusticamente en la columna DA-3, con el fin de eliminar gases ácidos, como el CO₂ y el H₂S; posteriormente el efluente se envía a la última etapa de compresión. El gas comprimido es entonces secado en FA-13. El gas secado se hidrogena en el reactor de hidrogenación DC-1. Después se realizan enfriamientos en EA-12 y EA-13, para que de aquí se alimente a la columna desetanizadora (DA-3) El efluente del domo se envía a los enfriadores de EA-17, EA-18, EA-19, EA-20 y EA-21, los cuales operan con etileno y propileno como refrigerantes; en la ultima etapa de este tren de enfriamiento, el hidrógeno se recupera y los fondos de los

tanques de las condensaciones parciales FA-17, FA-18, FA-19, FA-20 y FA-21, se alimentan a la columna desmetanizadora DA-4, que opera a una presión de 100 psia, proveyendo un aumento en la eficiencia de energía. El gas que se extrae por el domo de DA-4 se condensa y el metano incondensable es comprimido en GB-6 y utilizado en la planta como combustible. Los fondos de la columna desmetanizadora alimentan la columna de separación de etano-etileno (DA-5) y el etileno grado polímero se recupera por el domo de dicha columna y se comprime en GB-7. El etano restante del fondo del fraccionador de etileno se recircula y desintegra térmicamente hasta su extinción.

Los fondos del desetanizador son despropanizados en la columna DA-6. El efluente del domo de la columna despropanizadora alimenta a la columna de separación de propano-propileno (DA-7), donde por el domo se recupera el propileno grado polímero y por el fondo se extrae propano, el cual se recircula al horno de pirólisis para ser desintegrado térmicamente. Los fondos de la torre despropanizadora son separados en la columna desbutanizadora DA-8, en la cual se recupera butano por el domo y por el fondo se extrae una mezcla de C₅+



LISTA DE EQUIPO

DA-1 Fraccionador primario	FA-11 Tanque de succión de GB-5
DA-2 Columna de lavado cáustico	FA-12 Tanque de succión de FA-13
DA-3 Columna desmetanizadora	FA-13 Secador
DA-4 Columna desmetanizadora	FA-14 Tanque de metanol de DC-1
DA-5 Columna de separación etano-etileno	FA-15 Separador a DA-3
DA-6 Columna despropanizadora	FA-16 Tanque de condensado DA-3
DA-7 Columna de separación propano-propileno	FA-17 Separador primera etapa de tren de enfriamiento
DA-8 Columna desbutanizadora	FA-18 Enfriador segunda etapa de tren de enfriamiento
DC-1 Reactor de hidrogenación de acetileno	FA-19 Separador de tercera etapa de tren de enfriamiento
EA-1 Primer recuperador de calor	FA-20 Separador de cuarta etapa de tren de enfriamiento
EA-2 Segundo recuperador de calor	FA-21 Separador de quinta etapa de tren de enfriamiento
EA-3 Hervidor de fondos de DA-1	FA-22 Tanque de succión de GB-6
EA-4 Condensador de primera etapa de compresión	FA-23 Tanque de succión de GB-7
EA-5 Condensador de segunda etapa de compresión	FA-24 Tanque de condensado DA-6
EA-6 Condensador de tercera etapa de compresión	FA-25 Tanque de condensado de DA-7
EA-7 Condensador de cuarta etapa de compresión	GA-1 Extracción de aceite combustible
EA-8 Condensador de quinta etapa de compresión	GA-2 Recirculación a fondos DA-1
EA-9 Enfriador de FA-12	GA-3 Inyección de agua de enfriamiento
EA-10 Intercambiador de calor de alimentación-fondo de DC-1	GA-4 Extracción de gasolina
EA-11 Condensador de metanol de DC-1	GA-5 Extracción de agua de enfriamiento
EA-12 Enfriador de FA-15	GA-6 Extracción de gasolina
EA-13 Hervidor a DA-3	GA-7 Extracción agua de enfriamiento
EA-14 Hervidor de fondos de DA-3	GA-8 Inyección de cáustico a DA-2
EA-15 Primer condensador de domo de DA-3	GA-9 Extracción de gasolina
EA-16 Segundo condensador de domo de DA-3	GA-10 Extracción de cáustico
EA-17 Enfriador de la primera etapa del tren de enfriamiento	GA-11 Inyección de metanol a FA-14
EA-18 Enfriador de la segunda etapa del tren de enfriamiento	GA-12 Inyección de metanol a DC-1
EA-19 Enfriador de la tercera etapa del tren de enfriamiento	GA-13 Reflujo de DA-3
EA-20 Enfriador de la cuarta etapa del tren de enfriamiento	GA-14 Alimentación a tren de enfriamiento
EA-21 Enfriador de la quinta etapa del tren de enfriamiento	GA-15 Reflujo de DA-4
EA-22 Hervidor de fondos de DA-4	GA-16 Reflujo de DA-5
EA-23 Condensador de domo de DA-4	GA-17 Recirculación de etano
EA-24 Cambiador de calor de fondos de DA-5	GA-18 Extracción de etileno
EA-25 Enfriador de etileno	GA-19 Reflujo de DA-6
EA-26 Condensador de etileno	GA-20 Alimentación a DA-7
EA-27 Hervidor de fondos de DA-6	GA-21 Reflujo de DA-7
EA-28 Condensador de domo de DA-6	GA-22 Extracción de propileno
EA-29 Hervidor de fondos de DA-7	GA-23 Recirculación de propano
EA-30 Condensador de domo de DA-7	GA-24 Reflujo de DA-8
EA-31 Hervidor de fondos de DA-8	GA-25 Extracción de butano
EA-32 Condensador de domo de DA-8	GA-26 Extracción de C ₃ ⁺
FA-1 Tanque de separación de aceite combustible	GB-1 Compresor de la primera etapa de compresión
FA-2 Tanque de separación de gasolina-agua	GB-2 Compresor de la segunda etapa de compresión
FA-3 Tanque de succión de GB-1	GB-3 Compresor de la tercera etapa de compresión
FA-4 Tanque de succión de GB-2	GB-4 Compresor de la cuarta etapa de compresión
FA-5 Tanque de separación de agua de enfriamiento	GB-5 Compresor de la quinta etapa de compresión
FA-6 Tanque de succión de GB-3	GB-6 Compresor de metano
FA-7 Tanque de succión de GB-4	GB-7 Compresor de etileno
FA-8 Tanque de succión de DA-2	
FA-9 Tanque de cáustico	
FA-10 Tanque de separación de gasolina-cáustico	

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

Sección de recuperación

Tecnología "LINDE AG"
Alimentación gaseosa

7.3 Diagrama de flujo de proceso.

8. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

La producción del etileno es muy importante, debido a que se utiliza en la fabricación de productos básicos, tales como utensilios del hogar, fármacos, etc. ó en la producción de compuestos con nombres no comerciales, pero que son indispensables en la vida diaria (partes automotrices, solventes, pesticidas, etc.)

El tipo de alimentación para la producción del etileno es muy importante y deberá ser muy bien definida, porque dependiendo de la alimentación a escoger, será el tipo de rendimiento que se obtendrá y por lo tanto el costo de la planta. Es lógico que si se desea obtener mayor cantidad de productos, el costo de la planta será mayor, debido a que los equipos de la sección de recuperación serán de mayor capacidad; este mayor rendimiento de productos se obtiene con las alimentaciones líquidas, siendo estas las mejores para obtener etileno y coproductos. El costo elevado por tener equipos de grandes capacidades, no solo se encuentra en el tamaño de los equipos, también se tienen que considerar los servicios que requieren, esto es, vapor, agua de enfriamiento, instrumentación, electricidad, mantenimiento de los equipos, etc. Por otra parte, las alimentaciones pesadas como los gasóleos, deberán ser hidrodesulfurizadas antes de alimentarse a la planta de etileno, debido a que el sulfuro genera corrosión.

Si se requiere obtener solamente etileno, el costo de la planta será menor, debido a que la formación de pesados es mínima, así como su recuperación, por lo tanto los equipos de la sección de recuperación de pesados serán de menor capacidad.

Los hornos de pirólisis son especialmente diseñados para cada tipo de alimentación; una de las razones más importantes es por la formación de coke, el cual se genera en mayor proporción con las alimentaciones pesadas. Para eliminar el coke, el cual causa corrosión en el sistema, se requieren de tecnologías de decokizado que generan altos gastos de mantenimiento en los hornos. Otra razón por la cual los hornos se diseñan dependiendo del tipo de alimentación, es el tiempo de residencia (donde se designa el tipo de serpentín), la caída de presión a la que debe operar, la temperatura de operación (en donde se debe considerar el material del serpentín) etc. temas que se tratan más a fondo en la bibliografía sobre “diseño de hornos”^(1, 15).

Actualmente, la mayoría de las tecnologías para la separación del etileno de la desintegración térmica, utilizan el fraccionamiento a alta presión y baja temperatura. La alta presión se genera en la sección múltiple de compresión, aquí los más pesados condensan y se separan en cada etapa, quedando al final solamente los incondensables, que contienen en su mayoría a las olefinas. La baja temperatura se obtiene con

refrigeración criogénica, esto es, una secuencia en cascada de por lo menos dos refrigerantes, donde los compuestos de menor peso molecular se separan y alimentan las diferentes columnas de fraccionamiento.

El proceso de “ABB Lummus” descrito anteriormente, puede procesar desde alimentaciones ligeras hasta pesadas, por lo que presenta un fraccionador primario y aparte una columna de apagado con agua. El tren de enfriamiento se encuentra antes de la hidrogenación de acetileno; por lo tanto dichas hidrogenaciones se realizan antes de la separación etano-etileno y propano-propileno respectivamente, con el fin de hidrogenar, en el caso de la columna desetanizadora solamente acetileno y en la columna despropanizadora, hidrogenar el propadieno, obteniendo así un mayor rendimiento de etileno y propileno. En este proceso el metano no se utiliza como combustible, se recircula para así obtener una mayor cantidad de olefinas.

Kellogg Brown & Root, implementa una separación primaria de coke e inyección de aceite y agua como medio de enfriamiento. La eliminación de coke, evita problemas de corrosión en la sección de recuperación. Después de la sección de compresión se opta por realizar una despropanización, donde los fondos son fraccionados en butano y C_5+ y por el domo se extraen los C_3- que se hidrogenan, para que de esta manera se envíen al tren de enfriamiento, y de aquí se recupere el gas

combustible, mismo que se utiliza en la planta. El fondo de la columna desmetanizadora se envía al desetanizador, en donde los componentes ya hidrogenados se encuentran libres de acetileno y propadieno, para que de esta manera solamente se les someta a un fraccionamiento entre etano-etileno y propano-propileno, respectivamente.

En el proceso de “Linde AG”, debido a que la alimentación es gas, el efluente del horno de desintegración térmica solamente necesita de un apagado con agua. En este proceso la hidrogenación se realiza antes de la columna desetanizadora, para que los componentes de C_2 y C_3 se encuentren libres de acetileno y propadieno y con esto asegurar una alta selectividad de etileno y propileno en sus respectivas columnas de fraccionamiento. El efluente del domo de la columna desetanizadora alimenta el tren de enfriamiento, en el cual los condensados alimentan la columna desmetanizadora, donde se recupera el metano y el fondo de dicha columna alimenta el separador de etano-etileno. En este fraccionador se tiene un cambiador de calor altamente eficiente (EA-24), debido a que el etileno gas utiliza el calor del interior de la columna para así condensarse y al contrario, el líquido se calienta por medio del etileno gas, funcionando como un hervidor de fondos. Por otra parte el fondo de la columna desetanizadora alimenta a la sección de separación de pesados, en la cual se encuentra la columna de separación de propano-propileno.

En los tres procesos se alimenta agua en la sección de compresión, para así mantener temperaturas bajas y evitar la formación de polímeros. Por otra parte, los trenes de enfriamiento utilizan etileno y propileno como refrigerantes, mismos que son suministrados de la misma producción de la planta.

Las diferencias relevantes de los tres procesos se muestran en la tabla 8.1.

La ventaja de la sección de recuperación del proceso ABB Lummus es que tiene un mayor rendimiento de subproductos debido al tipo de alimentación y a que todo el efluente de la desintegración térmica se somete a enfriamiento criogénico, solamente que para obtener el etileno y propileno se tiene que hidrogenar el efluente ligero de la columna desetanizadora y de la columna despropanizadora respectivamente, además de que el sistema criogénico tendrá una mayor carga térmica y por lo tanto los costos operativos del proceso también aumentan. En la tecnología Kellogg Brown & Root dicha hidrogenación se realiza únicamente a la fracción C₃- y posteriormente el efluente hidrogenado se envía al tren de enfriamiento, por lo tanto solo se requiere de un reactor de hidrogenación. En el proceso Linde AG se tiene un reactor de hidrogenación, y el enfriamiento criogénico se realiza solo al efluente de la columna

desetanizadora, por lo tanto la cantidad de producto a enfriar será menor que en los otros procesos.

Debido a que el compuesto deseado es el etileno, la mejor tecnología es la “LINDE AG” porque es la que mayor rendimiento de etileno proporciona, a causa del tipo de alimentación que utiliza (gas). Cabe mencionar que estas tres tecnologías cuentan con procesos para alimentación de ligeros y pesados. En este trabajo se seleccionó un tipo de alimentación para cada tecnología.

Tabla 8.1
“Diferencias entre los procesos”

Proceso	Tipo de Alimentación	Desintegración térmica	Sección de compresión	Sección de recuperación
ABB Lummus	Gas y líquido	-Fraccionador primario -Apagado con agua	- Alimenta al tren de enfriamiento	- Sistema criogénico antes de cualquier separación. -2hidrogenadores
Kellogg Brown & Root	Líquido	-Apagado con aceite y agua -Separación de coke	- Alimenta a columna despropanizadora	- Separación de pesados (butano y C ₅ +) y posteriormente 1 hidrogenador antes del tren de enfriamiento
Linde AG	Gas	-Apagado con agua	- Alimenta al hidrogenador	- 1 hidrogenador antes de columna desetanizadora. - Solamente el efluente de la columna desetanizadora alimenta el sistema criogénico.

BIBLIOGRAFIA.

1. Albright, L. F., B. L. Crynes y W. H. Corcoran: *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*; Academic Press; New York, 1983.
2. Austin, G. T.: *Manual de Procesos Químicos en la Industria*; Tomo III; 5ª ed.; McGraw-Hill; Naucalpan, 1988.
3. Costa, J. S. Y A. M. Guillot: *Petróleo y Gas Natural*; Servicio de Publicaciones; Valencia, 1993.
4. Himmelblau, D. M.: *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química*; 6ª ed.; Prentice-Hall Hispanoamericana; Naucalpan, 1997.
5. Hopp, V.: *Fundamentos de Tecnología Química para Formación Profesional*; Reverté; Barcelona, 1984.
6. Kirk, R. E. y D. F. Othmer: *Enciclopedia de Tecnología Química*; Tomo VII; UTEHA; D.F., 1962.
7. Lewis, F. H. y S. Matar: *Hydrocarbon Processing*, **57** (1), 135 (1978).
8. Lewis, F. H. y S. Matar: *Hydrocarbon Processing*, **57** (3), 129 (1978).
9. Louis, A. R.: *Diccionario para Ingenieros. Español - Inglés e Inglés - Español*; 2ª ed.; John Wiley & Sons Inc.; New York, 1949.
10. Mol, A., J. Draaisma y B. DeMoet: *The Oil and Gas Journal*, **2**, 104 (1976).
11. Montilla, A. M.: *Tesis U.N.A.M, F.E.S.C.; I.Q. 21/86.*

12. Nelson, W. L.: *Petroleum Refining Processes*; 4^a ed.; McGraw-Hill; New York, 1958.
13. Parks, S. B. y C. M. Schillmoller: *Hydrocarbon Processing*, **75** (3), 53 (1996).
14. Petrochemical Processes 2001: *Hydrocarbon processing*, **80**, 98 (2001).
15. Rase, H. F.: *Chemical Reactor Design for Process Plants*; Volume Two; John Wiley & Sons; New York, 1977.
16. Shreve, N. R. y J. A. Brink: *Chemical Process Industries*; 4^a ed.; McGraw-Hill; Tokyo, 1977.
17. Speight, J. G. y B. Ozum: *Petroleum Refining Processes*; Marcel Dekker Inc.; New York, 2002.

PAGINAS DE INTERNET CONSULTADAS.

- 18.** www.lummusglobal.com
- 19.** www.kelloggbrownroot.com
- 20.** www.bechtellinde.com
- 21.** www.pemex.com
- 22.** www.hydrocarbonprocessing.com