

PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETRÓLEOS

Ing. Jorge Nozica

CLASE N° 9: ALQUILACION

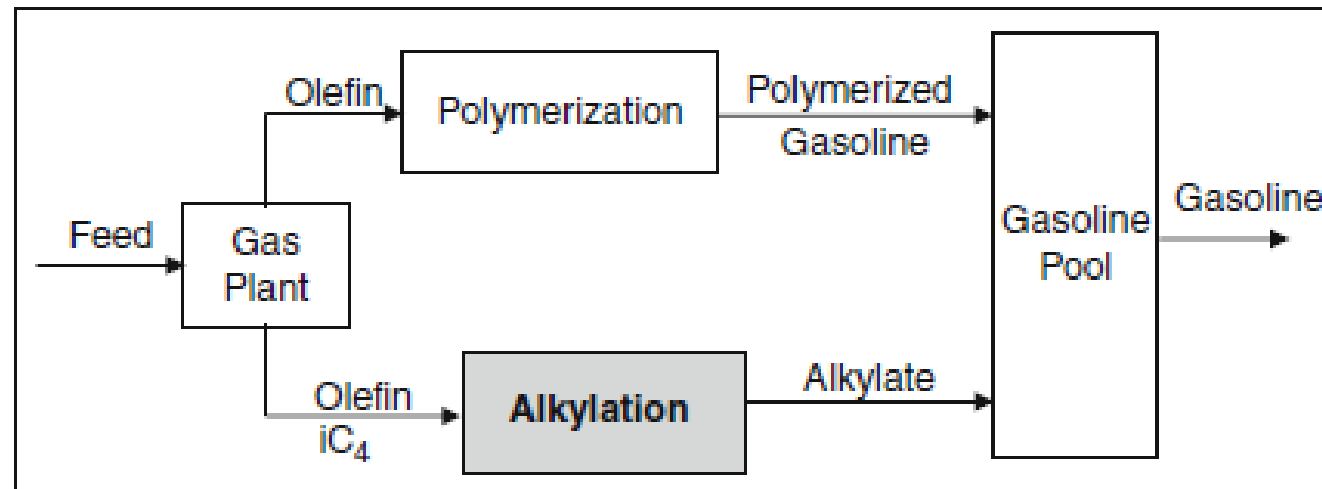
- ALQUILACIÓN EN PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS
- ROL DE LA ALQUILACIÓN EN REFINERÍA
- ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS
- REACCIONES QUIMICAS
- PROCESOS
- OPERACIÓN DEL PROCESO
- BALANCES

INTRODUCCIÓN

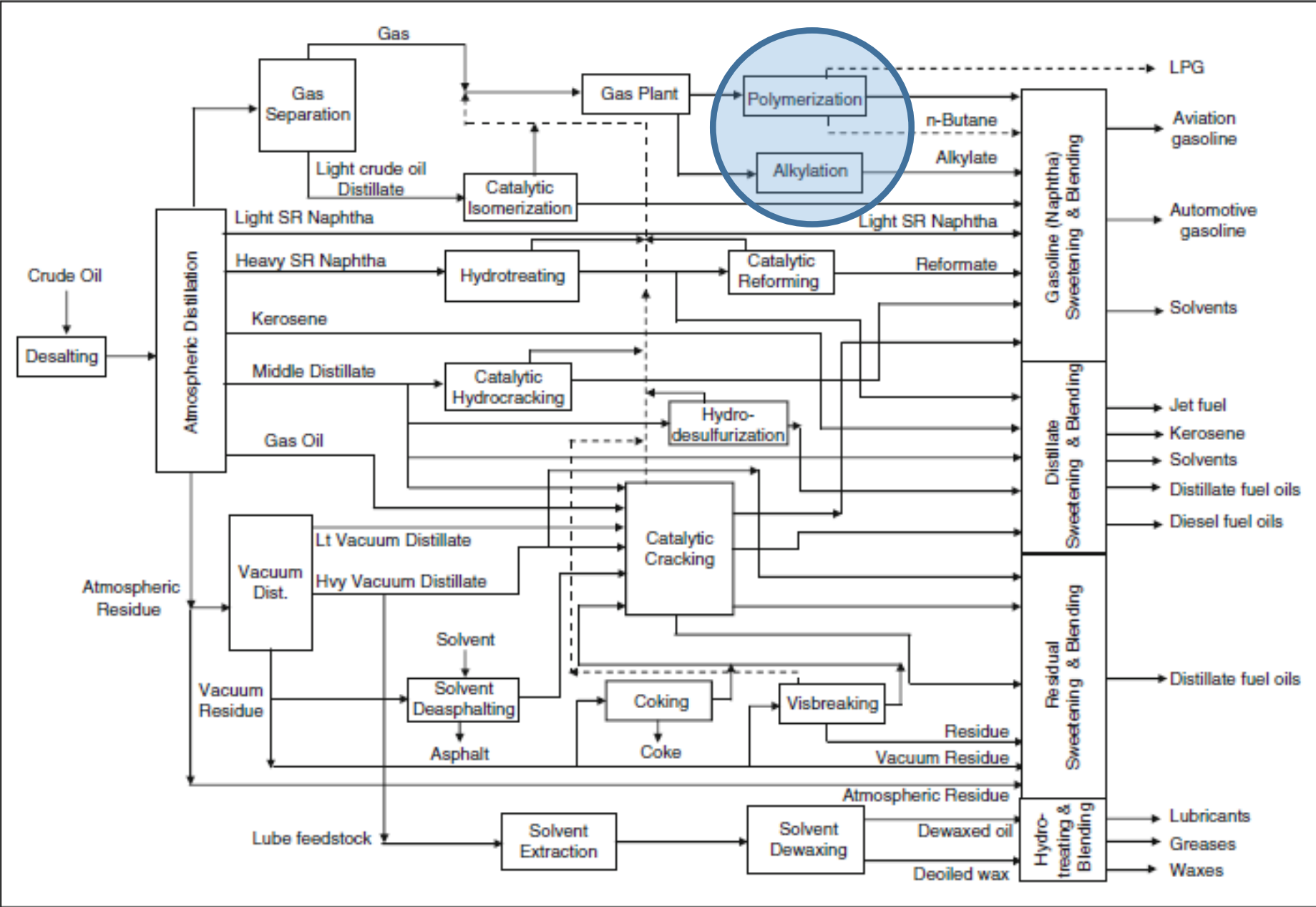
- Alquilación comprende una serie de reacciones de incorporación de un grupo alquilo, con un determinado número de átomos de carbono, a un agente alquilante que puede ser un alqueno, un alcohol, o un halogenuro de alquilo.
- El objetivo es convertir los hidrocarburos de C4 que vienen de la unidad de FCC Y COQUEO (butenos lineales, isobuteno, butano e isobutano) en una compleja mezcla de alcanos ramificados, que comúnmente se denomina alquilado, producto de gran valor
- VENTAJAS: elevado RON y MON, baja presión de vapor, libre de aromáticos, alquenos y azufre

ROL DE LA ALQUILACIÓN EN REFINERÍAS

- Los gases de refinería son colectados de las distintas unidades y enviados a la planta de GAS.
- Olefinas e Isobutanos son separados y utilizados como alimentación
- Parte de la alimentación, puede ser usada para producir gasolina polimerizada, de menor valor y en continua disminución en su uso



ROL

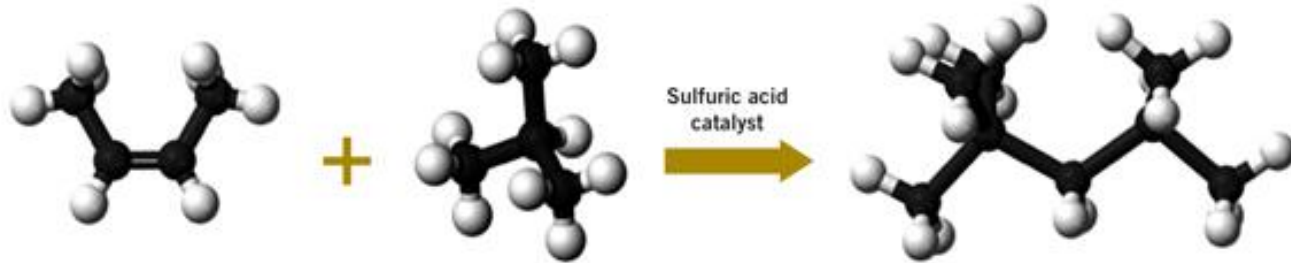


CORRIENTES DE ALIMENTACIÓN

PRODUCCIÓN DE DISTINTAS UNIDADES

	LV%	
	Isobutane	Olefins
Hydrocracker	3	—
FCC	6	15
Coker	1	15
Hydrotreater	1	—
Reformer	2	—
Isomerization	1	—
Crude unit	0.5	—

REACCIONES QUÍMICAS



2-butene (C₄H₈)
Sp gr: 0.62
Rvp: 48 psia
Vol. fraction*: 0.564

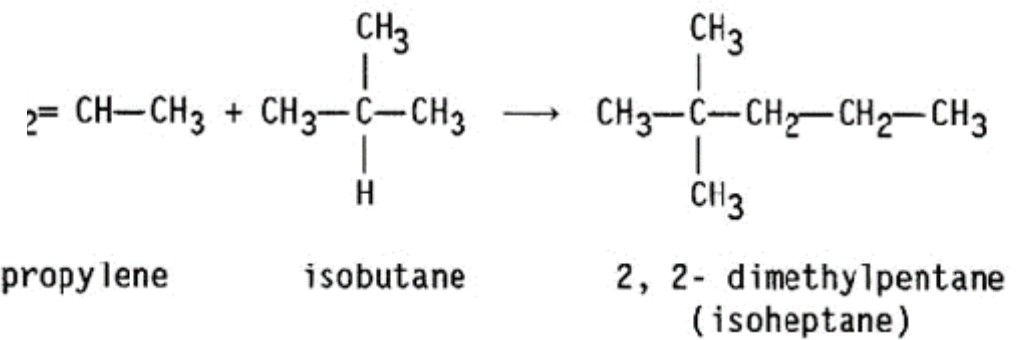
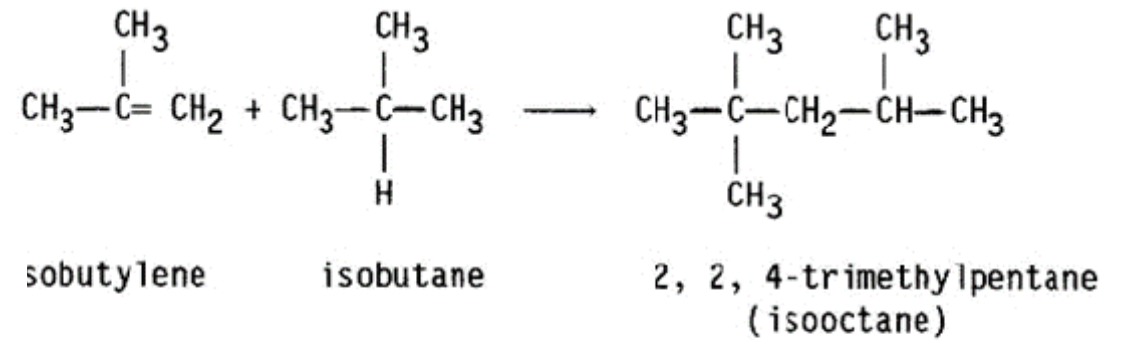
2 buteno

Isobutane (C₄H₁₀)
Sp gr: 0.56
Rvp: 72 psia
Vol. fraction*: 0.650

Iso butano

2,2,4 trimethylpentane
(iso-octane; C₈H₁₈)
Sp gr: 0.72
Rvp: 1.7 psia
Vol. fraction*: 1.000

Iso octano



TERMODINAMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

K equilibrio en Fase gaseosa ideal a 1 atm

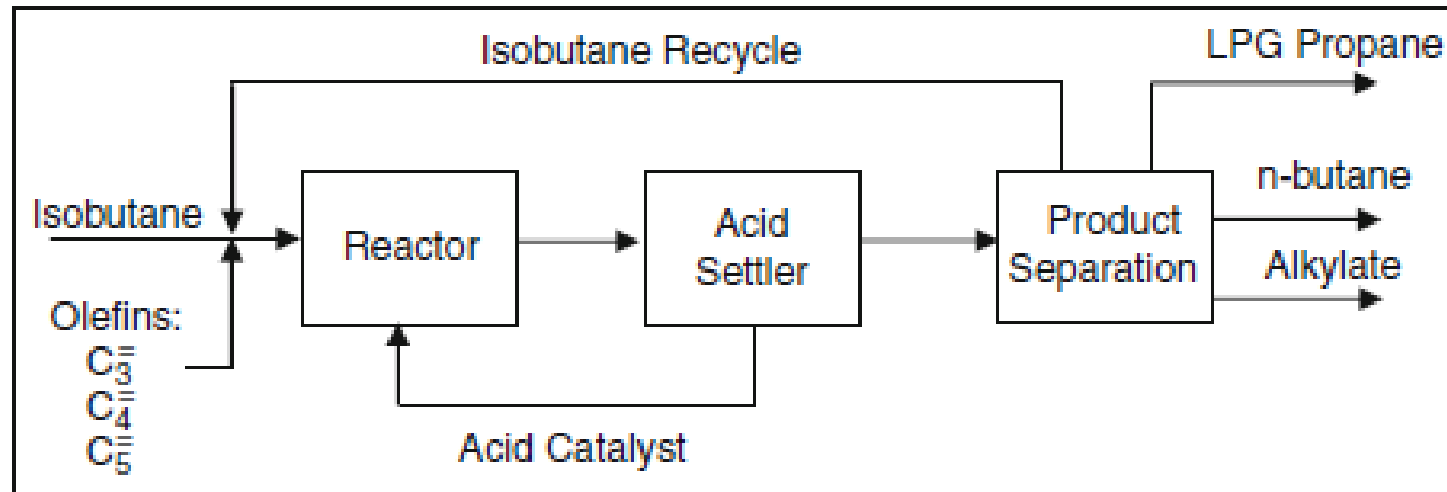
Reaction	K_p (MPa ⁻¹)					Equations
	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	
Ethylene + isobutane ↔ 2,3-dimethylpentane	7.7×10^9	5.4×10^5	170.0	39	0.4	(10.8)
Propene + isobutane ↔ 2,3-dimethylpentane	1.3×10^8	2.6×10^5	168.0	6.0	0.1	(10.9)
<i>n</i> -Butene + isobutane ↔ 2,2,4-trimethylpentane	21.7×10^6	2.82×10^3	14.0	0.40	5.2×10^{-3}	(10.10)
1-Pentene + isobutane ↔ 2,2,5-trimethylhexane	55.5×10^6	2.9×10^4	85.0	2.0	1.7×10^{-2}	(10.11)
Isobutene + isobutane ↔ 2,2,4-trimethylpentane	0.11×10^6	76.0	1.0	0.06	1.7×10^{-3}	(10.12)
<i>cis</i> -2-Butene + isobutane ↔ 2,2,4-trimethylpentane	2.4×10^6	662.0	4.0	0.2	4.5×10^{-3}	(10.13)
<i>trans</i> -2-Butene + isobutane ↔ 2,2,4-trimethylpentane	0.77×10^6	303.0	3.0	0.1	3.0×10^{-3}	(10.14)
2-Methyl-2-butene + isobutane ↔ 2,2,5-trimethylhexane	0.23×10^6	105.0	1.0	0.06	1.9×10^{-3}	(10.15)

PROCESO DE ALQUILACIÓN DE OLEFINAS

- PROCESO CATALÍTICO EN FASE LÍQUIDA
- CATALIZADOR SO_4H_2 o FH
- La reacción se produce @50°C y 30 bar, de lo contrario 500°C y 200 bar
- Los HC son poco solubles en SO_4H_2 y mayormente en FH
- Se utiliza gran reciclo de isobutano
- Los productos son separados en columna de destilación en GLP (propano=, n Butano y alquilado)

PROCESO DE ALQUILACIÓN DE OLEFINAS

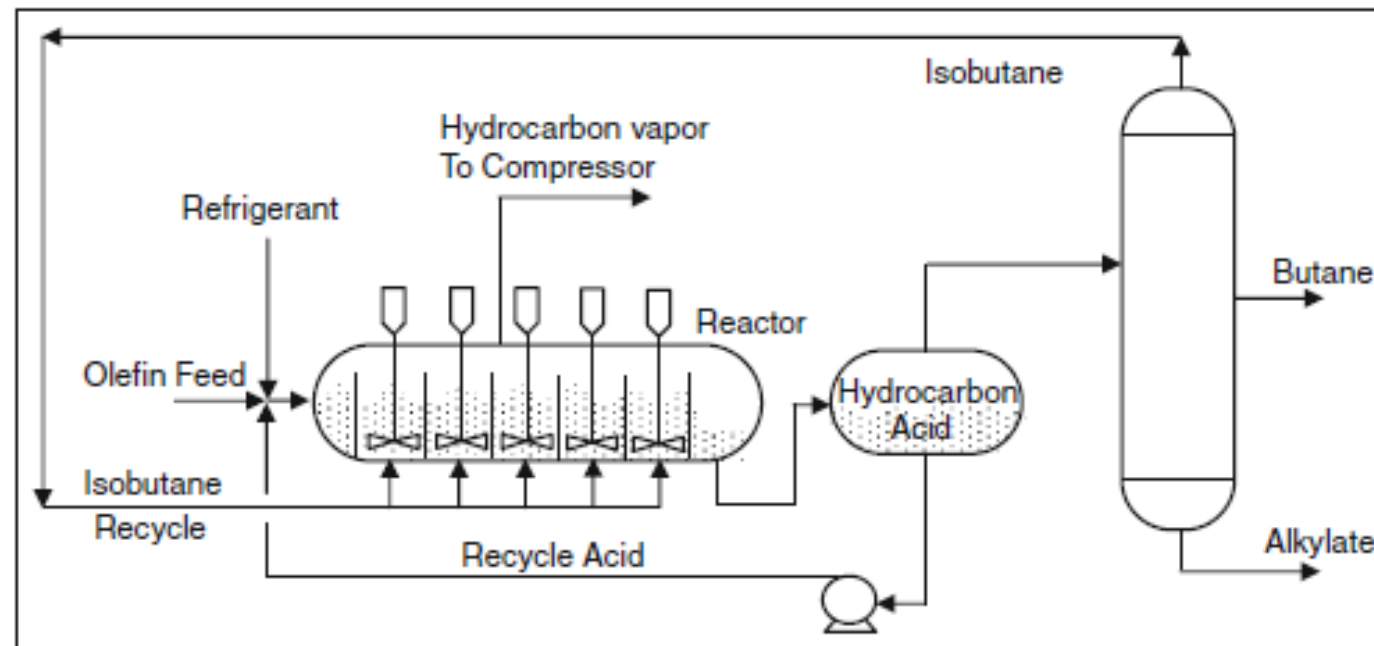
- Esquema de proceso de Alquilación de Olefinas con Isobutano



PROCESO DE ALQUILACIÓN CATALIZADO SO_4H_2

AUTOREFRIGERADO

- Recipiente horizontal dividido en varios compartimentos cada uno de ellos con agitación. La corriente de olefinas se mezcla con isobutano reciclado y se alimenta en paralelo a todos los compartimentos, al mismo tiempo que el ácido e isobutano adicional, ingresan en la primer zona y pasan internamente por rebalse de una zona a otra.



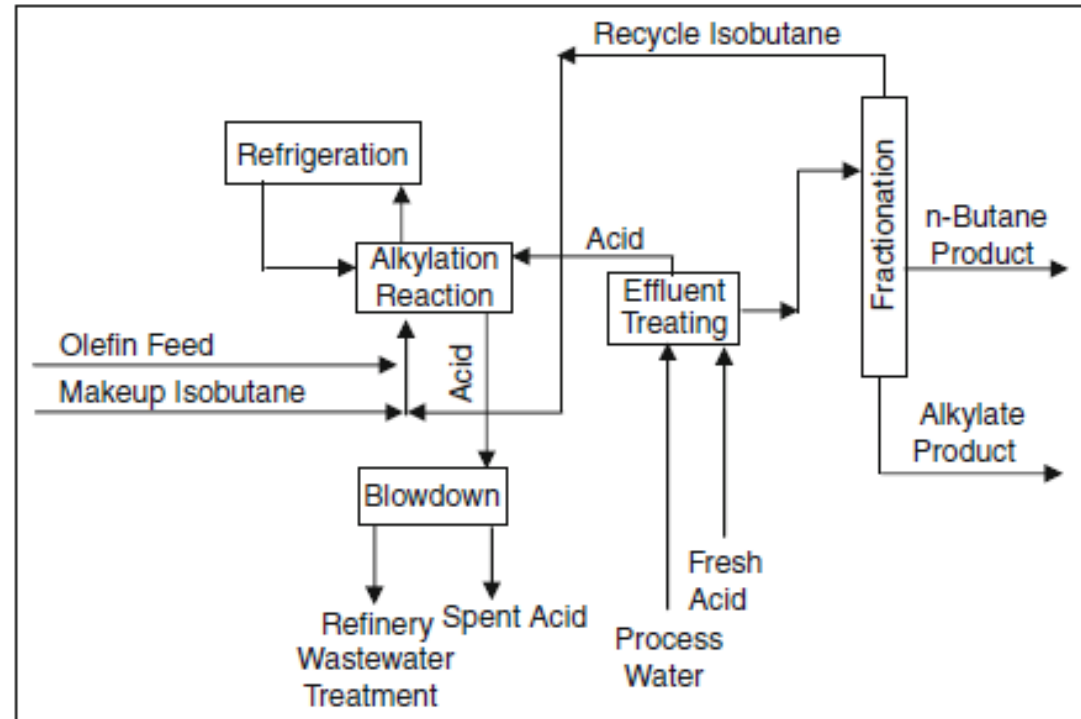
PROCESO DE ALQUILACIÓN SO₄H₂ Autorefrigerado

- El calor de reacción es removido por la evaporación de isobutano más propano que se agrega en las zonas de reacción.
- Evita gradientes de temperatura en el reactor al dividirlo en dos zonas a diferentes presiones, la segunda opera a menor presión para disminuir el punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos.
- Los vapores son enviados a etapas de compresión y refrigeración, retornando al reactor como corriente de refrigeración. La corriente líquida que sale del reactor se envía a un tanque donde se separan las fases y el ácido recuperado es reciclado al reactor.
- La T° de operación es de 5-10° y P de 10psi

PROCESO DE ALQUILACIÓN CATALIZADO SO_4H_2

REFRIGERADO EXTERNAMENTE

- El reactor es un recipiente horizontal conteniendo un tubo de circulación interno, un intercambiador de calor de tubos para remover el calor de reacción y un mezclador en uno de los extremos



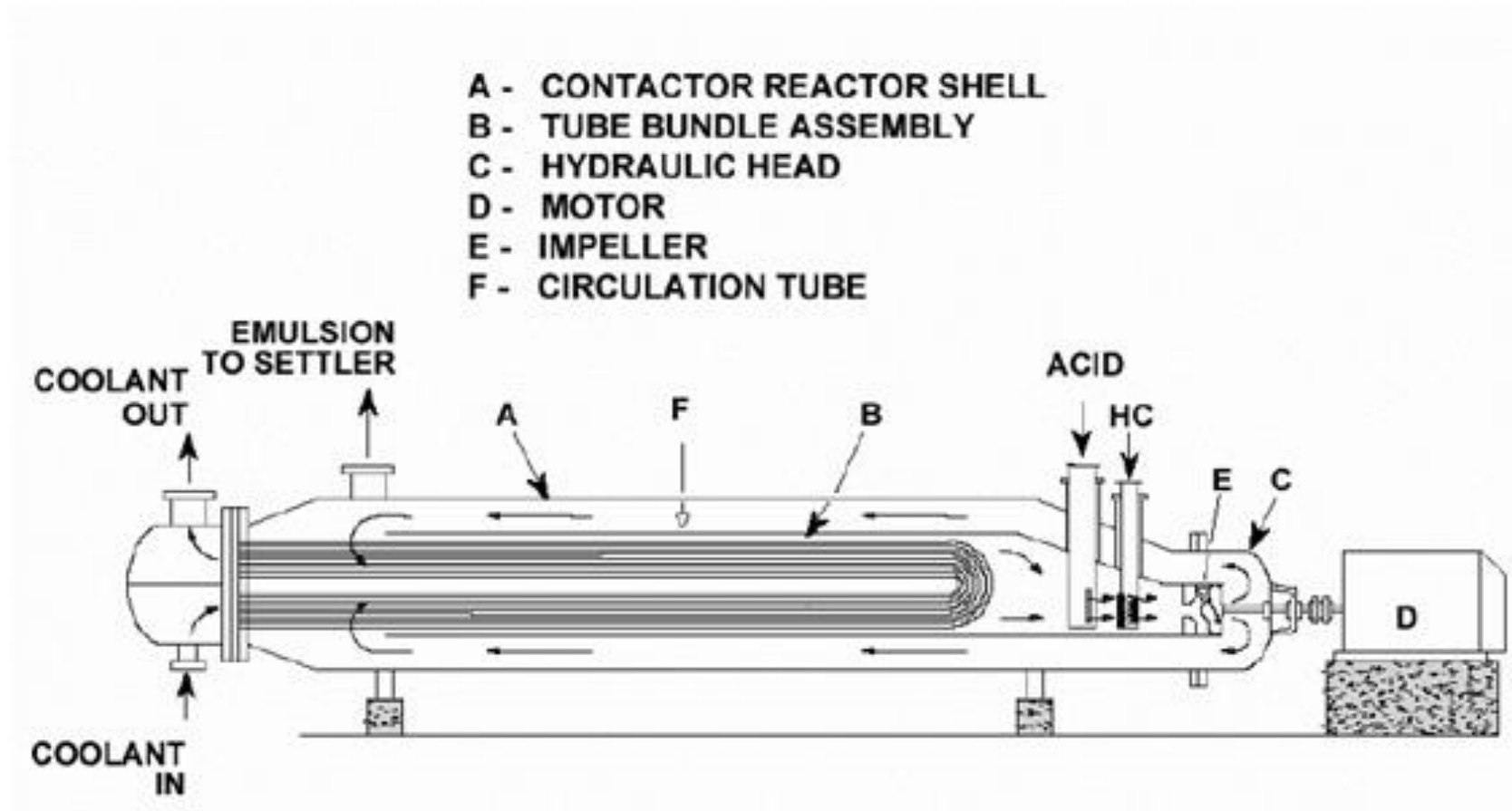
PROCESO DE ALQUILACIÓN CATALIZADO SO_4H_2

REFRIGERADO EXTERNAMENTE

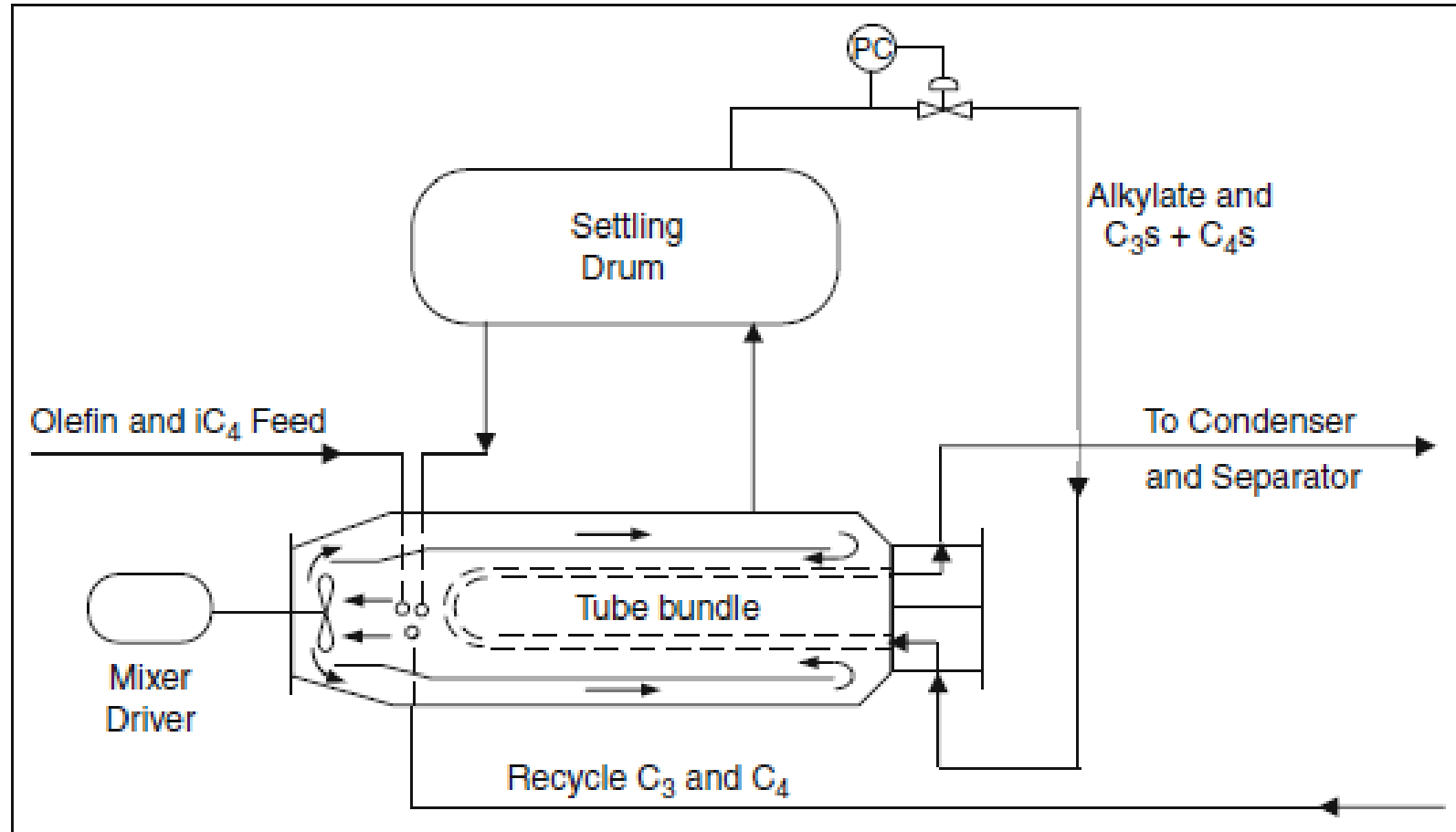
- Las corrientes de hidrocarburos y ácido se alimentan en la zona de succión del impulsor, dentro del tubo de circulación. Esto permite que se forme una fina y continua emulsión ácida, y la elevada velocidad de circulación que se logra evita que se produzcan gradientes de temperatura dentro del reactor.
- Una parte de la emulsión que sale del reactor se envía a un tanque, donde se separa la fase hidrocarburo de la fase ácida. El efluente frío se hace pasar por el haz de tubos dentro del reactor tomando calor de reacción.
- La fase hidrocarburo se expande y se evapora parcialmente. Previo a dicha evaporación, El ácido recuperado se recicla al reactor, junto con una corriente de ácido fresco que reemplaza en forma continua la cantidad de ácido agotado.

Proceso SO4H2 Refrigerado externamente

Proceso STRATCO



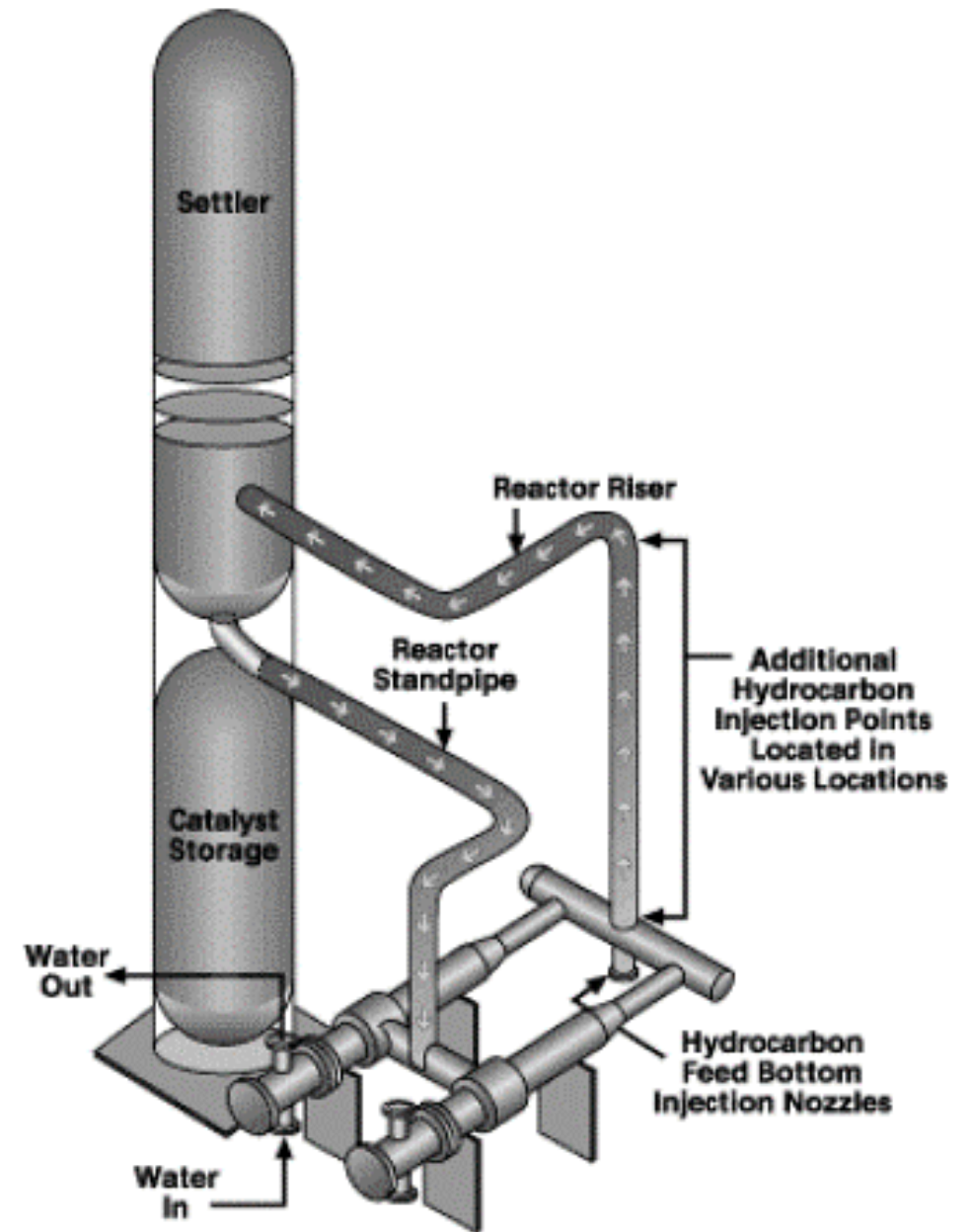
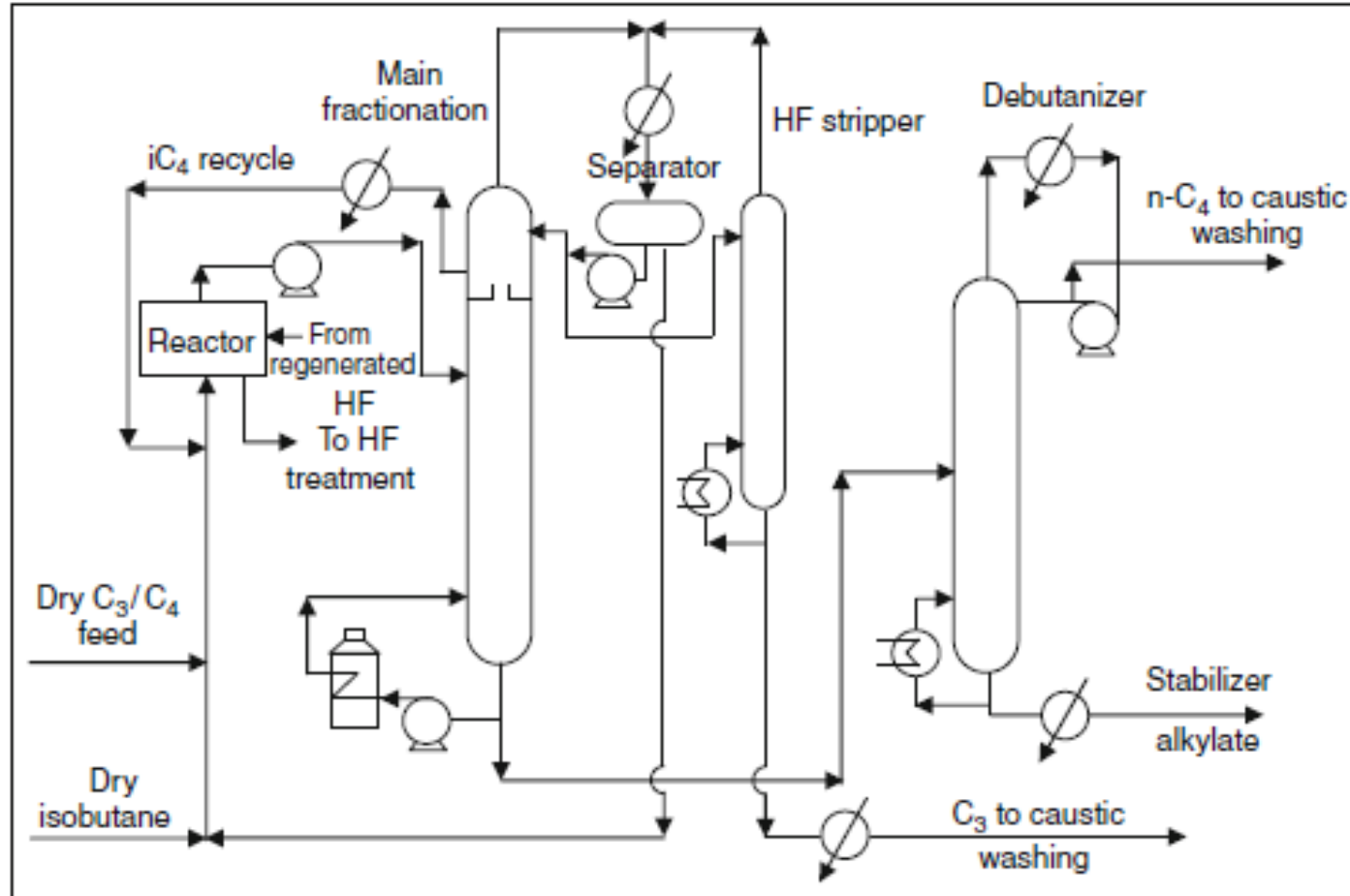
Proceso SO4H2 Refrigerado externamente



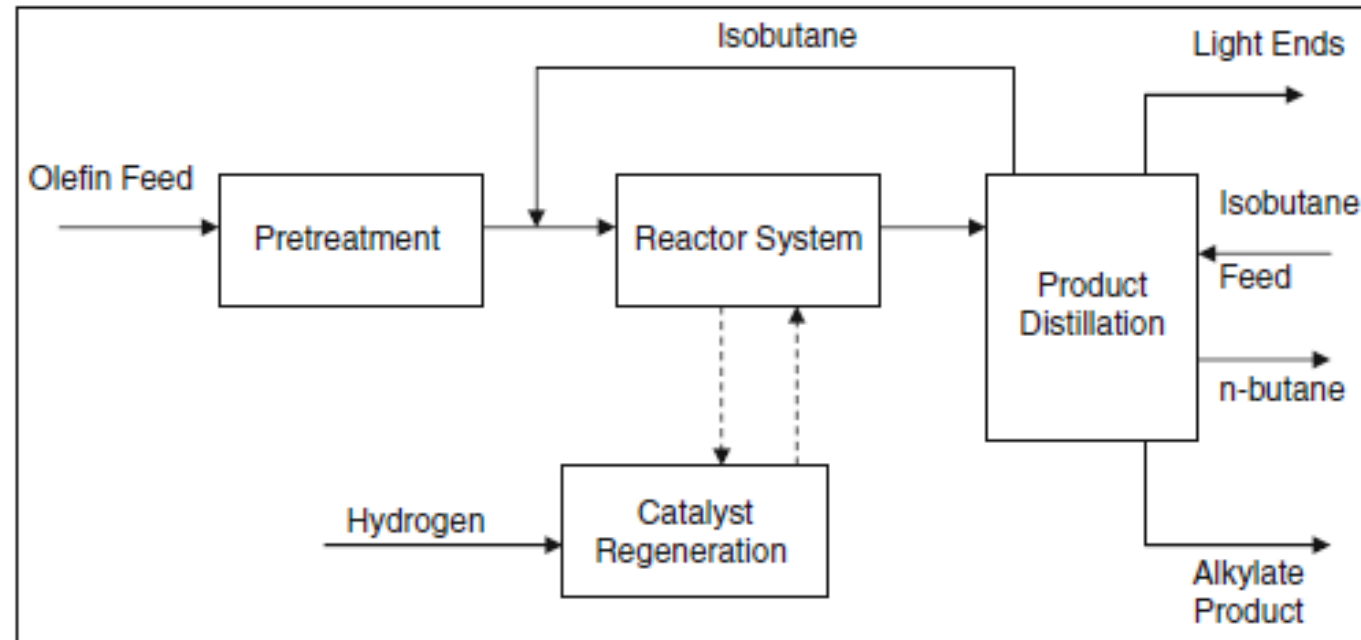
PROCESO DE ALQUILACIÓN CATALIZADO HF

- Reactor vertical en el que la mezcla de hidrocarburos ingresa por el fondo a través de boquillas y en posiciones localizadas a lo largo del reactor. El ácido ingresa por el fondo. El reactor posee bandejas perforadas que ayudan a mantener una buena dispersión de los hidrocarburos en la fase ácida.
- La mezcla reaccionante ingresa luego a un tanque, donde el ácido se retira por el fondo enfriándose en un intercambiador de calor con agua para remover el calor de reacción. Una vez frío, se alimenta nuevamente al reactor. El movimiento de ácido se hace por gravedad.
- T° @30°C

PROCESO PHILLIPS-HF

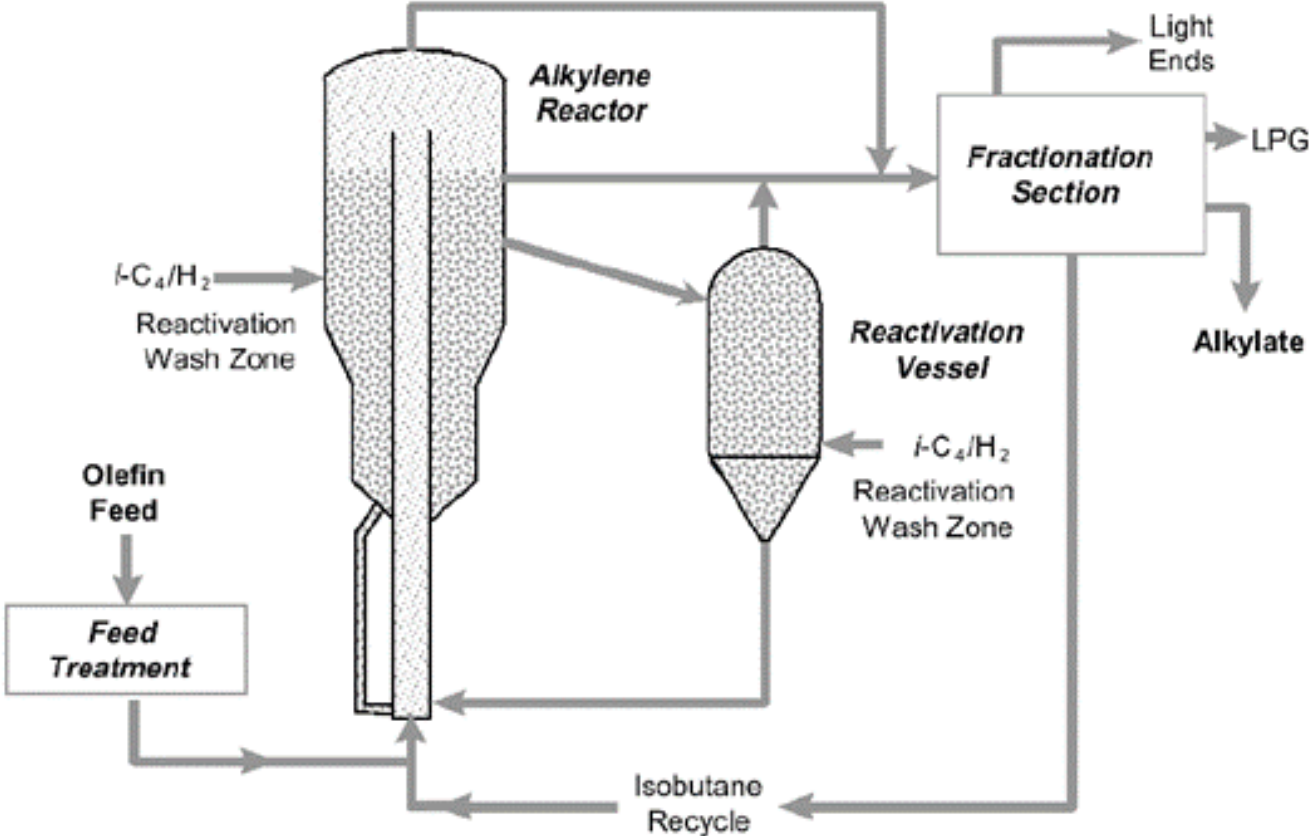


PROCESO DE ALQUILACIÓN CATALIZADO por SÓLIDOS



Process	Reaction temperature (°C)	iC_4 /olefin	Catalyst
UOP alkylene	10–40	6–15	HAL-100
Lurgi Eurofuel	50–100	6–12	Faujasite-derived
Haldor Topsoes FBA	0–20		CF_3SO_3H/SiO_2
ABB Lummus AlkyClean	50–90	8–15	Zeolite-derived (SAC)

ALQUILACIÓN LECHO EMPACADO



OPERACIÓN DEL PROCESO - variables

- TIPO DE OLEFINA:

propeno y penteno disminuyen el RON y aumentan el consumo de ácido

Table 10.4 Effect of type of olefin on alkylate octane number

Types of Olefin	RON		MON	
	HF	H ₂ SO ₄	HF	H ₂ SO ₄
Propylene	91–93	91–92	89–91	90–92
Butene-1	90–91	97–98	88–89	93–94
Butene-2	96–97	97–98	92–93	93–94
Isobutene	94–95	90–91	91–92	88–89
Amylene	90–92	91–92	88–89	89–91

OPERACIÓN DEL PROCESO - variables

- CONCENTRACIÓN DE ISOBUTANO:
 - Alta concentración iC_4 previene polimerización de olefinas
 - Solubilidad de $iC_4 \ll C_4$ eno, por lo que debe compensarse con exceso en la mezcla
 - La conversión de isobutano es proporcional a la relación iC_4/C_4 eno, en función de la conversión de equilibrio y la relación molar entre ellos

OPERACIÓN DEL PROCESO - variables

- Concentración de Ácido: Mantener la concentración de ácido superior al 90%, para no promover reacciones de polimerización.
- Grado de agitación: Reacción controlada por transferencia de masa
- Tiempo de residencia: Para SO_4H_2 , los tiempos pueden ser 5 a 40 min, para HF 5 a 25 min
- Temperatura de reacción: La conversión y la cinética se favorece a baja temperatura, a menos de 0°C el SO_4H_2 es muy viscoso y dificulta agitación y difusión y a mayores, se promueven reacciones secundarias. Para HF, la T° es menos significativa, $20\text{-}38^\circ\text{C}$

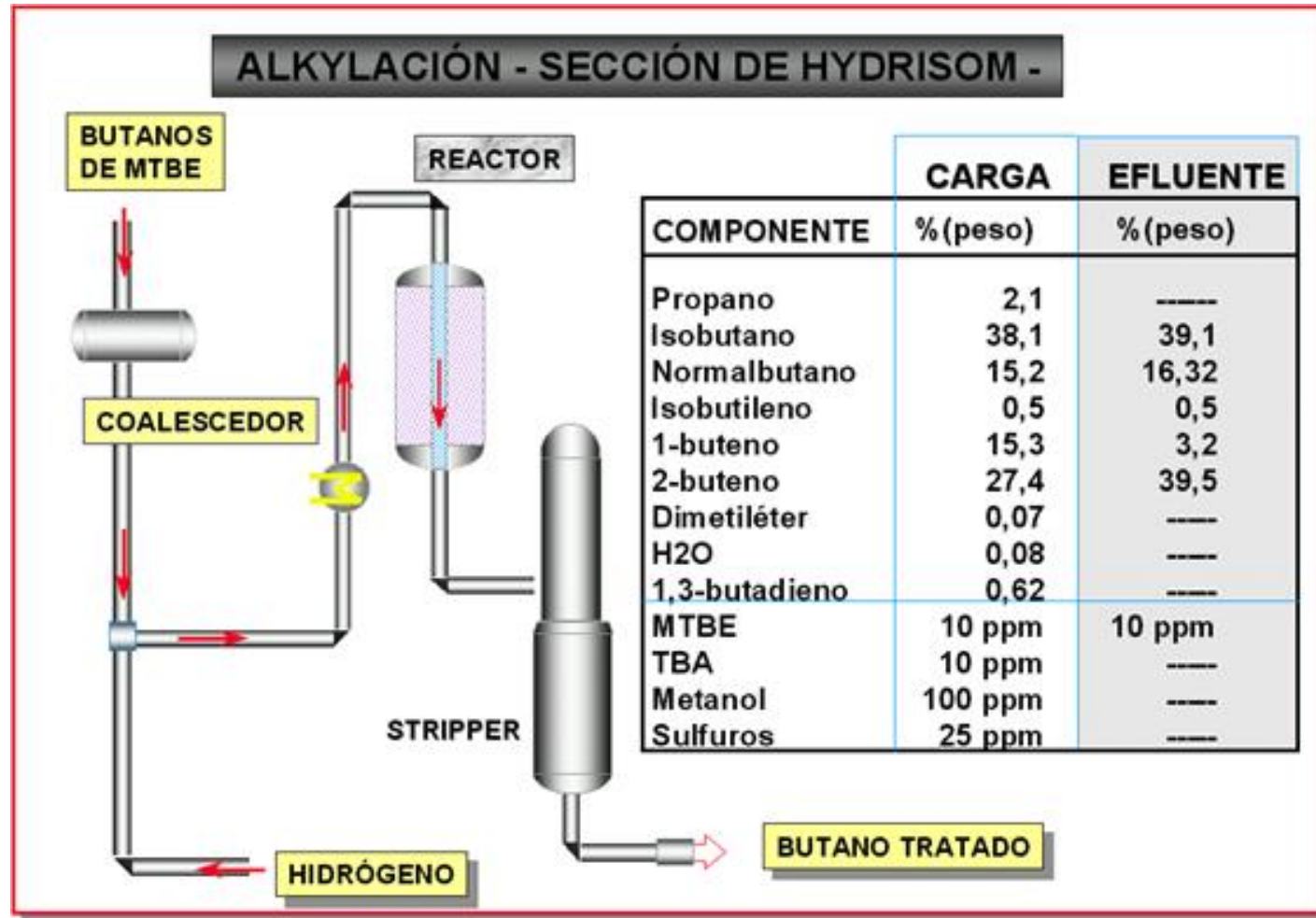
PROCESO DOS ETAPAS: HIDRISOM-HF ALKILACIÓN

- **HYDRISOM (Hidro isomerización de butenos)**

Tiene como objetivo la eliminación de compuestos contaminantes del catalizador HF y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno para obtener una olefina alquilable a un compuesto de mayor valor octánico.

- **HF-ALKYLACIÓN (Reacción de alquilación)**

Tiene como objetivo la alquilación catalítica de las isoparafinas y olefinas.



En el reactor se producen las reacciones de saturación e isomerización de los butenos sobre un catalizador de alúmina impregnado en paladio.

El efluente del reactor ingresa a un stripper para despojar por la parte superior los componentes livianos (H₂, metanol, dimetiléter) que consumen el ácido fluorhídrico utilizado en HF-Alkylación.

PROCESO: HIDRISOM-HF ALKILACIÓN

- **Saturación de diolefinas:**

saturación de los compuestos diolefínicos a olefínicos. Las diolefinas consumen el ácido fluorhídrico utilizado como catalizador HF



- **Isomerización de 1-buteno a 2-buteno:**

el alkylato producido por la alquilación del 2-buteno tiene un número octánico 3 puntos mayor al producido por la alquilación del 1-buteno



DESVIACIONES AL PROCESO

Saturación de buteno a normal-butano:

Reacción indeseada que se produce cuando hay un exceso de hidrógeno en la reacción. Disminuye la cantidad de compuestos alquilables



Contaminantes:

- Diolefinas y Compuestos Oxigenados: reaccionan con el ácido fluorhídrico y el hidrocarburo formando fluoruros orgánicos pesados.
- Compuestos de azufre: reaccionan con el ácido fluorhídrico y la carga formando fluoruros orgánicos livianos.
- Agua: es extremadamente soluble en HF y en concentraciones superiores al 3% forma una mezcla altamente corrosiva.

CATALIZADOR DE HYDRISOM

TIPO DE CATALIZADOR

- Paladio (0,5% en peso) impregnado en alúmina

CARACTERÍSTICAS

- Condiciones de operación moderadas
- Altamente selectivo a la reacción de isomerización de 1-buteno
- Alta conversión

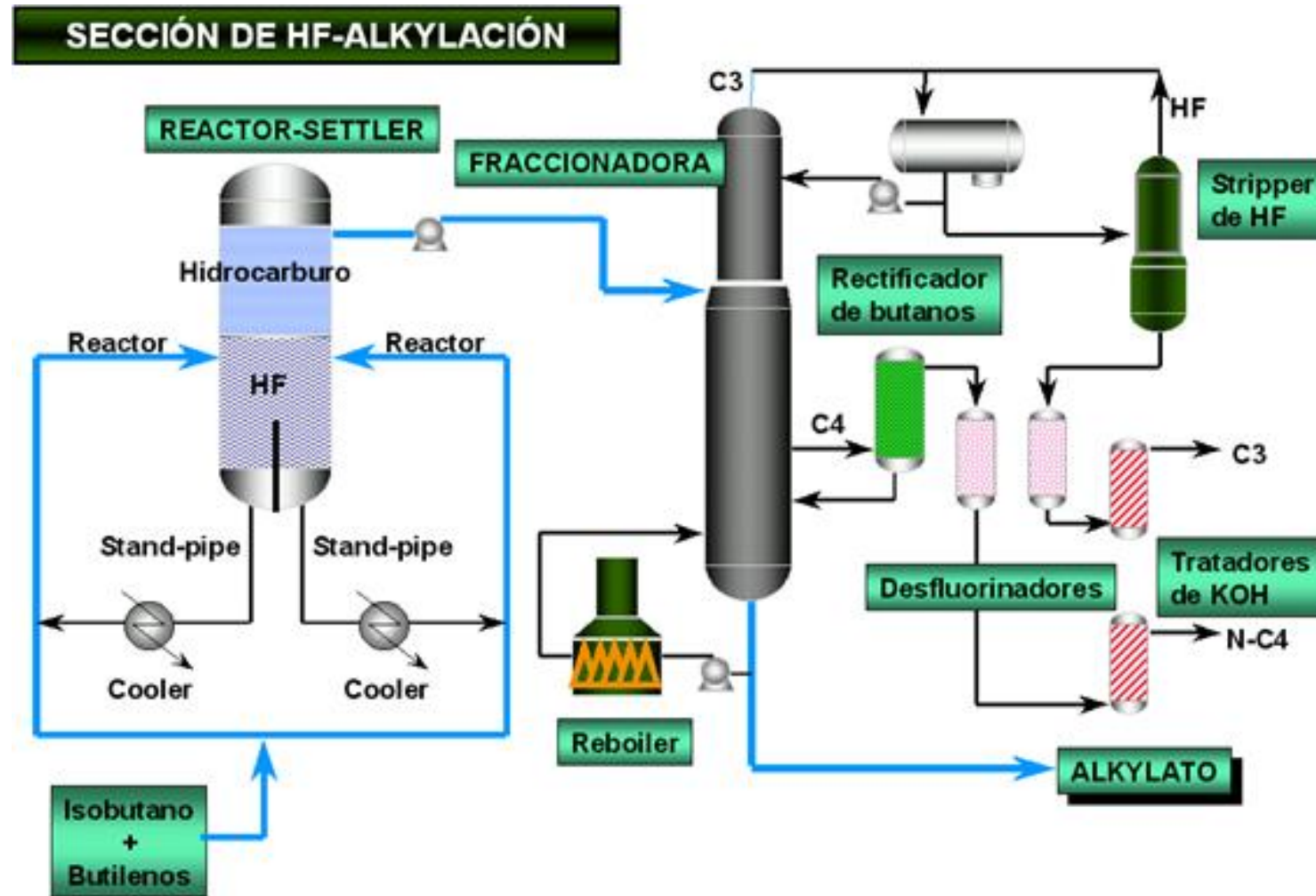
CICLOS OPERATIVOS

- Regeneración cada 6 meses para eliminar compuestos de azufre y acumulación de monóxido de carbono sobre los sitios activos.
- Reactivación cada 2 años para eliminar compuestos de sodio y formación de carbón sobre los sitios activos.

PROCESO HF-ALKYLACIÓN

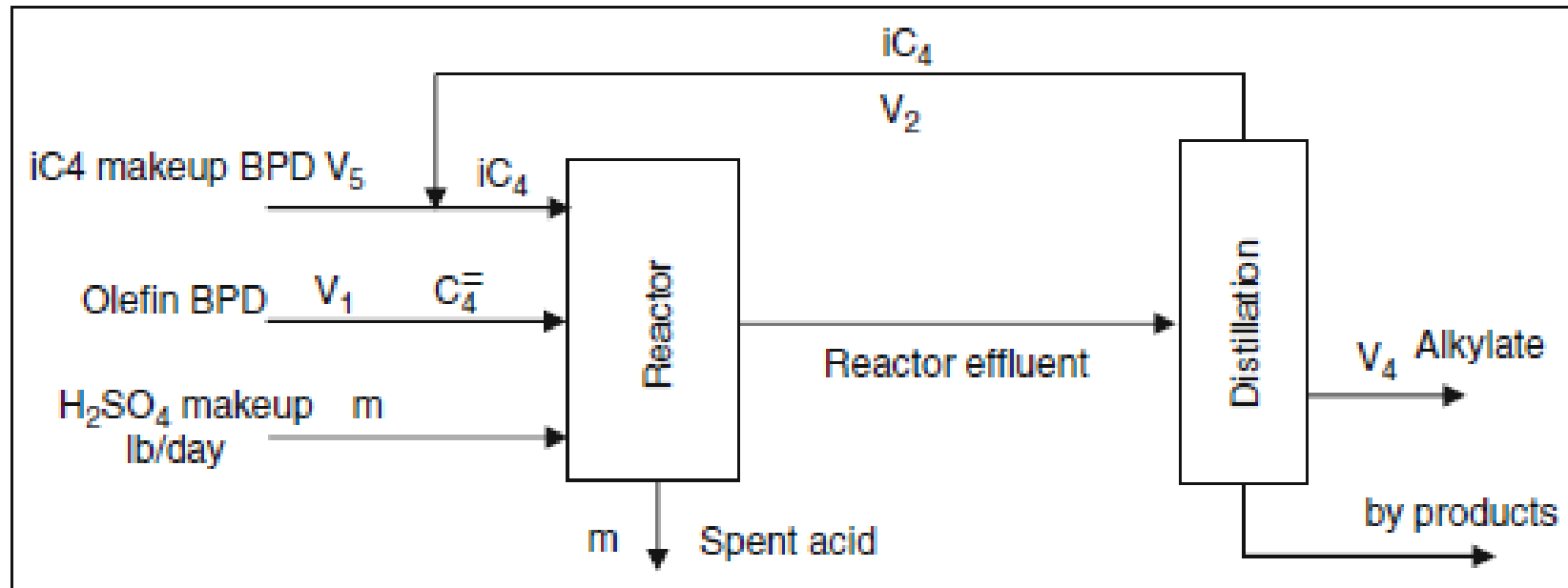
- La corriente de butano tratado de Hydrisom se pone en contacto con el isobutano proveniente de la Unidad de Gascon, el isobutano de la corriente de reciclaje y el ácido fluorhídrico circulante de la línea de bajada del settler (stand-pipe).
- En el settler se produce la separación del hidrocarburo y el ácido que, debido a la diferencia de gravedad específica (0,95 vs. 0,88 de la mezcla), es inducido a circular por los stand-pipes hacia la zona de reacción
- El hidrocarburo separado en la parte superior del settler, compuesto por propano, isobutano, alkylato y HF disuelto; es enviado a una torre fraccionadora de 90 platos para la rectificación de sus componentes.

PROCESO HF-ALKYLACIÓN



OPERACIÓN DEL PROCESO - PERFORMANCE

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO



BALANCE VOLUMÉTRICO

- V1: Corriente de alimentación de olefinas (BPD)
- M: Corriente de ácido de alimentación (lb/d).
- V4: Producción de alquilato (BPD)
- (I/O)f: relación externa de olefina = x_1
- $x_1 = \frac{V_5 + V_2}{V_1}$
- V2: corriente de reciclado de Isobutano
- (I/O)f: 5-15

Ecuaciones de comportamiento

- $V_4 = V_1 (1012 + 0.13167 (I/O)f - 0.0067(I/O)f^2)$ eq Edgard-Himmelblau **(E1)**
- Asumiendo que la contracción volumétrica por formación de alquilato es del 22% vol
- $V_4 = V_1 + V_5 - 0.22 V_4$
- $V_5 = 1.22 V_4 - V_1$ es el isobutano make up **(E2)**
- X_2 = concentración de corriente de ácido (preparado con 98% de pureza)
- $x_2 = \frac{0.98 m}{V_4 X_4 + M} \times 100$
- X_4 : Relación de dilución = $35.82 - 0.222F$
- F : Performance number

Ecuaciones de comportamiento

- $X5 = \text{MON}$
- $\text{MON} = 86.35 + 1.098(I/O)f - 0.038(I/O)f^2 + 0.325(x2 - 89)$
- $F = -133 + 3\text{MON}$

Ecuaciones de comportamiento

- ALGORITMO
 - Asumir $(I/O)_f$
 - V_1 es dato, es corriente de olefina
 - V_4 se calcula con $(I/O)_f$ - eq E1
 - V_5 se calcula de V_1 y V_4 , eq E2
 - Calcular concentración de ácido
 - Volumen de reacción.

EJEMPLO

Calcular la producción de alquilato y MON para una unidad de alquilación que posee una alimentación de C4eno de 2000 BPD y (I/O)f de 10. La reposición de ácido se realiza a una tasa de 54000 lb/d y la relación de dilución de ácido es de 1.5

Asumiendo contracción de volumen del 22% y un tiempo de residencia para la reacción de 40 min, calcular el volumen de reacción

EJEMPLO

Cálculo de producción de alquilato

$x_4 = 1.5 =$ dilution ratio lb acid/lb alkylate

$$\begin{aligned}V_4 &= V_1(1.12 + 0.13167(I/O)_F - 0.0067(I/O)_F^2) \\ &= 2000(1.12 + 0.13167(10) - 0.0067(100)) = 3533 \text{ BPD}\end{aligned}$$

Cálculo de alimentación de Iso butano

Make-up iC_4 is:

$$\begin{aligned}V_5 &= 1.22 V_4 - V_1 \\ V_5 &= 1.22(3533) - 2000 = 2310 \text{ BPD} \\ I/O &= (V_2 + V_5)/V_1 = (V_2 + 2310)/2000 = 10 \\ V_2 &= 17,690 \text{ BPD}\end{aligned}$$

EJEMPLO

Cálculo de acidez

$$\text{Acid strength} = x_2 = \frac{0.98m}{V_4x_4 + m} \times 100 = \frac{0.98(54,000)}{3533(1.5) + 54,000} \times 100 = 89.24$$

Cálculo de MON

$$\begin{aligned} \text{MON} &= 86.35 + 1.098(\text{I/O})_F - 0.038(\text{I/O})_F^2 + 0.325(x_2 - 89) \\ &= 86.35 + 1.098(10) - 0.038(100) + 0.325(89.24 - 89) \end{aligned}$$

$$\text{MON} = 93.6$$

EJEMPLO

Cálculo de Factor de Alquiler

The performance factor F is defined as:

$$F = -133 + 3(93.6) = 147.8$$

Cálculo de volumen de reacción

$$Tr = \frac{Vol R}{Caudal Vol}$$

$$Vr = Tr \times Caudal vol$$

$$Vr = 40 \text{ min} \times 1/60 \text{ h/min} \times 2000 \text{ bbl/d} \times 1\text{d}/24 \text{ h}$$

$$Vr = 55.5 \text{ bbl}$$