

FACULTAD DE INGENIERÍA UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS

TEMA 5

CONVERSIÓN TÉRMICA

ING. JORGE NOZICA – jorge.nozica@ingenieria.uncuyo.edu.ar

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETRÓLEO

Asignatura: Procesamiento de Hidrocarburos

1-INTRODUCCIÓN

Ruptura de las cadenas de hidrocarburos de compuestos de alto peso molecular, bajo severas condiciones térmicas

Los productos líquidos obtenidos son de alto contenido de olefinas, aromáticos y una porción de ellos, contienen azufre

El mecanismo de reacción se basa en el mecanismo de radicales libres y el primer paso es el craking.

Se produce en distinto grado de severidad, produciendo cantidades variables de productos livianos, medios y carbón.

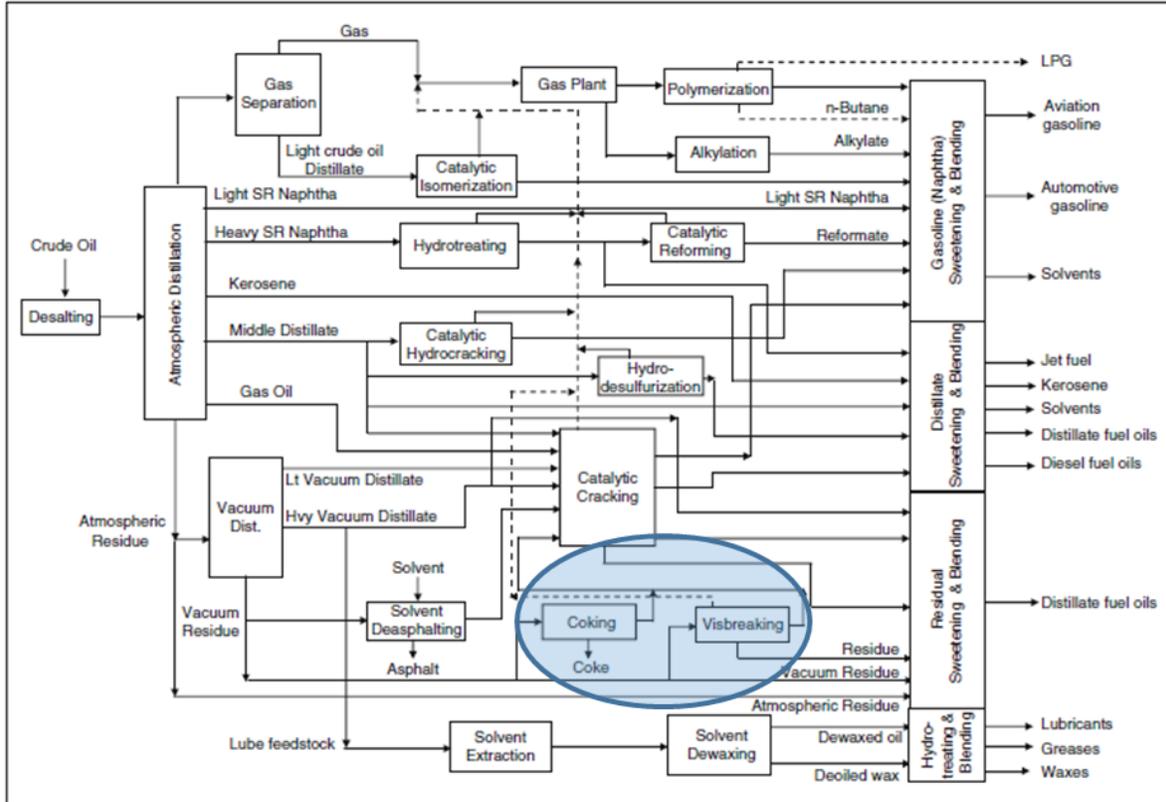
2 - ALIMENTACIÓN Y PRODUCTOS

Se utilizan productos provenientes de residuos de destilados atmosféricos o de vacío, con alto contenido de S, N, asfaltenos, resinas y metales pesados.

Los residuos de vacío, VR, contienen hidrocarburos pesados y moléculas de muy alto PM como asfaltenos, que se encuentran solubilizados por moléculas de resinas.

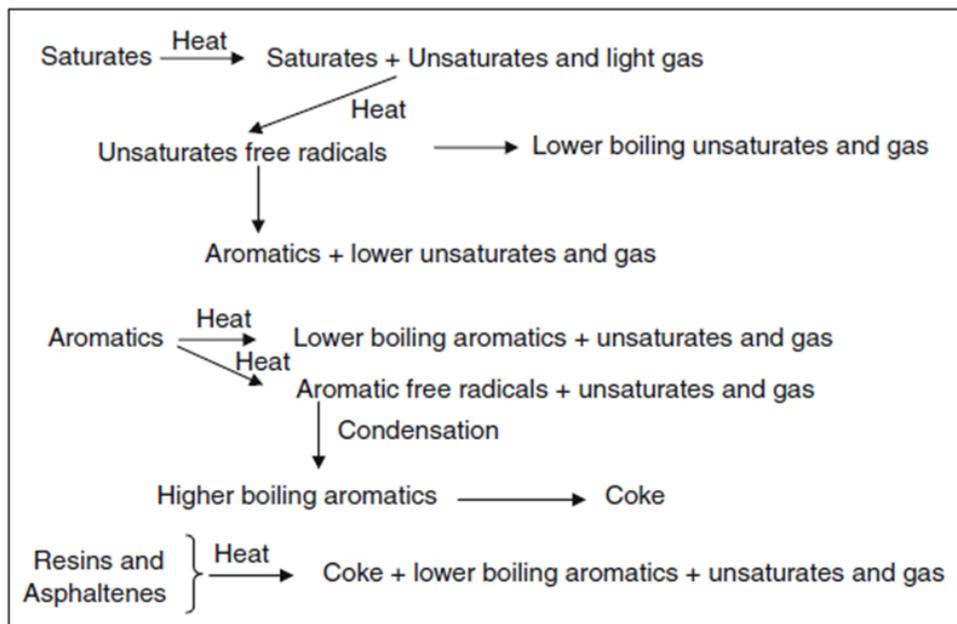
Se obtienen productos como Gases C4-, Naftas (C5-166°C), Gasoil (166-350°C), Residuos o Tar, coke

3 - INTEGRACIÓN DEL CRAKING TÉRMICO EN EL PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS



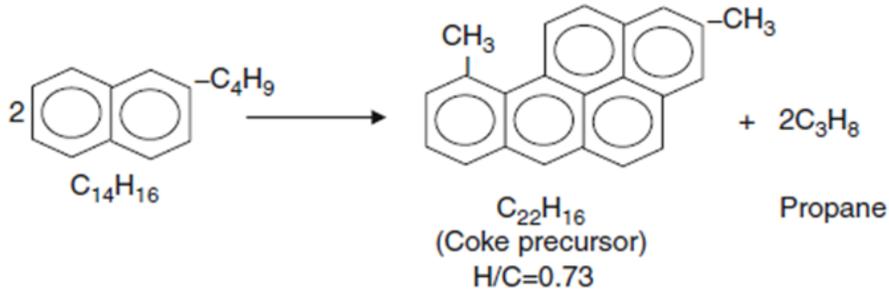
4 - QUÍMICA DEL CRAKING TÉRMICO

4.1 – RED DE REACCIONES INTEVINIENTES



4.2 FORMACION DE COKE

Se basa en el mecanismo de condensación del n butil naftaleno



Reacciones Primarias:

Rupturas de largas moléculas obteniendo parafinas, olefinas, ciclo olefinas y aromáticos.

Reacciones Secundarias:

Fundamentalmente son reacciones de polimerización y condensación, que finalmente dan lugar a la formación de coque. Requieren mayor tiempo de residencia.

Se produce por condensación de compuestos aromáticos polinucleares, que presentan una relación H/C=0.73

La formación de coke puede producirse por otras reacciones, presentando la fórmula CH_α, siendo α = 0.2-0.8. Por ejemplo, puede producirse la reacción de olefinas con butadieno y aromáticos para dar coke de baja H/C

El craking de compuestos de C₆ producen olefinas que reaccionan con aromáticos dando productos CH_{0.8}, que son promotores de coke

5 - TERMODINAMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

5.1-REACCIONES DE CRAKEO TERMICO Y COKIFICADO

| Reaction No. | Reaction | Coke yield mass fraction | Type of light-end product |
|--------------|---|--------------------------|---------------------------|
| 1 | $C_6H_{14} \rightleftharpoons 1.15 C_5H_{12} + 0.34 CH_{0.8}$ | 0.05 | Alkane |
| 2 | $C_6H_{14} \rightleftharpoons 1.33 C_4H_{10} + 0.68 CH_{0.8} + 0.8 H_2$ | 0.10 | Alkane |
| 3 | $C_6H_{14} \rightleftharpoons 1.32 C_2H_4 + 3.36 CH_{0.8} + 3.01 H_2$ | 0.50 | Alkene |
| 4 | $C_6H_{14} \rightleftharpoons 0.66 C_4H_6 + 3.36 CH_{0.8} + 3.68 H_2$ | 0.50 | Diene |
| 5 | $C_6H_{12} \rightleftharpoons 1.36 C_2H_4 + 3.28 CH_{0.8} + 2.97 H_2$ | 0.50 | Alkene |
| 6 | $C_6H_6 \rightleftharpoons 1.48 C_2H_4 + 3.04 CH_{0.8} + 2.82 H_2$ | 0.50 | Alkene |

En la tabla anterior, se aprecian 6 reacciones estequiométricamente posibles que se producen al craquearse hexano, ciclohexano y benceno, con sus correspondientes porcentajes de coke como producto de formación

| Reaction | ΔH (kJ) at T (K) | | | ΔG (kJ) at T (K) | | |
|----------|----------------------------|------|-------|----------------------------|-------|-------|
| | 300 | 500 | 1000 | 300 | 500 | 1000 |
| 1 | 1.8 | 1.4 | 2.0 | -2.1 | -4.7 | -9.9 |
| 2 | 3.3 | 4.9 | 2.7 | -8.1 | -16.8 | -37.7 |
| 3 | 266 | 274 | 276 | 161 | 90 | -96 |
| 4 | 267 | 280 | 288 | 54 | -29 | -261 |
| 5 | 141.4 | 146 | 146.1 | 74.9 | 29.5 | -88.5 |
| 6 | 21.1 | 20.3 | 12.0 | 36.3 | 47.3 | 78.3 |

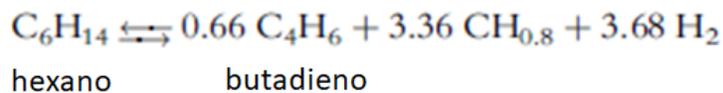
La tabla precedente indica las energías de formación que demuestran la viabilidad termodinámica de las reacciones estequiométricamente posibles.

La reacción de craking térmico es altamente endotérmica y la energía en forma de calor se entrega a través de hornos

Las reacciones 3 y 5, solo pueden ocurrir cerca de los 1000K

La reacción 6, es probabilísticamente imposible de ocurrir

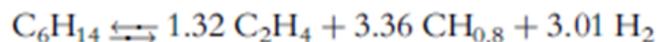
La formación de productos livianos finales del craking, de dienos, es probable a altas temperaturas (reacción 4)



La formación de coke de alcanos, alquenos y cicloalcanos, es generalmente endotérmica, por lo que es probable ocurran

Para aromáticos es exotérmica

5.2 EQUILIBRIO



Para esta reacción, la K_p se expresa en términos de los compuestos gaseosos

$$K_P = \frac{P_{C_2H_4}^{1.32} P_{H_2}^{3.01}}{P_{C_6H_{14}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

$$K_P = \exp\left(-\frac{90,000}{8.31 \times 500}\right) = 3.92 \times 10^{-10}$$

A 500 K

no ocurre

$$K_P = \exp\left(-\frac{-96,000}{8.31 \times 1000}\right) = 1.04 \times 10^5$$

A 1000 K

si ocurre

6 - PROCESOS INDUSTRIALES DE CRAKEO TÉRMICO

6.1 VISBRAKING (VISCOSITY BREAKING)

6.1.1 Generalidades

Proceso de craqueo térmico de término medio, sin formación de coque, que transforma los residuos atmosféricos o de vacío, en productos de menor viscosidad que pueden ser usados como fuel oil.

Genera productos livianos en baja proporción.

El producto obtenido es generalmente usado como BUNKER, producto que utilizan los barcos de gran tamaño como alimentación de sus generadores

6.1.2 Severidad

Las reacciones principales es el craking de moléculas pesadas de HC como las resinas, que mantienen suspendidos a los Asfaltenos

La SEVERIDAD del proceso debe darse hasta alcanzar un producto procesado pero estable que no precipite asfaltenos en el almacenamiento

6.1.3 Productos obtenidos

El rendimiento de producto craqueado es cercano al 80%, siendo el producto más denso, se diferencias generalmente dos cortes líquidos más livianos en menor proporción y una corriente gaseosa

| Product | wt% of charge |
|--------------------------------------|---------------|
| Gases (C ₄ ⁻) | 2-4 |
| Naphtha (C ₅ -330 °F) | 5-7 |
| Gas oil (330-660 °F) | 10-15 |
| Tar (660+ °F) | 75-85 |

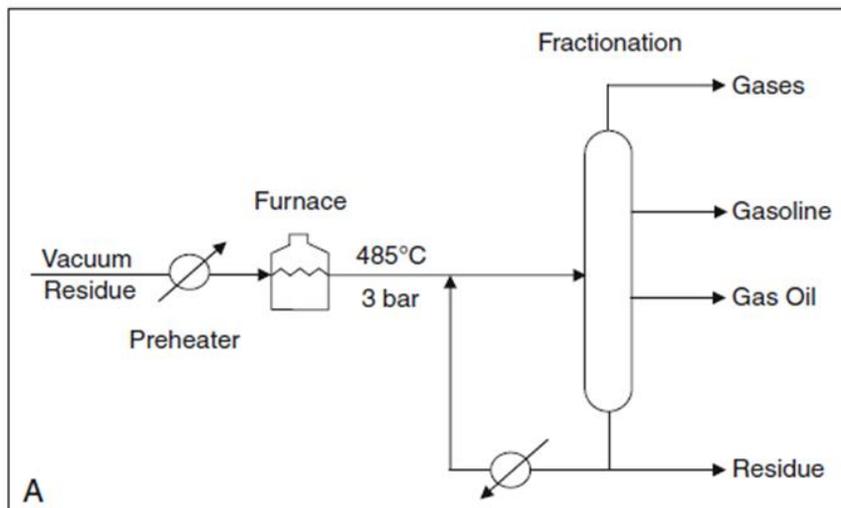
Características de las corrientes

| | Feed | Gases | Gasoline (naphtha) | Gas oil (GO) | Tar (residue) |
|------------------------|------|-------|--------------------|--------------|---------------|
| API | 14.4 | | 65.0 | 32.0 | 11.0 |
| Sulphur (wt%) | 4.1 | | 1.0 | 2.5 | 4.3 |
| Viscosity cSt at 50 °C | 720 | - | - | - | 250 |
| Yield (wt%) | - | 2.5 | 5.9 | 13.5 | 78.1 |

6.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

6.2.1 COIL VISBRAKER:

Proceso que ocurre dentro del horno en un serpentín



La alimentación de VR es calentada y crakeada a término medio en el horno, luego es enfriada rápidamente para detener la reacción y entrar en la torre fraccionadora. De lo contrario podría iniciar la reacción de formación de coke dentro de la torre, dejándola fuera de operación

Se refrigera precalentando la entrada al horno

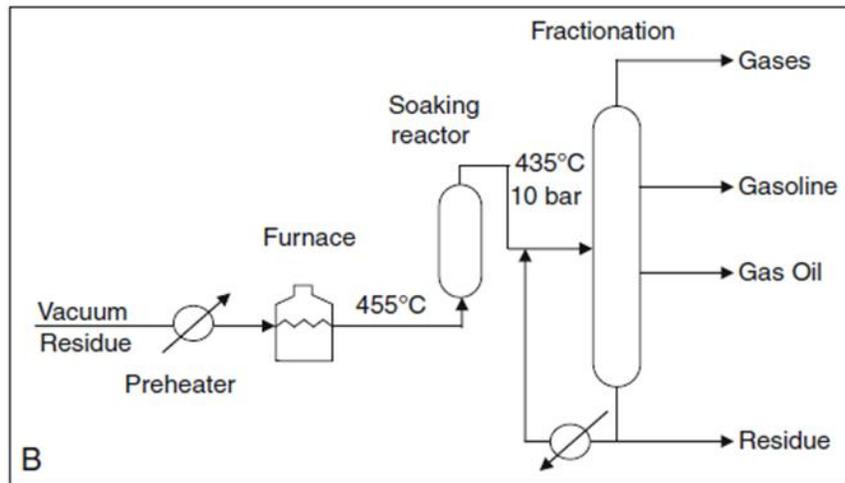
$T = 450-480^{\circ}\text{C}$ ($850-900^{\circ}\text{F}$) y $P = 3$ a 10 bar

Proceso de Cracking térmico medio, de alta temperatura y bajo Tiempo de residencia (T_r)

6.2.2 SOAK VISBRAKER

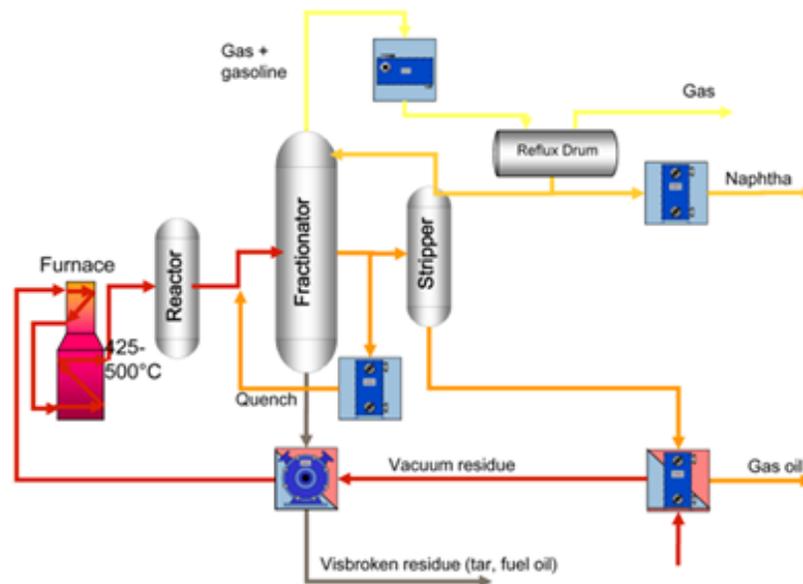
El craqueo ocurre en una cámara de contacto, llamado Soak drum

Menor T , mayor T_r



En este caso, el producto es retenido dentro del sector de contacto aumentando el tiempo de residencia permitiendo operar a menor temperatura

Visbreaking process



6.2 DELAYED COKING

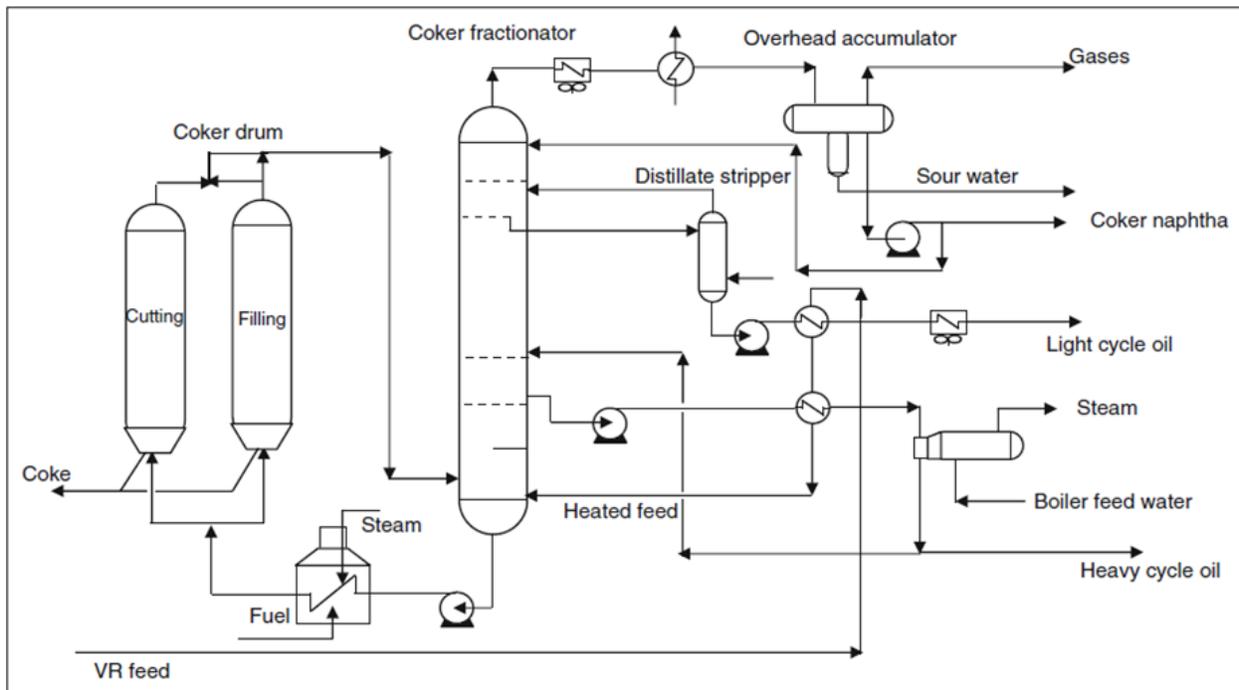
6.2.1 Generalidades del Delayed Coking

Proceso de cracking térmico donde la energía en forma de calor se entrega en un horno, mientras se procesa un contenedor 24 hs, otro en paralelo se está descargando.

Se utiliza para tratar alimentaciones con muchas impurezas y puede tratar además, el residuo de visbraker, o el slurry del FCC

Se producen gases insaturados (olefinas), iC4 (isobutano) y gran cantidad de líquidos aromáticos

El coke producido contiene la mayor parte de las impurezas



6.2.2 Variables de operación

Temperatura: (T)

Afecta directamente a la calidad del coke. Alta temperatura puede remover demasiado material volátil, disminuye la producción de coke y la temperatura aumenta aún más, provocando deposición de coke en el horno. Baja temperatura, disminuye conversión

Tiempo de ciclo: (Tc)

Disminuyendo Tc, aumenta producción, pero baja la proporción de líquido, disminuyendo vida útil de las cámaras.

Presión:

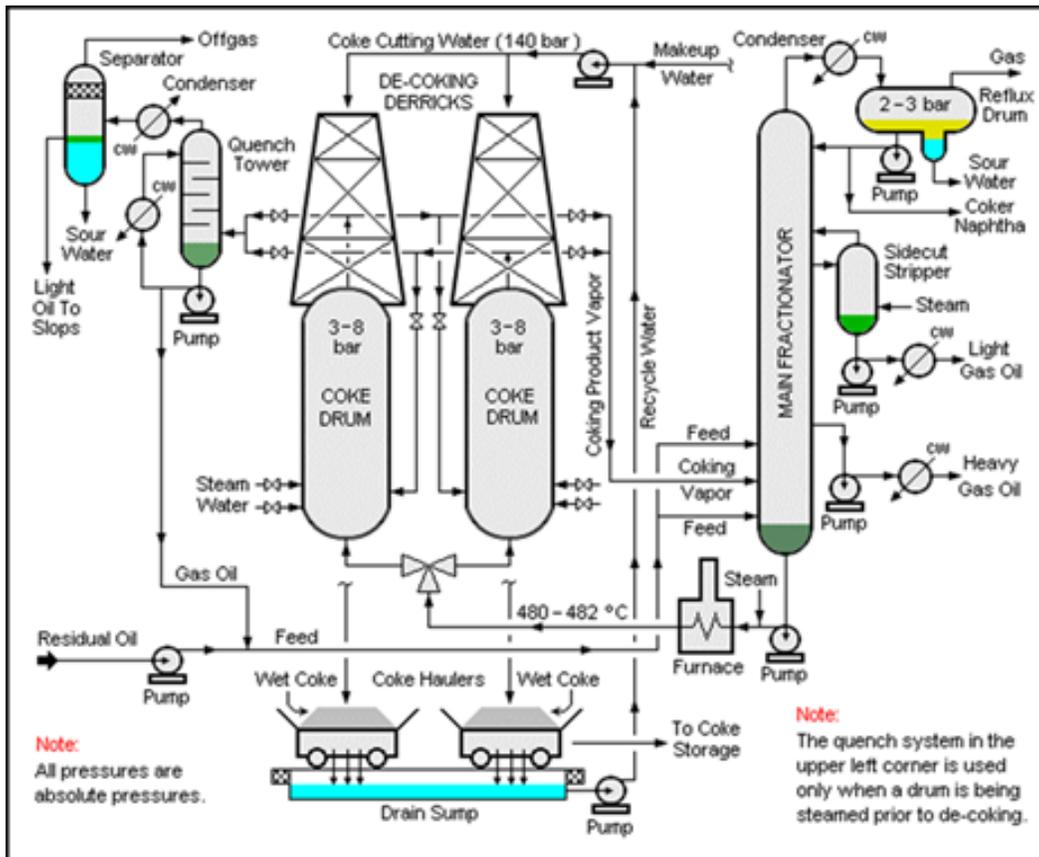
La producción de coke se incrementa con el aumento de presión, también la producción de gases. Se trabaja entre 1 y 3 bar

Relación de reciclo:

Usada para controlar la producción de gasoil de coke. Suele usarse 3% de reciclo

| Process variables | Feedstock variables | Engineering variables |
|-------------------|---------------------------------|--|
| Cycle time | Characterization factor | Mode of operation |
| Temperature | Conradson carbon | |
| Pressure | Sulphur content | Capacity |
| Recycle ratio | Metal content, characterization | Equipment used for coke removal and handling |

Variables operativas



6.2.3 Tipos de coke

| Type of coke | Operating condition | Feed characterization | Coke property | End use as calcinated coke |
|--------------|---|--|---|-------------------------------|
| Sponge | Reflux ratio >35% Operating pressure 2–4 bar | Low metal Low S Tar residue FCC heavy dist Low to moderate asphaltene | $M < 200$ $S < 2.5\%$ High density >780 HGI ^a ~ 100 | Anodes for aluminium industry |
| Shot | Low pressure Low reflux ratio Large drums | High S High metal Low asphaltene | High S and metal Low HGI < 50 Low surface area | Fuel (green) |
| Needle | Pressure > 4 bar Reflux ratio = 60–100% to maximize coke yield High temperature to reduce volatile material | High aromatic content Tars, FCC decant Low S < 0.5 wt% Low ash < 0.1 wt% No asphaltene | Crystalline structure Small needles of high conductivity | Graphite electrodes |

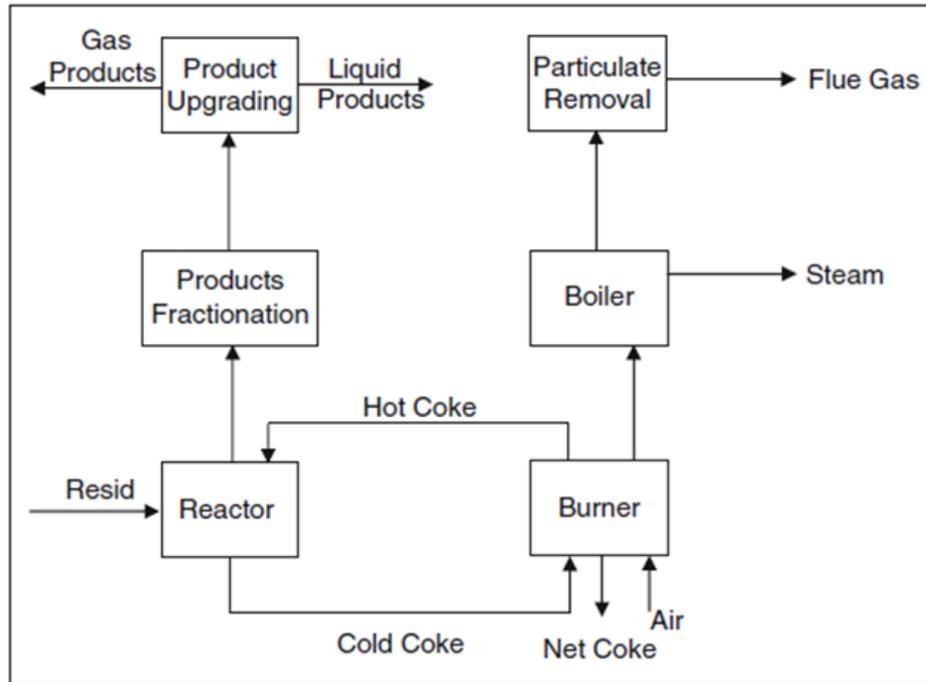
^aHGI = Hard grove grindability index

6.3 FLUID COKING

6.3.1 Generalidades del Cokeo fluidizado

Cracking compuesto por un lecho fluidizado y un quemador fluidizado.

Opera a 510-566 °C (950-1050°F)



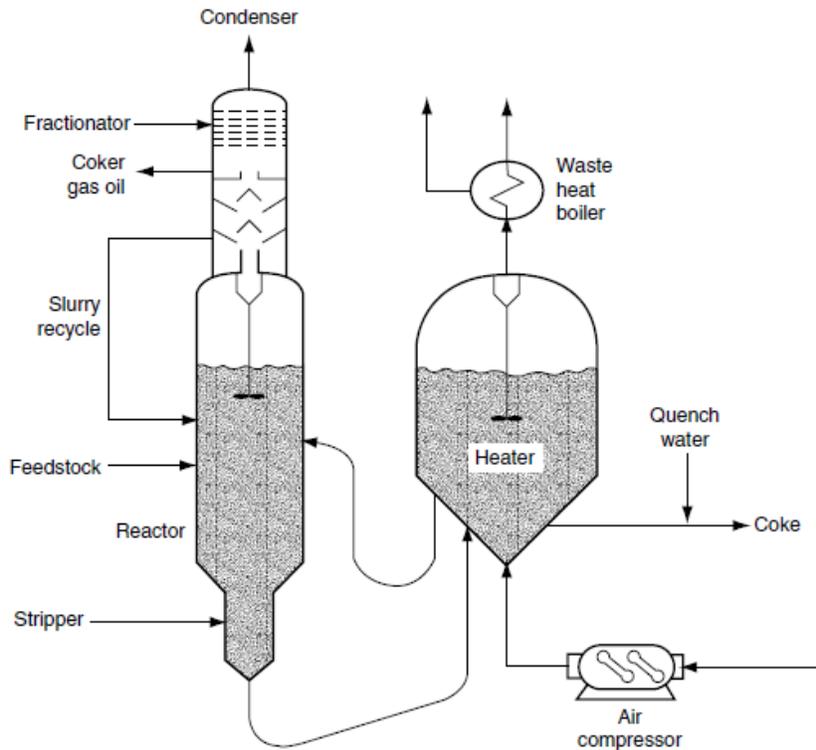
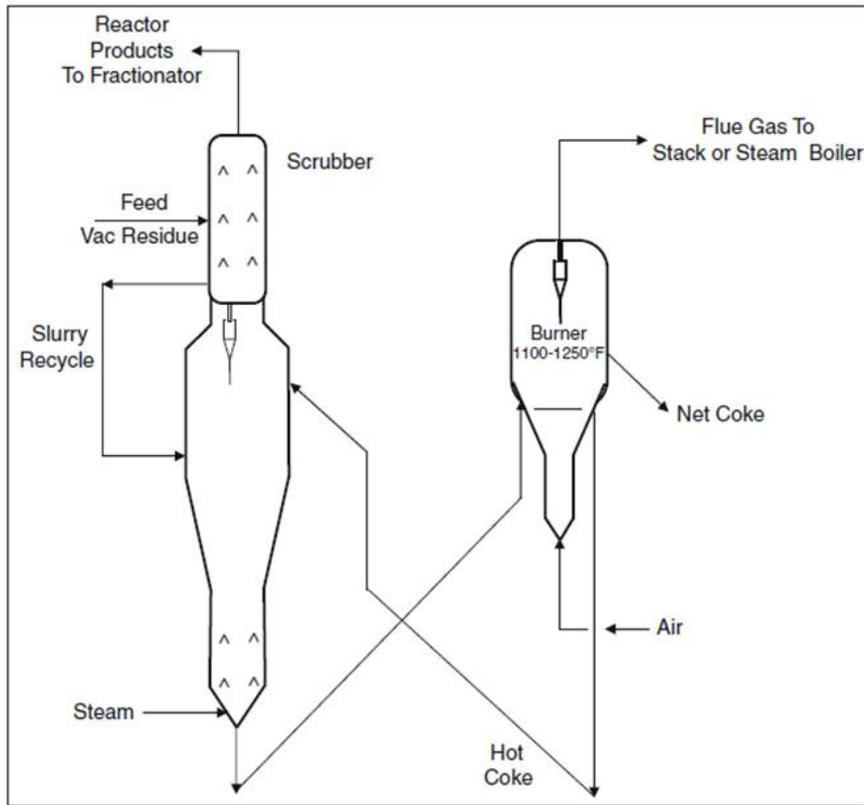
6.3.2- DESCRIPCIÓN

El VR es calentado a 260°C, ingresa en un scrubber que esta por encima del reactor para retener partículas finas de coke, y que opera a 370°C

Los HC pesados de la alimentación, son reciclados en el reactor como un lodo de reciclo.

El coke frio, es enviado al tanque quemador, donde al combustionar retornan las partículas calientes de coke y el gas de combustión se aprovecha para generar vapor en calderas

El reactor a 550°C promedio, recibe la alimentación por inyectores en la cámara de fluidización que se mezclan con las partículas de coke calientes, los productos craqueados se vaporizan como gases livianos y pasan a través del scrubber a la columna fraccionadora



6.4 FLEXI COKING

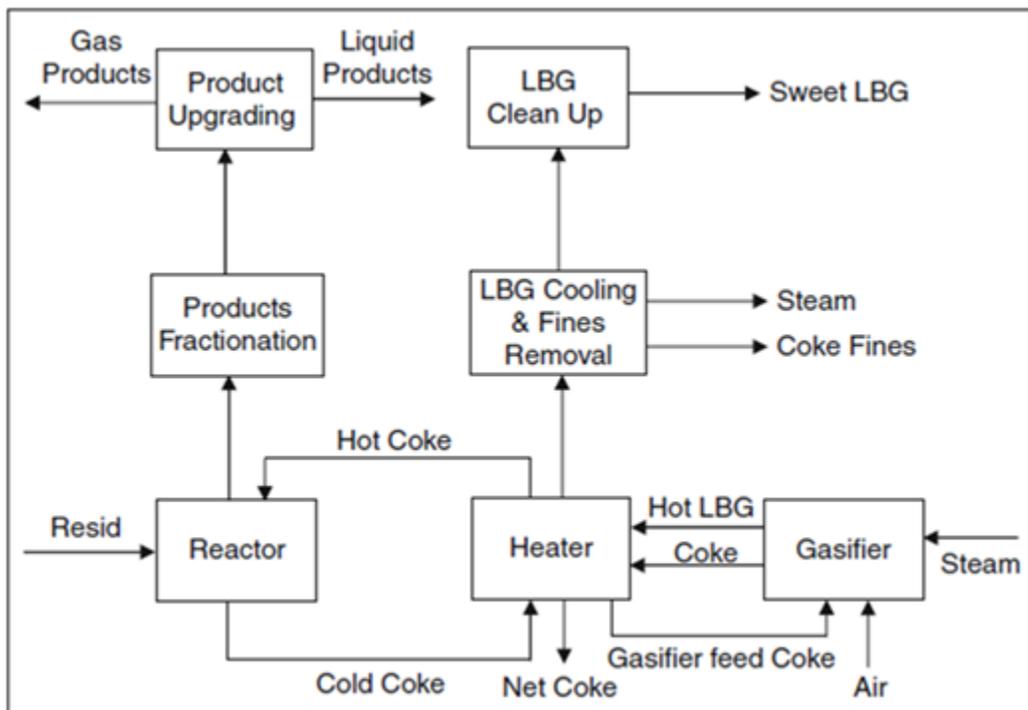
6.4.1 Generalidades del Flexi Coking

Modificación del Coqueo fluidizado, es un proceso similar. Solo produce 2% de coke

Se incorpora un lecho fluidizado de combustión de coke para dar un gas pobre junto a vapor

El gasificador trabaja a 820-920°C que actúa como zona de reducción y mantiene aun contenido de coke que no se ha quemado, pero si calentado

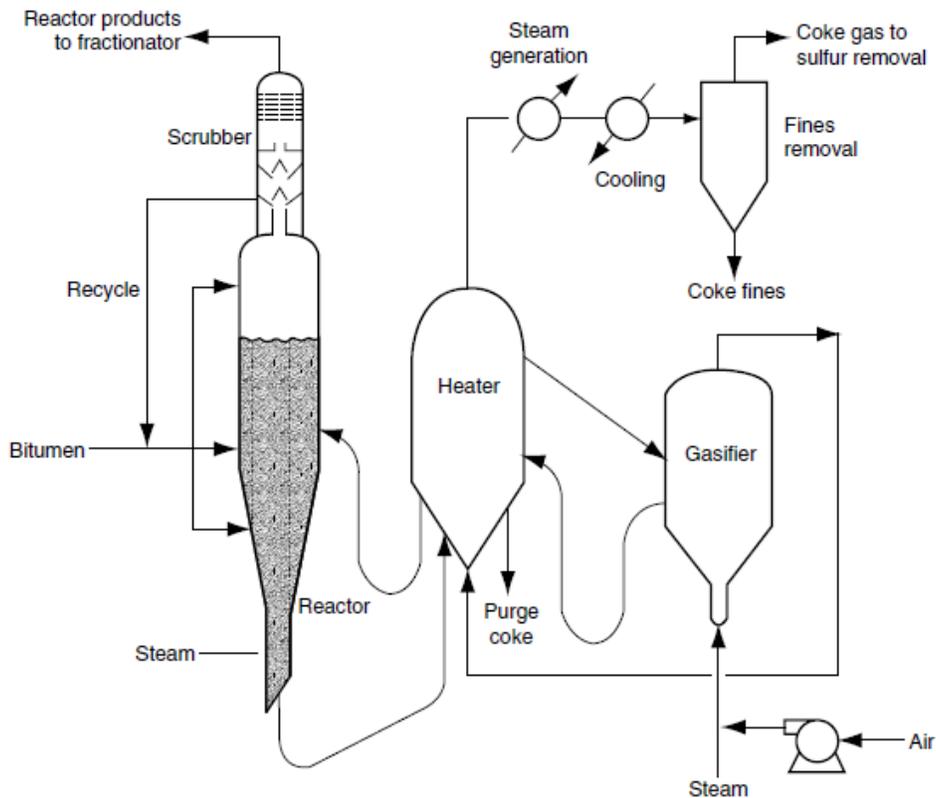
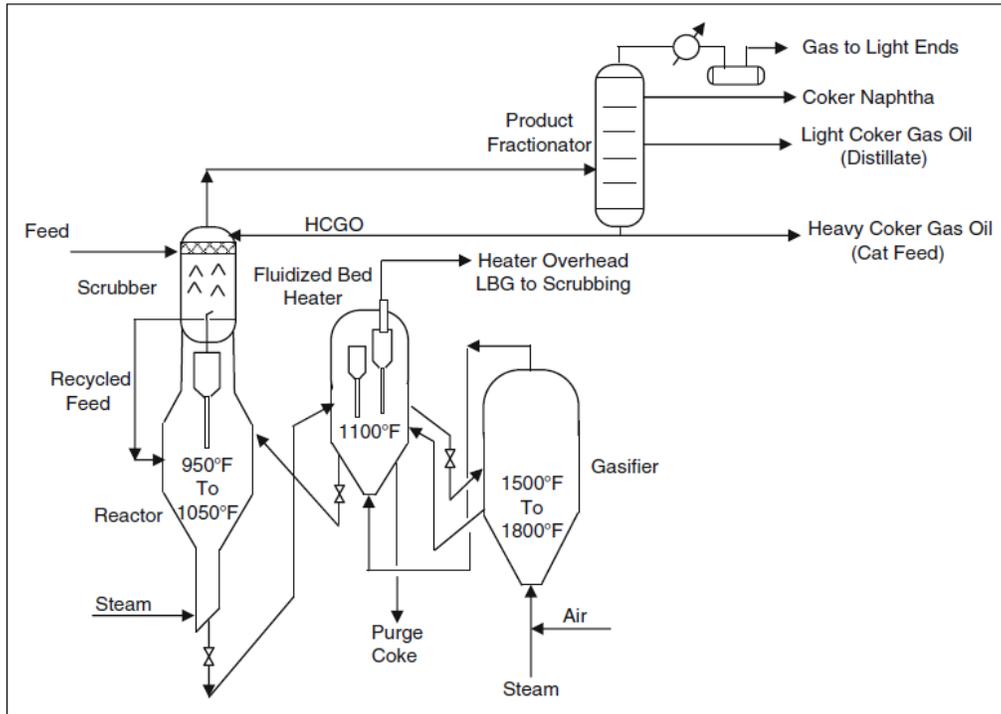
Este coke caliente, fluye en el tanque de calentamiento, calentando el coke frío que viene del reactor por contacto directo, sumado a los gases de combustión.



El exceso de coke es convertido en gas de bajo poder calorífico junto al aire y al vapor que se incorpora al gasificador, que actúa como lecho fluidizado. En estas condiciones reductoras, el azufre del coke es convertido el SH₂, que puede ser desabsorbido del gas antes de combustionar. Los valores típicos luego del desulfurado, para este tipo de gas son 18% CO, 10% CO₂, 15% H₂, 51% N₂, 5 % H₂O y 1% CH₄. El Heater se ubica entre el gasificador y el Reactor para transferir calor entre los dos recipientes.

Los rendimientos de líquido son similares al fluid coking, porque el reactor de coking es igual. Requiere un diseño adecuado para la gasificación de coke suficiente, oscilan 60-97% del coke del reactor.

6.4.2 Flexi coking Flow sheet



PROCESOS DE TERMOCRAKING-COMPARATIVAVisbreaking

Mild heating 471–493 °C (880–920 °F) at 50–200 psig

Reduce viscosity of fuel oil

Low conversion (10%) at 221 °C (430 °F)

Heated coil or soaking drum

Delayed coking

Moderate heating 482–516 °C (900–960 °F) at 90 psig

Soak drums 452–482 °C (845–900 °F)

Residence time: until they are full of coke

Coke is removed hydraulically

Coke yield ~ 30 wt%

Fluid coking and flexicoking

Severe heating 482–566 °C (900–1050 °F) at 10 psig

Fluidized bed with steam

Higher yields of light ends

Less coke yield (20% for fluid coking and 2% for flexicoking)

Comparison of Visbreaking with Delayed Coking and Fluid Coking

Thermal Cracking

Purpose: to produce volatile products of low-volatile or nonvolatile feedstocks (conversion is the prime purpose)

Cracking with simultaneous removal of distillate (semi-continuous)

Batch cracking (noncontinuous)

High conversion

Process configuration: various

Visbreaking

Purpose: to reduce viscosity of fuel oil to acceptable levels (conversion is not a prime purpose)

Mild (470°C to 495°C; 880°F to 920°F) heating at pressures of 50 to 200 psi

Reactions quenched before going to completion

Low conversion (10%) to products boiling less than 220°C (430°F)

Heated coil or drum (soaker)

Delayed Coking

Purpose: to produce maximum yields of distillate products

Moderate (480°C to 515°C; 900°F to 960°F) heating at pressures of 90 psi

Reactions allowed to proceed to completion

Complete conversion of the feedstock

Soak drums (845°F to 900°F) used in pairs (one on stream and one off stream being de-coked)

Coked until drum solid

Coke removed hydraulically from off-stream drum

Coke yield: 20% to 40% by weight (dependent upon feedstock)

Yield of distillate boiling below 220°C (430°F): ca. 30% (but feedstock dependent)

Fluid Coking

Purpose: to produce maximum yields of distillate products

Severe (480°C to 565°C; 900°F to 1050°F) heating at pressures of 10 psi

Reactions allowed to proceed to completion

Complete conversion of the feedstock

Oil contacts refractory coke

Bed fluidized with steam; heat dissipated throughout the fluid bed

Higher yields of light ends (<C₅) than delayed coking

Less coke made than delayed coking (for one particular feedstock)