

Relación entre definiciones de severidad.

Aplicación a la pirólisis del n-pentano

POR

Antonio López Cabanes, Antonio
Bódalo Santoyo, Gloria Villora Cano
y Elisa Gómez Gómez

RESUMEN

De las materias primas usadas en la industria petroquímica, las olefinas y diolefinas se obtienen, a través de la operación conocida como pirólisis con vapor, alimentando nafta fundamentalmente, aunque también pueden utilizarse otras alimentaciones, desde etano a gas-oil pesado e incluso crudo conjuntamente con vapor de agua. Como medida de la intensidad de la operación se utiliza la severidad, de la que pueden tomarse diferentes definiciones. En este trabajo se comentan estas definiciones, relacionándolas entre sí para el caso de pirólisis de n-pentano.

SUMMARY

Of the raw materials used in the petrochemical industry, the olephyns and diolephyns are obtained through the know process named steam cracking. The fed usual products are the naphthas, but nevertheless can be used another ones ranging since the heavy gas-oil to the ethano and also crude mixed with steam. As intensity cracking operation measurement is used the severity, but of such magnitude there are different definitions. In this paper are exposed these difinitions, obtaining their relationships for the pyrolysis of n-pentane.



I. INTRODUCCION

Para una alimentación dada, el resultado del steam cracking (pirólisis con vapor, o simplemente, pirólisis) es función de los valores que adopten las variables de operación: temperatura, presión, tiempo y relación agua/hidrocarburo. A nivel de realización práctica, la investigación simultánea de los valores óptimos de esas variables puede dar resultados que en principio sean contradictorios. El óptimo global será, en cualquier caso, el resultado de un compromiso entre los parámetros de diseño del horno y las condiciones de operación (1).

Para elegir entre las diversas soluciones y para caracterizar el resultado final de la operación de pirólisis se recurre a la definición de severidad o intensidad de craqueo. Para la misma no existe escala absoluta, sino que, una vez elegida una característica fácilmente medible para tomarla como base, se define su valor bien con un calificativo de severidad (baja, media, alta...) o bien con un índice de severidad (2).

II. DEFINICIONES DE SEVERIDAD

La definición de severidad varía según los investigadores consultados o los constructores de hornos en particular, pudiendo ser diferente a tenor de la naturaleza de las cargas pirolizadas.

Cuando se alimentan al reactor mezclas de hidrocarburos, es conveniente usar la conversión del reactante principal como indicativo de la severidad, ya que, al estar presente en concentraciones razonables, generalmente puede determinarse con la suficiente precisión en el análisis de la alimentación y del efluente (3). No obstante, se presentan problemas para el uso de esta definición de severidad cuando se generan cantidades sustanciales de dicho constituyente en las reacciones de descomposición de los otros componentes del sistema individual.

Por ejemplo, cuando se pirolizan mezclas de etano y propano es más conveniente usar la conversión de propano como criterio de severidad, ya que la cantidad de propano obtenida en la pirólisis de etano es despreciable y la diferencia entre el propano contenido en la alimentación y el contenido en el efluente es representativo del cambio neto debido a la reacción. Por otro lado, dado que la cantidad de etano obtenida al craquear propano es considerable, el etano contenido en el efluente provendrá no sólo del etano no reaccionado, sino también del procedente de la descomposición del propano (2).

No ocurre este inconveniente cuando se pirolizan hidrocarburos pu-

ros, para los que sí resultaría adecuado definir la severidad como la conversión de la carga, es decir, la fracción de dicho hidrocarburo transformada.

Habida cuenta de que no hay ningún criterio simple para indicar la severidad en la pirólisis comercial de destilados, tales como nafta o gas-oil, hay que recurrir a diferentes nociones para expresarla (2, 3, 5):

— La temperatura de salida del reactor: aunque es muy significativa como variable de operación, depende del tipo del horno y de la naturaleza de la carga.

— La conversión, en porcentaje en peso, a etileno: a pesar de ser también muy importante, no tiene en cuenta la influencia de la composición de la alimentación y los efectos tiempo-temperatura.

— La conversión a C_3 o C_4 y más ligeros (grado de gasificación): tiene el inconveniente de ser, para cualquier condición tiempo-temperatura fijada, bastante dependiente de la composición de la alimentación.

— La relación etileno/propileno obtenida: no guarda consonancia con las condiciones operatorias del horno.

— El rendimiento en metano: usado para comparar los rendimientos obtenidos a partir de las alimentaciones similares sin explicitar las condiciones de operación.

— La relación propileno/metano: de características similares a las anteriores.

Estas expresiones de severidad son globales. En las subsiguientes investigaciones se buscan nuevas definiciones, más significativas, y que tengan relación con los posibles mecanismos reales.

Así, James, Hopkins y Orris (6) han mostrado que el índice de intensidad de pirólisis utilizado en la ingeniería de este proceso por la firma Kellog (la relación atómica hidrógeno/carbono de la gasolina ligera), también constituye una medida de la relación de deshidrogenación de la fase líquida y de la tendencia a formar coque.

Zdonik, Green y Hollee de Stone & Webster (3), han encontrado muy útil la denominada «kinetic severity function» (KSF), de amplia aplicación industrial, y definida como:

$$KSF = \int_0^t k_s dt \quad (1)$$

siendo k_s la constante cinética de descomposición del n-pentano (s^{-1}) y t el tiempo (s).

La KSF es muy usada para correlacionar datos y rendimientos y como parámetro de diseño de los serpentines de pirólisis. Su ventaja más obvia

es que engloba tanto tiempo como temperatura de un modo consistente con la cinética.

Su desventaja más seria es que su determinación requiere un conocimiento detallado del perfil de temperatura seguido por la corriente que fluye por el serpentín de reacción, lo que en los reactores comerciales no suele ser posible.

No obstante, la KSF está directamente relacionada con la conversión de n-pentano, ya que al considerar la reacción global de pirólisis como de orden uno (4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), se llega a:

$$KSF = \ln \frac{1}{1 - x_5} \quad (2)$$

expresión de aplicación más sencilla que la 1 y que podrá usarse siempre que en la alimentación haya una concentración apreciable de n-C₅ y cuando las posibilidades analíticas permitan determinar con precisión la pequeña cantidad que normalmente, hay de este componente en el efluente.

El hecho de referir la definición de esta función cinética de severidad al n-pentano se explica porque éste suele estar presente tanto en la alimentación como en los efluentes de la pirólisis de destilados medios, pero no se genera en las reacciones que tienen lugar en el proceso (12).

Illes y Horvarth (14), han utilizado la «overall kinetic severity function» (BKSF) definida de modo análogo a la KSF pero referida al conjunto de la alimentación, no a un componente individual cual es el n-pentano:

$$BKSF = \int_0^t \left(\frac{C^0}{E} \right)^{n-1} k dt \quad (3)$$

siendo

E el factor de expansión efectivo, calculado en cada longitud de reactor y conversión,

C⁰ la concentración inicial,

n el orden global de la reacción,

k la constante cinética de descomposición de la alimentación,

t el tiempo.

Obsérvese cómo para la pirólisis individual de n-pentano, tomando como orden global la unidad, se cumple que:

$$KSF = BKSF \quad (4)$$

Una expresión parecida a la ecuación (2) es la que utilizan Shu, Ross y Pang (15) para definir el «cracking severity index» (CSI) como:

$$\text{CSI} = \ln \frac{1}{1-x} \quad (5)$$

siendo la x la conversión en C_3 y más ligeros.

III. APLICACION A LA PIROLISIS DE n-PENTANO

De todas estas definiciones posibles, más o menos incompletas de severidad, los autores han elegido la KSF como índice de intensidad de pirólisis en los modelos semicinéticos construidos para simular la pirólisis de n-pentano (16).

Como resultado de la experimentación realizada para la comprobación de dichos modelos, se han calculado también otras posibles definiciones de severidad, dentro de las enumeradas anteriormente, teniendo en cuenta que se pirolizaba n-pentano prácticamente del 100 % de pureza y que no ha podido calcularse la relación H/C de la gasolina ligera por problemas de índole analítico.

Las comparaciones de estos diferentes índices de severidad con la KSF se muestran en las figuras 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, representadas en todos los casos por líneas de correlación de pendiente positiva, que resultan ser rectas cuando la definición de severidad comparada con la KSF es la relación etileno/propileno y la relación metano/propileno.

IV. CONCLUSION

Como resultado de la observación de las gráficas de comparación de las diferentes definiciones de severidad con la KSF, y habida cuenta de las relaciones existentes entre todas estas funciones de severidad, puede concluirse que resulta indistinto el uso de cualquiera de ellas. Por tanto, la elección de una u otra vendría determinada por las condiciones prácticas de diseño, aunque de todas ellas, nosotros descartaríamos el uso de la temperatura de salida, ya que la influencia tanto del perfil de temperatura como de las otras variables de operación es muy considerable y no queda reflejada.

BIBLIOGRAFIA

1. ROSS, L. L.; SHU, W. R.; BRAUN, C. F., *Oil & Gas J.*, 58-64, octubre (1977).
2. LEPRINCE, P.; CHAUVEL, A.; CATRY, J. P.; CASTEX, L., *Procédés de Pétrochimie*, Ed. Technip (1971).
3. ZDONIK, S. B.; GREEN, E. J.; HOLLEE, L. P., *Oil & Gas J.*, 192-196, julio 10 (1967).
4. *Ibid.*, 96-101, junio 26 (1967).
5. LEONARD, J. J.; GWYN, J. E.; McCULLOUGH, G. R., «Ind. and Lab. Pyrolyses», *ACS Symposium Series*, 32, 311-326 (1976).
6. JAMES, J. L.; HOPKINS, E.; ORRISS, R., *Rev. Ass. Fr. Tech. Petrole*, 217, 56-74 (1973).
7. FROMENT, G. F.; VAN DE STEENE, B. O.; VANDEN BERGHE, P. J.; GOOSENS, A. G., *AIChE J.*, 23, 93-106 (1977).
8. VAN DAMME, P. S.; NARAYANAN, S.; FROMENT, G. F., *AIChE J.*, 21, 1065-1073 (1975).
9. LAYOKUV, S. K.; SLATER, D. H., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 18, 232-236 (1979).
10. KERSHENBAUM, L. S.; MARTIN, J. J., *AIChE J.*, 13, 148-155 (1967).
11. ZANKER, A., *Process Engineering*, 90-91, octubre (1976).
12. CHAMBERS, L. E.; POTTER, W. S., *Hydrocarbon Processing*, 121-126, enero (1974).
13. SCHUTT, H. C., *Chem. Eng. Prog.*, 43, 103-117 (1947).
14. ILLES, V.; HORVARTH, A., *Int. Chem. Eng.*, 16, 681-690 (1976).
15. SHU, W. R.; ROSS, L. L.; PANG, K. H., *Oil & Gas J.*, 72-79, septiembre (1979).
16. LÓPEZ CABANES y col., *Ingeniería Química*, 49-53, septiembre (1982).

Grado de gasificación

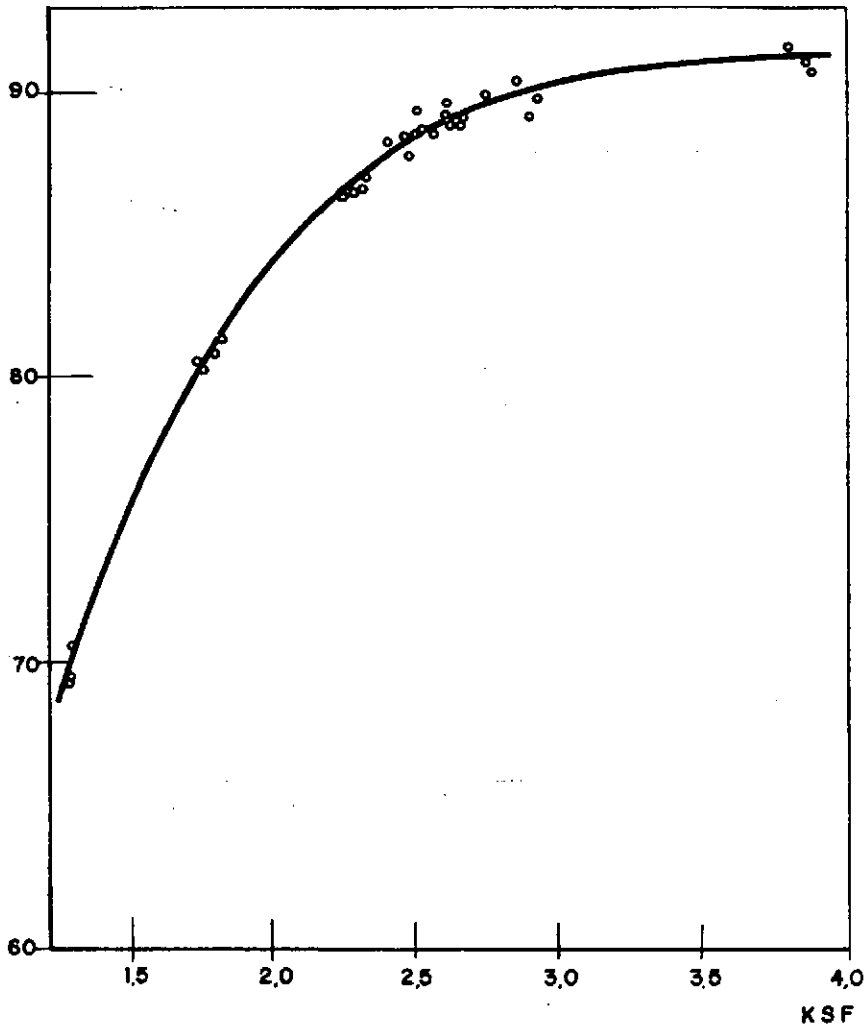


Fig.1.- Relación entre el grado de grado de gasificación y la KSF.

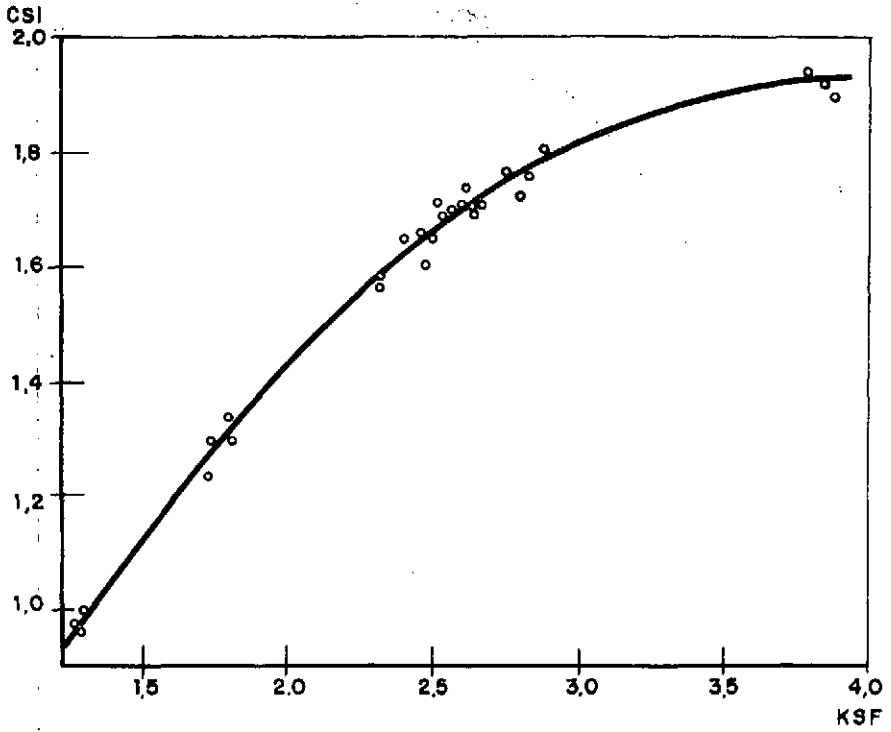


Fig.2.- Relación entre el CSI y la KSF.



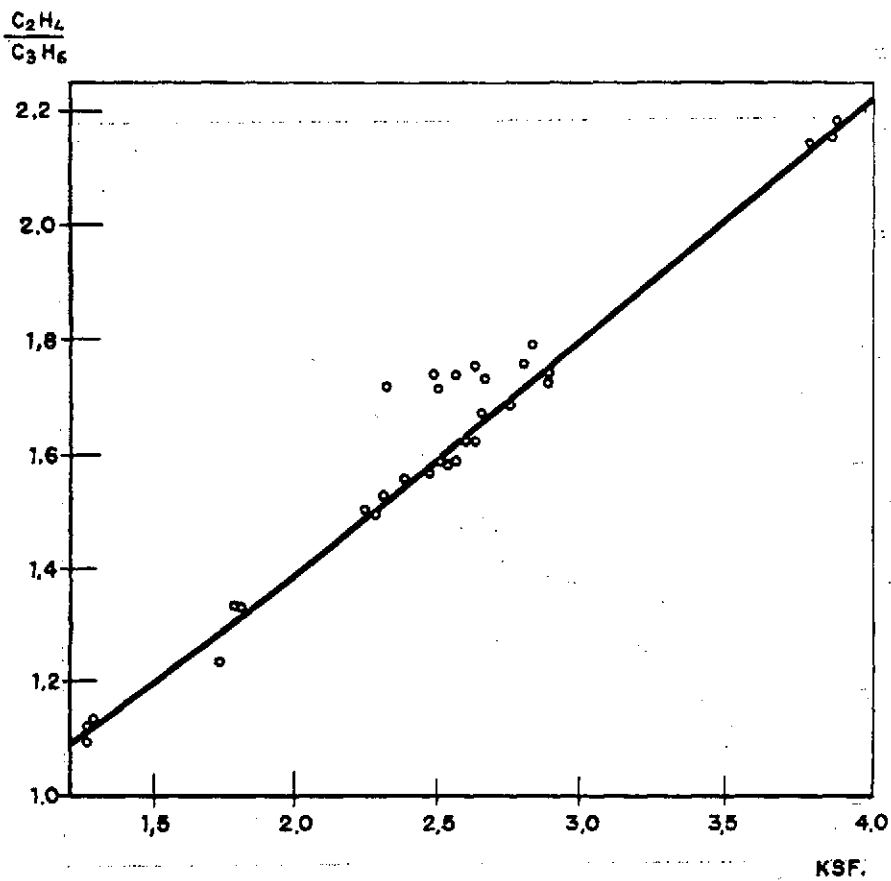


Fig 3.- Relación entre la proporción etileno/propileno y la KSF.

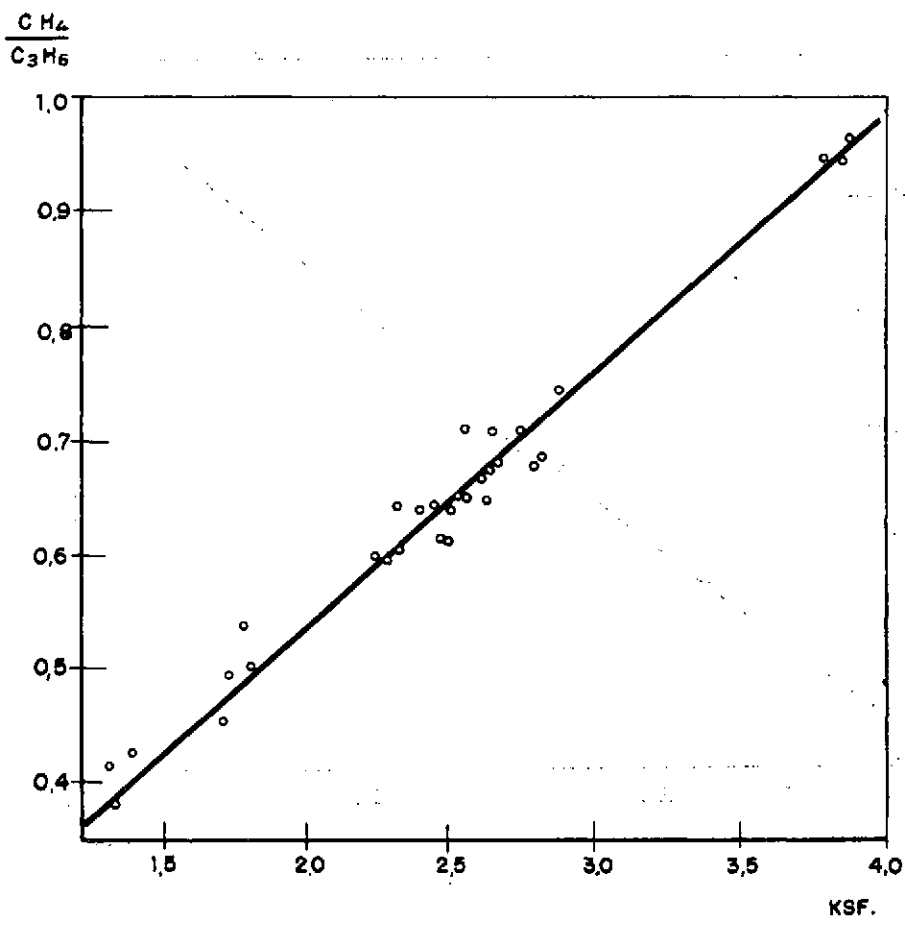


Fig. 4.- Relación entre la proporción metano/propileno y la KSF.

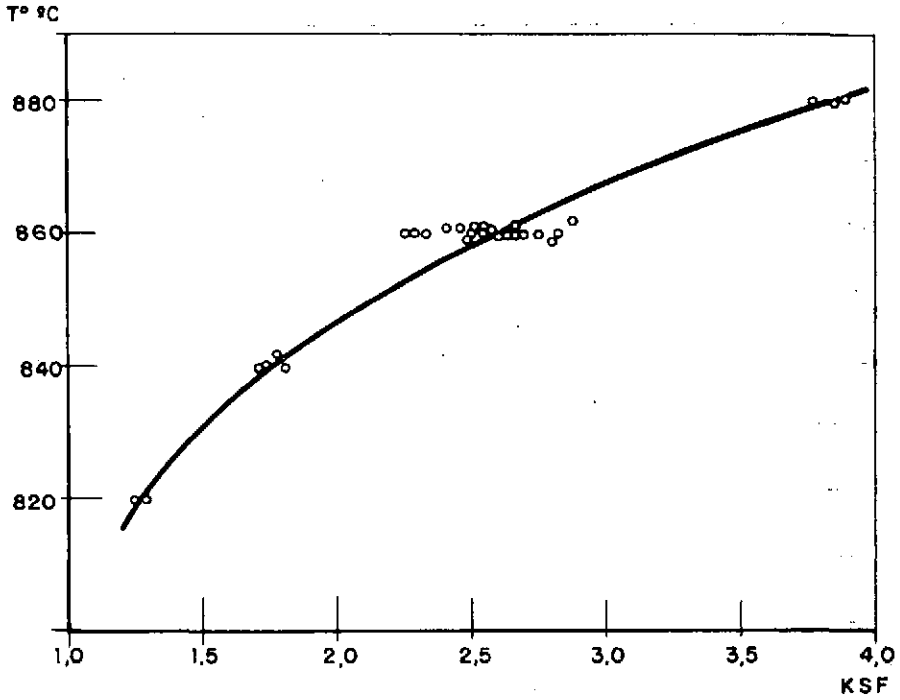


Fig. 5.- Relación entre la temperatura de salida y la KSF.

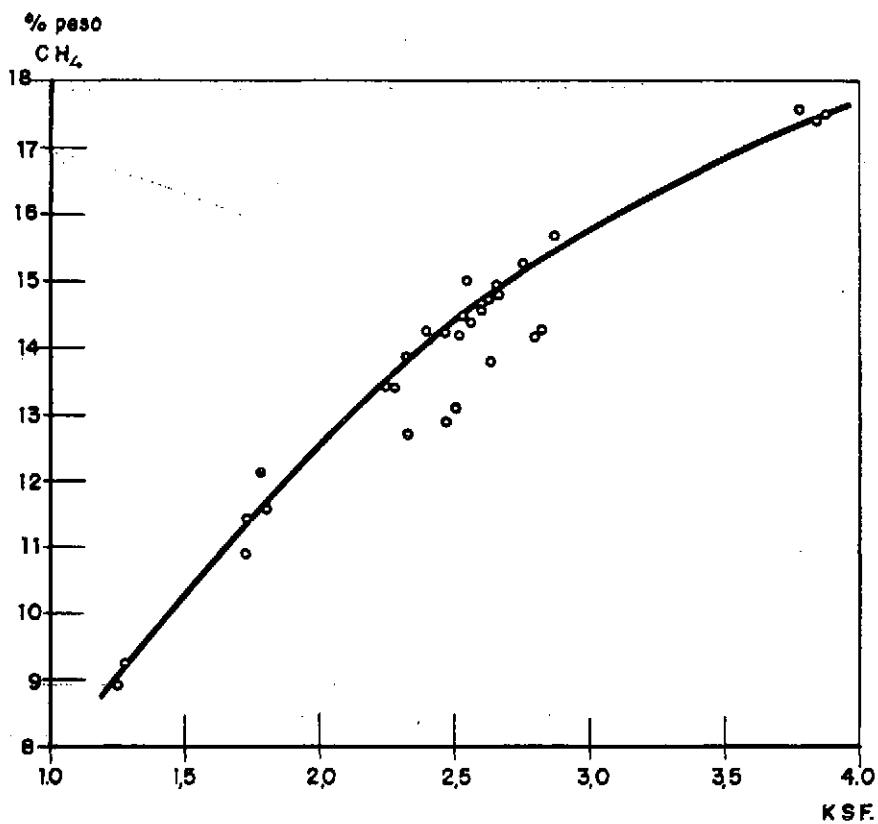


Fig.6.-Relación entre el rendimiento en metano y la KSF.

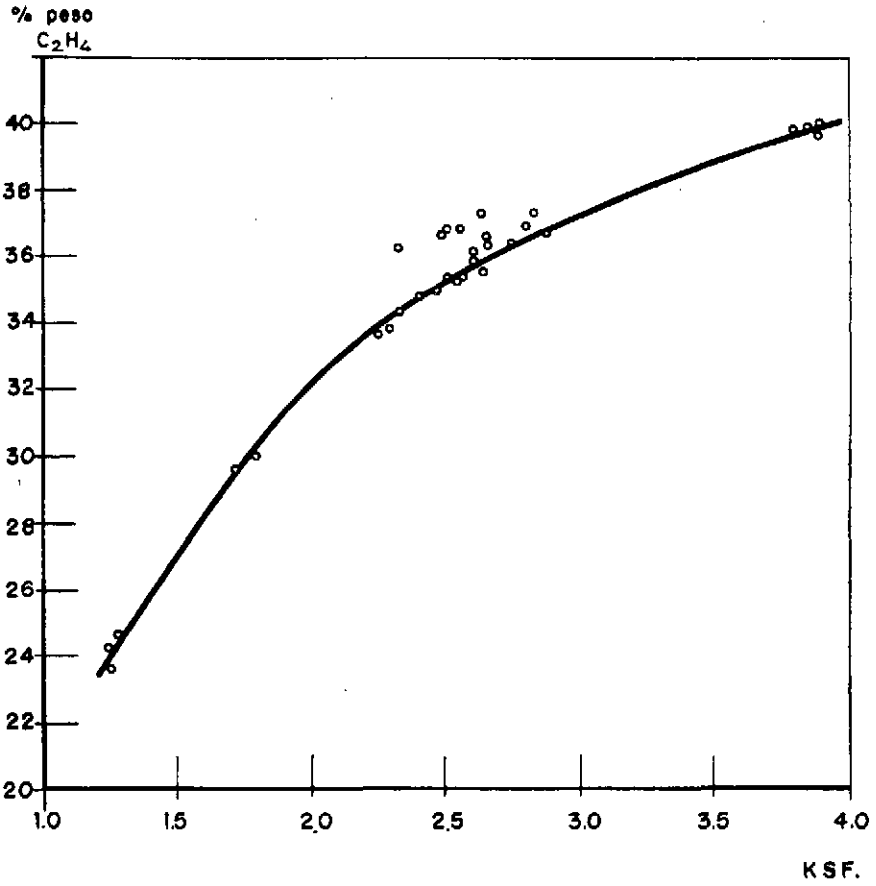


Fig.7.- Relación entre el rendimiento en etileno y la KSF.

