

Refino Petroquímico

Bloque III. Procesos de transformación en refinería (PARTE 2)



Aurora Garea Vázquez

Departamento de Ingenierías
Química y Biomolecular

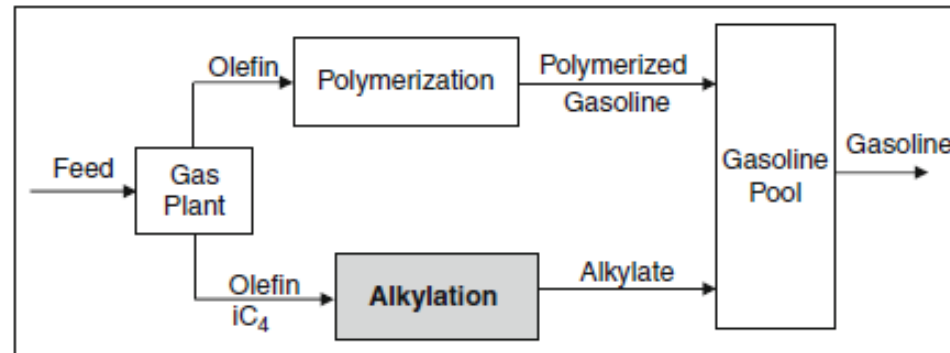
Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

3.3 Unidad de alquilación en refinería

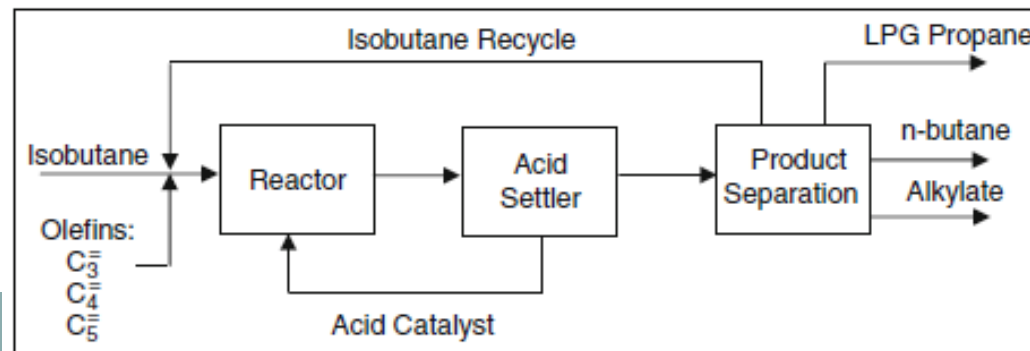
La alquilación es el proceso que tiene como objetivo producir gasolina a partir de olefinas como propileno ($C_3=$), butileno ($C_4=$) y penteno ($C_5=$), e isobutano. La olefina más empleada es el butileno porque supone alta calidad del alquilato producido.

-Un proceso alternativo es la polimerización, pero produce gasolinas de menor calidad que la alquilación.



- El proceso de alquilación es catalizado por un ácido fuerte, que puede ser H_2SO_4 o HF. La mayor diferencia de usar un ácido u otro es que el isobutano es bastante insoluble en H_2SO_4 , esto requiere emplear altas relaciones isobutano/olefina para compensar la baja solubilidad en H_2SO_4 .

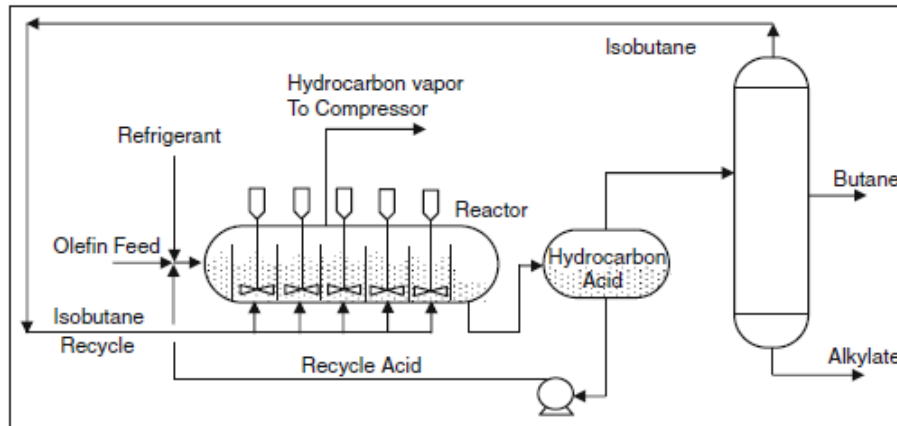
- La temperatura de reacción es $< 50^\circ C$ y la presión < 30 bars, condiciones para que los hidrocarburos estén en fase líquida en el reactor. Los productos de la reacción se llevan a una unidad de separación del ácido empleado para recircularlo al reactor. Los productos se separan en LPG propano y n-butano, y el producto deseado (alquilato):



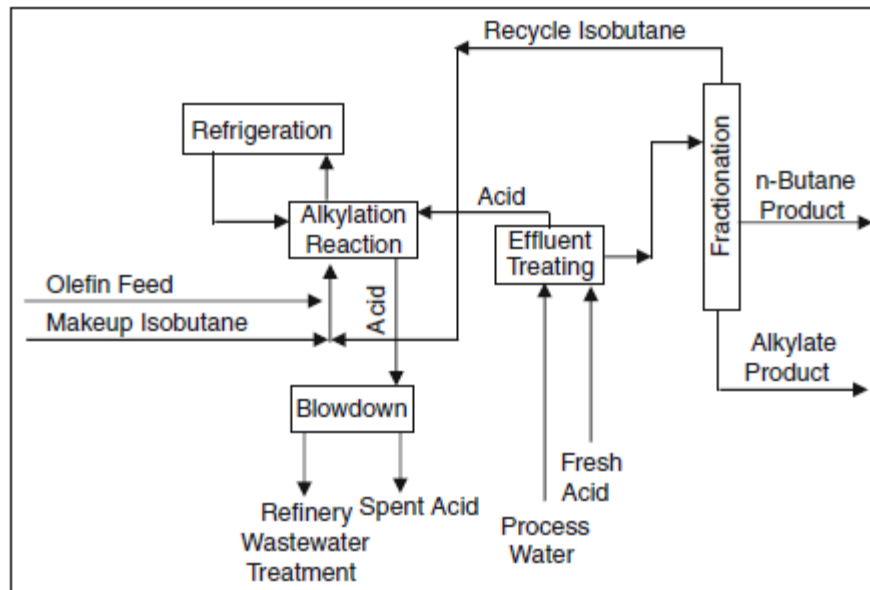
3.3 Unidad de alquilación en refinería

Proceso de alquilación catalizado por H_2SO_4

- Hay 2 procesos comerciales que emplean H_2SO_4 como catalizador: el proceso con autorefrigeración licencia de Exxon, y el proceso con refrigeración externa licencia de Stratford:



Reactor: 10 psig, 5°C, 40 min.



Reactor : 60 psig, 10°C, 20-35 min.

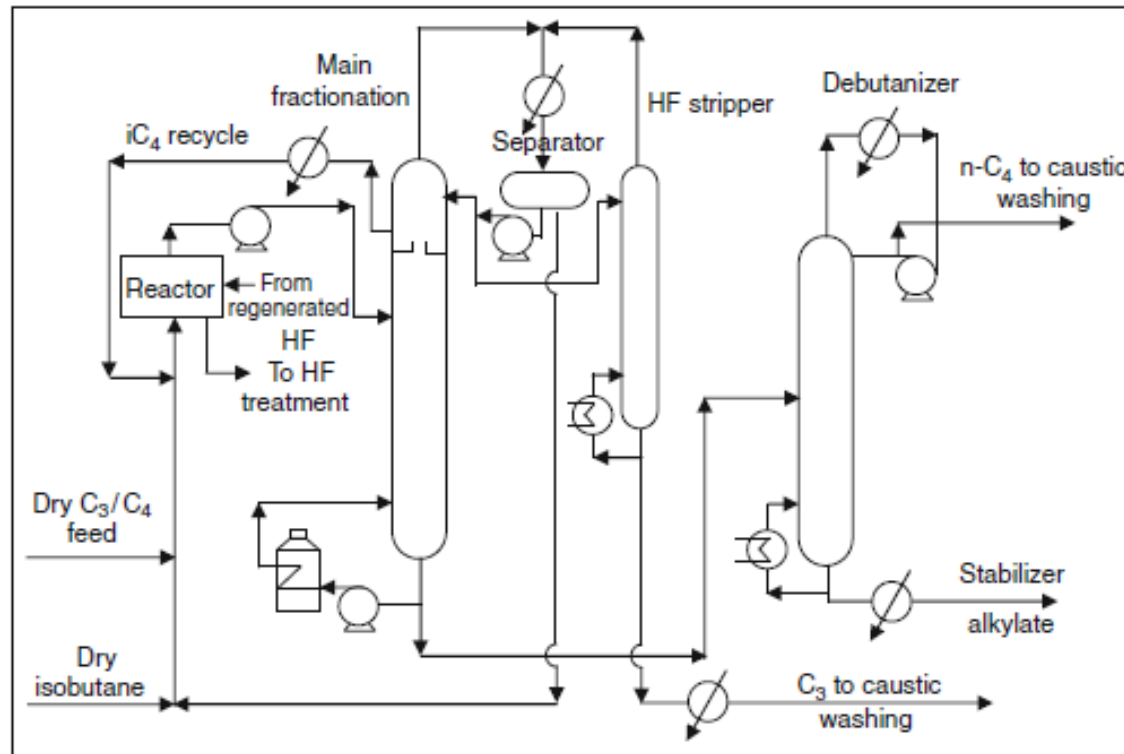
3.3 Unidad de alquilación en refinería

Proceso de alquilación catalizado por HF

- Hay también 2 procesos comerciales que emplean HF como catalizador: el proceso Phillips y el proceso UOP.

Estos procesos no incluyen agitación mecánica en el reactor como sucede en el proceso con H_2SO_4 . La baja viscosidad de HF y la alta solubilidad de isobutano en el ácido permiten operar con un diseño más sencillo de reactor de alquilación.

La temperatura en el reactor es alrededor de 30 °C, lo que permite emplear agua como refrigerante.



3.3 Unidad de alquilación en refinería

Proceso de alquilación con catalizador sólido

Los procesos de alquilación basados en catalizadores sólidos no operan todavía en escala industrial, si bien, diferentes compañías están desarrollando estos procesos y ofertan la tecnología como licencia:

Process	Reaction temperature (°C)	<i>i</i> C 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 ₃ SO ₃ H/SiO ₂
ABB Lummus AlkyClean	50–90	8–15	Zeolite-derived (SAC)

Los esquemas básicos de estos procesos son similares a los de base ácido líquido, excepto por la sección de regeneración que es necesaria en el caso de emplear catalizadores sólidos debido a su rápida desactivación. Se emplea hidrógeno para esta regeneración.

3.3 Unidad de alquilación en refinería

Efecto de las condiciones de operación en los procesos de alquilación catalizados por ácidos (H_2SO_4 ó HF)

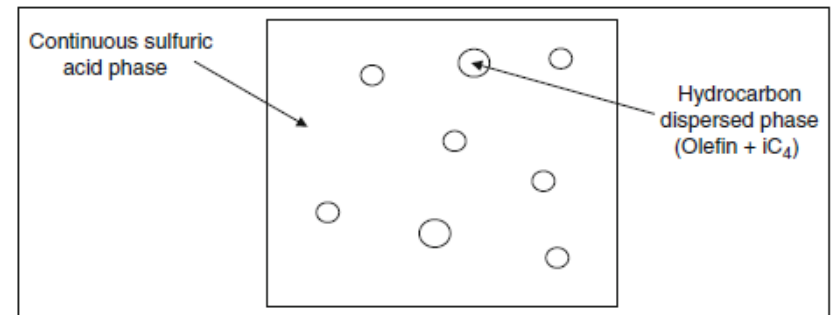
Las condiciones de proceso que influyen sobre la calidad del producto y el consumo de ácido son:

- (1) Tipo de olefina: el buteno con catalizador H_2SO_4 produce el alquilato de mayor calidad



Types of Olefin	RON		MON	
	HF	H_2SO_4	HF	H_2SO_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

- (2) Concentración de isobutano: en la operación industrial iC_4/C_4 ratio 5:1- 15:1 como relación isobutano a olefina ; en el interior del reactor con alta circulación esta relación es 100-1000:1.
- (3) Concentración de ácido: un valor óptimo de 90%wt H_2SO_4 se mantiene añadiendo ácido concentrado fresco de 98-99% wt. Si la concentración del ácido disminuye, supone mayor consumo de ácido y menor calidad de alquilato. La menor concentración no debe ser < 85% wt.
- (4) Grado de agitación: la velocidad de agitación es determinante para el área de contacto interfacial
- (5) Tiempo de residencia:
 H_2SO_4 5-40 min; HF 5-25 min.
- (6) Temperatura de reacción:
la temperatura baja favorece al proceso
 H_2SO_4 5-10 °C; HF 20-38°C



3.3 Unidad de alquilación en refinería

Balances de materia usando correlaciones empíricas

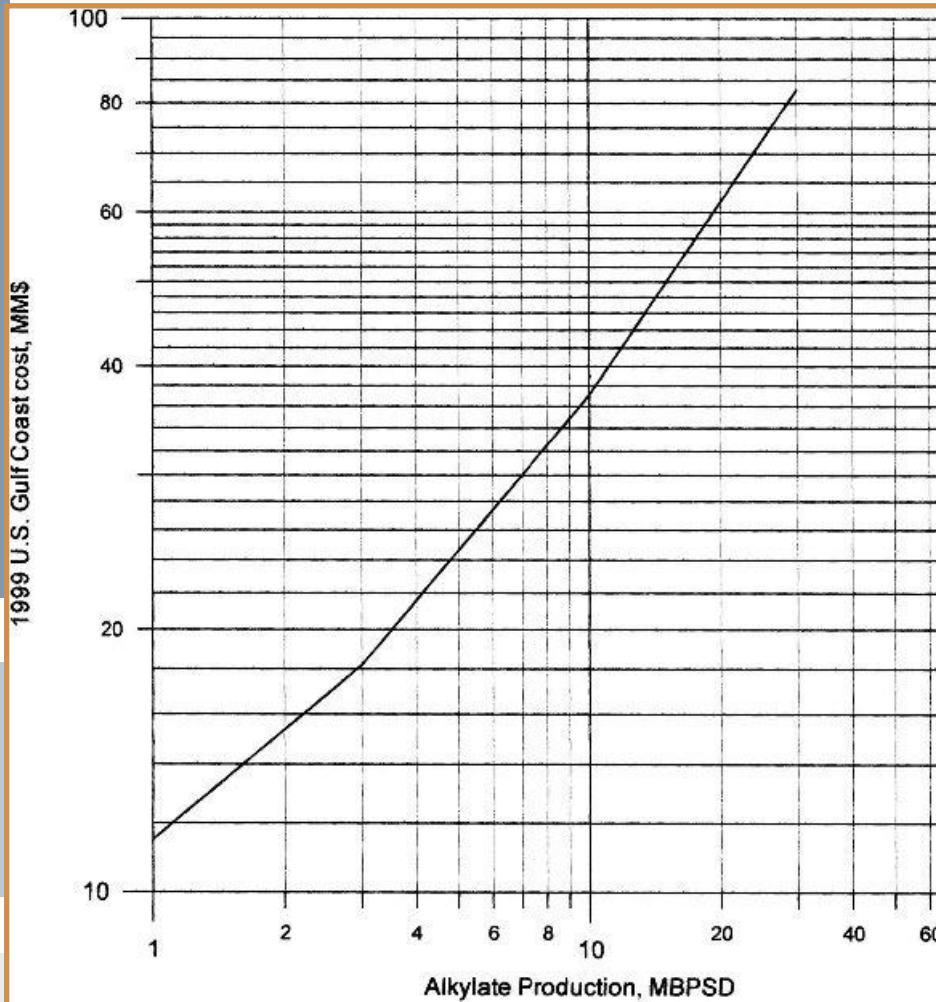
Si se conoce la alimentación al proceso, se puede estimar la composición de producto por medio de factores de rendimientos (*Fahim et al., Fundamentals of petroleum refining, 2010*)

	C ₃		C ₄		C ₅	
lb iC ₄ consumed/lb olefin consumed	1.7132		1.1256		1.2025	
bbl iC ₄ consumed/bbl olefin consumed	1.6		1.2		1.4	
Total volume of feed/total volume product	1.234		1.2		1.158	
Product composition %	vol%	wt%	vol%	wt%	vol%	wt%
C ₃	14.15	10.71	–	–	–	–
nC ₄	–	–	6.93	5.83	–	–
nC ₅	3.40	3.14	3.71	3.33	21.80	19.74
Alkylate	75.66	78.34	82.36	83.06	70.23	71.81
Heavy alkylate	5.98	6.70	6.48	7.07	6.95	7.98
Tar	0.811	1.11	0.52	0.71	1.02	1.36

EJEMPLO: Una corriente de alimentación de 3600 BPD de isobutano y 4000 BPD de buteno se introduce a una unidad de alquilación catalizada por H₂SO₄. Asumiendo que todo el isobutano se consume en la reacción, calcular la composición del producto y las cantidades en BPD.

3.3 Unidad de alquiler en refinería

Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios



Alkylation Unit Cost Data

Costs included

1. All facilities required for producing alkylate from a feedstream of isobutane and C₃ to C₅ unsaturates in proper proportions.
2. All necessary controllers and instrumentation.
3. All BL process facilities.
4. Feed treating (molecular sieve unit to remove moisture in feed).

Costs not included

1. Cooling water, steam and power supply.
2. Feed and product storage.

Royalty

	HF	H ₂ SO ₄
\$/bbl TA ^a	0.03	0-0.04

Utility data (per bbl TA^a)

	HF	H ₂ SO ₄
Steam, lb	200	200
Power, kWh	3.7	4.6
Cooling water, gal crclt.	3,700	3,300

Chemicals (per bbl TA^a)

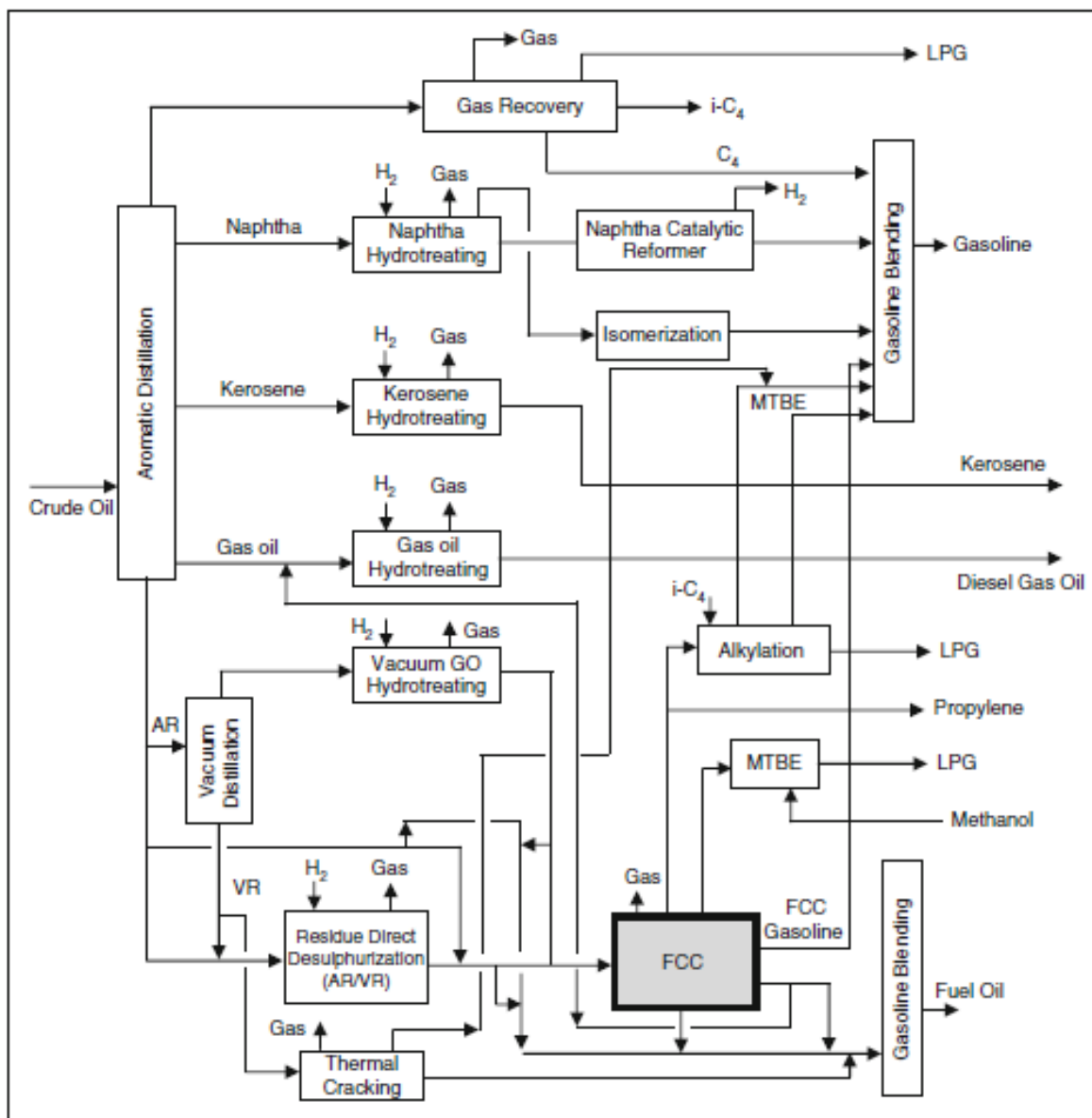
	HF	H ₂ SO ₄
Acid, lb	0.3	30
Caustic, lb	0.2	0.2

^a Total alkylate (C₅ + alkylate).

3.4 Unidad de craqueo catalítico (FCC) en refinería

Situación de la unidad de craqueo catalítico fluidizado en la refinería

En la unidad de FCC se transforman productos pesados de bajo valor (el gasoil de vacío y el residuo atmosférico) en otros productos más ligeros de mayor valor, principalmente gasolina y olefinas C3/C4 que van a la unidad de alquilación para producir más gasolina.



3.4 Unidad de FCC en refinería

Corrientes de alimentación al FCC,
ejemplo:

	Desulphurised vacuum gas oil	Atmospheric residue
Specific gravity (15/4 °C)	0.896	0.889
API	26.3	27.5
Gas oil fraction (GO), wt% (boiling point < 343 °C)	7	4
VGO fraction (VGO), wt% (boiling point 343–538 °C)	88.5	52.5
Vacuum residue fraction (VR), wt% (boiling point > 538 °C)	4.5	43.5
Conradson Carbon Residue (CCR), wt%	0.2	4.2
Sulphur, wt%	0.4	0.11
Nitrogen, wt%	0.064	0.19
Nickel (Ni), wppm	0.26	17
Vanadium (V), wppm	0.15	0.5

Corrientes de productos de FCC

Products	Characteristics	Yield (wt%)
Dry gas + H ₂ S (C ₁ + C ₂ + C ₃ + H ₂) + H ₂ S	H ₂ S must be removed	3–5
LPG: C ₃ , C ₃ ⁺ , C ₄ , C ₄ ⁺	Petrochemical feedstock	8–20
Gasoline	Main product, good octane number	35–60
Light cycle oil (LCO)	Rich in aromatics, high sulphur content, diluent for fuel	12–20
Heavy cycle oil (HCO) + slurry	Very rich in aromatics, slurry of solids, (mainly catalyst coke)	10–15
Coke	Consumed in regenerator	3–5

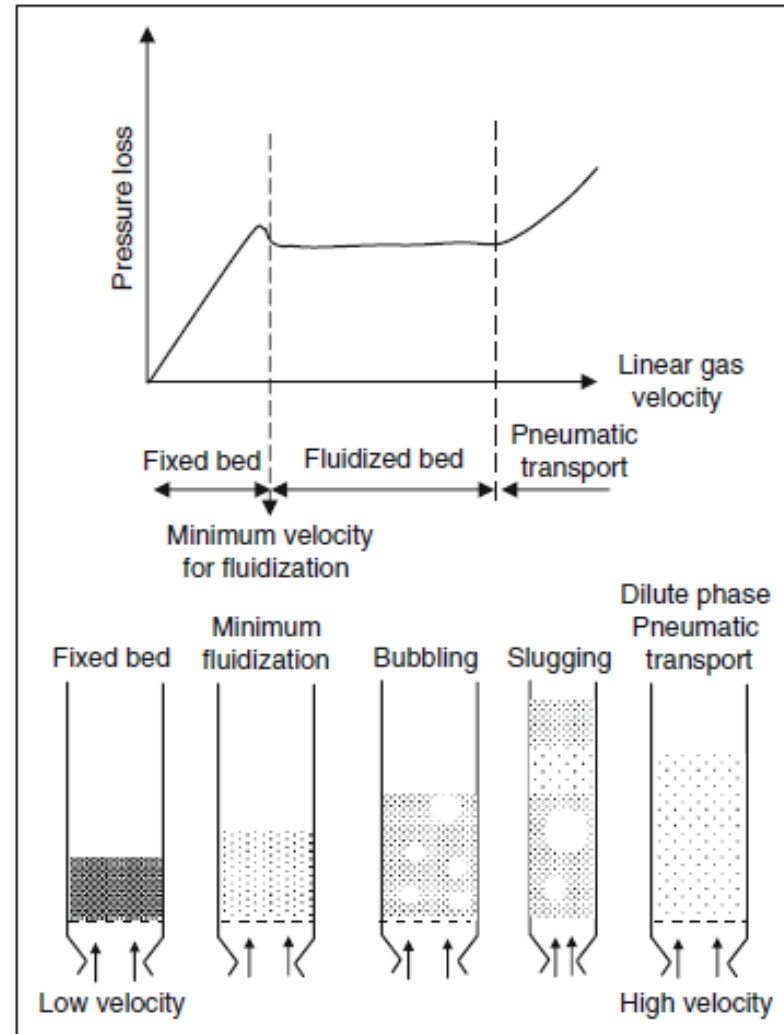
3.4 Unidad de FCC en refinería

¿Qué es operar en condiciones de lecho fluidizado?

▪ Cuando un fluido fluye a baja velocidad a través de un lecho empacado de partículas de catalizador, las partículas permanecen estacionarias.

▪ A medida que la velocidad del fluido aumenta, la pérdida de carga (presión) aumenta, y cuando esta vence la fuerza gravitacional de las partículas, comienzan a moverse, siendo esta la velocidad mínima de fluidización.

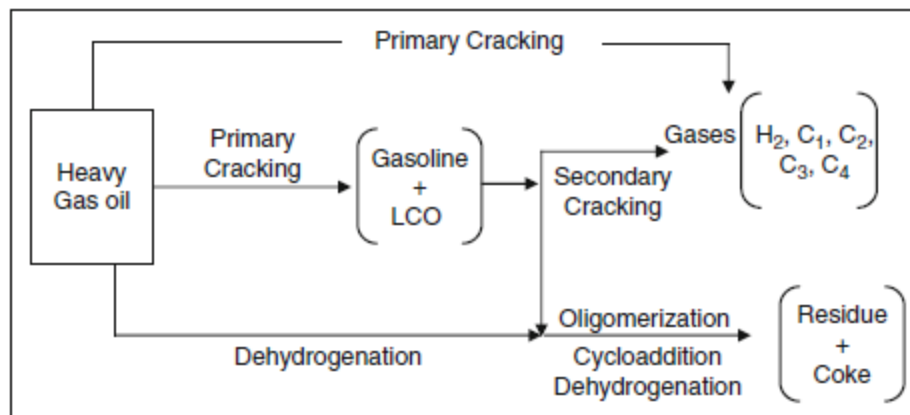
▪ A medida que la velocidad sigue aumentando, el lecho se expande y la porosidad del lecho aumenta mientras que la pérdida de carga permanece prácticamente constante. Esta es la región de lecho fluidizado que se emplea.



3.4 Unidad de FCC en refinería

Reacciones químicas en la unidad de FCC

- La principal reacción que tiene lugar es la de craqueo catalítico de parafinas, olefinas y naftenos en aromáticos.
- El esquema de reacciones se muestra en la figura: el VGO se alimenta y tiene lugar el “primary cracking” para dar lugar a gasolina y LCO.



- Una reacción secundaria tiene lugar, pero se debe limitar ya que supone disminuir el rendimiento a gasolina, y es la reacción de transferencia de hidrógeno que causa “cicloaddition”.

3.4 Unidad de FCC en refinería

Termodinámica de las reacciones químicas en la unidad de FCC

		Log K_E equilibrium constant			Heat of reaction BTU/mole 950 °F
		850 °F	950 °F	980 °F	
Cracking	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_3\text{H}_6$	2.04	2.46	–	32,050
	$1\text{-C}_8\text{H}_{16} \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_8$	1.68	2.1	2.23	33,663
Hydrogen transfer	$4\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_6$	12.44	11.09	–	109,681
	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} + 3\text{l-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow 3\text{n-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$	11.22	10.35	–	73,249
Isomerisation	$1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$	0.32	0.25	0.09	–4,874
	$n\text{-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_6\text{H}_{10}$	–0.2	–0.23	–0.36	–3,420
	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.33	0.3	–	–1,310
	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{-cyclo-C}_5\text{H}_9$	1	1.09	1.1	6,264
Transalkylation	$\text{C}_6\text{H}_6 + m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.65	0.65	0.65	–221
Cyclisation	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	2.11	1.54	–	–37,980
Dealkylation	$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	0.41	0.88	1.05	40,602
Dehydrogenation	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$	–2.21	–1.52	–	56,008
Polymerisation	$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12}$	–	–	–1.2	–
Paraffin alkylation	$1\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_8\text{H}_{18}$	–	–	3.3	–

■ Tienen lugar simultáneamente un gran número de reacciones, exotérmicas y endotérmicas, pero en global resulta endotérmico el proceso. El calor que se requiere para el mismo, lo provee la combustión del coke en la etapa de regeneración del catalizador.

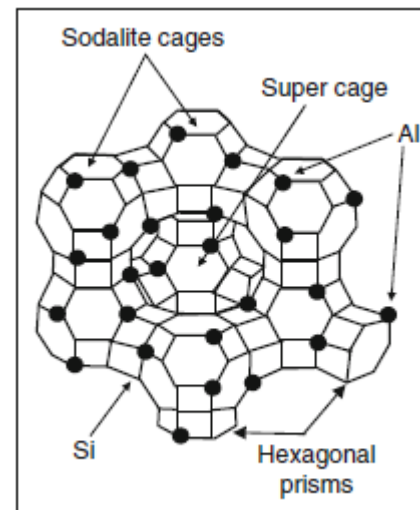
■ Condiciones de presión: el gran volumen de productos que se obtiene en el cracking requiere operar a presiones bajas: 1-5 bars.

■ Condiciones de temperatura: al tratarse de un proceso endotérmico (globalmente), favorece operar a temperaturas altas: 480-550 °C.

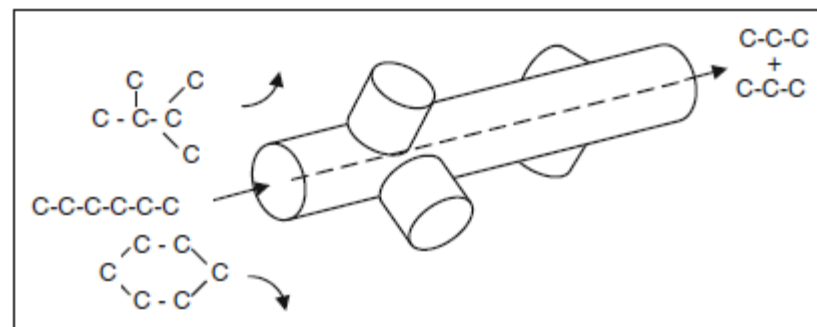
3.4 Unidad de FCC en refinera

Catalizadores empleados en la unidad de FCC

■ El catalizador principal empleado en el reactor de FCC es de tipo zeolita, que tiene una estructura cristalina de silicoaluminatos, siendo el componente activo el "Y-zeolite" de estructura "Y-faujasite".



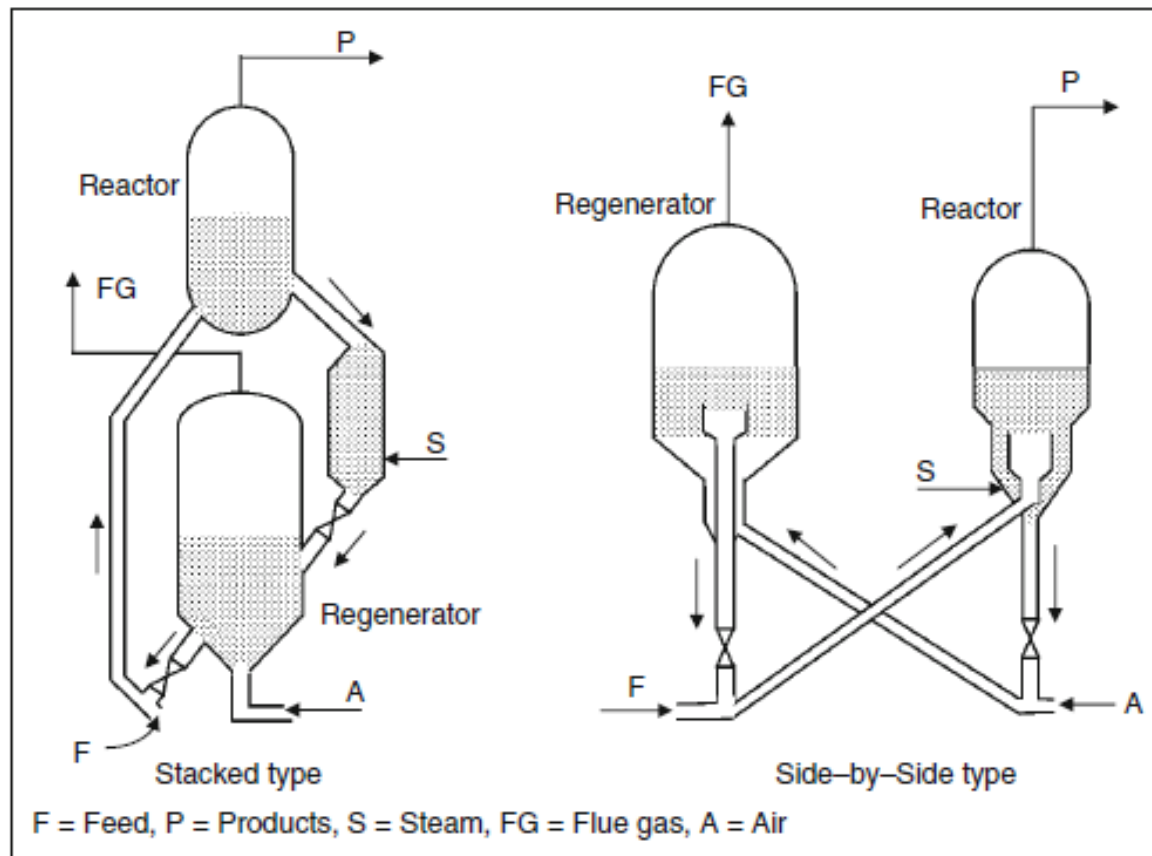
■ En el craqueo de parafinas de cadena larga se añade otro tipo de zeolita: ZSM-5, que se usa para favorecer el aumento del número de octanos del producto.



3.4 Unidad de FCC en refinería

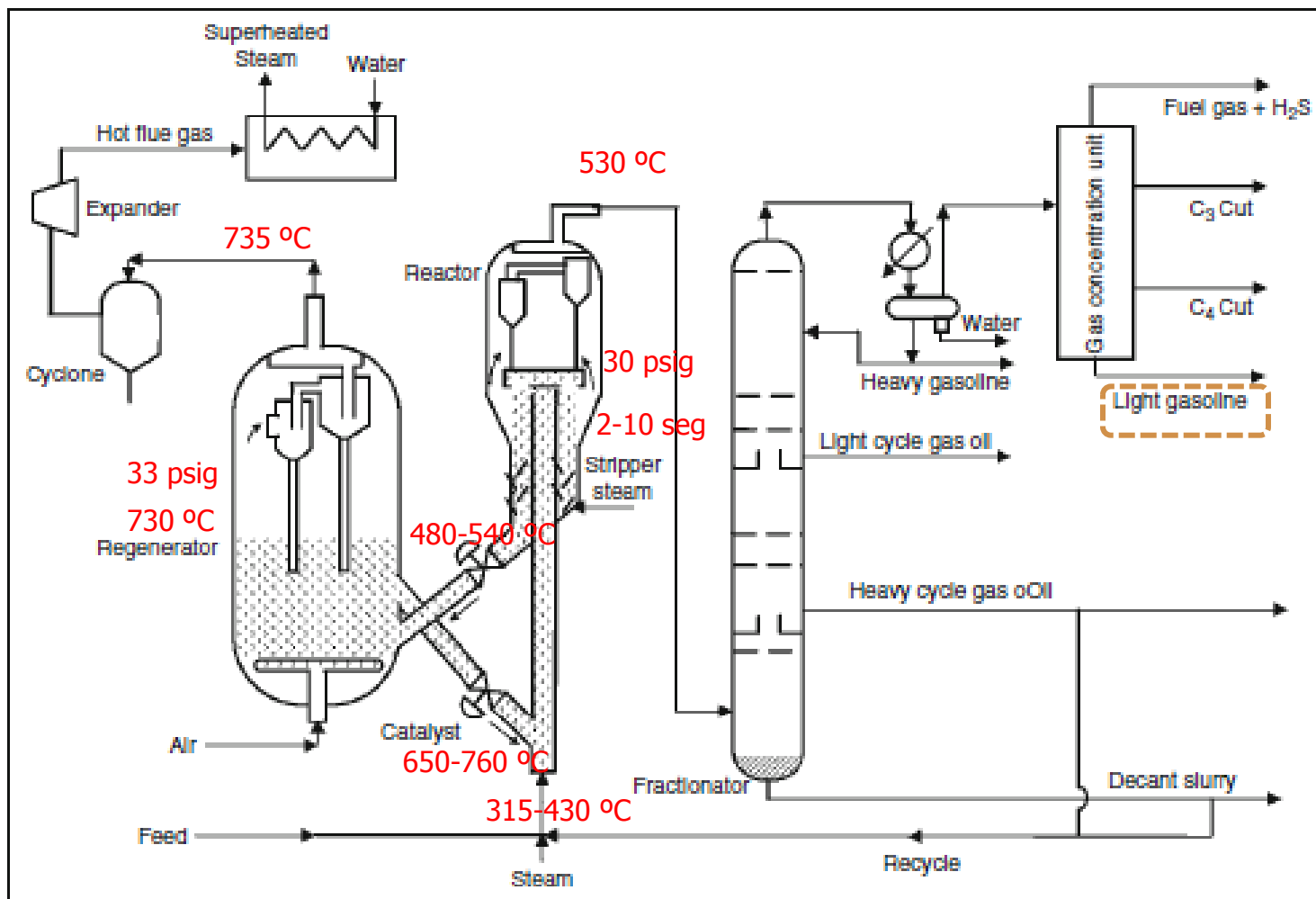
Configuración de la unidad de FCC

- La configuración básica de la unidad FCC es de un reactor (*riser*) y un regenerador para el catalizador.
- Hay dos tipos básicos de unidades FCC en uso hoy día: - "Side-by-Side" y "Stacked or Orthoflow"



3.4 Unidad de FCC en refinería

Descripción del proceso Side-by-Side



3.4 Unidad de FCC en refinería

Correlaciones para estimar los rendimientos de la unidad de FCC

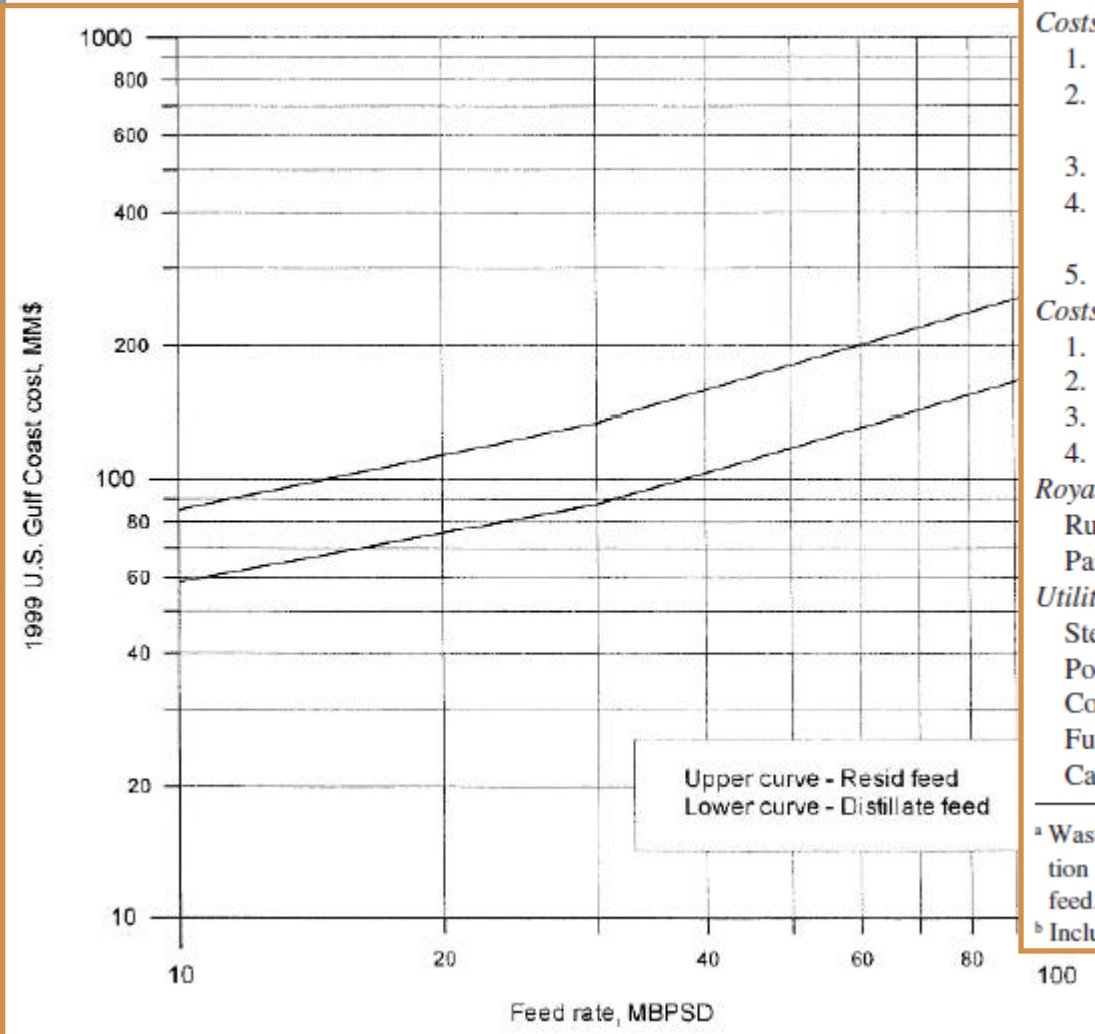
Las correlaciones para estimar los rendimientos de productos de FCC se pueden emplear dados una conversión requerida (LV %), la densidad API de la alimentación, y el contenido de azufre de la alimentación.

Products	Correlation
Coke wt%	$0.05356 \times \text{CONV} - 0.18598 \times \text{API} + 5.966975$
LCO LV%	$0.0047 \times \text{CONV}^2 - 0.8564 \times \text{CONV} + 53.576$
Gases wt%	$0.0552 \times \text{CONV} + 0.597$
Gasoline LV%	$0.7754 \times \text{CONV} - 0.7778$
iC ₄ LV%	$0.0007 \times \text{CONV}^2 + 0.0047 \times \text{CONV} + 1.40524$
nC ₄ LV%	$0.0002 \times \text{CONV}^2 + 0.019 \times \text{CONV} + 0.0476$
C ₄ ⁼ LV%	$0.0993 \times \text{CONV} - 0.1556$
C ₃ LV%	$0.0436 \times \text{CONV} - 0.8714$
C ₃ ⁼ LV%	$0.0003 \times \text{CONV}^2 + 0.0633 \times \text{CONV} + 0.0143$
HCO	$100 - \text{CONV} - (\text{LCO LV}\%)$
Wt% S in Gases	$3.9678 \times (\text{wt}\% \text{ S in feed}) + 0.2238$
Wt% S in LCO	$1.04994 \times (\text{wt}\% \text{ S in feed}) + 0.00013$
Wt% S in HCO	$1.88525 \times (\text{wt}\% \text{ S in feed}) + 0.0135$
S in Coke ^a	$\text{wt}\% \text{ S in feed} - \text{wt}\% \text{ S in gases} - \text{wt}\% \text{ S LCO} - \text{wt}\% \text{ S HCO}$
Gasoline API	$-0.19028 \times \text{CONV} + 0.02772 \times (\text{Gasoline LV}\%) + 64.08$
LCO API	$-0.34661 \times \text{CONV} + 1.725715 \times (\text{Feed API})$

EJEMPLO: Una corriente de alimentación de 20000 BPD de AGO con API =24 y 0,2% S, se mezcla con una corriente de 15000 BPD de VGO conAPI=15 y 0,35% S. La mezcla es la alimentación al reactor de FCC. Asumiendo una conversión de 75 LV%, emplear las correlaciones para estimar los rendimientos a gasolina y a gasoil (LCO y HCO).

3.4 Unidad de FCC en refinería

Estimación de costes de inmovilizado y necesidades de servicios



Fluid Catalytic Cracking Unit Cost Data

Costs included

1. Product fractionation
2. Gas compression and concentration for recovery of 95% and fractionation of C₄s and 80% of C₃
3. Complete reactor-regenerator section
4. Sufficient heat exchange to cool products to ambient temperatures
5. Central control system

Costs not included

1. Feed fractionation
2. Off-gas and product treating
3. Cooling water, steam, and power supply
4. Initial catalyst charge

Royalty

Running royalty about \$0.10/bbl
 Paid-up royalty about \$110/BPD

Utility data (per bbl feed)

Steam, lb ^a	
Power, kWh ^b	6.0
Cooling water, gal (30FΔt)	500
Fuel (LHV), MMBtu	0.1
Catalyst Replacement, \$	0.15–0.50

^a Waste heat steam production usually is in excess of consumption by approximately 30 pounds of steam per barrel of fresh feed.

^b Includes electric drive for air blower and off-gas compressor.