

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Efecto de la hidrogenación de la carga en la fabricación de olefinas por pirolisis de hidrocarburos con vapor**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Fernando Iscar Barceló**

Madrid, 2015

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



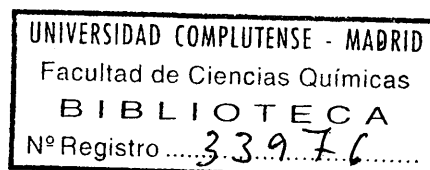
5322350645

T1  
66.0  
ISC

**EFECTO DE LA HIDROGENACION  
DE LA CARGA EN LA FABRICACION  
DE OLEFINAS POR PIROLISIS DE  
HIDROCARBUROS CON VAPOR**

**MEMORIA QUE PARA OPTAR  
AL GRADO DE DOCTOR PRESENTA**

**FERNANDO ISCAR BARCELO**



**Madrid, 1979**

## INDICE

	<u>Página</u>
1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCION .....	6
2.1. Importancia del Etileno y Coproductos.	8
2.2. Procesos de Fabricación de Etileno ...	8
2.2.1. Procesos de pirólisis de llama.....	24
2.2.2. Procesos en reactores cíclicos.....	26
2.2.3. Procesos en lechos móviles .....	27
2.2.4. Procesos en lecho fluidizado .....	29
2.2.5. Procesos que usan vapor a alta temperatura.	32
2.2.6. Procesos de pirólisis con vapor en hornos - tubulares.....	32
2.2.7. Hidropirólisis.....	34
2.3. La Pirólisis con Vapor.....	34
2.3.1. Tipos de alimentación .....	35
2.3.2. Esquemas de fabricación .....	40
2.3.2.1. Fabricación a partir de etano ....	40
2.3.2.2. Fabricación a partir de propano..	43
2.3.2.3. Fabricación a partir de butano...	45
2.3.2.4. Fabricación a partir de alimentacio_ nes líquidas (nafta y gas oil).....	47
2.3.3. Cinética de la pirólisis.....	49
2.3.4. Efecto de la calidad de la carga sobre los ren_ dimientos.....	55
2.3.5. Determinación empírica de rendimientos .....	57

	<u>Página</u>
2.4. Pretratamiento de cargas .....	61
2.4.1. Separación de parafinas normales de sus isó- meros .....	66
2.4.2. Extracción de aromáticos .....	66
2.4.3. Hidrogenación .....	70
2.4.4. Hidrocracking .....	70
2.5. Objeto y alcance de la presente investi- gación .....	73
3. APARATO MATERIALES Y PROCEDIMIENTO .....	76
3.1. Planta Piloto .....	76
3.2. Sistema Tomamuestras .....	81
3.3. Método Analítico .....	84
3.4. Materiales .....	86
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	94
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	180
6. CONCLUSIONES .....	222
7. RECOMENDACIONES .....	224
8. BIBLIOGRAFIA .....	225
9. APENDICE .....	228

## 1. RESUMEN

El etileno, y otras olefinas, tales como propileno, butenos y butadieno, y aromáticos, todos ellos producidos como coproductos durante la fabricación industrial de etileno a partir de hidrocarburos, son la base de la industria química de síntesis. A partir de ellos, y por reacciones químicas sucesivas, se obtienen polímeros, fibras sintéticas, - plastificantes, colorantes, pesticidas, etc.

La capacidad de producción de etileno varía según el nivel de industrialización y número de habitantes de cada país. El primer productor mundial, los Estados Unidos, poseía en 1977 una capacidad de producción de 13 Millones de TM/año; el segundo, el Japón, 4.9 Millones de TM/año. España posee en la actualidad (1979) una capacidad instalada de 1.05 Millones de TM/año.

Existen numerosos procesos de fabricación de etileno (y sus coproductos) a partir de hidrocarburos, que van desde la simple recuperación física a partir de los gases producidos durante las operaciones de refino (cracking) a pirólisis en hornos tubulares o sobre lechos móviles.

Los principales procesos se pueden agrupar del modo siguiente:

- Procesos por pirólisis de llama.
- Procesos en reactores cíclicos.
- Procesos en lechos móviles.

- Procesos en lecho fluído .
- Procesos que usan vapor de alta temperatura .
- Procesos de pirólisis con vapor en hornos tubulares .
- Hidropirólisis .

Aunque varios de estos procesos se han usado industrialmente, sólo la pirólisis con vapor en hornos tubulares se aplica, en la actualidad, a pesar de que como alimentación, pueden usarse sólo hidrocarburos gaseosos o líquidos destilados, y no crudos completos o productos residuales.

La pirólisis con vapor consiste en pirolizar hidrocarburos vaporizados, en presencia de vapor de agua que actúe como inhibidor, en hornos tubulares calentados a fuego directo, a bajas presiones y con tiempos de residencia muy cortos. Los productos de reacción se enfrían bruscamente para evitar reacciones secundarias y se separan y purifican por métodos físicos y químicos clásicos (criogenia, destilación, absorción, lavado con álcalis, hidrogenación selectiva, etc.)

La cinética de la descomposición de hidrocarburos por pirólisis es muy compleja, y se realiza por medio de radicales libres. Incluso para el etano, la complejidad del conjunto de reacciones posibles y probables es lo suficientemente grande para que no pueda lograrse calcular la distribución completa de productos, sobre todo a alta conversión, que es la zona de interés comercial, a partir de las ecuaciones de velocidad de reacción de las distintas reacciones. La complejidad aumenta aún mucho más cuando se pirolizan en lugar de productos puros mezclas más o menos complejas de hidrocarburos.

Por todo ello, es necesario acudir a la experimentación cuando se desea utilizar una alimentación, de la cual no se tienen datos previos, o se desean variar drásticamente las condiciones de operación.

Existen, sin embargo, una serie de conceptos cualitativos que permiten predecir, en primera aproximación, los efectos de la carga:

- La mejor alimentación son las parafinas normales que dan máximo rendimiento en etileno.
- Las parafinas isómeras se pirolizan con facilidad pero producen menos etileno y más propileno que las normales.
- Las cicloparafinas producen elevados porcentajes de butadieno, pero bajos de etileno y propileno.
- Los aromáticos son refractarios, y sufren durante la pirólisis reacciones de hidrodeshidrogenación.

Es, por ello, necesario utilizar plantas piloto con el fin de obtener rendimientos empíricos que permitan diseñar las plantas industriales. Los resultados se correlacionan por lo general, en función de un factor de severidad (o intensidad de pirolisis) y unos análisis empíricos de la carga (peso específico, composición por tipos de hidrocarburos, relación carbono/hidrógeno, rango de destilación, etc.). En este trabajo se ha elegido como factor de severidad la relación en peso propileno/etileno a la salida del horno, en línea con la práctica industrial más corriente.

La actual crisis energética ha disminuído la disponibilidad de hidrocarburos con destino a la fabricación de olefinas, ya que existe una fuerte presión para utilizar estos mismos hidrocarburos en la prepa-

ración de combustibles para automoción. Por ello, existen numerosos trabajos sobre posible pretratamiento de las cargas a olefinas de modo que se consiga aumentar la selectividad de las reacciones de pirólisis hacia los productos de interés, disminuyendo los productos menos valiosos, y, por tanto permitiendo ahorrar materia prima. Entre estos procesos está la hidrogenación selectiva de aromáticos a cicloparafinas, que es el objetivo de esta Investigación.

Se ha utilizado en la parte experimental una planta piloto, cuyos resultados se sabe que reproducen los de plantas industriales. Como materias primas en el trabajo se han utilizado tres fracciones petrolíferas (nafta pesada, keroseno y gas oil atmosférico) procedentes de la destilación del crudo que se han hidrogenado selectivamente en planta piloto con el fin de eliminar gran parte de los aromáticos.

Las fracciones vírgenes e hidrogenadas se han pirolizado en la planta piloto en un rango bastante amplio de condiciones de severidad.

Los resultados experimentales se han correlacionado por medio de técnicas de regresión, y así se han obtenido ecuaciones que permiten obtener los rendimientos de los productos principales a la salida de horno en función del factor de severidad elegido (relación propileno/etileno), relación carbono/hidrógeno de la carga, y contenido de aromáticos de la misma.

La correlación es excelente para los productos de mayor interés industrial, tales como hidrógeno, metano, etileno, propileno, butenos, butadieno y productos líquidos, y satisfactoria para productos contaminantes de menor interés, etano, propano, propadieno y metilacetileno, entre otros.

La conclusión general es que las diferentes fracciones petrolíferas, en el rango nafta a gas oil, se comportan idénticamente desde el punto de vista de rendimientos cuando su contenido en aromáticos es igual, siendo de poca importancia el efecto de su rango de destilación.

Dos consecuencias de interés que se derivan de esta conclusión son:

Las diferencias de diseño (y costo) entre plantas diseñadas para pirolizar naftas o gas oils, no se deben a la diferencia en rango de destilación, si no, fundamentalmente, a que, en general, las naftas tienen contenidos en aromáticos muy inferiores a los gas oils.

Si se dispone de una planta de olefinas diseñada para operar con nafta, podrá utilizarse con cambios de equipo menores, y sin pérdida importante de capacidad, para pirolizar gas oil, siempre que se hidrogene el gas oil selectivamente hasta un nivel de aromáticos similar al de la nafta usada para diseñar la planta.

Así como, los rendimientos obtenidos en plantas piloto reproducen satisfactoriamente los rendimientos de hornos industriales, no se conoce ningún método para predecir, en planta piloto, los niveles de coquización en plantas industriales; por ello, parece necesario comprobar en planta industrial, que no sólo los rendimientos al mismo nivel de aromáticos son muy similares., despreciando el efecto del rango de la carga, si no también que la relación vapor de agua/hidrocarburo es función del contenido de aromáticos, y no del rango de la carga.

## 2. INTRODUCCION

El etileno es, en la actualidad, la base de la mayor parte de la industria química de síntesis. Esta olefina, junto con ciertos co productos, formados durante su producción industrial, tales como propileno, butenos, butadieno y aromáticos, principalmente, permiten obte ner en diferentes etapas una gran cantidad de productos químicos de pequeño y gran tonelaje (1). La capacidad instalada de etileno constitu ye un índice del desarrollo industrial de un país, según se muestra en la Tabla N° 1 (2).

Aunque se han propuesto diversos procedimientos de fabricación, todos ellos basados en el petróleo o subproductos de la industria del gas natural, como materia prima, y que van desde la recuperación de los gases originados en las refinerías hasta procesos térmicos en lecho fluido, pirólisis en llamas calientes u hornos calientes de ladrillo refracta rio, el único proceso utilizado a escala industrial, en la actualidad, es la pirólisis con vapor, en la cual los hidrocarburos mezclados con vapor de agua se pirolizan a temperaturas próximas a los 800°C en hornos tubulares, calentados por fuego directo.

El tamaño de estas plantas ha crecido enormemente, con el fin de disminuir los costes operatorios y la inversión por tonelada de pro ducto, y así conseguir etileno más barato. Hace 15 años las plantas más grandes producían de 40 a 70 000 TM/año de etileno, hoy es normal cons truir plantas de 450 000 TM/año de etileno, e incluso hay plantas anuncia das de 600 000 TM/año.

TABLA 1

Capacidad de fabricación de etileno en 1977

(Miles TM/año)

Estados Unidos	13 000
Canada	725
Francia	2 200
Alemania Occidental	4 000
Italia	1 800
Japon	4 900
Holanda	2 360
Belgica	500
España	675 ( * )
Reino Unido	1 650
Suecia	350

( \* ) La capacidad instalada en 1979 es de 1 050 000 TM/año

## 2.1. Importancia del Etileno y Coproductos

Tanto el Etileno como los coproductos de su fabricación, (propileno, butenos, butadieno, benceno, tolueno o xilenos) forman la materia prima utilizada en la industria química de síntesis, produciendo, en uno o varios pasos, polímeros, fibras sintéticas, plastificantes, colorantes, pesticidas, etc.

En las Tablas Nos. 2 a 7 se han listado los productos más importantes producidos a partir de etileno, propileno, butenos, butadieno, benceno y xilenos.

En las Tablas Nos. 8 a 11 se presentan series históricas de demanda de etileno, propileno, butadieno y benceno para Europa Occidental, Estados Unidos y Japón, y en la Tabla Nº 12, las demandas de estos productos en España. Finalmente en las Tablas Nos. 13 y 14 se presentan predicciones de consumo de estos productos para Europa Occidental, Estados Unidos y Japón, y para España.

Todo ello indica la enorme importancia que el etileno fundamentalmente, y también sus coproductos tienen en la industria química actual.

## 2.2 Procesos de Fabricación de Etileno

En la bibliografía se citan numerosos procesos de fabricación de etileno basados en fracciones petrolíferas, crudo de petróleo o productos de la industria del gas natural, como materias primas.

En primer lugar puede citarse la simple recuperación del

## TABLA 2

### Derivados del Etileno

Polietileno (alta y baja densidad)  
Oxido de etileno  
Dicloro etileno  
Etilbenceno  
Alcohol etílico  
Acetaldehido  
Alcoholes lineales  
Acetato de vinilo monómero  
Olefinas lineales  
Cloruro de etilo  
Elastómeros etileno - propileno  
Copolimeros etileno - acetato de vinilo  
Propionaldehido  
Dibromuro de etileno  
Etilenimina  
Etilenanilinas  
1.4 - Hexadieno  
Bromuro de etilo  
Cloruro de vinilo  
Cloruro de polivinilo  
Etilenglicol

### TABLA 3

#### Derivados del Propileno

Polipropileno

Acrilonitrilo

Alcohol isopropilico

Propilenclorhidrina

Oxido de propileno

Cumeno

n-Butiraldehido

Noneno

Dodeceno

Cloruro de alilo

Heptenos

Acido acrílico

Elastómeros etileno - propileno

Acroleina

Hidroquinona

Dicloropropano

Propilenglicol

Poliotes

Metil Metacrilato

Acetona

Acrilatos

Fibras acrílicas

T A B L A 4

Derivados de los Butenos

Gasolina (alkylate)  
Butadieno  
Alcohol butílico secundario  
Alcoholes amilicos  
Oxido de butileno  
Polibutenos  
Disobutileno  
Triisobutileno  
Heptenos

TABLA 5

Derivados del Butadieno

Caucho SBR + PB

Latex SB

T A B L A 6

Derivados del Benceno

Etilbenceno

Acido bencenosulfónico

Ciclohexano

Nitrobenceno

Anhidrido maléico

Dodecibenceno

Clorobenceno

Diclorobenéeno

p - Diclorobenceno

Cumeno

Bromobenceno

Hexaclorobenceno

Acido benzoil benzóico

m - Benceno disulfonato sódico

Acido Fumárico

Bifenilo

Estireno

Poliestireno

Caprolactama

Acido adípico

Adipato de hexametilendiamina

TABLA 7

Derivados de los Xilenos

Acido tereftálico

Di - p - xileno

Anhídrido ftálico

Gasolinas

Acido Isoftálico

Isoftalonitrilo

Nitroxileno

Acido xileno sulfónico

TABLA 8

Consumo mundial de etileno

(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Europa Occidental</u>	<u>Estados Unidos</u>	<u>Japón</u>
1970	5841	8400	3097
1971	6635	8800	3537
1972	7750	9458	3851
1973	9560	10129	4171
1974	10410	10837	4176
1975	7965	9299	3399
1976	10326	10251	3803
1977	10519	11022	3945

TABLA 9

Consumo mundial de propileno  
(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Europa Occidental</u>	<u>Estados Unidos</u>	<u>Japón</u>
1970	3060	3775	2146
1971	3255	3750	2455
1972	3945	4400	2653
1973	4875	4890	2825
1974	5240	4750	2729
1975	4085	3450	2314
1976	5475	4356	2635
1977	5455	5666	2700

TABLA 10

Consumo mundial de butadieno

(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Europa Occidental</u>	<u>Estados Unidos</u>	<u>Japón</u>
1970	788	1410	476
1971	848	1515	580
1972	1 043	1600	643
1973	1220	1652	652
1974	1397	1600	640
1975	1145	1200	529
1976	1421	1476	601
1977	1540	1446	610

TABLA 11

Consumo mundial de benceno

(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Europa Occidental</u>	<u>Estados Unidos</u>	<u>Japón</u>
1970	2788	3780	1200
1971	2985	3440	1371
1992	3270	4150	1577
1973	4060	4868	1739
1974	4485	5069	1766
1975	3090	3406	1397
1976	4220	4837	1694
1977	4120	5300	1900

TABLA 12

España

Consumo aparente de olefinas y benceno

(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Etileno</u>	<u>Propileno</u>	<u>Butadieno</u>	<u>Benceno</u>
1970	106	61	28	45
1971	140	66	31	54
1972	183	80	35	66
1973	292	109	45	108
1974	340	152	49	131
1975	334	159	33	132
1976	515	198	53	118
1977	620	227	54	164

TABLA 13

Predicción mundial de demanda de olefinas  
y benceno  
(Miles TM/año)

Año	Europa	<u>Etileno</u>	Estados	Japón
	Occidental		Unidos	
1980	12310		15000	5792
1985	14895		21100	7433
		<u>Propileno</u>		
1980	6500		7800	3900
1985	8100		11500	5050
		<u>Butadieno</u>		
1980	1675		1740	760
1985	1940		2080	1100
		<u>Benceno</u>		
1980	5000		6300	2150
1985	6100		8000	2600

TABLA 14

España

Predicción de demanda de olefinas y benceno  
(Miles TM/año)

<u>Año</u>	<u>Etileno</u>	<u>Propileno</u>	<u>Butadieno</u>	<u>Benceno</u>
1979	784	296	63	223
1980	838	331	68	245
1985	1237	511	87	401
1990	1679	706	133	480

etileno (y propileno) de los gases de refinería (3) (4). Las olefinas son producidas en las refinerías como subproducto de las operaciones de cracking (térmico o catalítico). Un análisis típico de gas de refinería se encuentra en la Tabla 15. Se estima que para producir unas 70 000 TM/año de etileno se necesita utilizar los gases procedentes de una Refinería de 100 000 Barriles/día (5 Millones TM/año), que tenga en su esquema de fabricación unidades de cracking.

Dada la falta de garantía en el suministro y calidad de los gases de refinería, cuando se realiza este tipo de operación, el fabricante de etileno, recibe el gas y lo procesa en la sección de recuperación de su planta de etileno, usada conjuntamente para este gas y para el gas producido por pirólisis de alimentaciones convencionales.

Es de hacer notar que la operación de recuperación es sólo viable, si no se desea obtener hidrógeno de alta pureza, como coproducto del etileno, a causa del elevado contenido en nitrógeno del gas de refinería.

Los procesos que utilizan como alimentación hidrocarburos pueden clasificarse del modo siguiente:

- Procesos por pirólisis de llama.
- Procesos en reactores cíclicos.
- Procesos en lechos móviles.
- Procesos en lecho fluido.
- Procesos que usan vapor de alta temperatura.
- Procesos de pirólisis con vapor en hornos tubulares.
- Hidropirólisis.

T A B L A   1 5

Gas de Refinería (\*)

	<u>Mol %</u>	<u>Peso %</u>
Hidrógeno	12.80	1.13
Nitrógeno	8.00	10.22
Monóxido de Carbono	2.30	2.96
Dióxido de Carbono	2.20	4.41
Metano	33.60	24.50
Etileno	16.11	20.50
Etano	20.20	27.50
Sulfuro de Hidrógeno	1.20	1.86
Propileno	2.94	5.60
Propano	0.65	1.32

(\*) Refinería de Tipo "Cracking"

### 2.2.1. Procesos de Pirólisis de llama.

Estos procesos se basan en la generación de una llama muy caliente por combustión de hidrocarburos o gas con aire u oxígeno en cantidad estequiométrica. La alimentación se inyecta a esta llama, y tiene lugar una reacción de pirólisis con tiempos de residencia muy cortos. La reacción endotérmica enfría la llama, y los productos de reacción se enfrían rápidamente para evitar reacciones secundarias.

Aparecen en la bibliografía numerosos procesos, tales como Texas-Eastman (5) (6), Hoechst (7) (8) y SBA (Societe Belge de L'Azote) (9) (10) (11) entre otros. Las diferencias entre ellos se centran fundamentalmente en el diseño del quemador - reactor y en el sistema de recuperación de los gases producidos. El esquema de un quemador - reactor típico (Hoechst) se muestra en la Figura Nº 1.

Ventajas de este proceso son:

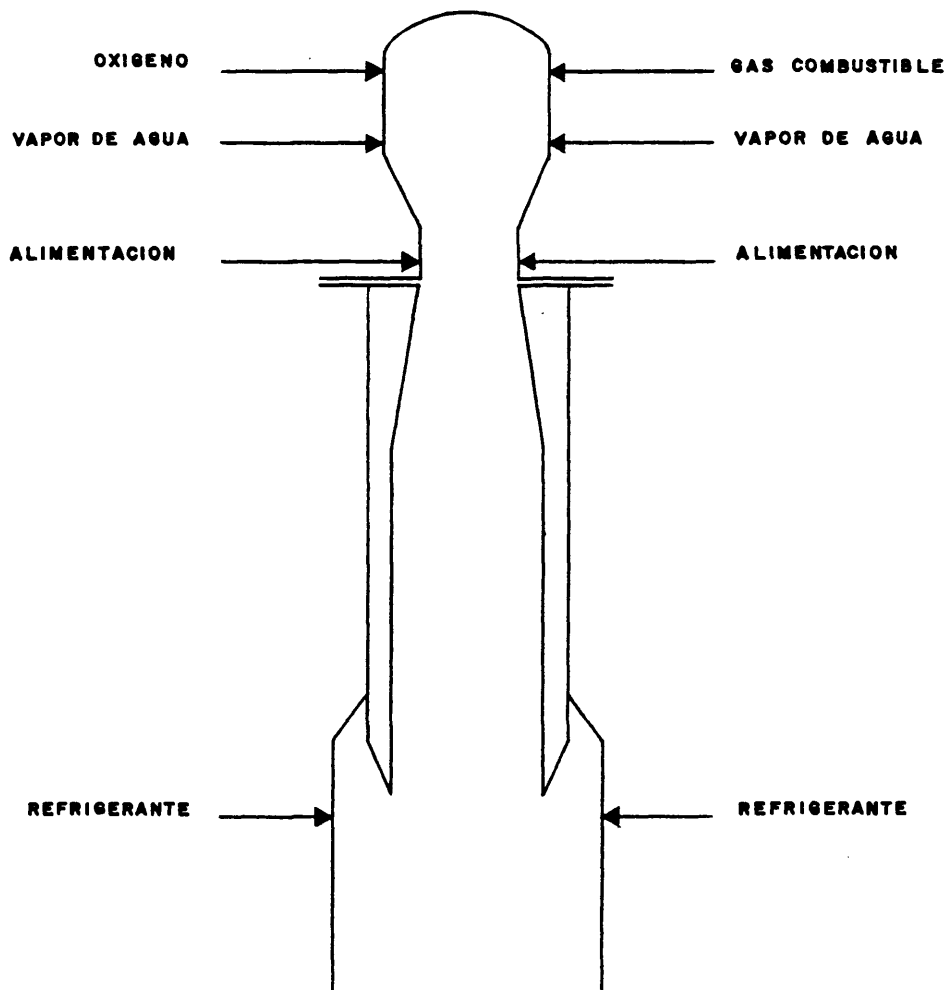
- Bajo coste del quemador - reactor
- Elevados rendimientos de olefinas y acetilenos sobre carga.

Desventajas son:

- Contaminación de los productos con grandes cantidades de productos de combustión e incluso nitrógeno, si se utilizara aire, lo que eleva los costes de recuperación de los productos.
- Producción de cantidades importantes de acetileno, de poca utilidad en la actualidad en que la química basada en este compuesto químico carece de importancia.

# FIGURA N<sup>o</sup> 1

ESQUEMA DEL QUEMADOR-REACTOR DE HOECHST (7)



- Formación de hollín que dificulta la purificación de los gases, aunque se inhibe bastante su formación, inyectando vapor de agua durante la generación de la llama.

### 2.2.2. Procesos en Reactores Cíclicos.

Estos procesos son una derivación directa de los procesos de fabricación de gas ciudad. Se basan en la utilización de baterías de hornos, rellenos con ladrillos refractarios. Los hornos, en la etapa de calentamiento, se calientan a elevada temperatura por combustión de gas o fuel oil con aire; una vez acabada esta etapa se inicia la etapa de producción, en la cual se inyecta la alimentación sobre el refractario caliente, los hidrocarburos se pirolizan, y el horno se enfría. De nuevo, se pasa a una etapa de calentamiento.

Se encuentran en la bibliografía descripciones de numerosos procesos de este tipo, tales como Paccal (12) (13) (14), Koppers-Hasche (3), ONIA - GEGI (15) e IGT (16).

Las diferencias entre los procesos son fundamentalmente diferencias en el diseño mecánico de los hornos, y en los sistemas de recuperación.

Las ventajas de este tipo de procesos son las siguientes:

- Fácil diseño de los hornos.
- Gran flexibilidad en el tipo de alimentación, ya que pueden usarse desde naftas a residuos de petróleo, en la misma planta.
- Producción de pocos coproductos, lo cual facilita la separación.

- Facilidad en el manejo de residuos carbonosos ya que estos quedan sobre el refractario y se queman durante la etapa de calentamiento.

Desventajas sin embargo son:

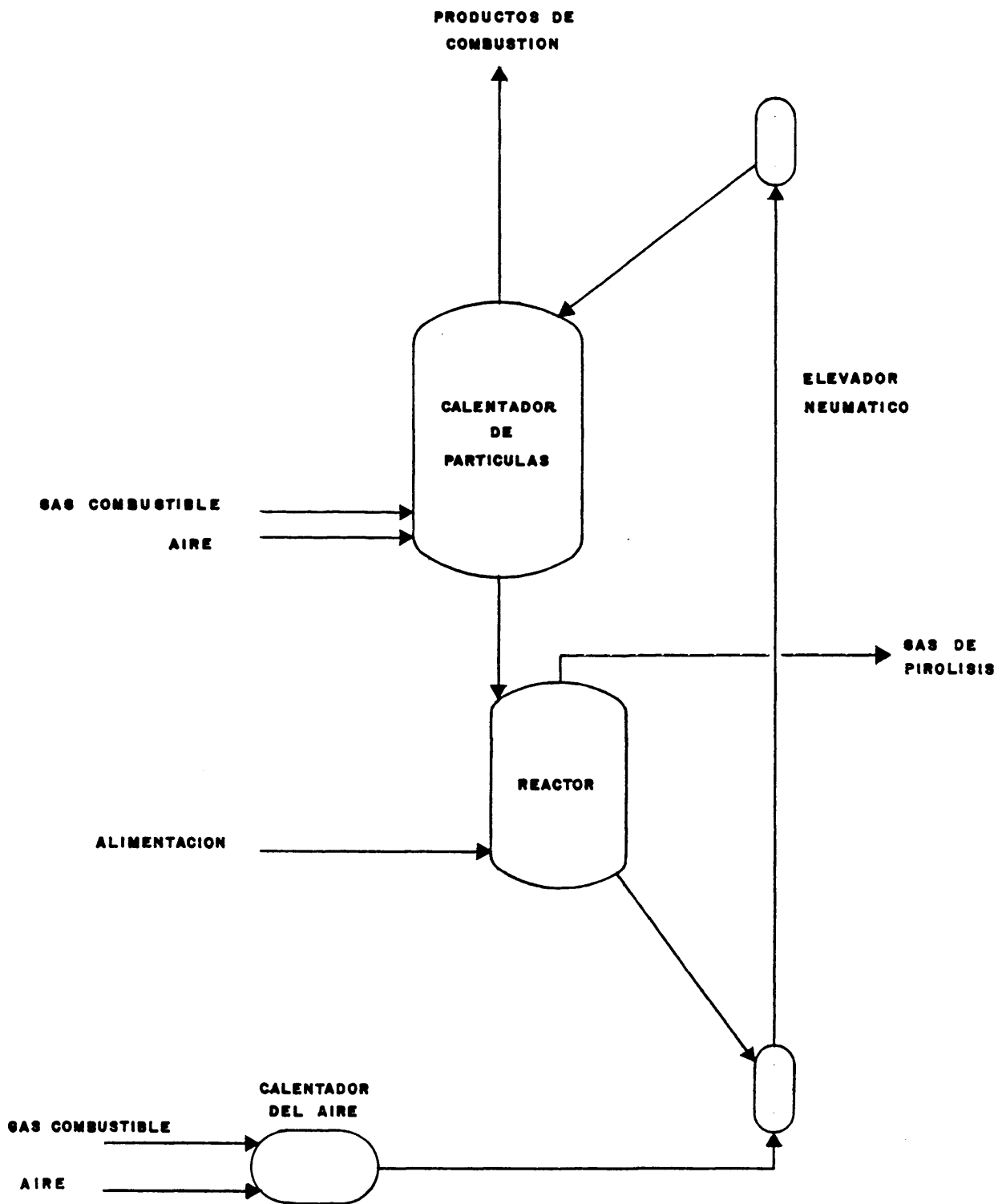
- El proceso es intermitente, no continuo, lo cual dificulta la recuperación de los productos.
- Existen dificultades mecánicas en las válvulas utilizadas en los cambios de las etapas de fabricación.

### 2.2.3. Procesos en Lechos Móviles.

Este grupo de procesos se basan en el calentamiento de sólidos, por combustión con aire de un combustible adecuado, los cuales, una vez calientes, son transferidos a un reactor en el cual se inyecta la alimentación. La pirólisis de la carga tiene lugar con enfriamiento de los sólidos, los cuales se devuelven a la sección de calentamiento. El transporte de una a otra sección se hace por medios mecánicos o neumáticos.

Se han citado diversos procesos de este tipo, tales como el proceso Phillips que usa guijarros (Pebble Heater) (3) (17) (18), el proceso de coquización continua de Hoechst que utiliza partículas de coque (18), el proceso Lurgi que utiliza arena (19) (20), el proceso Mobil (3) y el proceso de la Surface Combustion Corporation (3). Estos dos últimos procesos utilizan partículas refractarias. En la Figura N° 2 se muestra el diagrama del proceso Phillips.

Ventajas del proceso son:



- Gran flexibilidad en la alimentación
- Fácil manejo del carbon formado como subproducto, ya que este se quema en la fase calentamiento.

La desventaja fundamental está en las dificultades de transporte de los sólidos del calentador al reactor, y viceversa, lo cual provoca numerosos fallos mecánicos. La consecuencia lógica es usar el principio del proceso, con las ventajas del lecho fluidizado.

#### 2.2.4. Procesos en Lecho Fluidizado

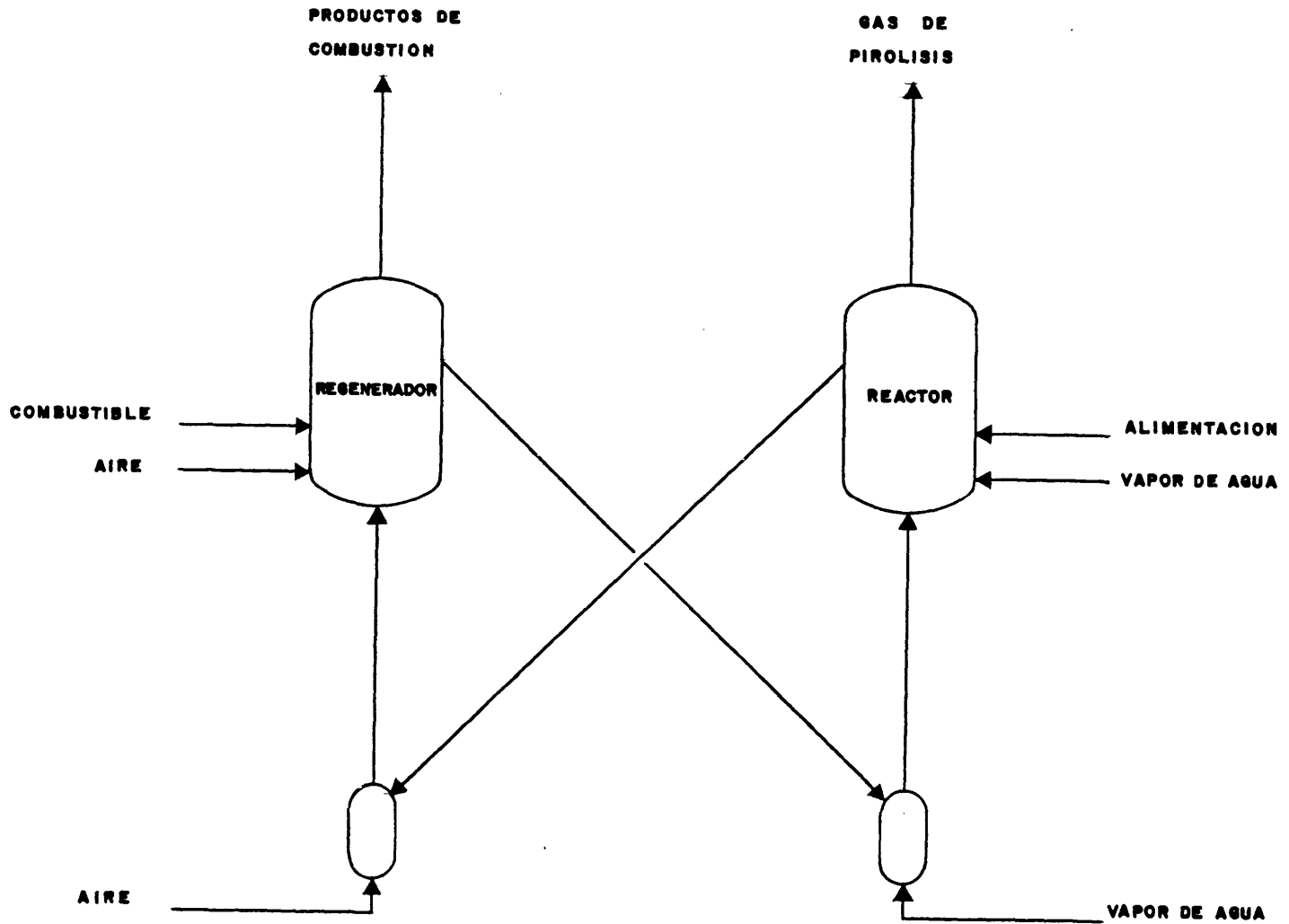
El proceso es similar al de los lechos móviles pero la regeneración y reacción tiene lugar en lechos fluidizados, y las partículas sólidas portadoras de calor pasan de uno a otro usando técnicas similares a las de las unidades de cracking catalítico en lecho fluidizado. Una variante avanzada de este proceso es usar un solo lecho como regenerador y reactor. Parte de la alimentación u otro combustible se quema en la parte inferior del lecho, con lo cual se quema el coque formado y se calientan las partículas. La alimentación se inyecta a una cierta altura del lecho, en donde todo el oxígeno se ha consumido, teniendo entonces lugar la reacción de pirólisis.

Entre los procesos de este tipo están: el BASF (21) (22) (25) (27) (28), el Lurgi - Ruhrgas (25) (26), el Kureha (22) (23) (24) (25) y el Ube (22). Las figuras 3 y 4 presentan dos variantes del proceso BASF, la primera con reactor y regenerador, y la segunda con un solo recipiente.

De nuevo las ventajas del proceso son su gran flexibilidad hacia la alimentación, pudiéndose cargar al proceso hasta crudos completos o residuos, y fácil manejo del coque formado.

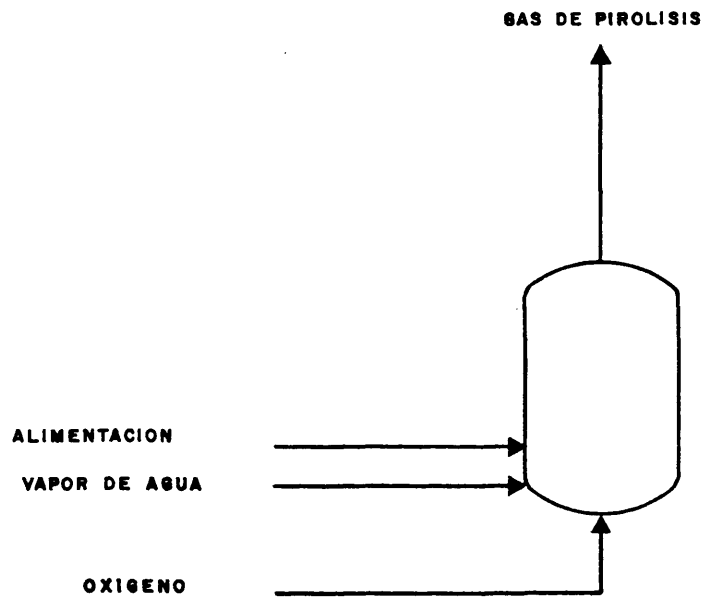
# FIGURA N° 3

PROCESO BASF DE LECHO FLUIDIZADO  
ESQUEMA CON REACTOR Y REGENERADOR (21)



# FIGURA Nº 4

PROCESO BASF DE LECHO FLUIDIZADO  
ESQUEMA CON REACTOR - REGENERADOR (21)



El paso de sólidos del regenerador al reactor, y viceversa, se facilita por el uso del lecho fluidizado, y aún más si se usa un sólo lecho para ambas funciones, aunque en este caso existe la desventaja de tener que utilizar oxígeno para no contaminar los productos de reacción con grandes cantidades de nitrógeno.

#### 2.2.5. Procesos que usan vapor a alta temperatura.

En este proceso se genera vapor de agua recalentado a muy alta temperatura, producido por lo general en hornos cíclicos con relleno de partículas cerámicas, o por combustión directa. Al vapor de alta temperatura se le inyecta la alimentación que se piroliza en contacto con el vapor.

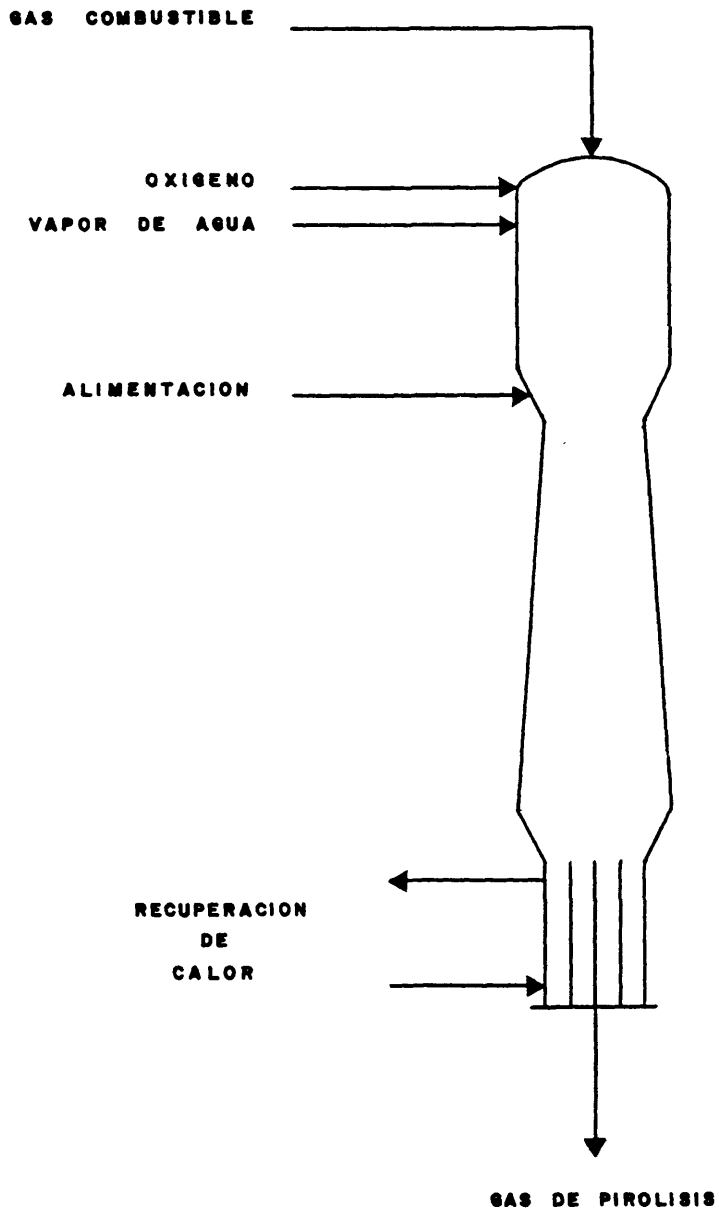
Procesos de este tipo son el Kureha - Union Carbide (22) (29)(30) (31) (32), y el Kellogg - ICI (18). En la Figura N<sup>o</sup> 5 se muestra el esquema del reactor de la Union Carbide.

Este proceso tiene la ventaja de ser bastante flexible a la alimentación, y de no producir residuos de coque, aunque en algunos casos se tiene el inconveniente de usar hornos cíclicos para generar el vapor recalentado, con todos los problemas mecánicos de las válvulas que controlan la secuencia del ciclo.

#### 2.2.6. Procesos de Pirólisis con Vapor en Hornos Tubulares.

Este tipo de proceso es el único utilizado a nivel industrial para la producción de etileno. La alimentación, hidrocarburos gaseosos o fracciones petrolíferas destiladas, se pirolizan en la zona de radiación

PROCESO UNION CARBIDE DE PIROLISIS CON  
VAPOR DE AGUA RECALENTADO (29)



de hornos tubulares, se mantienen tiempos de residencia muy cortos y los productos de reacción se enfrían rápidamente para evitar reacciones secundarias.

Existen numerosos procesos, que usan este principio, tales como: Linde, Lummus, Stone and Webster, Kellogg, Braun, IFP, Technip, KTI, Mitsubishi, etc.

La ventaja fundamental del proceso está en utilizar principios y equipos continuos comunes a otras ramas de la industria del petróleo, y estar totalmente probado en multitud de instalaciones. Entre las desventajas está el utilizar sólo productos gaseosos o destilados, y no residuos.

#### 2.2.7. Hidropirólisis.

Es una mejora del proceso anterior, en el sentido que el vapor de agua se substituye por hidrógeno, con lo cual se inhibe la formación de coque drásticamente, y se puede operar a rendimientos de etileno mayores.

El proceso está todavía en fase piloto, y los resultados que se citan, parecen ser satisfactorios (33) (34) (35).

### 2.3. La Pirólisis con Vapor

El proceso de pirólisis con vapor, o "steam - cracking" es el único proceso comercial de fabricación de etileno. El proceso se basa en la pirólisis de hidrocarburos (gaseosos o fracciones destiladas) en la

sección de radiación de hornos tubulares, en presencia de vapor de agua y a presiones ligeramente superiores a la atmosférica. El calor necesario para la reacción endotérmica se aporta fundamentalmente a través de las paredes de los tubos, por los que circula la materia prima. Los productos de reacción se enfrían rápidamente para evitar reacciones secundarias, y el gas se procesa para obtener los productos finales (etileno y coproductos).

### 2.3.1. Tipos de alimentación.

La única materia prima utilizada en los Estados Unidos hasta hace poco ha sido etano, y en algunos casos propano y butano, todos ellos obtenidos como subproductos de la industria del gas natural. Estas alimentaciones tenían la ventaja de ser fácilmente asequibles, y de producir fundamentalmente etileno, con cantidades menores de coproductos.

En la Tabla N<sup>o</sup> 16, se presentan rendimientos típicos de la pirólisis de etano, propano y butano.

Las secciones de reacción (hornos) para las tres alimentaciones son muy similares, pero la sección de recuperación crece en complejidad al crecer el número de átomos de carbono de la carga.

En Europa y en Japón la disponibilidad de etano, propano y butano era mucho menor que en los Estados Unidos, y, por ello, se utilizó como alimentación productos destilados del petróleo, inicialmente naftas y posteriormente, al disminuir la disponibilidad de estas, gas oil.

La distribución de productos varía al variar el tipo de car

TABLA 16

Rendimientos típicos en la pirólisis de etano,  
propano y butano (Peso %), a  
la salida de planta.

	<u>Etano</u>	<u>Propano</u>	<u>Butano</u>
Hidrógeno (95 mol %)	8.8	2.3	1.6
Metano	6.3	27.4	22.2
Etileno	77.7	42.0	40.0
Propileno	2.8	16.8	17.2
C <sub>4</sub> 'S	2.7	4.3	10.2
Gasolina	1.7	6.6	7.1
Fuel Oil	0	0.6	1.7

ga, y el número de coproductos y subproductos es mayor para estas cargas de tipo destilado que para los gases citados anteriormente. En la Tabla N<sup>o</sup> 17 se presentan rendimientos típicos para una nafta y dos alimentaciones de tipo gas oil.

Actualmente la disponibilidad de alimentaciones está variando drásticamente por una serie de razones:

- Las reservas de gas natural en los Estados Unidos disminuyen rápidamente, con lo cual la disponibilidad de alimentaciones clásicas se ha reducido. En la Tabla N<sup>o</sup> 18 se presentan datos sobre la producción de gas natural en los Estados Unidos durante los últimos ocho años.

- Ha aumentado en Estados Unidos el interés en los coproductos del etileno producido por pirólisis con vapor de fracciones petrolíferas (aromáticos, butadieno).

- El descubrimiento de los campos petrolíferos y de gas en el Mar del Norte, ha resultado en, que, por primera vez, Europa disponga de abundantes subproductos de la industria del gas natural.

- Los países productores de petróleo, asociados en la OPEP, disponen de abundante gas natural asociado, y es su intención recuperar etano, propano y butano, y convertirlo, in situ, en etileno, coproductos y sus derivados, que serán vendidos en condiciones muy competitivas en los países occidentales.

- La crisis energética iniciada en 1973 con la subida espectaacular de los precios del petróleo por parte de la OPEP, y continuada a fines de 1978 por la crisis del Irán, ha resultado en una disminución de los ritmos de crecimiento en la destilación de crudo; por esta razón la nafta disponible para fabricar etileno que compite con la necesaria para fabricar gasolina no crece al ritmo deseado.

TABLA 17

Rendimientos típicos en la pirólisis de  
nafta y gas oil (peso %), a  
la salida de planta

	<u>Nafta media</u>	<u>Gas oil atmosférico</u>	<u>Gas oil ligero de vacío</u>
Hidrógeno (95 mol %)	1.6	0.9	0.8
Metano	17.2	11.2	8.8
Etileno	33.6	25.9	20.5
Propileno	15.5	16.2	14.1
C <sub>4</sub> 'S	8.8	9.4	11.6
Gasolina	18.6	18.4	19.3
Fuel Oil	4.7	18.0	24.9

TABLA 18

Estados Unidos. Producción de gas natural  
(Millones m<sup>3</sup>/día)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>
1 970	1 700
1 971	1 740
1 972	1 740
1 973	1 760
1 974	1 675
1 975	1 560
1 976	1 540
1 977	1 550
1 978	1 520

Las consideraciones anteriores hacen que el mercado de materias primas para la fabricación de etileno se endurezca, y se tienda a aumentar la flexibilidad de las plantas convencionales, a pretratar la alimentación con vistas a mejorar los rendimientos y a estudiar alternativas de proceso que mejoren la eficacia de los mismos.

### 2. 3. 2. Esquemas de Fabricación.

Existen numerosos licenciarios que ofrecen el proceso de pirólisis con vapor, tales como Linde, Lummus, Stone and Webster, - Kellogg, Braun, IFP, Technip, KTI, Mitsubishi, etc.

Las diferencias fundamentales entre estos licenciarios se centran en dos áreas principales:

- Diseño de los hornos, tanto desde el punto de vista mecánico como de proceso, y del sistema de refrigeración rápida de los productos.

- Secuencia de las distintas operaciones de recuperación.

A continuación se describen en forma simplificada de diagramas de bloques algunas alternativas de fabricación.

#### 2. 3. 2. 2. Fabricación a partir de Etano.

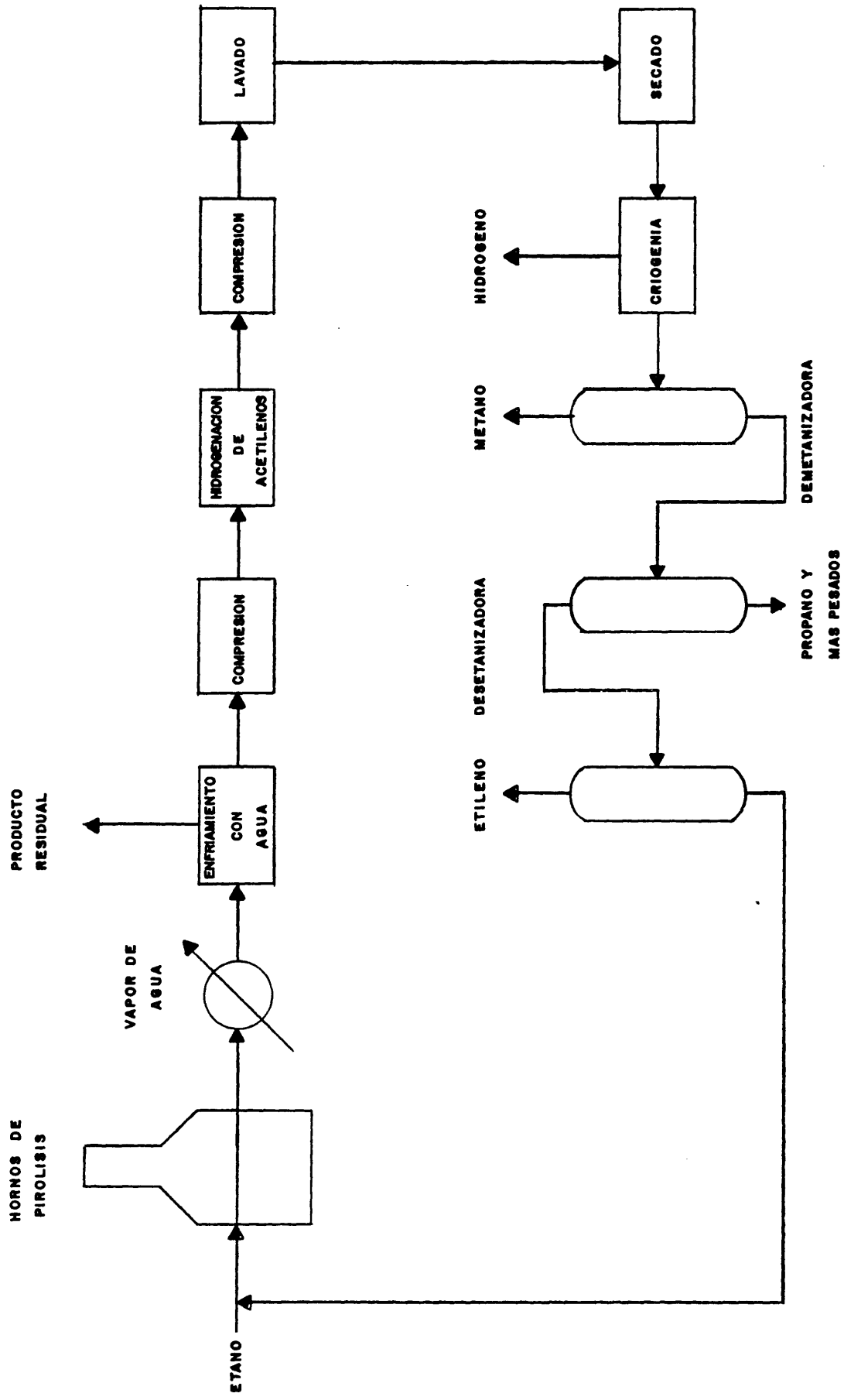
Un esquema de fabricación típico es el ofrecido por la - Compañía M. W. Kellogg (18) y que se presenta en la Figura N<sup>o</sup> 6.

Una breve descripción de este esquema es el siguiente:

**FIGURA N° 6**

**ESQUEMA DE FABRICACION DE ETILENO A PARTIR DE ETANO**

(Proceso M. W. Kellogg) (18)



- Etano procedente de los límites de la planta junto con el etano no convertido en el proceso, se piroliza en hornos tubulares en presencia de vapor de agua.

- El producto de reacción o gas de pirólisis se enfría bruscamente en cambiadores de calor especiales, en los cuales se produce vapor de alta presión.

- El gas se enfría, posteriormente, por contacto directo con agua. En esta sección se separan los residuos pesados producidos durante la reacción de pirólisis.

- El gas frío se comprime en un compresor de varias etapas.

- Los acetilenos presentes reaccionan selectivamente con el hidrógeno que forma parte del gas, en reactores con catalizadores adecuados.

- Se continúa la compresión hasta alcanzar presiones de 30 a 40 Kgs/cm<sup>3</sup>.

- El gas se lava con una disolución de sosa cáustica para eliminar los compuestos de azufre presentes (fundamentalmente ácido sulfhídrico) y luego con agua para eliminar arrastres de sosa cáustica.

- El gas se seca a fondo con glicol, tamices moleculares, etc..

- El gas se enfría en un sistema criogénico, que usa propileno y etileno como refrigerantes. Por medio de la aplicación del efecto Joule - Thompson se separa el hidrógeno del resto del gas.

- El gas se fracciona en una columna desmetanizadora en la cual se obtiene el metano como producto de cabeza.

- La etapa siguiente es una columna desetanizadora que se para etano y etileno por cabeza, y produce propano y más pesados como fondos.

- Finalmente la cabeza de la desetanizadora se fracciona en la columna de etileno, obteniéndose el etileno en especificación, como producto de cabezas y el etano no convertido, como fondo de la columna. Este último se envía a los hornos de pirólisis.

#### 2.3.2.2. Fabricación a partir de Propano.

Un esquema de fabricación típico es el ofrecido por la Compañía Lummus (37) y que se presenta en la Figura N° 7.

El esquema es muy similar al anteriormente presentado para el etano, pero más complicado puesto que se producen subproductos en mayores cantidades. Ello obliga a instalar dos columnas adicionales.

El propano no convertido se recircula a los hornos de pirólisis de la alimentación, mientras que el etano formado se piroliza en hornos distintos, para, de este modo, conseguir operar en las condiciones óptimas para cada tipo de alimentación.

En este esquema particular no se produce hidrógeno de alta pureza. Esta parte del proceso es optativa, y no fundamental del mismo.

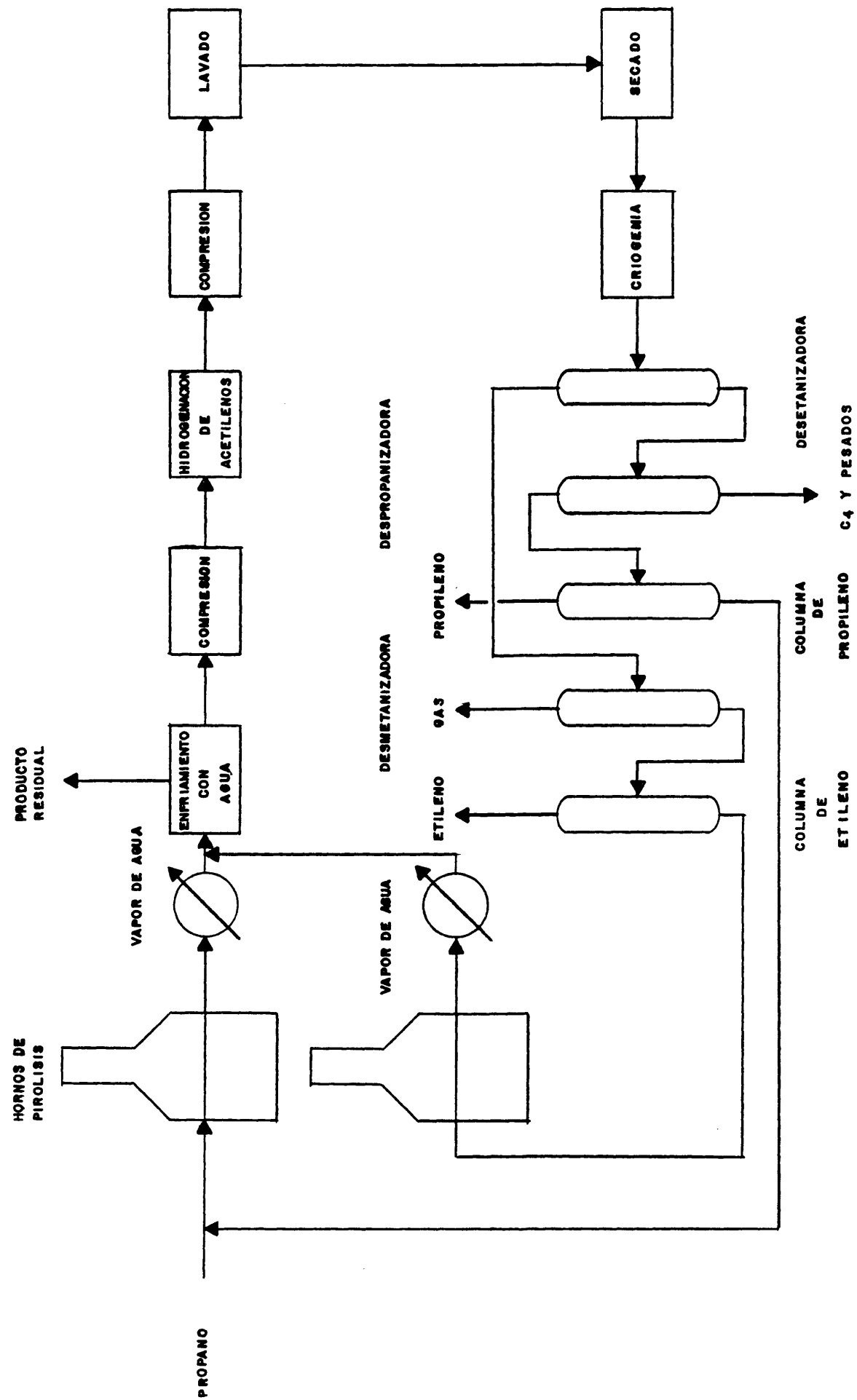
Las etapas que difieren del esquema anterior son:

- El gas frío a la salida de la criogenia, se separa en una desetanizadora (etano, etileno, metano e hidrógeno por cabeza, resto por fondos).

**FIGURA Nº 7**

**ESQUEMA DE FABRICACION DE ETILENO A PARTIR DE PROPANO**

(Proceso Lummus) (37)



- Los hidrocarburos  $C_3$  se fraccionan en la columna de propileno. En esta columna se obtiene propileno en especificación por cabeza, y propano como fondo, el cual se recircula a los hornos de carga.

- Los productos de la cabeza de la desetanizadora, se desmetanizan para obtener un gas mezcla de hidrógeno y metano como cabeza, y etano y etileno por fondos.

- Estos últimos se separan en la columna de etileno.

### 2.3.2.3. Fabricación a partir de Butano.

Al aumentar el número de átomos de carbono, el esquema se complica. Un esquema típico (Proceso de Stone and Webster) se muestra en la Figura N° 8.

Fundamentalmente, este esquema comparado con el de pirólisis de propano, posee dos columnas adicionales.

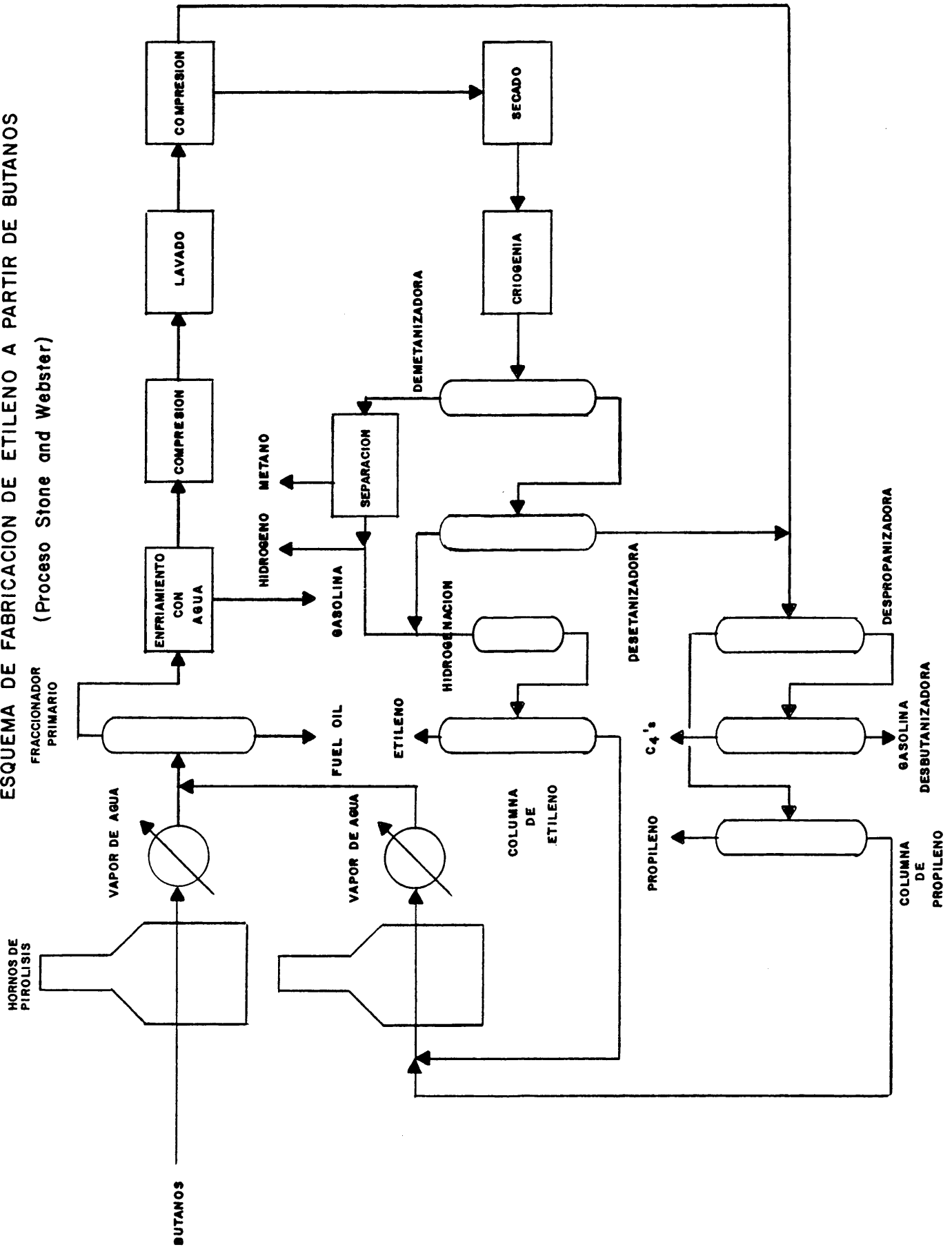
- Un fraccionador primario entre la etapa de enfriamiento por generación de vapor y el enfriamiento con agua.

En esta columna el gas se enfría con fuel oil frío, y permite separar el fuel oil formado del corte de gasolina (punto final de destilación  $200^{\circ}\text{C}$ ). Esta gasolina se separa en la etapa de enfriamiento con agua.

- Una debutanizadora para fraccionar el corte  $C_4+$ , en dos fracciones: hidrocarburos de cuatro átomos de carbono por cabeza, y componentes de la gasolina por fondos.

**FIGURA N° 8**

**ESQUEMA DE FABRICACION DE ETILENO A PARTIR DE BUTANOS  
(Proceso Stone and Webster)**



En este esquema hay algunas variantes, optativas sobre esquemas anteriores; tal como hidrogenación de los acetilenos en la mezcla etano - etileno en lugar de en la masa del gas, con hidrógeno de alta pureza.

#### 2.3.2.4. Fabricación a partir de Alimentaciones Líquidas (Nafta y Gas oil).

Existen numerosas variantes de esquema de proceso para alimentaciones líquidas (nafta y gas oil). Las diferencias entre los principales licenciatarios se centran en los puntos siguientes:

- Hidrogenación de acetileno en la masa del gas, o en la mezcla etano/etileno.
- Producción de hidrógeno de alta pureza.
- Secuencia de fraccionamiento (demetanizadora, desetanizadora o despropanizadora como primera columna).

Las diferencias fundamentales en el proceso cuando se usa nafta o gas oil son:

- Diferente proporción vapor/hidrocarburo (mayor para gas oil que para nafta).
- Enfriamiento del gas cuando se utiliza gas oil. Esta etapa no es necesaria cuando se usa nafta.

Como ejemplo se incluye en la Figura Nº 9 un esquema de Proceso de Stone and Webster.



### 2.3.3. Cinética de la Pirólisis.

Las reacciones químicas que tienen lugar durante la descomposición de hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos por la acción del calor son muy complejas, aumentando la complejidad al crecer el peso molecular del hidrocarburo o hidrocarburos que se pirolizan y el grado de conversión.

F. O. Rice (38) estableció que durante la descomposición de los hidrocarburos por pirólisis se producen en primer lugar, radicales libres por acción de la temperatura, y que éstos reaccionan con otras moléculas presentes. Por medio de este mecanismo se puede explicar la distribución de los productos principales de la pirólisis de hidrocarburos ligeros a bajas conversiones.

Incluso para el etano la complejidad es lo suficientemente grande, como para que no pueda lograrse la distribución completa de los productos de pirólisis, sobre todo a alta conversión. Las diferentes reacciones que necesitan ser incorporadas para explicar la descomposición del etano se encuentran en la Tabla Nº 19 (4).

Por medio de estas reacciones se explica la formación de hidrógeno, metano, etileno, propileno y n-buteno como productos primarios de descomposición del etano.

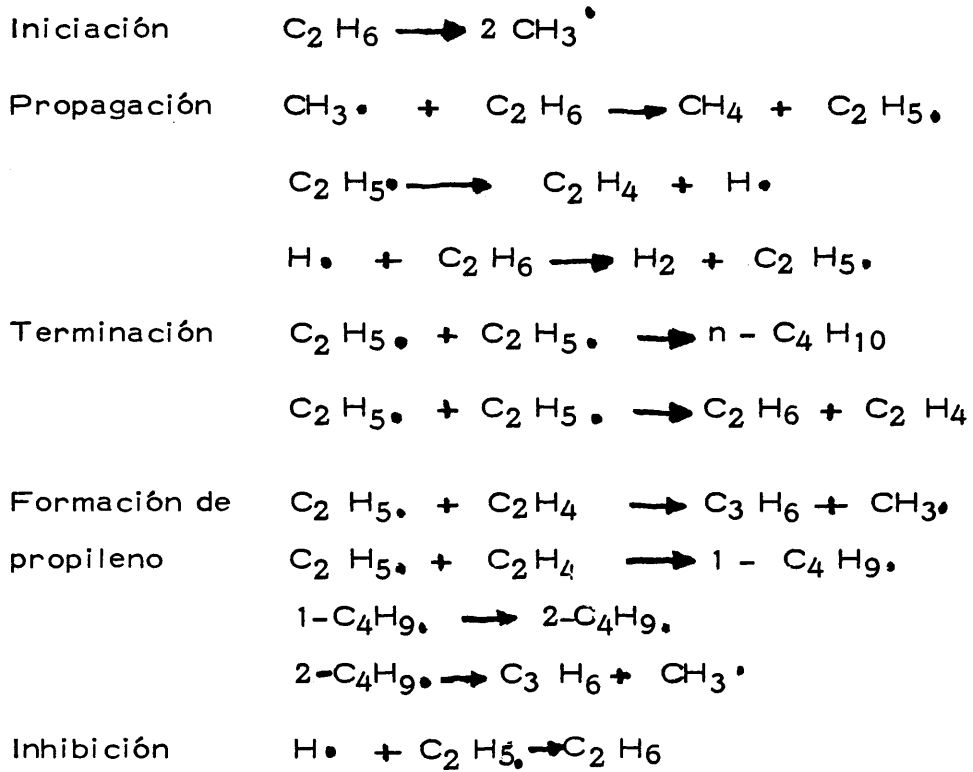
Al aumentar el grado de conversión de etano, el número de reacciones a incorporar en el modelo cinético aumenta.

- Las olefinas formadas durante la descomposición primaria reaccionan, entre sí o con otras moléculas.

- Se producen reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de parafinas, olefinas y acetilenos.

Tabla N° 19

Descomposición del etano por pirólisis



- Se producen reacciones de condensación de estas moléculas estables tales como ciclodiolefinas y aromáticos.

Algunas de estas reacciones secundarias se muestran en la Tabla Nº 20.

El número de posibles reacciones se complica aún más si el hidrocarburo descompuesto es más pesado, por ejemplo, las reacciones para el propano a baja conversión se encuentran en la Tabla Nº 21.

Como en el caso del etano, al aumentar la conversión, el número de reacciones adicionales crece enormemente.

La complejidad es mucho mayor cuando se analiza la descomposición de hidrocarburos con mayor número de átomos de carbono que etano o propano, y aún más si se descomponen mezclas de hidrocarburos, por lo cual, modelos cinéticos basados en las reacciones reales no son utilizables.

Cuando se pirolizan fracciones petrolíferas producidas por destilación de crudos de petróleo (naftas, kerosenos, gas oil) el problema se complica aún más, ya que excepto para naftas muy ligeras la composición exacta en términos de componentes químicos individuales se desconoce, y sólo se conocen algunos ensayos normalizados de caracterización tales como: Peso específico, relación carbono/hidrógeno, contenido en especies químicas (parafinas, olefinas naftenos y aromáticos), curva de destilación, relación n-parafinas/i-parafinas, etc.

Se han intentado crear modelos cinéticos de la pirólisis de fracciones petrolíferas acudiendo a hipótesis simplificadoras. Por ejemplo, M. Hirato (39) establece que las fracciones petrolíferas sufren una

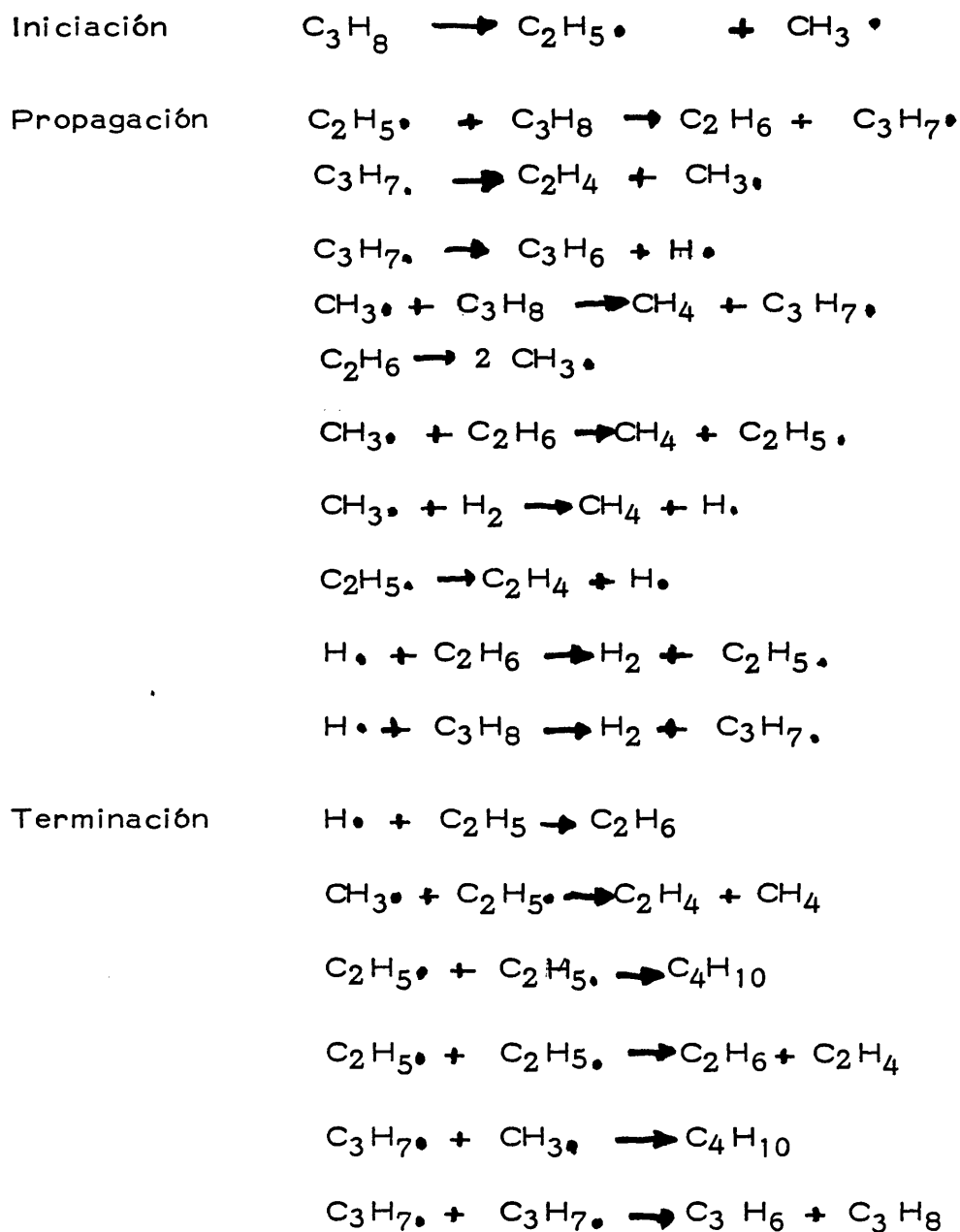
Tabla N° 20

Reacciones secundarias en la descomposición de etano.

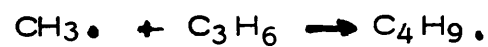
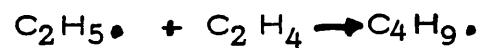
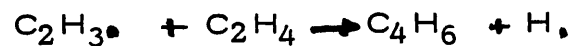
Formación de acetileno	$C_2H_3^\bullet \rightarrow C_2H_2 + H^\bullet$
Formación de metilacetileno	$C_2H_6 \rightarrow HC \equiv C - CH_3 + H_2$
Formación de propadieno	$C_2H_6 \rightarrow H_2C = C = CH_2 + H_2$
Formación de etano	$C_2H_5^\bullet + RnH \rightarrow C_2H_6 + Rn^\bullet$
Formación de propano	$H^\bullet + C_3H_6 \rightarrow n C_3H_7^\bullet$
	$C_3H_7^\bullet + RnH \rightarrow C_3H_8 + Rn^\bullet$

Tabla N° 21

Descomposición del propano por pirólisis



Secundarias :



serie de reacciones primarias, que producen hidrógeno, hidrocarburos desde metano a butano, y un hidrocarburo residual no convertido, y estos se descomponen a los productos finales por mecanismos conocidos.

A pesar de limitar el análisis a formaciones de gas inferiores al 30%, las ecuaciones de velocidad de reacción determinadas por Hirato y correspondientes a la segunda fase no son independientes de la calidad de la carga original, con lo cual no se resuelve el problema de obtener un modelo cinético absoluto.

En la actualidad, no es posible predecir los rendimientos obtenidos al descomponer termicamente hidrocarburos, mezclas de estas o fracciones petrolíferas a alta conversión a partir de los mecanismos de reacción fundamentales.

#### 2.3.4. Efecto de la Calidad de la Carga sobre los Rendimientos.

Los análisis de caracterización de la carga, fundamentalmente, los de contenido en especies químicas permiten cualitativamente predecir variaciones en los rendimientos finales, al comparar cargas a pirólisis.

En general puede decirse:

- Las parafinas normales tienden a descomponerse y producir, principalmente, etileno. Esta es la mejor carga para las plantas de pirólisis cuando el objetivo es obtener máximo rendimiento de etileno. En la Tabla Nº 22, se comparan los rendimientos obtenidos al pirolizar n-hexano y otros hidrocarburos de seis átomos de carbono. El rendimiento de etileno pasa de 45.2% para n-hexano a 29.3% para 2 metil - pentano y 22.7 para ciclo hexano.

Tabla N<sup>o</sup> 22

Pirólisis de n-hexano, 2-metil-pentano y ciclohexano  
(Peso %)

	n-Hexano	2-metil-pentano	Ciclohexano
Hidrogeno	0.8	1.4	1.6
Metano	15.2	22.4	2.5
Etileno	45.2	29.3	22.7
Propileno	14.0	22.8	16.2
Butenos	8.0	4.9	33.4 (*)
Pentanos	4.6	0.5	7.2
Otros	12.2	18.7	16.4

(\*) 44% de butadieno.

- Las parafinas isómeras producen menos etileno que las normales, aunque son todavía cargas aceptables; producen, al mismo tiempo, abundante propileno. En la Tabla Nº 22 se muestran datos de la pirólisis del 2 - metil-pentano.

- Las cicloparafinas producen rendimientos bajos de etileno y propileno, pero grandes cantidades de butadieno. En la Tabla Nº 22 se muestran datos de pirólisis del ciclohexano.

- Finalmente los aromáticos son muy refractarios a la pirólisis, y atraviesan el reactor sin convertirse; sufren únicamente reacciones de hidrodealquilación, por lo cual el contenido en benceno a la salida es mayor que el de la carga.

#### 2.3.5. Determinación Empírica de Rendimientos.

Es aparente la dificultad de obtener modelos cinéticos que reproduzcan los rendimientos obtenidos al pirolizar hidrocarburos (puros o mezclas) a alta severidad usando mecanismos basados en las reacciones de descomposición primarias y secundarias definidas con anterioridad. Por ello, los diseñadores de plantas de olefinas necesitan procesar las cargas deseadas y obtener así, en planta piloto, gráficos o ecuaciones empíricas que les permiten predecir los datos necesarios para el diseño.

Una de las primeras dificultades con que se encuentra el investigador es la de definir cual es el factor de severidad o extensión de la reacción de pirólisis.

Si se piroliza un componente puro, tal como etano, propano, n-butano, etc., en primera aproximación, la desaparición de la alimentación es una buena medida de la severidad con que se realiza la pirolisis,

aunque cuando ésta aumenta el efecto se enmascara al formarse etano, propano, n - butano etc. por reacciones secundarias de los productos de la pirólisis.

Cuando se pirolizan fracciones petrolíferas líquidas el método no es satisfactorio pues se forman como producto de la reacción abundantes componentes cuyo rango de destilación es igual al de la carga.

Existen numerosos parámetros empíricos, con mayor o menor fundamento teórico, que permiten definir la severidad de operación:

- El parámetro de severidad más sencillo es el rendimiento de etileno, y es válido hasta severidades altas. Ahora bien, a severidades muy altas, el etileno producido comienza a reaccionar masivamente para dar productos más pesados, o sea el rendimiento en etileno llega a disminuir al aumentar la severidad, después de pasar por un máximo bastante plano.

- Este inconveniente se resuelve utilizando como factor de severidad la relación de rendimientos propileno/etileno.

Es un excelente parámetro a severidades medias y altas, pero no a bajas, pues en este rango tanto el rendimiento de etileno como el de propileno crecen, y su relación es relativamente constante.

- ASF (Analytical Severity Function) definido por:

$$ASF = \frac{(CH_4) - (C_3H_6)}{(C_2H_4)}$$

En donde las concentraciones de los componentes a la salida de la planta se miden en moles %.

- KSF (Kinetic Severity Function) definido como

$$KSF = \int_0^t K_5 dt$$

en donde  $K_5$  es la constante de velocidad de reacción del n-pentano,  $\text{seg}^{-1}$ ;  $t$ , el tiempo en segundos.

Si se realiza una determinación de rendimientos para una carga cualquiera, en una planta con condiciones operatorias determinadas el KSF se obtiene integrando la ecuación anterior para el n-pentano, y de este modo quedan relacionados unos datos experimentales con un factor de severidad.

- Función de severidad de pirólisis (40), definido por

$$F = T t^{0.06}$$

en donde:  $T$  es la temperatura y  $t$  el tiempo de residencia en segundos calculado con los volúmenes a la salida del reactor y con las condiciones medias.

- Parámetro de colisión molecular (MCP) (41) definido por:

$$MCP = \int_0^t \frac{P^2}{T^{1.5}} dt$$

en donde:  $P$  es la presión parcial de hidrocarburos,  $t$ , el tiempo de residencia y  $T$ , la temperatura de pirólisis.

Este parámetro no parece ser suficiente, y por lo general, se usa conjuntamente con la relación propileno/etileno, antes mencionada.

Se han aplicado alguno de estos parámetros a datos de pirólisis obtenidos usando la nafta de la Tabla N° 23 como alimentación. En

T A B L A  2 3  

Análisis de una Nafta  
Hidrogenada

Peso específico (ASTM D-1298)                      0.7708

Destilación, °C (ASTM D-86)

PI	153
10 %	166
50 %	179
90 %	197
PF	208

Composición, Vol % (ASTM D-1319/D-2159)

Parafinas	57.0
Olefinas	0.0
Naftenos	41.2
Aromáticos	1.8

las Figuras N<sup>os</sup>. 10 a 13 se han representado los rendimientos de gasolina, metano, etileno, propileno y fracción C<sub>4</sub> frente a los factores de severidad, rendimiento en etileno, relación propileno/etileno, ASF y KSF.

Es evidente que el rendimiento en etileno no es satisfactorio, y que los otros tres son aceptables. Por razones de sencillez, en este trabajo, se utilizará la relación propileno/etileno, que está en línea con la práctica en la industria.

#### 2.4. Pretratamiento de Cargas.

Con anterioridad se ha visto, cualitativamente, cual es el efecto sobre los rendimientos de pirólisis de los diferentes tipos de hidrocarburos en la carga. Si se desea, como es normal, maximizar la producción de etileno, deberán procesarse cargas ricas en parafinas lineales y evitarse las ramificadas (productoras de propileno), cicloparafinas (productoras de fracción C<sub>4</sub>) y aromáticos (inertes). Estos últimos tienden no solo a ocupar espacio en el reactor, sino que inducen la polimerización y coquización de los tubos.

Puesto que el coste de la materia prima es alto y su disponibilidad ha disminuido con la crisis energética, hay un gran interés en procesos que permitan tratar la carga, con el fin de mejorar su calidad, y así optimizar la operación de la planta productora de etileno.

A continuación se describen algunos procesos para mejorar la calidad de la carga.

FIGURA N° 10  
RENDIMIENTOS PARA PIROLISIS DE NAFTA.

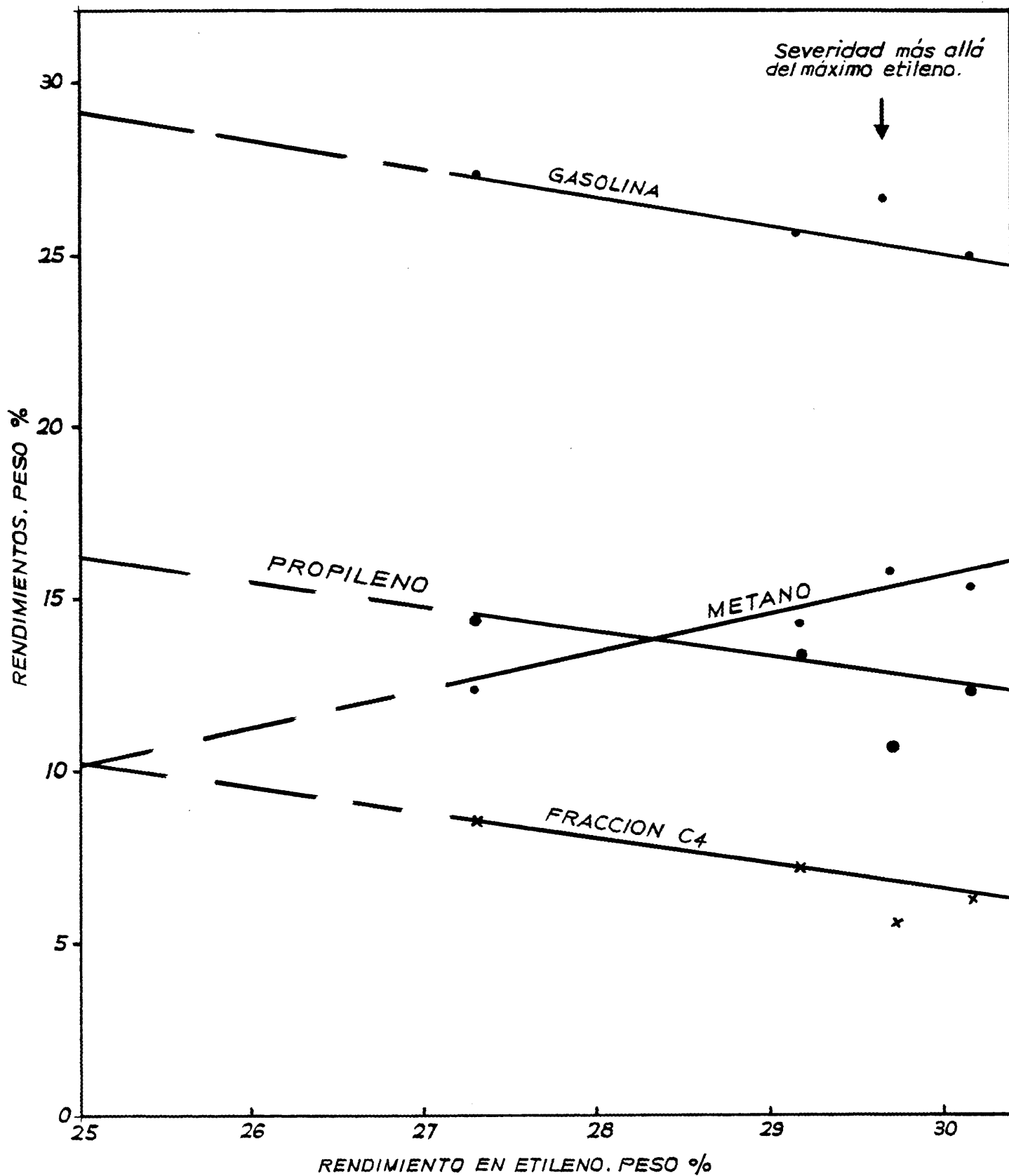


FIGURA N° 11

RENDIMIENTOS PARA PIROLISIS DE NAFTA

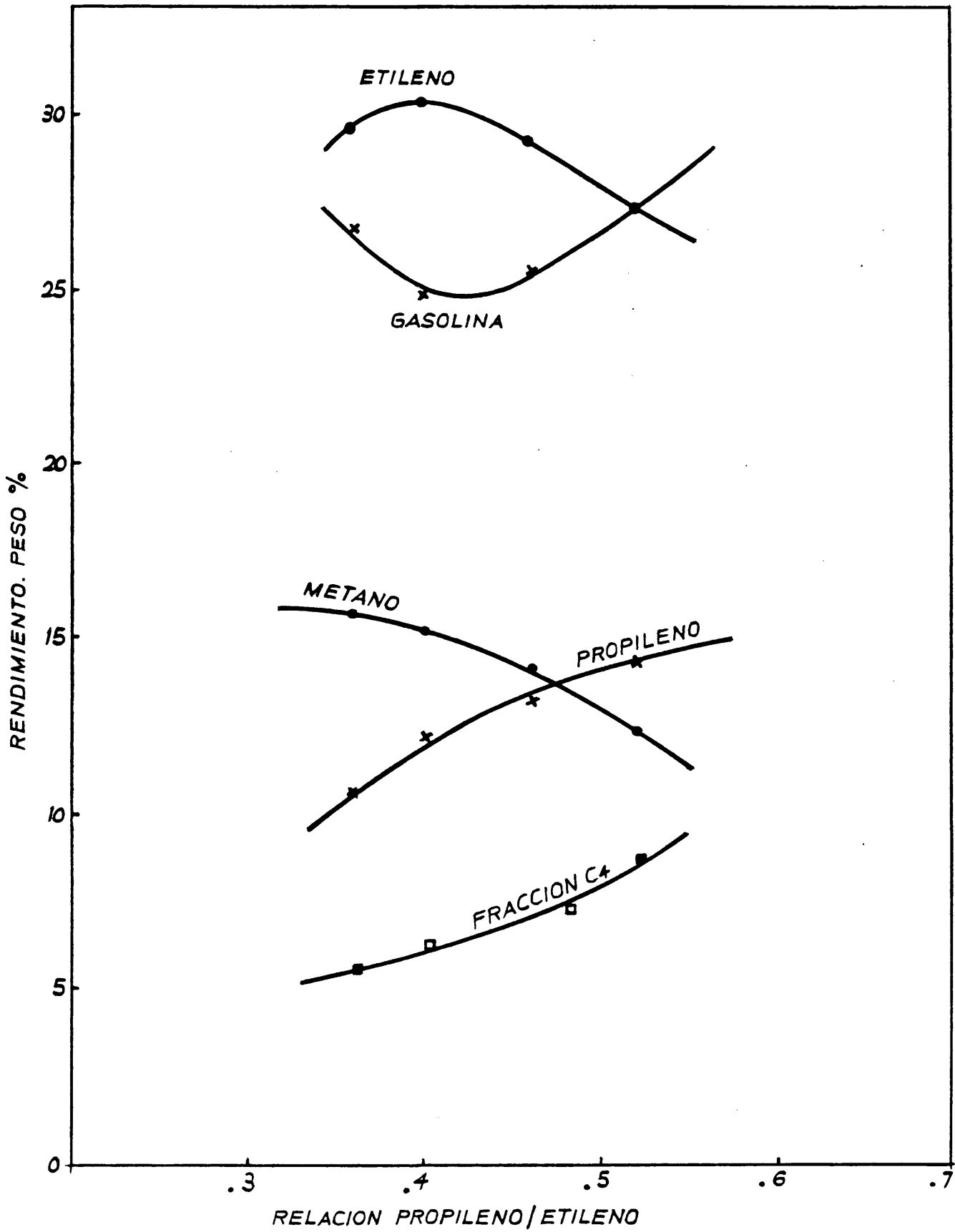


FIGURA N° 12

RENDIMIENTOS PARA PIROLISIS DE NAFTA

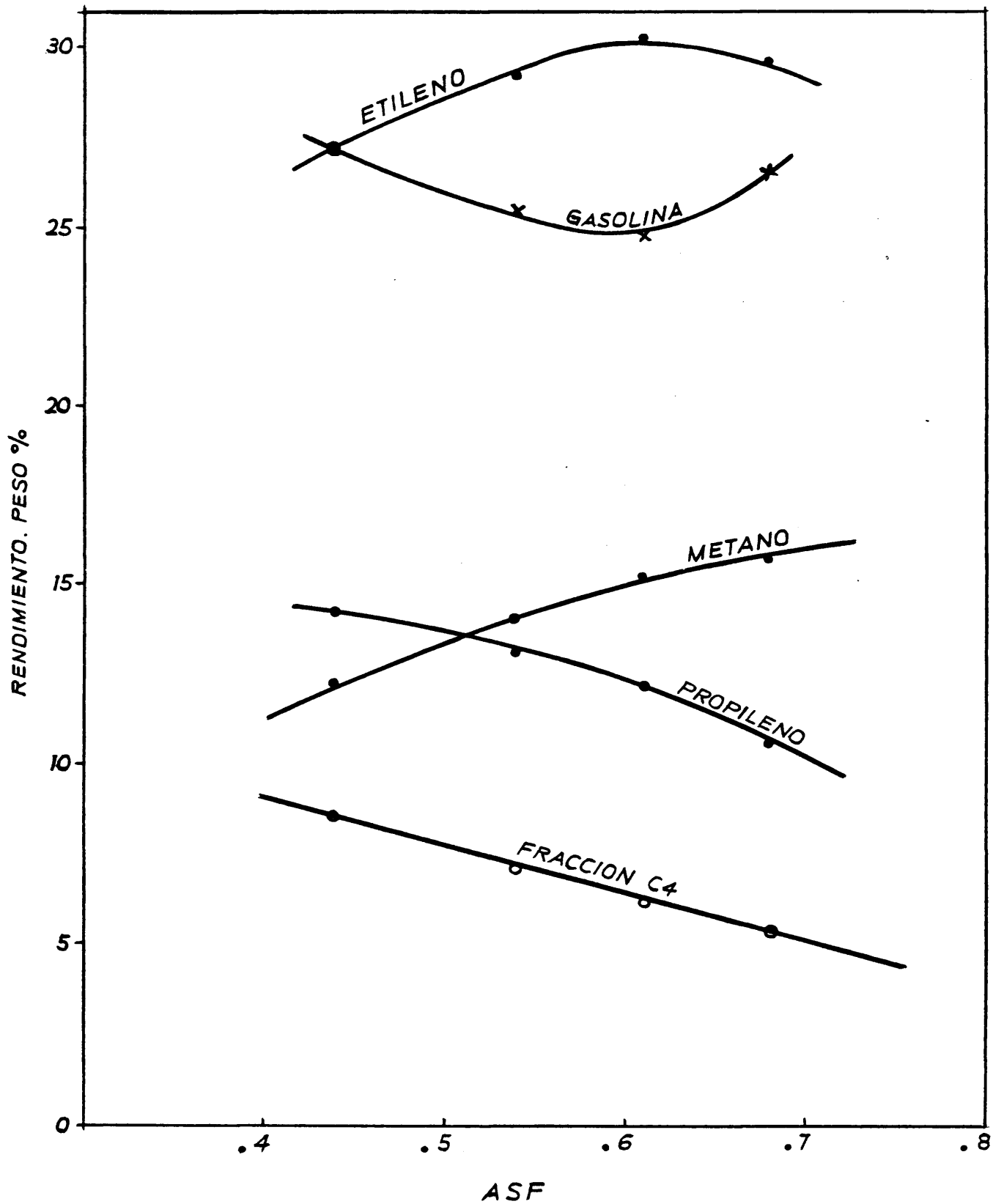
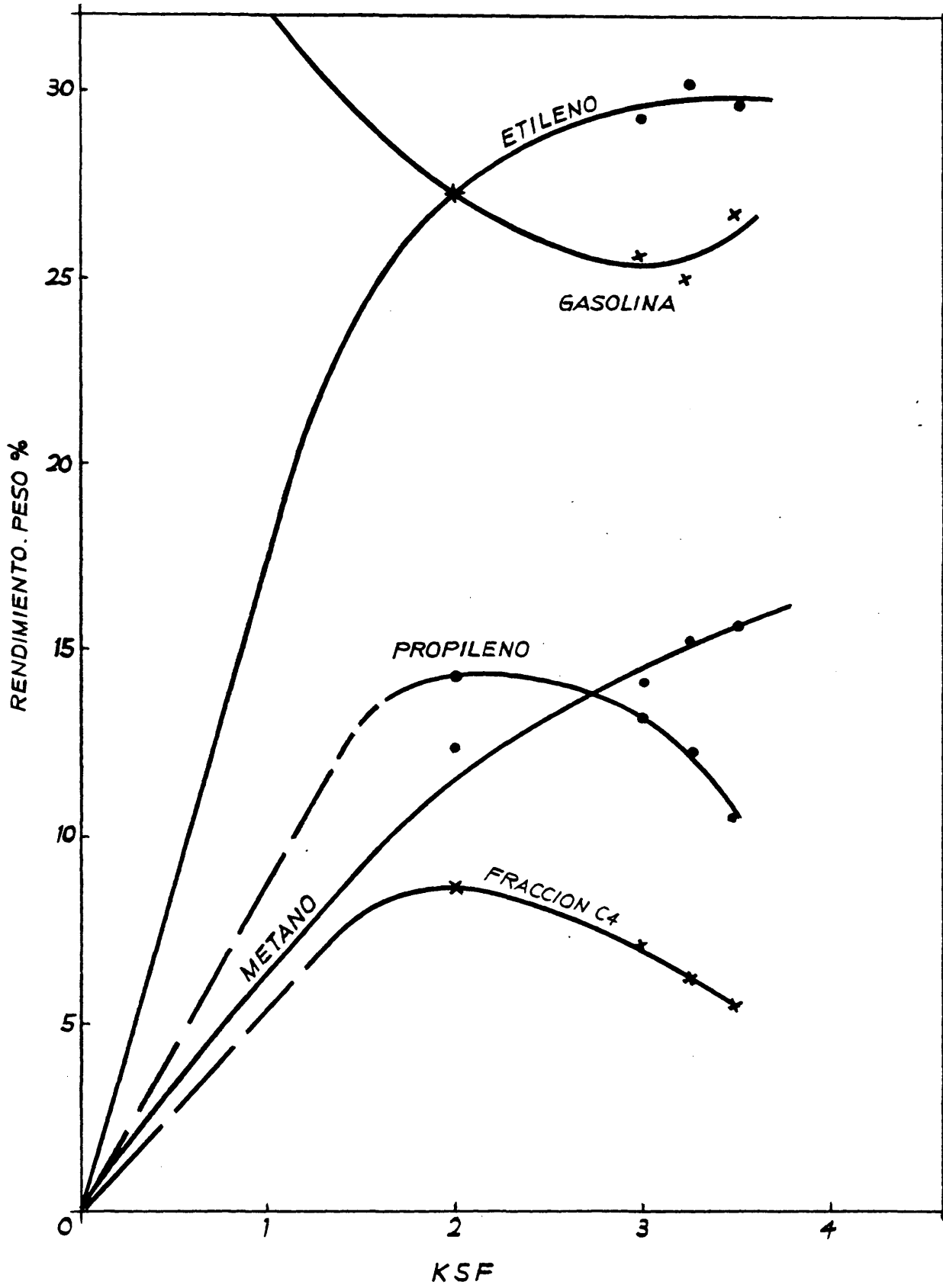


FIGURA N° 13

RENDIMIENTOS PARA PIROLISIS DE NAFTA



#### 2.4.1. Separación de Parafinas Normales de sus Isómeros.

Existen diversos procesos comerciales (42) (43) (44) fundamentalmente basados en la adsorción selectiva sobre tamices moleculares, que permite separar las parafinas normales de las ramificadas. Las primeras, como hemos visto, son excelentes alimentaciones para plantas de olefinas.

El coste de este tipo de plantas es muy elevado, y debe de encontrarse una aplicación importante para las isoparafinas a fin de lograr una operación aceptable económicamente. En el caso de utilizar naftas ligeras, sus componentes ramificados, los cuales según se muestra en la Tabla Nº 24 tienen índices de octano elevados y que pueden utilizarse en la formulación de gasolinas, puede llegarse a una situación que permita utilizar parafinas normales como carga a las plantas de olefinas.

#### 2.4.2. Extracción de Aromáticos.

Un método de mejorar la calidad de la carga es separar los aromáticos, cuyas propiedades negativas hemos ya indicado, de los no aromáticos. Esto puede lograrse, por ejemplo, por extracción de los aromáticos con un disolvente adecuado, tal como anhídrido sulfuroso líquido, furfural, n-metil pirrolidona, sulfolano, etc. usados industrialmente para mejorar la calidad del Keroseno, aceites lubricantes, etc.

Datos experimentales sobre este método han sido publicados (45). En la Tabla Nº 25 se muestran las propiedades, de un gas oil virgen, y el refinado producido por extracción con furfural. Los rendimientos de ambos gas oils sometidos a pirólisis (relación propileno/etileno de 0.52) se encuentran en la Tabla Nº 26.

La mejora de rendimientos es poco importante, y se dispone

Tabla N° 24

Número de Octano de componentes puros.

Componentes	Número de Octano Research (ASTM D- 2699)
n-pentano	61.7
i-pentano	92.3
n-hexano	24.8
2, 2-dimetil butano	91.8
3 - metil pentano	74.5
n-heptano	0
2.2.4-Trimetil pentano	100

Tabla N° 25

Composición de un gas-oil no tratado y refinado  
con furfuroi

	Gas-Oil	Refinado
Peso específico	0.8470	0.8210
Azufre, Peso%	1.01	0.32
Componentes, Peso%		
Saturados	77.1	83.6
Aromáticos	22.9	16.4
Destilación, ASTM		
D-86, °C		
PI	222	227
10%	262	261
50%	291	293
90%	332	355
PF	349	352

Tabla N° 26

Rendimientos correspondientes a la relación  
propileno/etileno de 0.52  
(Peso %)

	Gas-oil	Refinado
Hidrogeno	0.51	0.52
Metano	9.66	10.36
Etileno	24.56	24.77
Propileno	12.70	12.84
Butenos	2.93	2.64
Butadieno	4.75	4.86
Gasolina	16.81	18.01
Fuel Oil	22.65	20.40

como subproducto un gas oil aromático y de alto contenido en azufre, sin utilización específica, lo cual hace que la economía conjunta extracción-producción de olefinas sea insatisfactoria.

#### 2.4.3. Hidrogenación.

Otro método de destruir los aromáticos de la carga es sometiendo a un proceso de hidrogenación selectiva sobre catalizador y convertirlos en cicloparafinas.

Estos últimos no son los componentes mejores para producir etileno, pero son mucho mejores que los aromáticos.

Existen numerosos catalizadores comerciales capaces de convertir selectivamente aromáticos en cicloparafinas (46) (47) (48) (49).

En la Tabla Nº 27 se muestran las propiedades de una nafta virgen, y la misma después de ser hidrogenada sobre un catalizador comercial. Los rendimientos para ambas naftas a la misma severidad (relación propileno/etileno de 0.4) se muestran en la Tabla Nº 28. Existe entre otros un aumento importante en la producción de etileno y butadieno, y una importante disminución en la de fuel oil.

#### 2.4.4. Hidrocracking.

La hidrogenación antes indicada puede realizarse sobre catalizadores craqueantes; en este caso no solo los aromáticos se saturan y convierten en cicloparafinas, si no que existe ruptura e hidrogenación de moléculas, con lo que se aligera la carga y se aumenta su contenido en hidrógeno.

Tabla N° 27

Composición de una nafta y su producto  
de hidrotreamiento

	Nafta	Nafta Hidrotreamada
Peso Específico ASTM D-1298	0.7825	0.7708
Destilación, ASTM D-86		
D-86. °C		
PI	154	153
10%	167	166
50%	180	179
90%	196	197
PF	206	208
Composición, vol % ASTM D-1319/D-2159		
Parafinas	57.8	57.0
Olefinas	0	0
Naftenos	22.2	41.2
Aromáticos	20.0	1.8

Tabla N° 28

Rendimientos correspondientes a la relación

propileno/etileno de 0.4

(Peso %)

	Nafta	Nafta hidrotratada.
Hidrógeno	0.81	0.86
Metano	14.01	15.15
Etileno	27.66	30.18
Propileno	11.06	12.10
Butenos	1.51	1.52
Butadieno	3.71	4.60
Gasolina	26.90	24.95
Fuel Oil	8.53	4.47

## 2. 5. Objeto y alcance de la presente investigación

Dada la importancia del proceso de pirólisis de mezclas de hidrocarburos para la producción de etileno, puesta de manifiesto anteriormente y demostrada la conveniencia de someter a dichas mezclas a algún tipo de pretratamiento encaminado a aumentar la selectividad de las reacciones de pirólisis hacia los productos más valiosos (en este caso el etileno), se ha considerado de interés el estudio de la pirólisis de diversas fracciones petrolíferas, tanto vírgenes como sometidas al pretratamiento de hidrogenación selectiva.

Dicho tratamiento de hidrogenación, encaminado a reducir el contenido en aromáticos de la carga inicial, resulta satisfactorio desde el punto de vista económico, como se puso de manifiesto recientemente (50), - pues al mejorar la calidad de la carga se aumenta la economía de la producción de etileno y coproductos.

Para la realización de los experimentos se ha considerado conveniente utilizar una instalación a escala de planta piloto, por saberse fundadamente que los resultados a dicha escala reproducen muy aceptablemente - los obtenidos en planta industrial (51).

Se pensó que las materias primas para este estudio deberían ser tres fracciones petrolíferas que abarcasen un amplio intervalo de puntos de ebullición. Pensando en la Refinería de ENPETROL en Puertollano, dichas fracciones podrían ser las tres siguientes, procedentes de la destilación de un crudo de Oriente Medio:

- |                       |                   |
|-----------------------|-------------------|
| - Nafta pesada        | (p. e. 154-206°C) |
| - Kerosena            | (p. e. 201-243°C) |
| - Gas-oil atmosférico | (p. e. 240-351°C) |

Estas fracciones hidrogenadas mediante catalizadores selectivos, se podrían utilizar para estudiar la influencia del tratamiento de hidrogenación sobre la distribución final de productos de pirólisis.

El programa de experimentos planteado fué el siguiente:

1. Pirólisis de fracciones petrolíferas vírgenes
  - a) Pirólisis de nafta.
  - b) Pirólisis de Keroseno.
  - c) Pirólisis de gas-oil.
  
2. Pirólisis de fracciones petrolíferas desaromatizadas.
  - a) Pirólisis de nafta hidrogenada.
  - b) Pirólisis de Keroseno hidrogenado.
  - c) Pirólisis de gas-oil hidrogenado (a 3 niveles)

Para cada una de estas ocho fracciones (3 vírgenes y 5 hidrogenadas) se estudiaría la posible influencia del perfil de temperatura dentro del horno, manteniendo sensiblemente constantes los caudales y proporción de las dos corrientes de alimentación (fracción petrolífera y vapor de agua). Para cada fracción, se podría desarrollar un mínimo de tres experimentos, variando el gradiente de temperatura.

Por otra parte, al objeto de disponer de correlaciones útiles para determinar rendimientos de cada producto de la pirólisis, dada la enorme dificultad de obtener esta información a partir de las ecuaciones de velocidad del complejo modelo cinético, se consideró podría ser de interés desarrollar unas ecuaciones empíricas basadas en los siguientes factores:

- Factor de severidad de la pirólisis, (relación propileno/etileno).
- relación carbono/hidrógeno de la carga.

- Contenido en aromáticos de la misma.
- Peso específico de la carga.

Dichas correlaciones podrían utilizarse para determinar el rendimiento en etileno y en otros coproductos de pirólisis, para cualquier posible fracción petrolífera, de la que se necesitarían como datos los cuatro factores acabados de citar.

Para poder llevar a cabo la parte experimental de este programa, se necesitaría instalar un equipo a escala de planta piloto, semejante a los ya desarrollados en otros países para estos fines, y un adecuado sistema de análisis cuya descripción y funcionamiento se detallan mas adelante.

### 3. APARATO, MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

Las experiencias fueron realizadas en una planta diseñada por el Institute of Gas Technology (IGT) de Chicago, Estados Unidos. El efluente del reactor fué enviado a un sistema de toma de muestras desarrollado y patentado por la Empresa Nacional Calvo Sotelo (hoy Empresa Nacional del Petróleo), y la muestra de gas analizada por la técnica de cromatografía de gases en un cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5832 A.

#### 3.1. Planta Piloto.

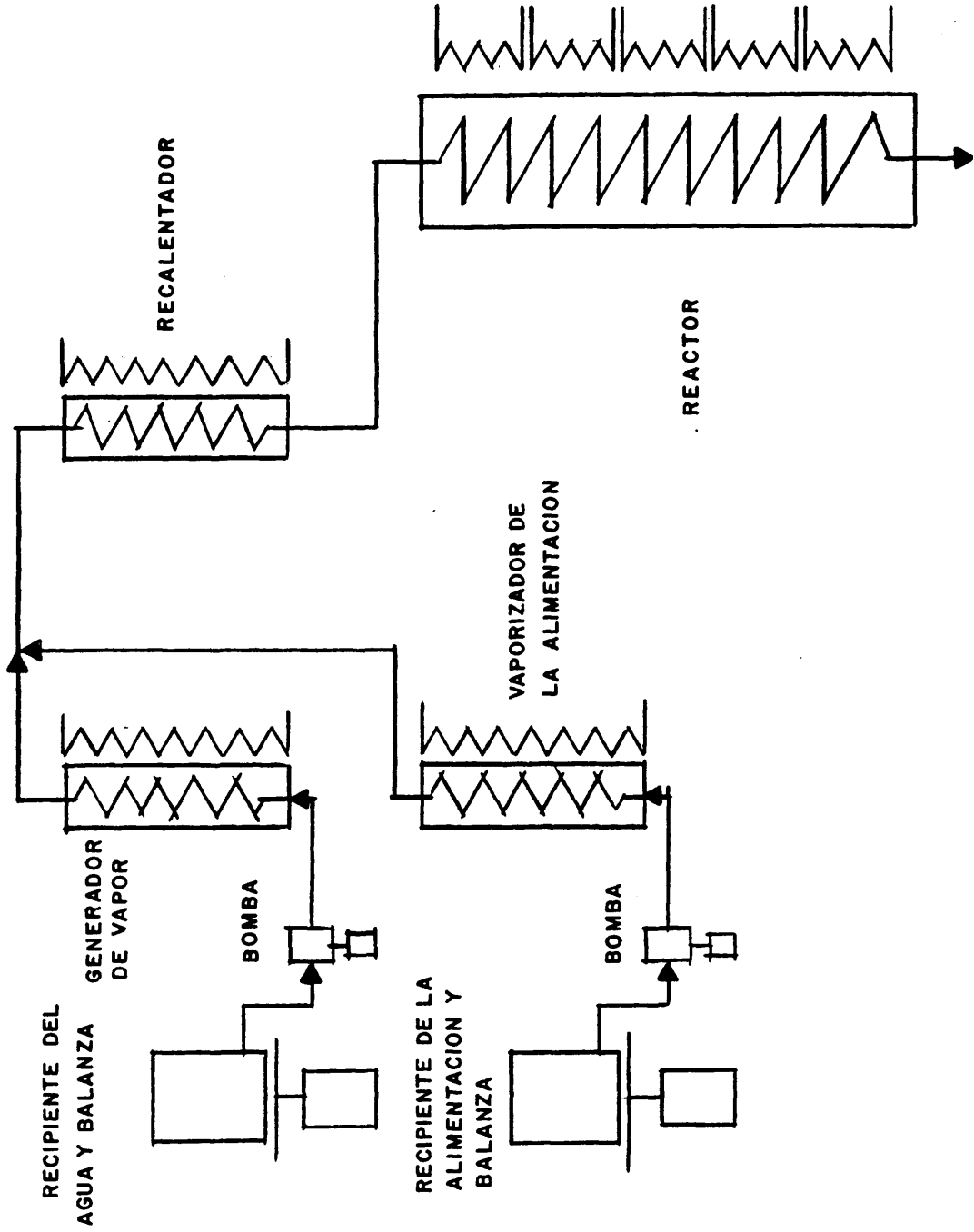
Un esquema de la planta piloto se encuentra en la Figura N° 14. Esta planta piloto es una unidad de pirólisis en la cual una alimentación (hidrocarburo) es mezclada con vapor de agua y calentada bajo presión. Los productos de la reacción son una corriente gaseosa y una corriente líquida.

Cada prueba se realiza bajo unas condiciones operatorias predeterminadas. Estas condiciones son:

- Tipo de carga.
- Caudal de carga.
- Caudal de vapor de agua.
- Presión de salida del reactor.
- Perfil de temperaturas del reactor.

**FIGURA N° 14**

ESQUEMA DE LA PLANTA PILOTO



Cuando no se está realizando una prueba, la unidad se mantiene en condiciones de descanso, en las cuales la temperatura del reactor se mantiene entre 600 °C y 750 °C, para alargar la vida del tubo.

Para pasar de las condiciones de descanso a las de operación, se procede del modo siguiente:

En primer lugar se bombea agua del recipiente de alimentación a través del generador de vapor, recalentador y reactor. El calor suministrado al reactor se aumenta lentamente hasta conseguir que las temperaturas del mismo alcancen las deseadas para la prueba. Simultáneamente se calientan el generador de vapor, recalentador y vaporizador de la alimentación.

Cuando se logra que el agua circule a través del generador de vapor y se convierta totalmente en vapor antes de su entrada en el reactor, se comprueba durante treinta minutos que se ha logrado el perfil de temperaturas y que no existe una pérdida de presión anormalmente alta en el reactor.

Si la situación del reactor es correcta (no hay obstrucciones y el suministro de calor es suficiente), se comienza a inyectar alimentación al vaporizador y el vapor producido se ventea. Cuando se consigue que tanto el caudal de agua como el de carga coincidan con los deseados, se comienza a inyectar la alimentación al vapor de agua, antes del recalentador. La mezcla hidrocarburo/vapor de agua pasa entonces a través del recalentador y reactor.

Se ajustan de nuevo las temperaturas del reactor hasta conseguir el perfil deseado. Finalmente la presión de salida del reactor se controla por medio de una válvula reguladora.

Las condiciones experimentales se mantienen durante dos horas. En este período se toman los datos necesarios, y se realizan como mínimo dos análisis cromatográficos.

Una vez terminado el período de operación, se corta la inyección de alimentación y se procede a decoquizar el reactor, para eliminar los residuos carbonosos depositados en el mismo. El procedimiento consiste en continuar la inyección de vapor de agua y elevar la temperatura del reactor a 980°C durante treinta minutos. Cuando la decoquización termina se vuelve a las condiciones de descanso antes de iniciar una nueva prueba.

El caudal de inyección de agua y alimentación se mide por pesada directa y continua. Dos recipientes, uno que contiene la alimentación y otro agua destilada se encuentran sobre sendas balanzas. Los líquidos se inyectan a la planta piloto por medio de bombas.

El reactor se calienta por medio de un horno eléctrico formado por cinco resistencias independientes, montadas sobre dos medios cilindros. Cuando el horno está cerrado, ambas partes forman un cilindro cuyo diámetro exterior es de 41.9 centímetros y su altura de 1.245 metros.

Cada mitad del cuerpo del horno tiene cinco calentadores, formado cada uno de ellos por un alambre de nicrom arrollado e introducido en unas ranuras cortadas en el refractario cerámico que forma el cuerpo. Entre el refractario cerámico y el horno existe material aislante.

Cada calentador está conectado eléctricamente en paralelo con el correspondiente de la otra mitad, formando ambos una zona de calefacción. Cuando el horno está cerrado, las cinco zonas forman un cilind

dro de 1.22 metros de alto por 12.7 centímetros de diámetro, en cuyo interior se coloca el reactor.

La zona de calefacción número 1 es la primera (y superior del horno) y tiene una longitud de 30.5 centímetros y una potencia de 5000 vatios. Calienta, aproximadamente, el 25% del reactor.

La zona de calefacción número 2 tiene una longitud de 25.4 centímetros y una potencia de 5000 vatios. Calienta de nuevo, un 25% del reactor.

La zona de calefacción número 3, es similar a la número 2.

La zona de calefacción número 4, es también de 25.4 centímetros y tiene una potencia de 5000 vatios. Calienta el 25% restante del reactor, excepto los últimos 40.6 centímetros.

La zona de calefacción número 5, es la última (e inferior), tiene una longitud de 12.24 centímetros y una capacidad de 7500 vatios. Calienta los últimos 40.6 centímetros del reactor.

La potencia suministrada a cada zona de calefacción se regula variando el voltaje suministrado por medio de cinco transformadores variables, consiguiéndose de este modo mantener la temperatura deseada.

Existen además tres hornos idénticos utilizados para el recalentador, generador de vapor y vaporizador de alimentación. Los cuerpos cilíndricos del horno están fabricados de material aislante y sus dimensiones son 48.3 centímetros de diámetro exterior, 12.7 centímetros de diámetro interior y 66 centímetros de altura. Su construcción es similar al horno del reactor. La potencia total es de 5000 vatios y está formado por dos alambres (uno en cada mitad del horno) conectados en para-

lelo. De nuevo, la potencia se controla por medio de transformadores variables.

Los serpentines correspondientes al recalentador, generador de vapor y vaporizador de la alimentación están formados por 6.1 metros de tubo de aleación Incoloy 800, cuyo diámetro exterior es de 0.952 centímetros y el interior de 0.523 centímetros. Unos 5.2 metros de tubo se arrollan alrededor de un tubo de acero inoxidable de 9.52 centímetros, de diámetro exterior.

El serpentín del reactor es también de aleación Incoloy 800 pero su longitud es de 13.72 metros.

La temperatura a lo largo del reactor se mide por medio de seis termopares de cromel-alumel. El primero se encuentra a la entrada del reactor, el segundo en un punto correspondiente al 25.9% del mismo, el tercero en el punto correspondiente al 49.4%, el cuarto, al 72.9%, el quinto al 96.5%, y el sexto a la salida del reactor. Se opera siempre con temperaturas idénticas en los termopares quinto y sexto.

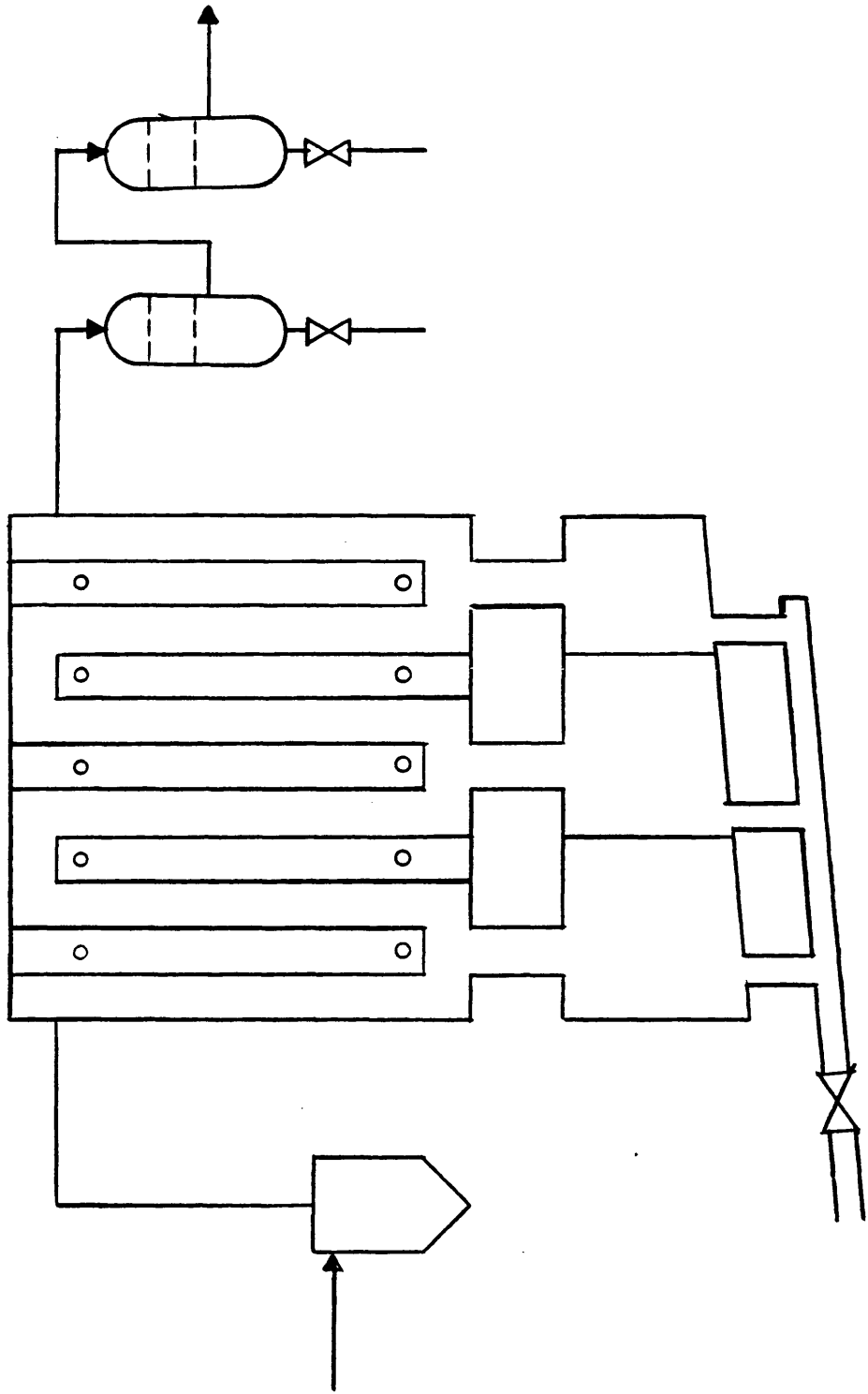
### 3.2. Sistema Tomamuestras.

El sistema de toma de muestras está patentado (52) y ha sido descrito en detalle en la bibliografía (53) (54). Un esquema de este sistema se muestra en la Figura N<sup>o</sup> 15.

El efluente del reactor se envía a un sistema tomamuestras que consta de varias secciones, un ciclón, una caja refrigeradora, un colector de condensados y un sistema rompenieblas.

**FIGURA N° 15**

**SISTEMA TUMAMUESTRAS**



La corriente gaseosa pasa por el ciclón con el fin de separar las partículas sólidas en suspensión, como por ejemplo partículas de coque, que podrían producir obstrucciones en el dispositivo de toma de muestras.

Los gases procedentes del ciclón entran a continuación en la parte superior de la caja de refrigeración en donde se enfrían hasta una temperatura inferior a 20°C.

La caja refrigeradora es de forma paralelepípedica, está provista en su interior de varias cámaras paralelepípedicas de altura inferior a la de la caja refrigeradora, separadas entre sí y unidas alternativamente a las caras horizontales superior e inferior de la caja, por el interior de las cuales circula agua de refrigeración. Entre estas cajas pasan los gases efectuando un largo recorrido en zig-zag, que permite disponer de una larga superficie de refrigeración. El agua de refrigeración circula a contracorriente con los gases.

Al ponerse en contacto los gases con las superficies refrigeradas se produce la condensación de los componentes más pesados y del vapor de agua, los cuales se recogen en el colector de condensados, situado debajo de la caja refrigeradora. Este colector es una caja de forma troncopiramidal irregular, colocada horizontalmente, que está dividida por tabiques verticales en varios compartimentos independientes que impiden la circulación de los gases a través del colector, forzándose a pasar por la caja refrigeradora.

El colector presenta un desnivel longitudinal y las paredes del fondo, al estar inclinadas hacia el centro, impiden que los productos líquidos queden retenidos.

Los condensados se extraen por medio de una tubería dotada de una válvula.

Los gases no condensados salen por la parte superior de la caja refrigeradora, a veces en forma de una espesa niebla, debido al arrastre de partículas líquidas. Para eliminar estas nieblas se hacen pasar por uno o más recipientes cilíndricos montados en serie, y provistos, en su interior, de dos o más placas porosas. En su parte inferior estos cilindros llevan tubos provistos de llaves.

De este modo se consigue un gas transparente y frío que se puede analizar por cromatografía, determinar su densidad en un aparato continuo calibrado y medir su volumen en un medidor de gases, y un líquido que se recoge, pesa y somete a posterior análisis.

### 3.3. Método Analítico.

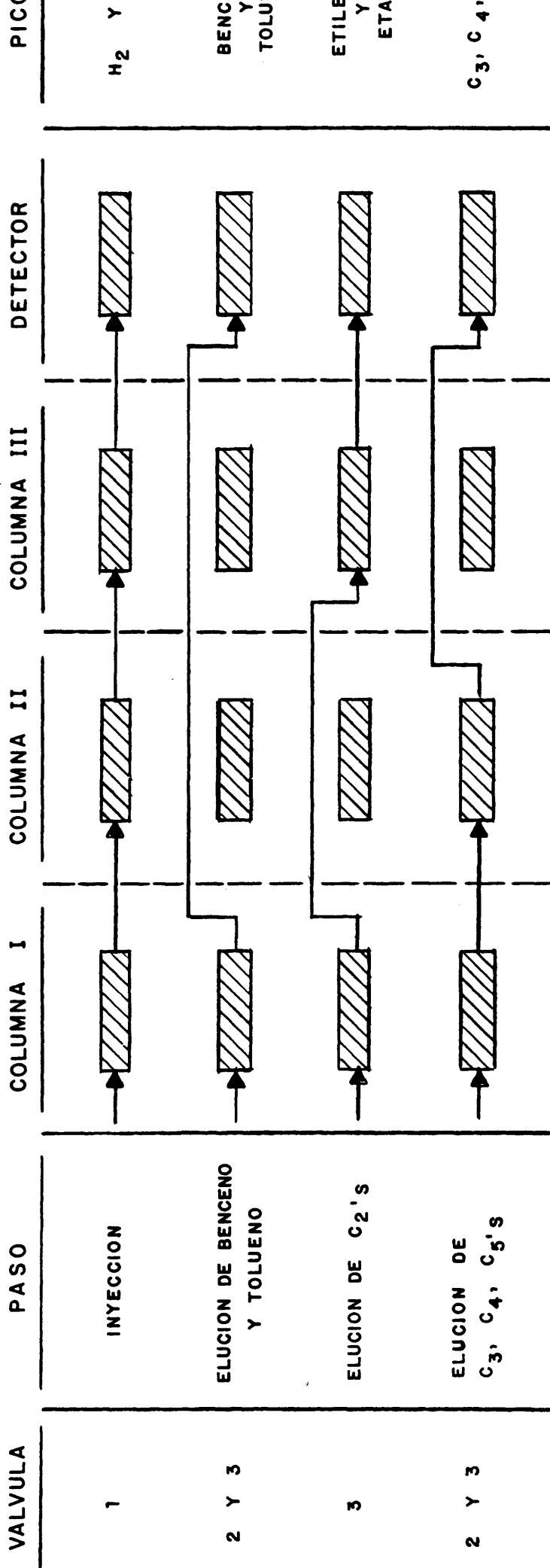
A causa de la cantidad y variedad de componentes que forman la fracción gaseosa obtenida en el tomamuestras no es posible realizar la separación de todos y cada uno de los componentes en una sola columna. El problema ha sido resuelto usando un solo cromatógrafo con un detector de conductividad térmica y tres columnas cromatográficas.

El cromatógrafo utilizado posee tres válvulas (una de ellas con la muestra de 0.25 ml), que permiten aislar las columnas. Además se dispone de una columna de referencia, tres columnas cromatográficas, un registrador - integrador y un sistema de programación.

La secuencia de elución para los diferentes componentes se muestra en la Figura Nº 16. Por medio de la válvula 1 se inyecta la mues

# FIGURA Nº 16

## SECUENCIA DE ELUCION



tra, que atraviesa las tres columnas en serie, con lo que se detectan los picos correspondientes a hidrógeno y metano.

Con ayuda de las válvulas 2 y 3 se aíslan las columnas 2 y 3 y se eluyen de la 1 benceno y tolueno, que se detectan.

Una vez se ha obtenido el pico del tolueno la válvula 3 conecta la columna 3 con la 1, con lo que se eluyen etileno y etano.

Tras el pico del etano, y por acción de las válvulas 2 y 3 se ponen las columnas 1 y 2 en serie, y se obtienen los picos de los restantes compuestos (hidrocarburos de 3, 4 y 5 átomos de carbono).

Las condiciones operatorias del cromatógrafo se encuentran en la Tabla 29, los factores volumétricos de respuesta que se han utilizado se encuentran en la Tabla Nº 30, y un cromatograma típico en la Figura Nº 17.

La desviación standard relativa del método analítico oscila entre 0,5% para metano, etileno, etano y propileno hasta 4% para cis - buteno - 2, pero en valor es generalmente del orden del 1%.

#### 3.4. Materiales.

En las 27 experiencias realizadas se han usado como base tres diferentes fracciones petrolíferas vírgenes, denominadas nafta pesada keroseno y gas oil, obtenidas en la Refinería de Puertollano por destilación de crudos de Oriente Medio.

Estas fracciones vírgenes se sometieron a hidrogenación

TABLA N° 29

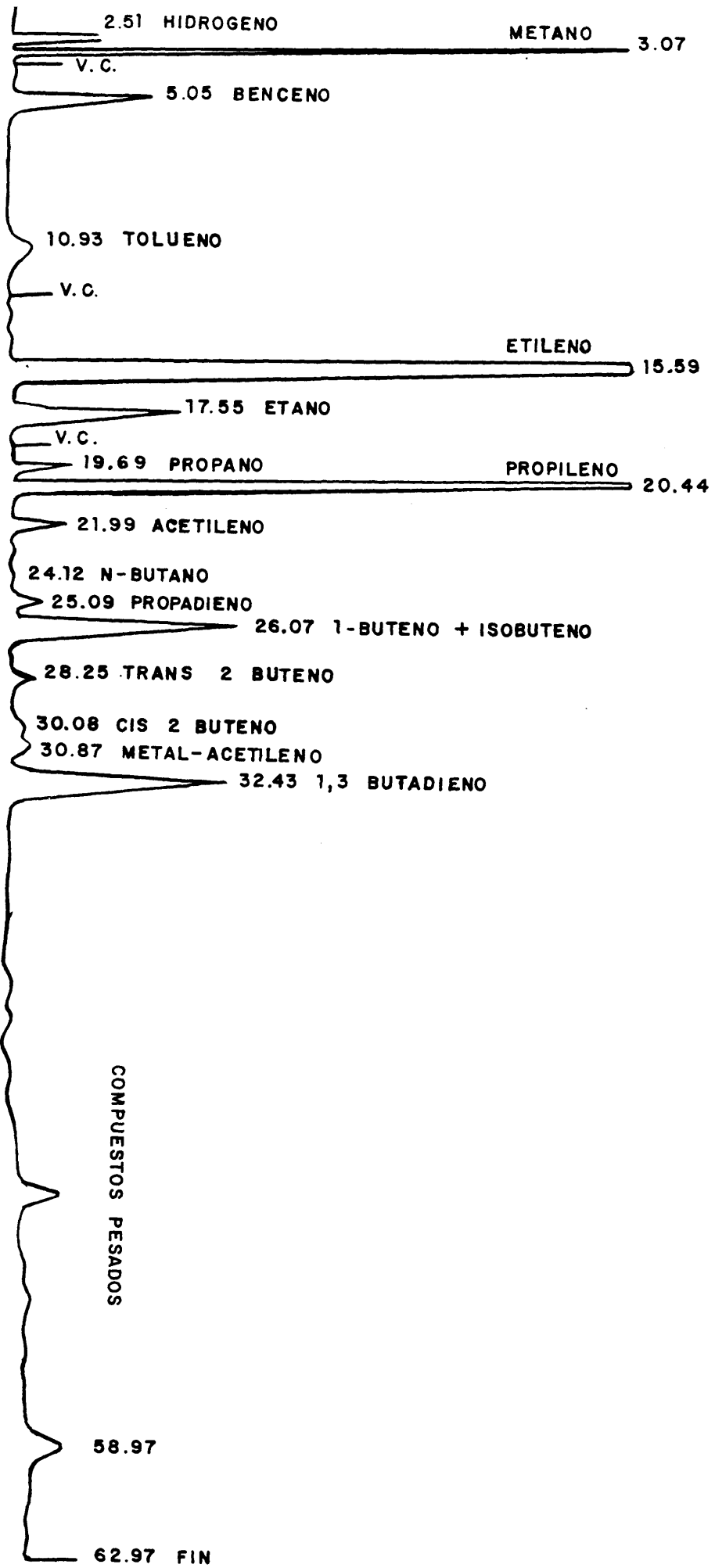
Condiciones Operatorias del Cromatógrafo

Gas portador	Helio
Presión de entrada	100 psi
Caudal de gas portador	50 ml/min
Temperatura del detector	100° c
Temperatura del Horno:	
Inicial	30°C durante 37 min.
Programación	5°C/min.
Final	70°C
Temperatura en la válvula de inyección	Ambiente
Volumen de muestra	0.25 ml

TABLA N° 30

Factores volumétricos de respuesta

Hidrógeno	1.9700
Metano	0.0502
Etano	0.0354
Etileno	0.0359
Propano	0.0274
Propileno	0.0277
Acetileno	0.0364
Propadieno	0.0339
Buteno-1 e i-Buteno	0.0224
Cis - buteno - 2	0.0226
Trans - buteno. 2	0.0217
Butadieno 1.3	0.0232
N-Butano	0.0219
Benceno	0.0179
Tolueno	0.0155
Pesados	0.200
Metil - acetileno	0.0310



CROMATOGRAMA TIPICO

FIGURA Nº 17

selectiva en planta piloto con el fin de disminuir el contenido en aromáticos de las mismas. Tanto la nafta como el keroseno fueron hidrogenados sobre un catalizador comercial selectivo de níquel, el gas oil fue hidrogenado a tres niveles distintos sobre un catalizador comercial hidrocraqueante en condiciones suaves (baja temperatura, alta velocidad espacial).

Los análisis completos de las fracciones vírgenes e hidrogenadas se muestran en las Tablas 31 a 33.

Tabla N° 31

Análisis de la Nafta Pesada

<u>Análisis</u>	<u>Método</u>	<u>Virgen</u>	<u>Hidrogenada</u>
Peso específico 15.6/15.6°C	ASTM D-1298	0.7825	0.7708
Destilación °C	ASTM D-86		
Punto Inicial		154	153
5%		164	162
10%		167	166
20%		171	170
30%		174	172
40%		177	176
50%		180	179
60%		183	183
70%		187	186
80%		191	191
90%		196	197
95%		201	202
Punto final		206	208
Residuos, Vol%		1.2	1.8
Pérdidas, Vol%		0.8	0.2
Azufre, ppm	ASTM D-1266/D-2785	740	1
Composición, Vol%	ASTM D-1319/D-2159		
Parafinas		57.8	57.0
Olefinas		0.0	0.0
Naftenos		22.2	41.2
Aromáticos		20.0	1.8

Tabla N° 32

Análisis de Keroseno

<u>Análisis</u>	<u>Metodo</u>	<u>Virgen</u>	<u>Hidrogenado</u>
Peso Especifico 15.6/15.6°C	ASTM D-1298	0.8068	0.7929
Destilación, °C	ASTM D-86		
Punto Inicial		201	206
5%		211	216
10%		214	219
20%		216	225
30%		219	228
40%		221	231
50%		224	233
60%		225	236
70%		227	239
80%		230	242
90%		234	247
95%		239	254
Punto Final		243	263
Residuo Vol %		1.4	1.5
Pérdidas Vol %		0.6	0.5
Azufre, Peso%	ASTM D-1266	0.21	-
ppm	ASTM D-2785	-	Menor 1 ppm
Composición, Vol %	UOP-273		
Parafinas		52.8	59.0
Olefinas		0.0	0.0
Naftenos		28.4	41.0
Aromáticos		18.8	0.0

Tabla N° 33

Análisis del Gas Oil

Hidrogenado

<u>Análisis</u>	<u>Método</u>	<u>Virgen</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Peso Específico 15.6/15.6°C	ASTM D-1298	0.8486	0.8344	0.8267	0.8256
Viscosidad Cst a 50°C	ASTM D-445	3.36	2.92	2.99	2.91
Cst a 100°F		4.42	3.71	3.91	3.81
Punto de anilina, °C	ASTM D-611	73.5	75.1	82.0	85.4
azufre total, ppm	ASTM D-1266/D-2785	10,000	5	Menor 0.5	Menor 0.5
Componentes, Peso %	ASTM D-2549				
Hidrocarburos saturados		71.1	74.9	84.5	90.4
Aromáticos		28.9	25.1	15.5	9.5
Destilación, °C	ASTM D-86				
Punto Inicial		240	214	193	194
5%		260	238	235	229
10%		270	253	248	245
15%		288	278	272	273
20%		299	292	287	288
25%		314	307	302	304
30%		337	329	328	330
35%		347	342	339	342
Punto Final		351	346	343	343

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las ocho fracciones petrolíferas (tres vírgenes y cinco hidrogenadas) fueron pirolizadas en planta piloto a diferentes severidades. Únicamente se aceptaron, como válidas aquellas experiencias en que el balance global (suma de productos/alimentación) difería en menos del 4%. Estas discrepancias sobre el 100% se deben a errores de medida, de análisis y fundamentalmente a las dificultades de separar el agua emulsionada con los hidrocarburos líquidos que se obtienen en la toma de muestras.

Las condiciones experimentales de las diferentes pruebas se muestran en las Tablas N<sup>os</sup>. 34 a 114.

Los rendimientos cromatográficos fueron convertidos a rendimientos en peso sobre la fracción gaseosa y posteriormente, teniendo en cuenta el rendimiento de producto líquidos, a rendimientos en peso sobre el total.

La fracción líquida fue fraccionada en dos cortes, uno de gasolina de punto final 204°C, y otro de fuel oil. De este modo se reprodujeron, a escala de laboratorio, las condiciones en plantas industriales.

Finalmente los rendimientos de los diversos componentes se agruparon en fracciones de interés industrial. Las Tablas n<sup>os</sup> 115 a 118 resumen los rendimientos en peso de estas fracciones, basados en los datos de las 27 experiencias realizadas.

TABLA N° 34

Experiencia N° 1

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.480
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.036
Relación vapor/hidrocarburo	0.70
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.80
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	738
T 3	778
T 4	819
T 5	876
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.937
Peso molecular	27.066

\* Aire = 1

TABLA N° 35

Experiencia N° 1

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.665
Metano	26.904
Etano	4.225
Etileno	33.601
Propano	0.421
Propileno	10.998
Acetileno	0.629
n - Butano	0.019
Propadieno	0.398
Buteno - 1 + Isobuteno	1.288
Trans - buteno - 2	0.170
Cis - buteno - 2	0.130
Metil - acetileno	0.421
Butadieno 1,3	2.811
Pesados	3.614
Benceno	1.420
Tolueno	0.286

Peso molecular = 25.204

20

TABLA N° 36

Experiencia N° 1

Rendimientos

Alimentación	1.480	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.346	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.099	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 97.64 %

TABLA N° 37

## Experiencia N° 2

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.515
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.045
Relación vapor/hidrocarburo	0.69
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.83
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	750
T 3	794
T 4	837
T 5	897
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.899
Peso molecular	25.975

\* Aire = 1

TABLA N° 38

Experiencia N° 2

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	13.402
Metano	29.385
Etano	4.103
Etileno	33.368
Propano	0.353
Propileno	9.366
Acetileno	0.794
n - Butano	0.010
Propadieno	0.398
Buteno - 1 + Isobuteno	0.798
Trans - buteno - 2	0.119
Cis - buteno - 2	0.090
Metil - acetileno	0.490
Butadieno 1, 3	2.425
Pesados	3.124
Benceno	1.497
Tolueno	0.228

Peso molecular = 25.993

TABLA N° 39

## Experiencia N° 2

## Rendimientos

Alimentación	1.515	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.358	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.108	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 96.77 %

TABLA N° 40

## Experiencia N° 3

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.485
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.025
Relación vapor/hidrocarburo	0.69
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.87
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	752
T 3	797
T 4	840
T 5	902
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.883
Peso molecular	25.495

\* Aire = 1

102

TABLA N° 41

Experiencia N° 3

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	13.685
Metano	29.634
Etano	4.178
Etileno	33.446
Propano	0.304
Propileno	8.919
Acetileno	0.811
n-Butano	0.010
Propadieno	0.398
Buteno-1 + Isobuteno	0.721
Trans-buteno-2	0.109
Cis-buteno-2	0.084
Metil-acetileno	0.496
Butadieno 1,3	2.324
Pesados	3.024
Benceno	1.304
Tolueno	0.553

Peso molecular = 25.760

TABLA N° 42

## Experiencia N° 3

## Rendimientos

Alimentación	1.485	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.345	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.086	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 96.36 %

TABLA N° 43

## Experiencia N° 4

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Hidrogenada
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.500
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.065
Relación vapor/hidrocarburo	0.71
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.75
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	621
T 2	738
T 3	778
T 4	818
T 5	876
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.992
Peso molecular	28.655

\* Aire = 1

TABLA N° 44

## Experiencia N° 4

## Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.023
Metano	26.073
Etano	4.039
Etileno	33.035
Propano	0.426
Propileno	11.478
Acetileno	0.681
n-Butano	0.012
Propadieno	0.355
Buteno - 1 + Isobuteno	1.605
Trans - buteno - 2	0.190
Cis - buteno - 2	0.150
Metil - acetileno	0.441
Butadieno 1, 3	3.422
Pesados	4.175
Benceno	1.674
Tolueno	0.221

Peso molecular = 28.177

TABLA N° 45

## Experiencia N° 4

## Rendimientos

Alimentación	1.500	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.246	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.230	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 98.40 %

TABLA N° 46

Experiencia N° 5

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Hidrogenada
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.525
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.052
Relación vapor/hidrocarburo	0.69
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.96
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.75
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	622
T 2	750
T 3	794
T 4	837
T 5	897
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.936
Peso molecular	27.034

\* Aire = 1

TABLA N° 47

## Experiencia N° 5

## Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.651
Metano	28.080
Etano	3.896
Etileno	33.412
Propano	0.389
Propileno	9.978
Acetileno	0.935
n-Butano	0.010
Propadieno	0.380
Buteno-1 + Isobuteno	0.912
Trans-buteno-2	0.108
Cis-buteno-2	0.082
Metil-acetileno	0.620
Butadieno 1,3	3.022
Pesados	3.996
Benceno	1.397
Tolueno	0.202

Peso molecular = 27.006

109

TABLA N°48

Experiencia N° 5

Rendimientos

Alimentación	1. 525	Kgs. /hr.
Producto líquido	0. 243	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1. 300	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.18 %

TABLA N° 49

Experiencia N° 6

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Hidrogenada
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.440
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.037
Relación vapor/hidrocarburo	0.72
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.0
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	752
T 3	798
T 4	840
T 5	902
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.905
Peso molecular	26.147

\* Aire = 1

TABLA N° 50

Experiencia N° 6

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	13.371
Metano	29.455
Etano	3.600
Etileno	33.545
Propano	0.307
Propileno	8.971
Acetileno	1.056
n - Butano	0.005
Propadieno	0.383
Buteno - 1 + Isobuteno	0.662
Trans - buteno - 2	0.120
Cis - buteno - 2	0.060
Metil - acetileno	0.682
Butadieno 1,3	2.651
Pesados	2.501
Benceno	2.309
Tolueno	2.322

Peso molecular = 26.068

112

TABLA N° 51

Experiencia N° 6

Rendimientos

Alimentación	1.440	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.237	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.230	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.88 %

TABLA N° 52

## Experiencia N° 7

DATOS

Tipo de alimentación	Nafta Hidrogenada
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 500
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 035
Relación vapor/hidrocarburo	0. 69
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 0
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 78
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	636
T 2	756
T 3	800
T 4	843
T 5	907
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 897
Peso molecular	25. 905

\* Aire = 1

TABLA N° 53

## Experiencia N° 7

## Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	14.573
Metano	30.392
Etano	3.475
Etileno	32.872
Propano	0.203
Propileno	7.910
Acetileno	1.042
n-Butano	0.002
Propadieno	0.320
Buteno-1 + Isobuteno	0.578
Trans-buteno-2	0.091
Cis-buteno-2	0.044
Metil-acetileno	0.626
Butadieno 1,3	2.412
Pesados	2.366
Benceno	2.665
Tolueno	0.379

Peso molecular = 25.513

TABLA N° 54

## Experiencia N° 7

## Rendimientos

Alimentación	1.500	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.266	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.251	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.13 %

TABLA N° 55

Experiencia N° 8

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 517
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 197
Relación vapor/hidrocarburo	0. 789
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 0
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	618
T 2	733
T 3	772
T 4	812
T 5	867
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 935
Peso molecular	27. 008

\* Aire = 1

117

TABLA N° 56

Experiencia N° 8

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.353
Metano	26.651
Etano	4.600
Etileno	33.753
Propano	0.440
Propileno	11.181
Acetileno	0.682
n-Butano	0.024
Propadieno	0.518
Buteno - 1 + Isobuteno	1.253
Trans - buteno - 2	0.198
Cis - buteno - 2	0.161
Metil - acetileno	0.450
Butadieno 1, 3	2.972
Pesados	2.681
Benceno	1.773
Tolueno	0.310

Peso molecular = 27.129

TABLA N° 57

## Experiencia N° 8

## Rendimientos

Alimentación	1.517	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.370	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.101	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 96.97 %

TABLA N° 58

Experiencia N° 9

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.525
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.180
Relación vapor/hidrocarburo	0.774
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	743
T 3	780
T 4	823
T 5	881
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.916
Peso molecular	26.471

\* Aire = 1

TABLA N° 59

Experiencia N° 9

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.314
Metano	27.003
Etano	4.258
Etileno	34.574
Propano	0.410
Propileno	11.008
Acetileno	0.741
n - Butano	0.022
Propadieno	0.498
Buteno - 1 + Isobuteno	1.162
Trans - buteno - 2	0.167
Cis - buteno - 2	0.135
Metil - acetileno	0.494
Butadieno 1, 3	2.986
Pesados	2.149
Benceno	1.780
Tolueno	0.299

Peso molecular = 26.746

TABLA N° 60

Experiencia N° 9

## Rendimientos

Alimentación	1. 525	Kgs. /hr.
Producto líquido	0. 379	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1. 095	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 96.66 %

122

TABLA N° 61

Experiencia N° 10

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 535
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 205
Relación vapor/hidrocarburo	0. 785
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 76
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	621
T 2	744
T 3	784
T 4	827
T 5	886
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 905
Peso molecular	26. 134

\* Aire = 1

TABLA N° 62

Experiencia N° 10

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.829
Metano	27.819
Etano	4.153
Etileno	34.516
Propano	0.344
Propileno	10.295
Acetileno	0.822
n-Butano	0.021
Propadieno	0.499
Buteno - 1 + Isobuteno	0.963
Trans - buteno - 2	0.143
Cis - buteno - 2	0.114
Metil - acetileno	0.524
Butadieno 1,3	2.804
Pesados	1.928
Benceno	0.308
Tolueno	

Peso molecular = 26.249

TABLA N° 63

Experiencia N° 10

## Rendimientos

Alimentación	1.535	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.383	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.092	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 96.09 %

TABLA N° 64

Experiencia N° 11

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Hidrogenado
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 515
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 197
Relación vapor/hidrocarburo	0. 79
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1. 80
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	734
T 3	772
T 4	813
T 5	867
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 995
Peso molecular	28. 727

\* Aire = 1

TABLA N° 65

Experiencia N° 11

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.088
Metano	24.808
Etano	4.234
Etileno	33.398
Propano	0.477
Propileno	12.206
Acetileno	0.604
n - Butano	0.033
Propadieno	0.366
Buteno - 1 + Isobuteno	1.883
Trans - buteno - 2	0.250
Cis - buteno - 2	0.206
Metil - acetileno	0.424
Butadieno 1, 3	3.641
Pesados	2.986
Benceno	2.858
Tolueno	0.538

Peso molecular = 29.023

TABLA N° 66

Experiencia N° 11

Rendimientos

Alimentación	1.515	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.232	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.271	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 99.21 %

TABLA N° 67

Experiencia N° 12

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Hidrogenado
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.507
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.206
Relación vapor/hidrocarburo	0.80
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.87
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	742
T 3	780
T 4	823
T 5	881
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.960
Peso molecular	27.725

\* Aire = 1

TABLA N° 68

Experiencia N° 12

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.980
Metano	25.967
Etano	3.965
Etileno	33.599
Propano	0.437
Propileno	11.184
Acetileno	0.745
n - Butano	0.024
Propadieno	0.399
Buteno - 1 + Isobuteno	1.371
Trans - buteno - 2	0.202
Cis - buteno - 2	0.160
Metil - acetileno	0.493
Butadieno 1, 3	3.393
Pesados	2.857
Benceno	2.625
Tolueno	0.599

Peso molecular = 28.113

TABLA N° 69

Experiencia N° 12

Rendimientos

Alimentación	1.507	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.243	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.238	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 98.28 %

TABLA N° 70

Experiencia N° 13

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Hidrogenado
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.520
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.216
Relación vapor/hidrocarburo	0.80
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.87
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.76
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	744
T 3	784
T 4	827
T 5	886
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.958
Peso molecular	27.658

\* Aire = 1

TABLA N° 71

Experiencia N° 13

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.180
Metano	26.521
Etano	3.992
Etileno	33.530
Propano	0.422
Propileno	10.743
Acetileno	0.817
n-Butano	0.032
Propadieno	0.416
Buteno - 1 + Isobuteno	1.198
Trans - buteno - 2	0.200
Cis - buteno - 2	0.159
Metil - acetileno	0.515
Butadieno 1, 3	3.210
Pesados	2.496
Benceno	3.028
Tolueno	0.541

Peso molecular = 27.831

TABLA N° 72

Experiencia N° 13

Rendimientos

Alimentación	1.520	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.246	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.260	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 99.08 %

TABLA N° 73

## Experiencia N° 14

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Hidrogenado
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 520
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 216
Relación vapor/hidrocarburo	0. 80
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 76
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	750
T 3	794
T 4	837
T 5	897
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 941
Peso molecular	27. 179

\* Aire = 1

TABLA N° 74

## Experiencia N° 14

## Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.289
Metano	27.582
Etano	3.852
Etileno	33.849
Propano	0.383
Propileno	10.066
Acetileno	0.880
n-Butano	0.016
Propadieno	0.407
Buteno - 1 + Isobuteno	0.962
Trans - buteno - 2	0.155
Cis - buteno - 2	0.120
Metil - acetileno	0.540
Butadieno 1,3	2.989
Pesados	2.686
Benceno	2.791
Tolueno	0.433

Peso molecular = 27.340

TABLA N° 75

Experiencia N° 14

Rendimientos

Alimentación	1.520	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.260	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.257	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 99.00 %

TABLA N° 76

## Experiencia N° 15

DATOS

Tipo de alimentación	Keroseno Hidrogenado
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.520
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.201
Relación vapor/hidrocarburo	0.79
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.90
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.77
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	752
T 3	797
T 4	840
T 5	902
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.937
Peso molecular	27.072

\* Aire = 1

TABLA N° 77

Experiencia N° 15

Análisis cromatográfico del gas (Mol %) )

Hidrógeno	12.411
Metano	27.741
Etano	3.857
Etileno	33.910
Propano	0.356
Propileno	9.737
Acetileno	0.979
n-Butano	0.017
Propadieno	0.464
Buteno - 1 + Isobuteno	0.890
Trans - buteno - 2	0.158
Cis - buteno - 2	0.123
Metil - acetileno	0.594
Butadieno 1, 3	2.991
Pesados	3.177
Benceno	2.296
Tolueno	0.299

Peso molecular = 27.161

TABLA N° 78

## Experiencia N° 15

## Rendimientos

Alimentación	1.520	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.251	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.250	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 98.75 %

TABLA N° 79

## Experiencia N° 16

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 625
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 609
Relación vapor/hidrocarburo	0. 99
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	721
T 3	766
T 4	802
T 5	846
Densidad del gas (medidor. continuo)*	0. 985
Peso molecular	28. 51

\* Aire = 1

TABLA N° 80

## Experiencia N° 16

## Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	10.784
Metano	25.274
Etano	4.244
Etileno	35.003
Propano	0.679
Propileno	12.848
Acetileno	0.622
n-Butano	0.021
Propadieno	0.508
Buteno - 1 + Isobuteno	1.889
Trans - buteno - 2	0.237
Cis - buteno - 2	0.178
Metil - acetileno	0.425
Butadieno 1, 3	0.733
Pesados	2.106
Benceno	1.218
Tolueno	0.231

Peso molecular = 27.72

TABLA N° 81

## Experiencia N° 16

## Rendimientos

Alimentación	1. 625	Kgs. /hr.
Producto líquido	0. 557	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1. 123	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 103.38 %

143

TABLA N° 82

Experiencia N° 17

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.590
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.590
Relación vapor/hidrocarburo	1.00
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	733
T 3	773
T 4	813
T 5	869
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.950
Peso molecular	27.44

\* Aire = 1

TABLA N° 83

Experiencia N° 17

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.002
Metano	26.689
Etano	4.197
Etileno	35.042
Propano	0.796
Propileno	11.904
Acetileno	0.737
n - Butano	0.014
Propadieno	0.581
Buteno - 1 + Isobuteno	1.353
Trans - buteno - 2	0.189
Cis - buteno - 2	0.146
Metil - acetileno	0.530
Butadieno 1, 3	0.456
Pesados	0.554
Benceno	0.482
Tolueno	0.328

Peso molecular = 27.06

TABLA N° 84

Experiencia N° 17

Rendimientos

Alimentación	1.590	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.548	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.084	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 102.64 %

TABLA N° 85

Experiencia N° 18

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Virgen
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.630
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.614
Relación vapor/hidrocarburo	0.99
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.98
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.71
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	743
T 3	781
T 4	823
T 5	883
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.910
Peso molecular	26.28

\* Aire = 1

TABLA N° 86

Experiencia N° 18

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.910
Metano	28.454
Etano	3.970
Etileno	34.854
Propano	0.602
Propileno	10.794
Acetileno	0.872
n-Butano	0.000
Propadieno	0.586
Buteno - 1 + Isobuteno	0.960
Trans - buteno - 2	0.137
Cis - buteno - 2	0.027
Metil - acetileno	0.394
Butadieno 1, 3	3.045
Pesados	1.663
Benceno	1.464
Tolueno	0.268

Peso molecular = 26.15

TABLA N° 87

## Experiencia N° 18

## Rendimientos

Alimentación	1.630	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.520	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.108	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 99.88 %

TABLA N° 88

## Experiencia N° 19

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 1
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.550
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.596
Relación vapor/hidrocarburo	1.03
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	721
T 3	766
T 4	802
T 5	846
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.975
Peso molecular	28.16

\* Aire = 1

TABLA N° 89

Experiencia N° 19

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	10.879
Metano	24.577
Etano	3.989
Etileno	34.881
Propano	0.824
Propileno	13.190
Acetileno	0.620
n-Butano	0.021
Propadieno	0.383
Buteno - 1 + Isobuteno	2.151
Trans - buteno - 2	0.245
Cis - buteno - 2	0.433
Metil - acetileno	3.760
Butadieno 1, 3	2.698
Pesados	0.965
Benceno	0.183
Tolueno	

Peso molecular = 28.07

TABLA N° 90

Experiencia N°19

Rendimientos

Alimentación	1.550	Kgs. /hr.
Producto líquido	473	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.087	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 100.64 %

TABLA N° 91

Experiencia N° 20

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 1
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.615
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.631
Relación vapor/hidrocarburo	1.01
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.99
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.71
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	733
T 3	773
T 4	813
T 5	869
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.935
Peso molecular	27.02

\* Aire = 1

TABLA N° 92

Experiencia N° 20

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.326
Metano	25.947
Etano	3.879
Etileno	36.126
Propano	0.710
Propileno	11.707
Acetileno	0.781
n - Butano	0.013
Propadieno	0.420
Buteno - 1 + Isobuteno	1.395
Trans - buteno - 2	0.188
Cis - buteno - 2	0.133
Metil - acetileno	0.527
Butadieno 1, 3	1.356
Pesados	0.281
Benceno	
Tolueno	

Peso molecular = 27.04

TABLA N° 93

## Experiencia N° 20

## Rendimientos

Alimentación	1.615	Kgs. /hr.
Producto líquido	504	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.134	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.42 %

TABLA N° 94

## Experiencia N° 21

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 1
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.605
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.605
Relación vapor/hidrocarburo	1.00
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.71
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	743
T 3	781
T 4	823
T 5	883
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.915
Peso molecular	26.41

\* Aire = 1

TABLA N° 95

Experiencia N° 21

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.652
Metano	28.769
Etano	3.762
Etileno	37.298
Propano	0.621
Propileno	1.741
Acetileno	0.973
n - Butano	0.000
Propadieno	0.462
Buteno - 1 + Isobuteno	1.097
Trans - buteno - 2	0.151
Cis - buteno - 2	0.108
Metil - acetileno	0.602
Butadieno 1, 3	3.243
Pesados	6.806
Benceno	1.467
Tolueno	0.248

Peso molecular = 27.42

TABLA N° 96

## Experiencia N°21

## Rendimientos

Alimentación	1.605	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.518	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.115	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.74 %

133

TABLA N° 97

Experiencia N° 22

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 2
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.600
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.584
Relación vapor/hidrocarburo	0.99
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.69
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	721
T 3	766
T 4	802
T 5	846
Densidad del gas (medidor continuo)*	1.000
Peso molecular	28.88

\* Aire = 1

TABLA N° 98

Experiencia N°22

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	10.501
Metano	24.308
Etano	4.050
Etileno	35.189
Propano	0.878
Propileno	12.796
Acetileno	0.649
n-Butano	0.032
Propadieno	0.394
Buteno - 1 + Isobuteno	2.096
Trans - buteno - 2	0.255
Cis - buteno - 2	0.208
Metil - acetileno	0.459
Butadieno 1,3	3.959
Pesados	2.568
Benceno	1.377
Tolueno	0.281

Peso molecular = 28.41

100

TABLA N° 99

Experiencia N° 22

Rendimientos

Alimentación	1.600	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.389	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.215	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 100.25 %

TABLA N° 100

Experiencia N° 23

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 2
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1. 612
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1. 612
Relación vapor/hidrocarburo	1. 00
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2. 00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0. 70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	733
T 3	773
T 4	813
T 5	869
Densidad del gas (medidor continuo)*	0. 960
Peso molecular	27. 73

\* Aire = 1

TABLA N° 101

Experiencia N° 23

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	10.927
Metano	26.265
Etano	4.084
Etileno	35.087
Propano	0.814
Propileno	11.763
Acetileno	0.785
n - Butano	0.012
Propadieno	0.394
Buteno - 1 + Isobuteno	1.439
Trans - buteno - 2	0.198
Cis - buteno - 2	0.160
Metil - acetileno	0.546
Butadieno 1,3	3.603
Pesados	2.220
Benceno	1.430
Tolueno	0.273

Peso molecular = 27.45

TABLA N° 102

Experiencia N°23

Rendimientos

Alimentación	1.612	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.374	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.225	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 99.19 %

TABLA N°103

Experiencia N° 24

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 2
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.595
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.595
Relación vapor/hidrocarburo	1,00
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	1.99
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0,70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	743
T 3	781
T 4	823
T 5	883
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.940
Peso molecular	27.15

\* Aire = 1

TABLA N° 104

Experiencia N° 24

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.464
Metano	26.666
Etano	3.618
Etileno	35.490
Propano	0.733
Propileno	11.020
Acetileno	0.937
n - Butano	0.006
Propadieno	0.448
Buteno - 1 + Isobuteno	1.171
Trans - buteno - 2	0.166
Cis - buteno - 2	0.122
Metil - acetileno	0.636
Butadieno 1, 3	3.463
Pesados	2.036
Benceno	1.705
Tolueno	0.319

Peso molecular = 27.08

TABLA N° 105

Experiencia N° 24

Rendimientos

Alimentación	1.595	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.391	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.212	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 100.50 %

TABLA N° 106

Experiencia N° 25

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 3
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.560
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.607
Relación vapor/hidrocarburo	1.03
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.71
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	733
T 3	773
T 4	813
T 5	869
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.985
Peso molecular	28.42

\* Aire = 1

TABLA N°107

Experiencia N° 25

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.266
Metano	25.908
Etano	3.732
Etileno	34.759
Propano	0.748
Propileno	11.837
Acetileno	0.784
n - Butano	0.025
Propadieno	0.420
Buteno - 1 + Isobuteno	1.597
Trans - buteno - 2	0.236
Cis - buteno - 2	0.077
Metil - acetileno	0.554
Butadieno 1, 3	3.775
Pesados	2.333
Benceno	1.613
Tolueno	0.336

Peso molecular = 27.67

TABLA N°108

Experiencia N° 25

Rendimientos

Alimentación	1.560	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.360	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.230	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.92 %

TABLA N° 109

Experiencia N° 26

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 3
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.620
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.588
Relación vapor/hidrocarburo	0.98
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.70
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	743
T 3	781
T 4	823
T 5	883
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.920
Peso molecular	26.57

\* Aire = 1

TABLA N° 110

Experiencia N° 26

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	11.928
Metano	28.244
Etano	3.723
Etileno	34.982
Propano	0.574
Propileno	10.529
Acetileno	0.997
n - Butano	0.000
Propadieno	0.449
Buteno - 1 + Isobuteno	1.019
Trans - buteno - 2	0.154
Cis - buteno - 2	0.031
Metil - acetileno	0.424
Butadieno 1, 3	3.279
Pesados	1.841
Benceno	1.573
Tolueno	0.253

Peso molecular = 26.33

TABLA N°111

Experiencia N° 26

Rendimientos

Alimentación	1.620	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.392	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.251	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 101.42 %

173

TABLA N° 112

Experiencia N°27

DATOS

Tipo de alimentación	Gas Oil Hidrogenado. Nivel 3
Caudal de alimentación, Kgs. /hr.	1.585
Caudal de agua, Kgs. /hr.	1.584
Relación vapor/hidrocarburo	1.00
Presión de entrada Kgr. /cm <sup>2</sup> , man.	2.00
Presión de salida Kgs. /cm <sup>2</sup> , man.	0.69
Perfil de temperaturas en el reactor, °C	
T 1	620
T 2	752
T 3	792
T 4	833
T 5	893
Densidad del gas (medidor continuo)*	0.895
Peso molecular	25.99

\* Aire = 1

TABLA N° 113

Experiencia N° 27

Análisis cromatográfico del gas (Mol %)

Hidrógeno	12.537
Metano	29.046
Etano	3.458
Etileno	35.157
Propano	0.531
Propileno	9.691
Acetileno	1.096
n-Butano	0.000
Propadieno	0.438
Buteno - 1 + Isobuteno	0.822
Trans - buteno - 2	0.123
Cis - buteno - 2	0.018
Metil - acetileno	0.464
Butadieno 1, 3	2.990
Pesados	1.655
Benceno	1.699
Tolueno	0.275

Peso molecular = 25.78

TABLA N° 114

## Experiencia N° 27

## Rendimientos

Alimentación	1.585	Kgs. /hr.
Producto líquido	0.405	Kgs. /hr.
Producto gaseoso	1.219	Kgs. /hr.

Rendimiento Global : 102.46 %

Rendimientos en la pirólisis de nafta y nafta hidrodesaromatizada  
(Peso %)

Componente	Nafta						
	Experiencia Nº 1	2	3	4	5	6	7
Hidrógeno	0.71	0.78	0.81	0.71	0.78	0.86	0.94
Metano	12.04	13.63	14.01	12.31	14.02	15.15	15.67
Etano	3.55	3.57	3.71	3.57	3.65	3.47	3.36
Etileno	26.32	27.08	27.66	27.29	29.18	30.18	29.67
Acetileno	0.46	0.60	0.62	0.52	0.76	0.88	0.87
Propano	0.52	0.45	0.40	0.56	0.53	0.44	0.29
Propileno	12.92	11.40	11.06	14.22	13.07	12.10	10.71
PPD + MA	0.92	1.03	1.06	0.94	1.25	1.37	1.29
Butenos y otros C4	2.53	1.66	1.53	3.24	1.94	1.53	1.29
Butadieno	4.25	3.80	3.71	5.45	5.09	4.60	4.20
Gasolina	27.39	27.72	26.90	27.14	25.59	24.95	26.73
Fuel Oil	8.39	8.28	8.53	4.05	4.13	4.47	4.97

## Rendimientos en la pirólisis de keroseno y keroseno hidrodesaromatizado

(Peso %)

Componente	Keroseno					Keroseno Hidrodesaromatizado				
	Experiencia N° 8	9	10	11	12	13	14	15		
Hidrógeno	0.68	0.69	0.73	0.64	0.71	0.74	0.75	0.76		
Metano	11.78	12.03	12.57	11.58	12.39	12.78	13.39	13.62		
Etano	3.81	3.56	3.52	3.71	3.54	3.60	3.51	3.55		
Etileno	26.11	26.97	27.29	27.28	28.04	28.27	28.76	29.13		
Acetileno	0.49	0.54	0.60	0.46	0.58	0.64	0.70	0.78		
Propano	0.53	0.50	0.43	0.61	0.57	0.56	0.51	0.48		
Propileno	12.97	12.88	12.21	14.95	14.01	13.59	12.82	12.55		
PPD + MA	1.06	1.10	1.15	0.91	1.07	1.12	1.16	1.29		
Butenos y otros C4	2.50	2.28	1.93	3.82	2.90	2.63	2.11	2.00		
Butadieno	4.44	4.49	4.28	5.73	5.46	5.22	4.89	4.96		
Gasolina	21.49	18.98	20.39	25.83	25.68	25.27	25.05	25.77		
Fuel Oil	14.10	15.94	14.86	4.42	5.01	5.42	6.33	5.08		

## Rendimientos en la pirólisis de gas oil y gas oil hidrodesaromatizado

Componente	Gas oil			Gas Oil desaromatizado (Nivel 1)		
	16	17	18	19	20	21
Hidrógeno	0.52	0.54	0.62	0.54	0.58	0.63
Metano	9.75	10.48	11.84	9.76	10.63	11.46
Etano	3.07	3.09	3.10	2.97	2.98	2.81
Etileno	23.63	24.08	25.40	25.24	25.90	26.00
Acetileno	0.39	0.47	0.59	0.40	0.52	0.63
Propano	0.82	0.86	0.69	0.90	0.80	0.68
Propileno	13.01	12.27	11.80	13.75	12.59	11.82
PPD + MA	0.90	1.09	1.02	0.81	0.97	1.06
Butenos y otros C4	3.14	2.34	1.64	3.64	2.48	1.89
Butadieno	4.86	4.58	4.28	5.04	4.68	4.36
Gasolina	21.56	17.50	16.76	18.42	18.82	20.26
Fuel Oil	18.45	22.70	22.25	18.52	19.05	18.40

Rendimientos en la pirólisis de gas oil y gas oil hidrodesaromatizado

Gas Oil Hidrodesaromatizado

Componente	Experiencia N°	Nivel 2					Nivel 3					
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
Hidrógeno		0.56	0.61	0.64	0.63	0.69	0.73					
Metano		10.37	11.73	11.91	11.59	13.07	13.53					
Etano		3.24	3.42	3.03	3.13	3.23	3.02					
Etileno		26.27	27.42	27.74	27.21	28.33	28.66					
Acetileno		0.45	0.57	0.68	0.57	0.75	0.83					
Propano		1.03	1.00	0.90	0.92	0.73	0.68					
Propileno		14.33	13.79	12.92	13.90	12.79	11.85					
PPD + MA		0.91	1.05	1.21	1.09	1.01	1.05					
Butenos y otros C4		3.87	2.83	2.29	3.03	1.95	1.57					
Butadieno		5.70	5.43	5.22	5.70	5.12	4.70					
Gasolina		22.85	19.31	22.45	21.94	22.73	22.48					
Fuel Oil		10.42	12.84	11.01	10.29	9.60	10.90					

## 5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

De los resultados presentados en las tablas 34 a 114, y resumidos en las Tablas 115 a 117, se observa la influencia sobre el rendimiento en etileno (y coproductos) de algunos factores, como la longitud de la cadena de los hidrocarburos pirolizados y el contenido en hidrocarburos aromáticos de los mismos, para cada fracción.

Respecto a la longitud de la cadena de los hidrocarburos que componen la carga, se observa que las fracciones más ligeras (nafta) conducen, en general, a rendimientos en etileno algo superiores, y que éstos disminuyen progresivamente con las más pesadas. Estos resultados están de acuerdo con los presentados en la Tabla 17 para otras fracciones distintas a las utilizadas en el presente trabajo.

En todos los casos, al hidrogenar selectivamente las fracciones vírgenes, se observa un apreciable aumento en el rendimiento en etileno, consecuencia de la reducción del contenido de aromáticos (convertidos en naftenos). Paralelamente, se observa que cuando el contenido en aromáticos es muy pequeño, los rendimientos en etileno alcanzados con las tres fracciones distintas (nafta, Keroseno y gas oil) es muy similar (alrededor de 29%, Tablas 115 a 118).

Con el fin de poder analizar los resultados experimentales se han obtenido correlaciones de los rendimientos de las principales fracciones en función de la severidad de operación (rela -

ción propileno/etileno a la salida del reactor) y de las propiedades de la carga.

Las propiedades que normalmente se determinan en la alimentación a plantas de olefinas son:

- Peso Específico (ASTM D-1298)
- Destilación (ASTM D-86)
- Contenido en azufre (ASTM D-1266 o D-1552)
- Composición en tipos de hidrocarburo (ASTM D-1319 D-2159 o D-2425).

Sin embargo, a efectos de correlación es mejor convertir estas propiedades en algunos parámetros tales como relación ponderal carbono/hidrógeno (C/H), factor de caracterización de UOP - etc. En este trabajo se ha utilizado como factor de correlación la relación ponderal carbono/hidrógeno, que puede determinarse por medio de gráficos propuestos por el American Petroleum Institute a partir de la curva de destilación y el peso específico. Estos gráficos se muestran en las Figuras 18 y 19.

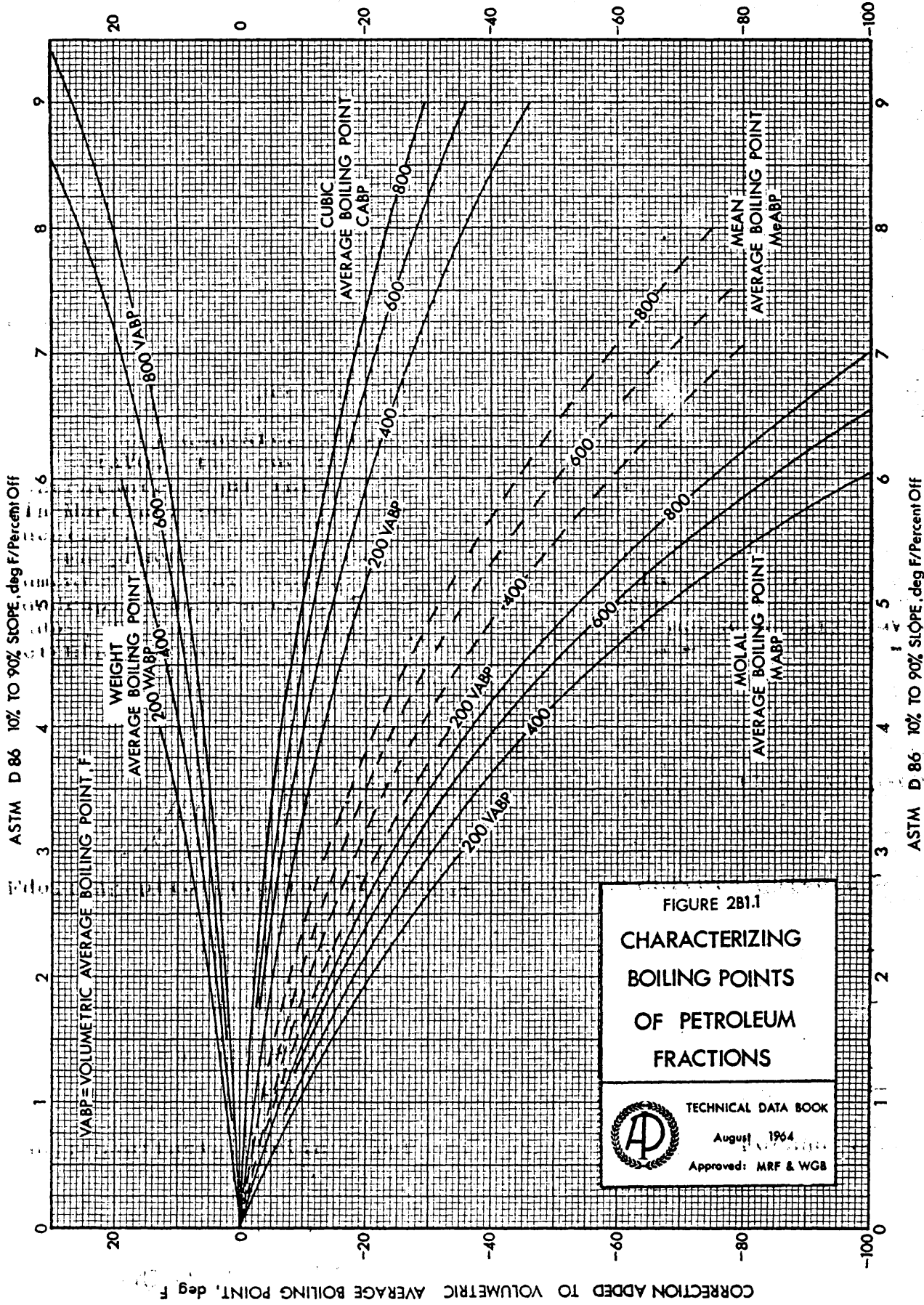
Para facilitar los cálculos estas gráficas se han correlacionado, y obtenido las ecuaciones siguientes:

$$M = V - 3.2045 \times P - 2.663793 \times P^2 - 0.007871 \times P^3 + \\ + 0.001966 \times V \times P + 0.004659 \times V \times P^2 + \\ + 0.000001819583 \times P \times V^2 - 0.004427071 \times V \times P^3$$

Siendo: M= Punto de ebullición medio corregido, °C

P= Pendiente de la curva de destilación,

$$(90\% - 10\%)/80$$



**FIGURE 2B2.1**


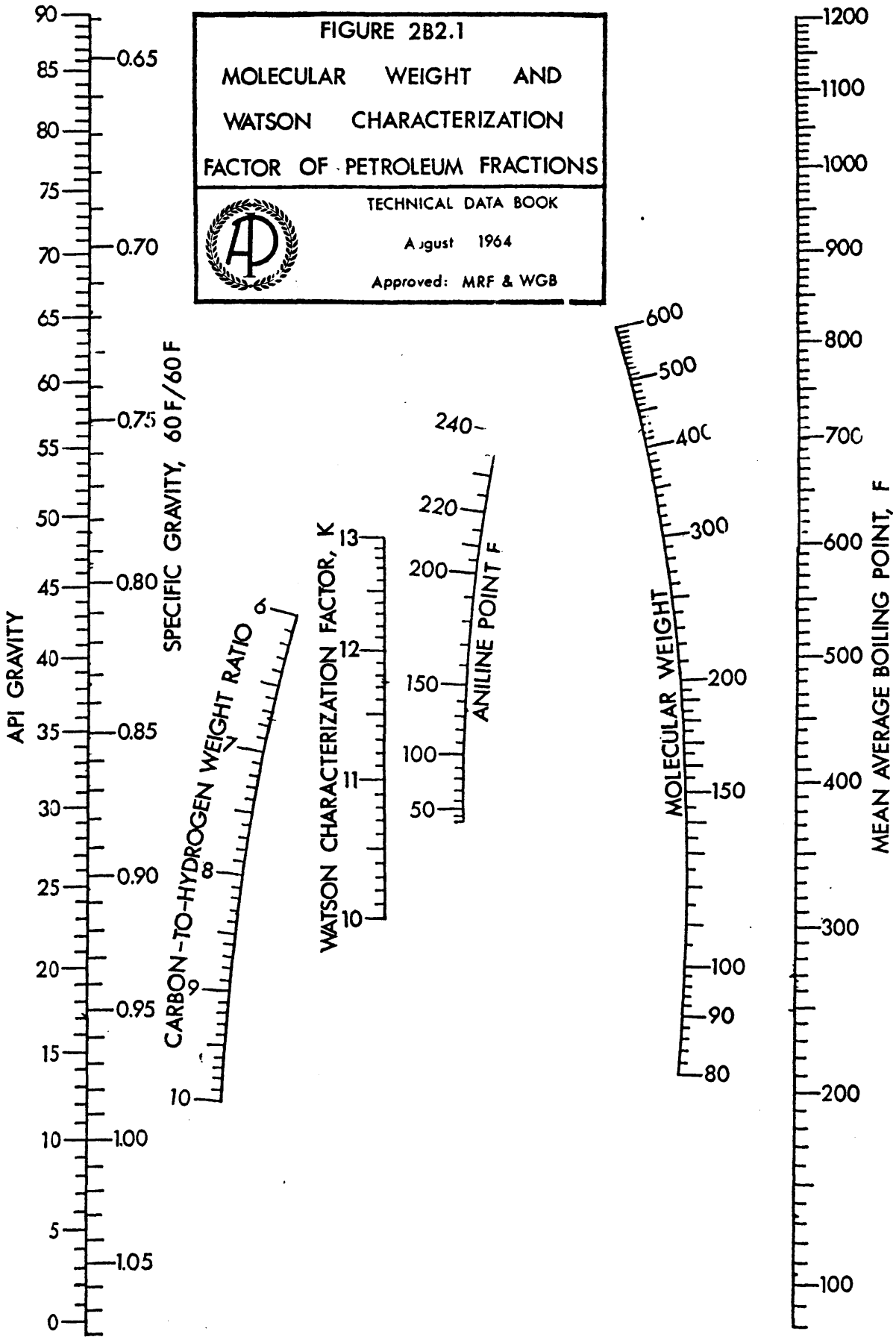
**MOLECULAR WEIGHT AND  
WATSON CHARACTERIZATION  
FACTOR OF PETROLEUM FRACTIONS**

---

TECHNICAL DATA BOOK

August 1964

Approved: MRF & WGB

V= Punto de ebullición medio (volumetric average), °C

$$(90\% + 70\% + 50\% + 30\% + 10\%)/5$$

$$K \text{ UOP} = \frac{3 \sqrt{P_i}}{D}$$

Siendo :  $P_i$  = Punto de ebullición medio corregido, °R

$D$  = Peso específico

$$C = 13.8654 - 0.639084 \times K - 8.96674 \times D + 10.8622 \times D^2$$

Siendo:  $C$  = Relación C/H

$K$  = KUOP

$D$  = Peso específico

Con estas ecuaciones se ha preparado un programa para ordenador Hewlett-Packard 9825 A. El programa se encuentra en la Tabla N° 124 y, un ejemplo de cálculo en la Tabla N° 125 y las instrucciones operatorias en la Tabla N° 126. (Apéndice).

La correlación de rendimientos fué obtenida por técnicas de regresión lineal múltiple, usando como parámetros la severidad de operación (relación propileno/etileno) y las propiedades físicas de la carga (relación carbono/hidrógeno y contenido en aromáticos).

Se han obtenido buenas correlaciones para los principales productos (o grupos de productos) a la salida de la planta piloto excepto para MAPP (Metilacetileno + propadieno) y etano, según se indica en la Tabla N° 119, en la cual se tabulan los coeficientes de las ecuaciones polinómicas correspondientes a cada producto (o grupo de productos).

TABLA N.º 119

Correlación de Rendimientos

RENDIMIENTO PESO %	TERMINO INDEPENDIENTE	RELACION CARBONO/HIDROGENO = C										AROMATICOS = A			CORREL. COEFI- CIENTE
		P	P <sup>2</sup>	1/P	C	C <sup>2</sup>	1/C	A	A <sup>2</sup>	1/A					
Hidr-ógeno	3.88675	-0.26358	-	0.20204	-0.93814	0.05901	-	-	-	-	-	-	-	-	0.987
Metano	33.32561	-21.35608	-	-	-1.73941	-	-	-	-2.89946	-	-	-	-	-	0.983
Etano	4940.41182	-	-	-0.24918	-812.41809	44.44999	-9973.35685	-	0.78697	-	-	-	-	-	0.898
Etileno	-114.56968	-15.71011	-	-	50.26521	-4.18361	-	-	-10.48213	-	-	-	-	-	0.981
Acetileno	-1.13734	-2.45661	-	-	-	0.02125	-	-	0.99178	-	-	-	-	-	0.979
Propano	-4.54717	1.64246	-	-	0.74200	-	-	-	1.47444	-	-	-8.67055	-	-	0.912
Propileno	204.51798	20.10294	-	-	-16.69168	-	-601.09158	-	-4.91149	-	-	-	-	-	0.987
Butenos	-1192.33408	-36.72388	55.12029	-	208.05437	-12.00852	2302.76111	-	-	-2.76982	-	-	-	-	0.992
Butadieno	-5.51160	7.55611	-	-	1.24118	-	-	-	-1.69604	-15.46794	-	-	-	-	0.978
Gasolina + Fuel-Oil	-138.77017	-5.31913	-	-	15.58461	-	451.89018	-	35.66161	-	0.06078	-	-	-	0.978

Los rendimientos calculados por medio de la correlación se han comparado los resultados experimentales, según se muestra en las Figuras 20 a 29, en las cuales se representa el rendimiento calculado frente al experimental.

El error relativo de la desviación de los rendimientos correlacionados con respecto a los datos experimentales se muestra en la Tabla N<sup>o</sup> 120.

Finalmente se ha obtenido una correlación para el rendimiento en Fuel Oil, incluyendo como parámetro adicional el peso específico de la carga.

La ecuación de correlación se muestra en la Tabla N<sup>o</sup> 121 y la comparación con datos experimentales en la Figura N<sup>o</sup> 30.

Se ha preparado un programa para Hewlett - Packard 9825 A que permite calcular los rendimientos a la salida de la planta piloto, si se conocen los parámetros siguientes:

- Severidad (relación P/E)
- Relación carbono/hidrógeno (C/H)
- Contenido en aromáticos de la carga (tanto por uno en peso).
- Peso específico de la carga.

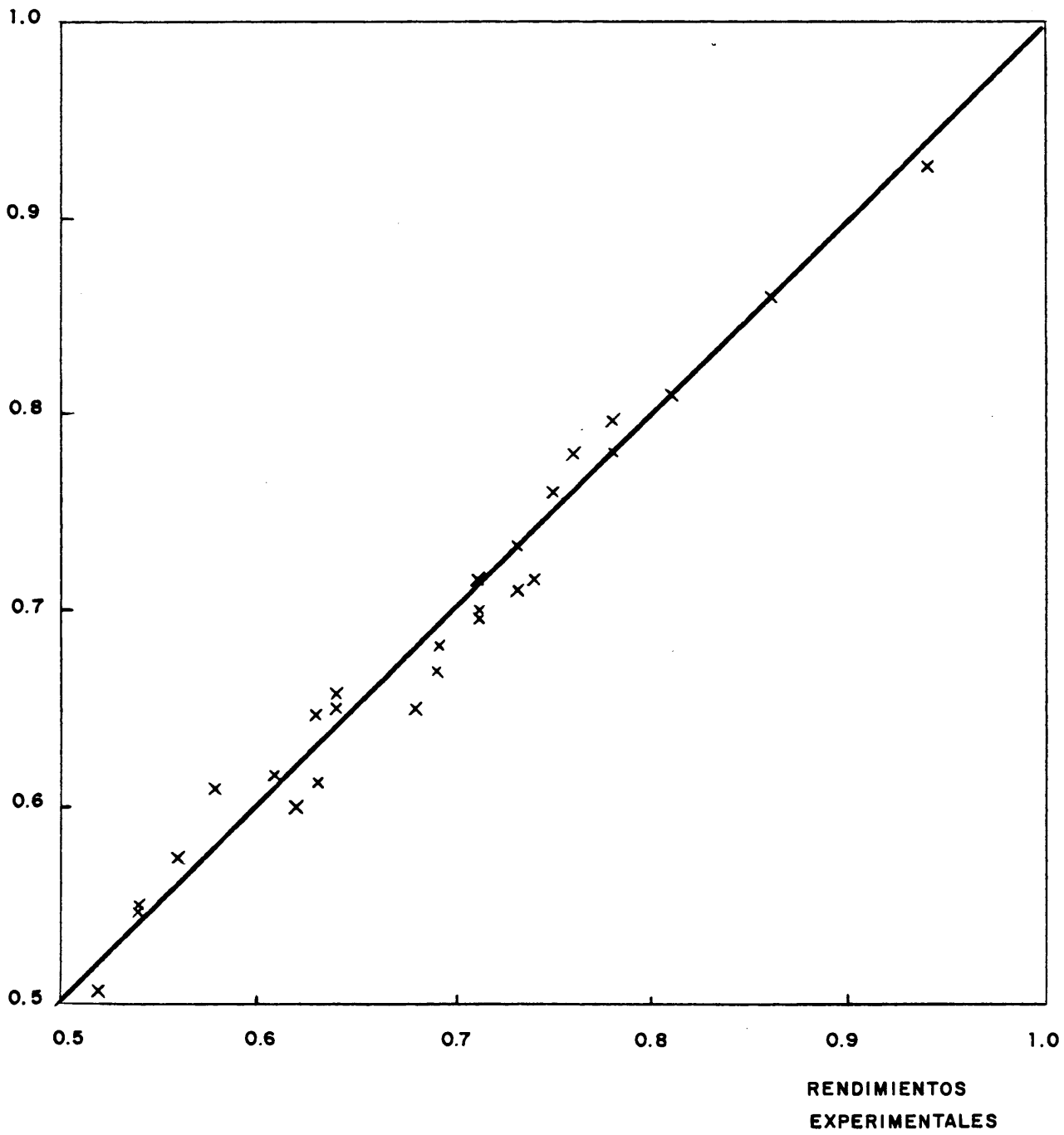
El programa se encuentra en la Tabla N<sup>o</sup> 127 y las instrucciones operatorias en la Tabla N<sup>o</sup> 128.(Apéndice).

Se han reproducido de nuevo los datos experimentales con ayuda de este programa, y se ha realizado un análisis de desviaciones que

# FIGURA N° 20

## HIDROGENO

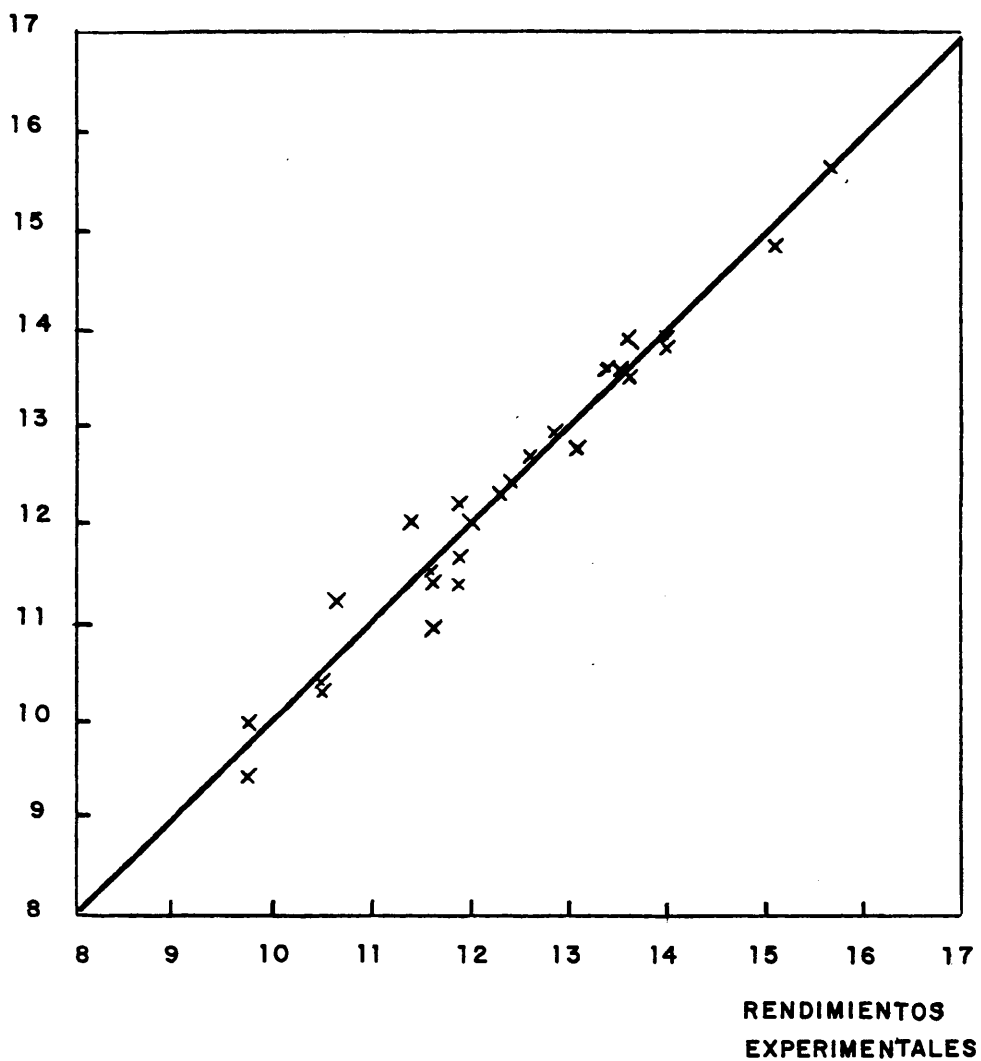
RENDIMIENTOS  
CALCULADOS



# FIGURA N° 21

## METANO

RENDIMIENTOS  
CALCULADOS

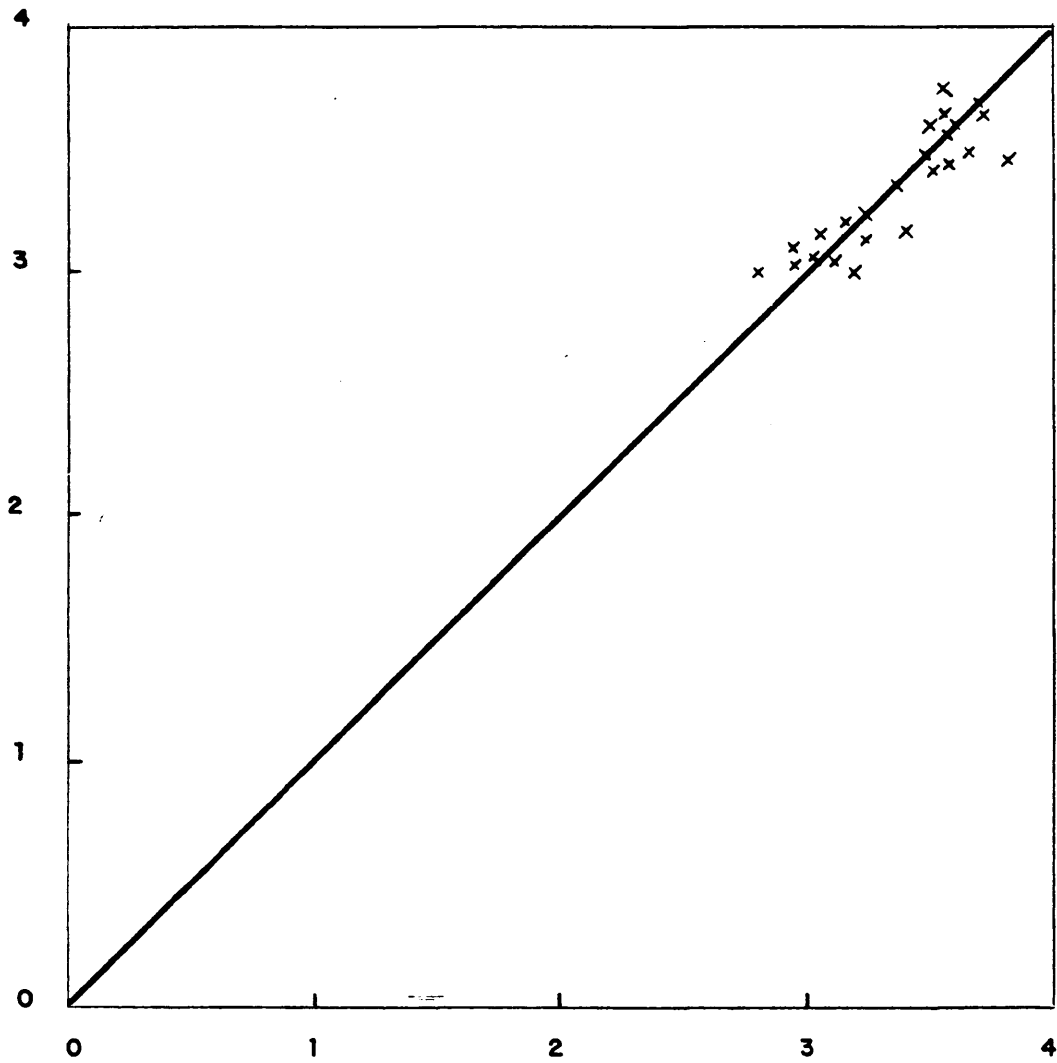


RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

# FIGURA N° 22

ETANO

ENDIMIENTOS  
ALCULADOS

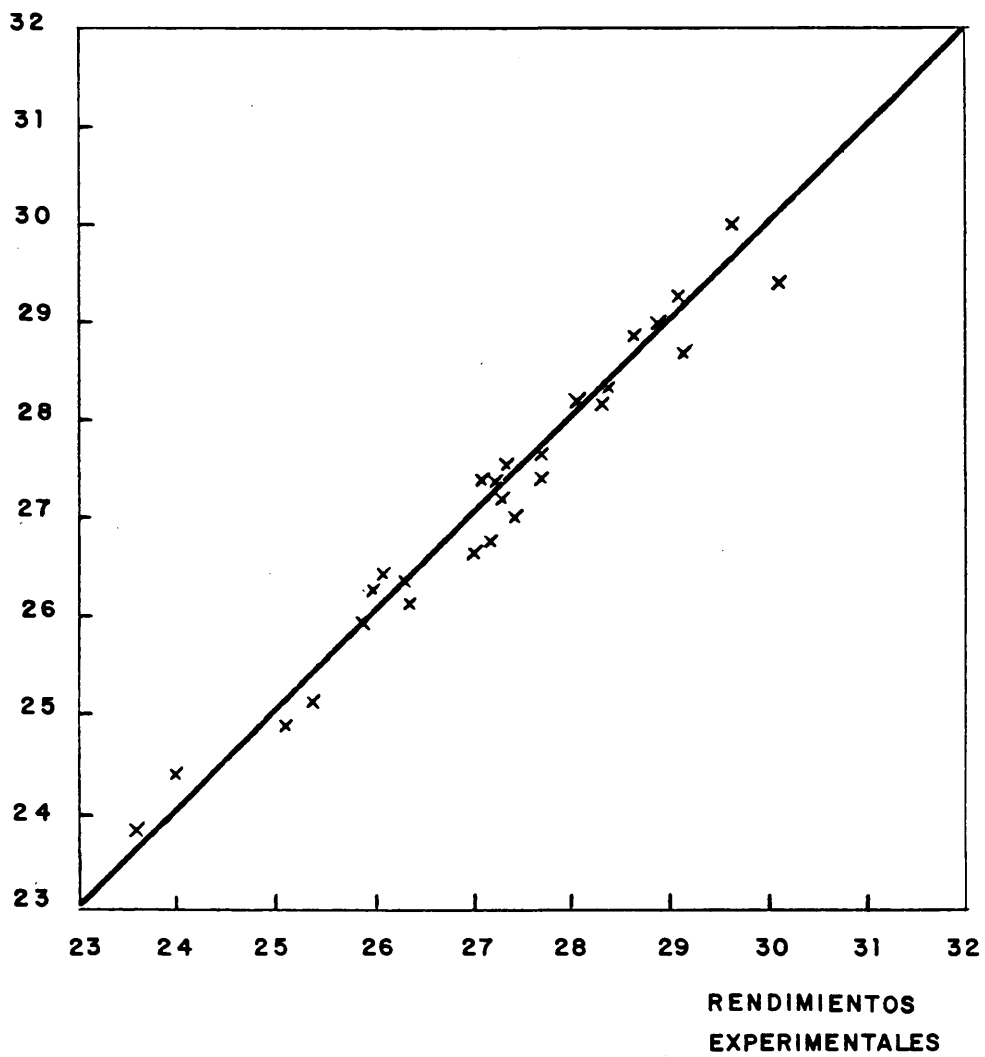


RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

# FIGURA N° 23

## ETILENO

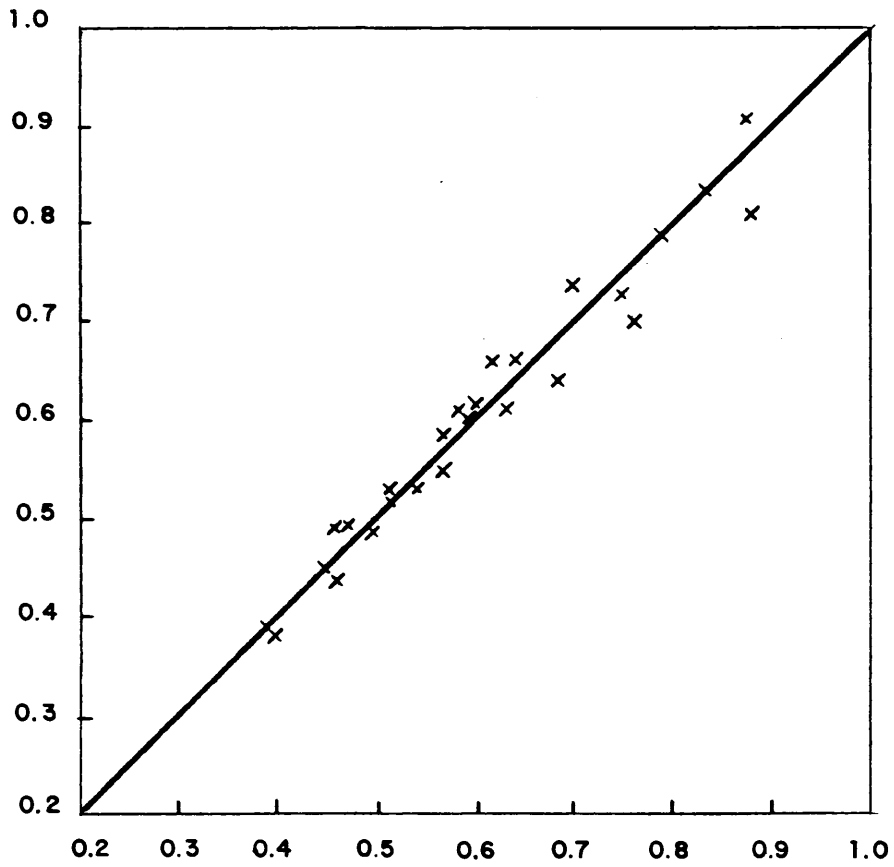
RENDIMIENTOS  
CALCULADOS



**FIGURA N° 24**

**ACETILENO**

**RENDIMIENTOS  
CALCULADOS**

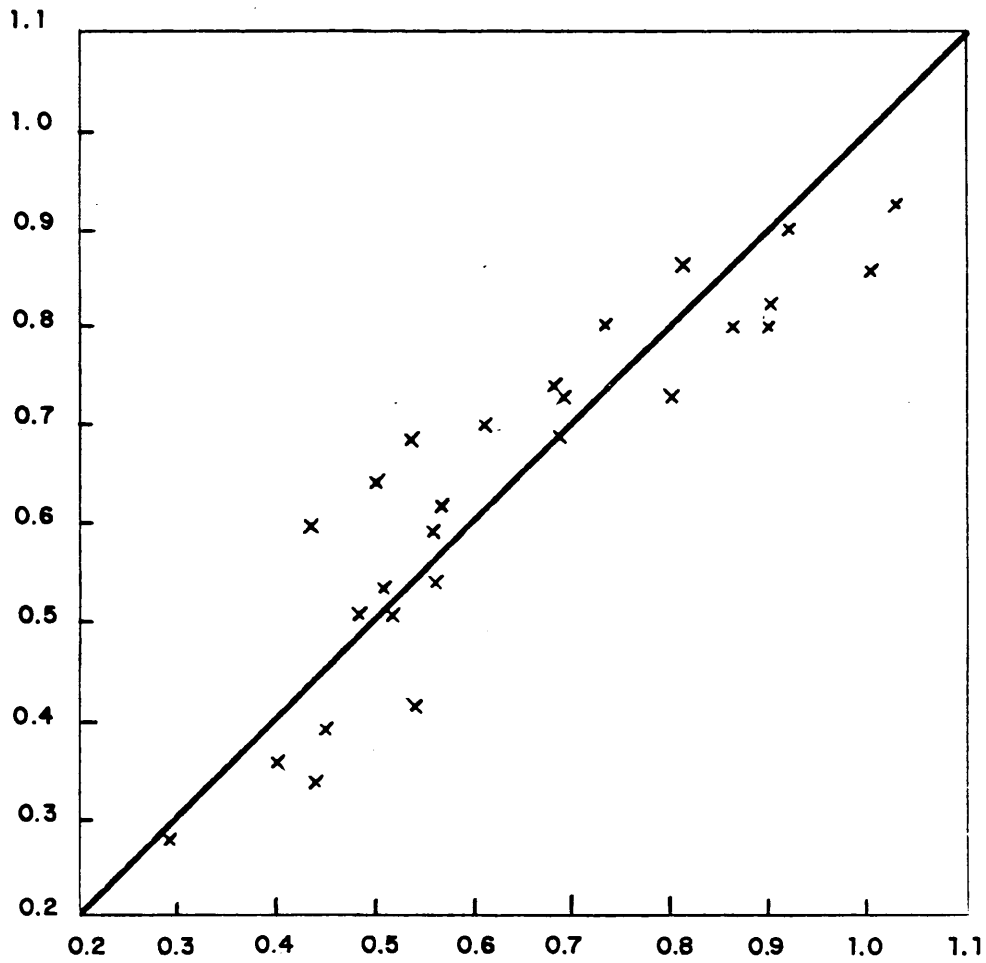


**RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES**

# FIGURA N° 25

## PROPANO

RENDIMIENTOS  
CALCULADOS

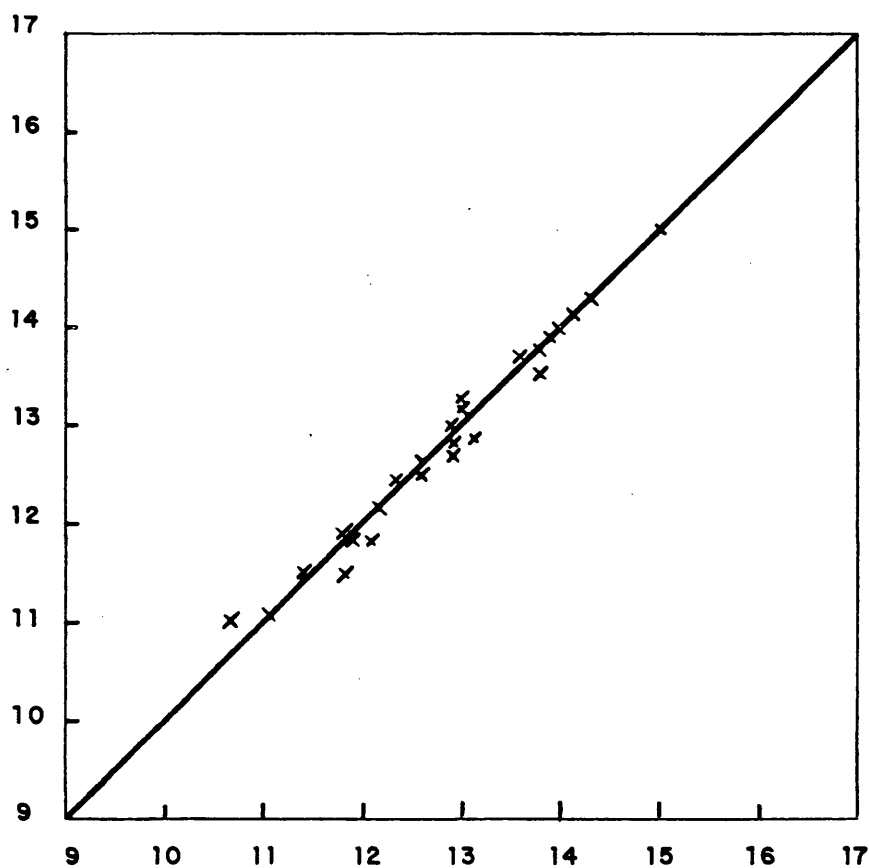


RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

# FIGURA N° 26

## PROPILENO

RENDIMIENTOS  
CALCULADOS

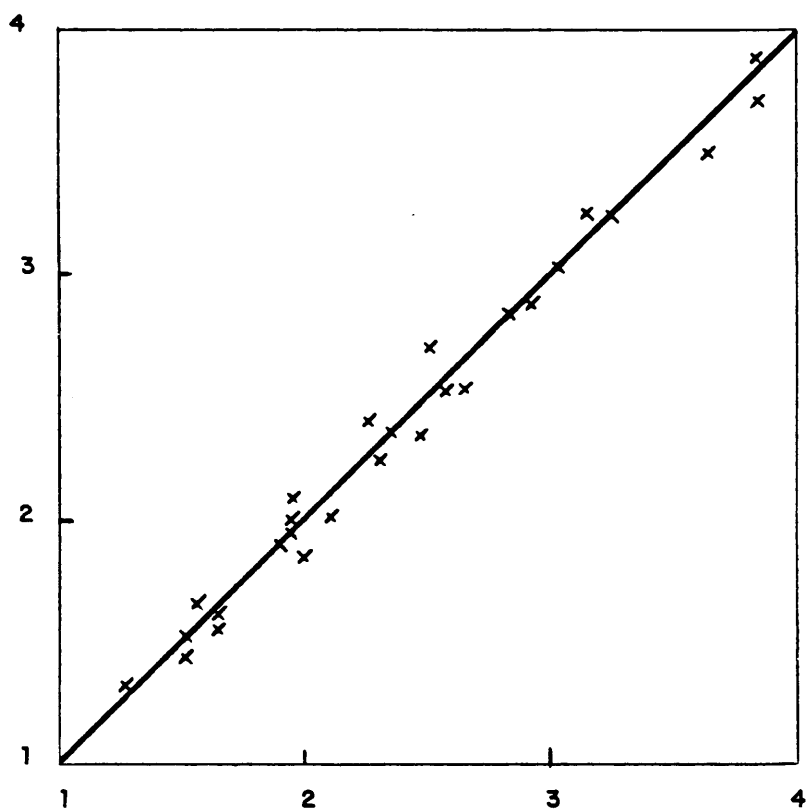


RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

# FIGURA N° 27

## BUTENOS

RENDIMIENTOS  
CALCULADOS

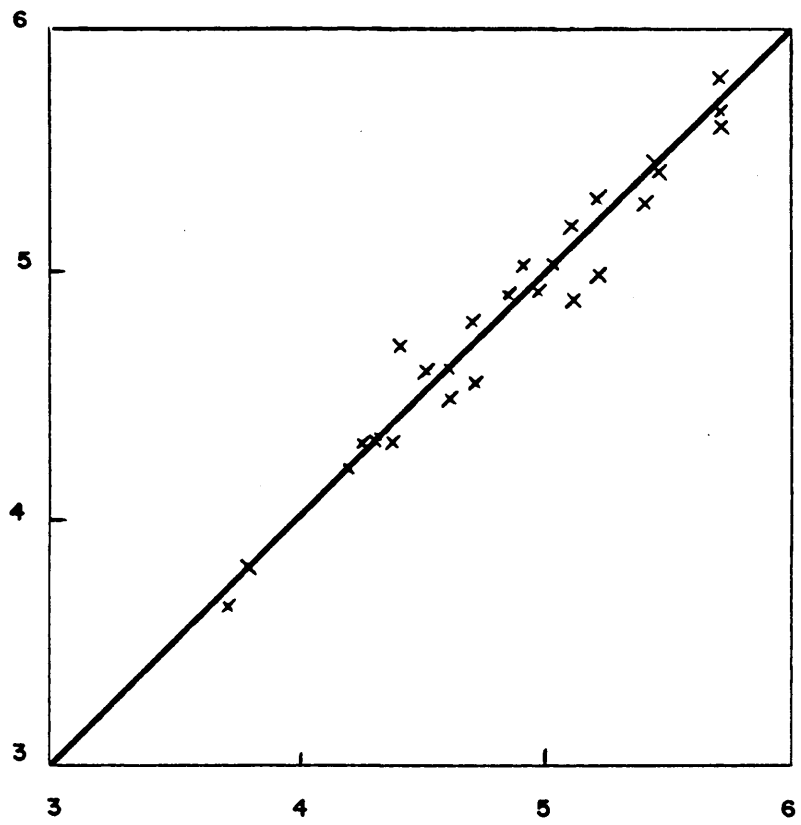


RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

**FIGURA N 2 28**

**BUTADIENO**

**RENDIMIENTOS  
CALCULADOS**



**RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES**

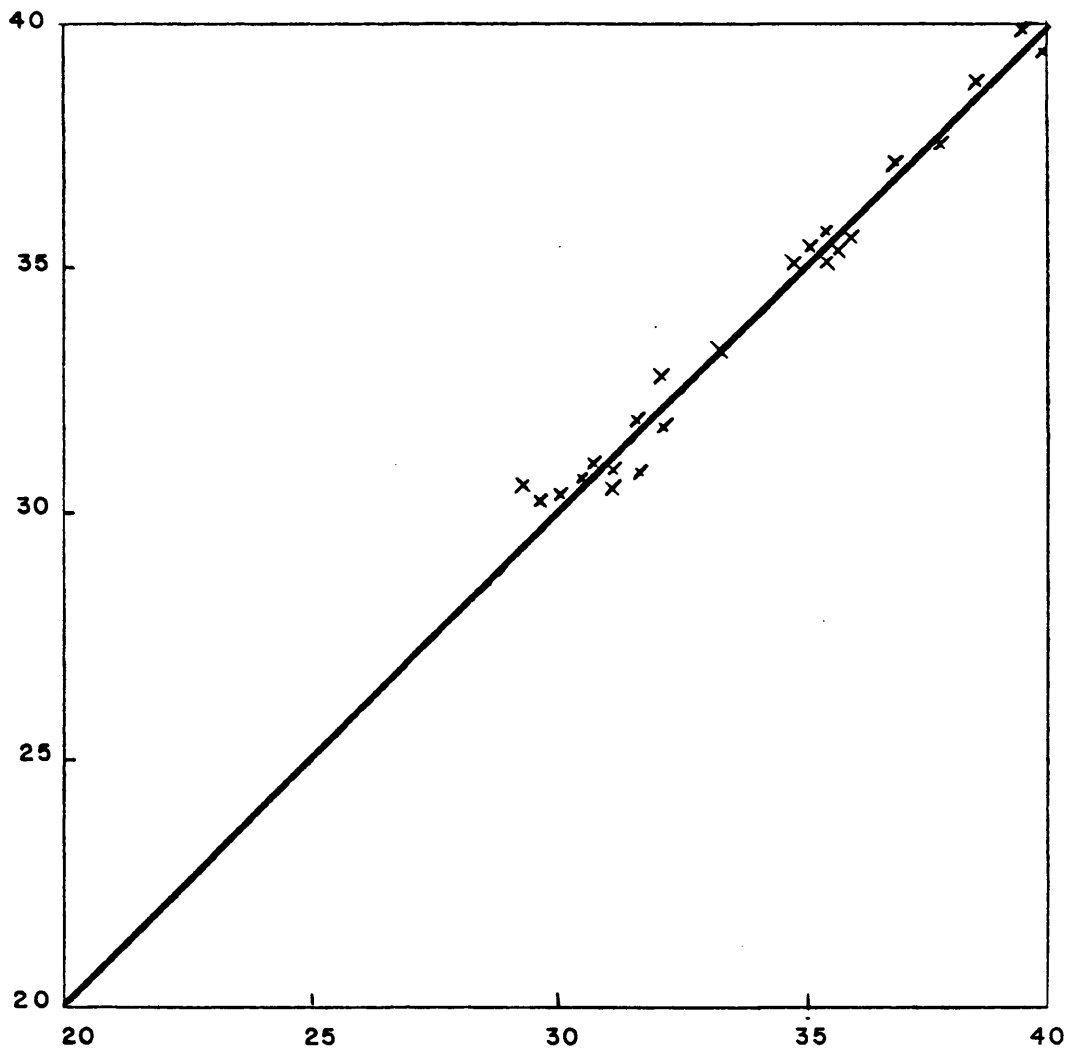
**FIGURA N° 29****GASOLINA + FUEL OIL**ENDIMIENTOS  
ALCULADOSRENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

Tabla No 120

Error relativo de la correlación de rendimientos.

Números de datos.

ERROR (%)

PRODUCTO	Mayor de 10	5 a 10	4 a 5	3 a 4	2 a 3	1 a 2	0 a 1
HIDROGENO	0	1	1	2	11	7	5
METANO	0	1	2	2	5	9	8
ETANO	0	4	2	3	7	3	8
ETILENO	0	0	0	0	2	10	15
ACETILENO	0	7	3	3	4	5	5
PROPANO	10	10	1	2	1	2	1
PROPILENO	0	0	0	0	5	6	16
BUTENOS	0	8	0	8	2	4	5
BUTADIENO	0	1	3	1	3	11	8
GASOLINA + FUEL-OIL	0	1	1	2	4	9	10
TOTAL	10	33	13	23	44	68	81

TABLA 12.1

Correlación de rendimientos en fuel oil

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 47868.73022 + 222.35750 \times P - \\ & - 1763.45966 + A - 12.01556 - D - 0.18114/A - \\ & - 294.21181 \times P \times D + 22212.05581 \times A \times D - \\ & - 7614.38952 \times C - 99755.33329/C + \\ & + 401.99245 \times C^2 \end{aligned}$$

Coeficiente de Correlación    0.986

Error Medio                    0.95

P = Relación propileno/etileno

C = Relación C/H

A = Aromáticos (peso por uno)

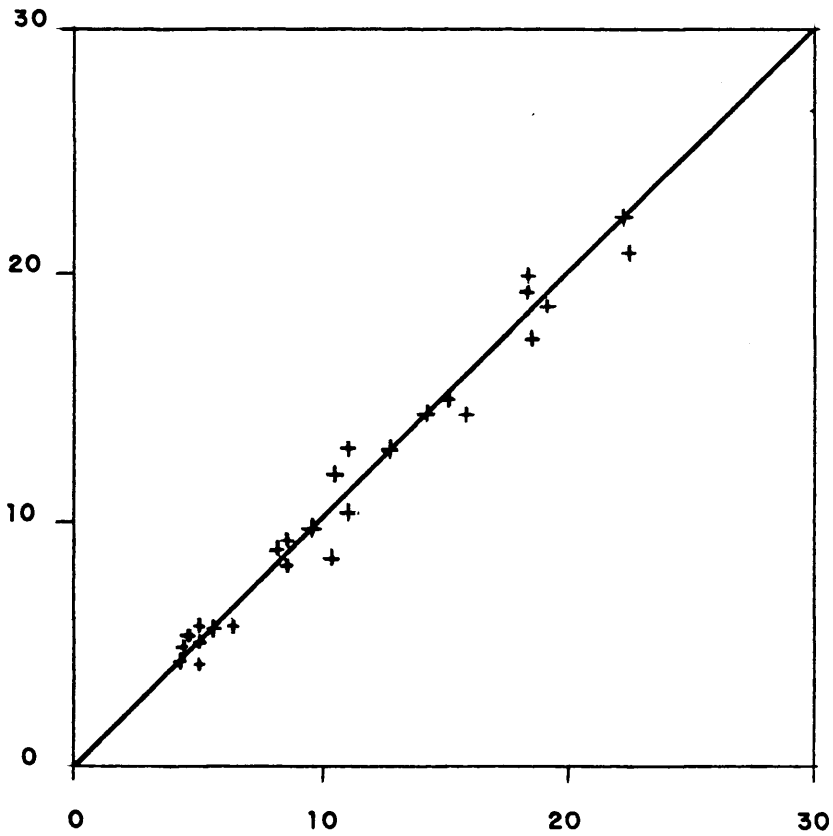
D = Peso Específico

Error relativo :	Mayor del 10 %	7 puntos
	Del 5 al 10 %	7 "
	Del 4 al 5 %	2 "
	Del 3 al 4 %	1 "
	Del 2 al 3 %	2 "
	Del 1 al 2 %	6 "
	Del 0 al 1 %	2 "

# FIGURA N° 30

FUEL OIL

RENDIMIENTOS  
CALCULADOS



RENDIMIENTOS  
EXPERIMENTALES

se muestra en la Tabla N<sup>o</sup> 122, que indica que la correlación es satisfactoria.

Con el fin de determinar el efecto que el pretratamiento por hidrogenación tiene sobre el proceso de pirólisis de hidrocarburos se ha utilizado la correlación obtenida a partir de datos experimentales.

Como base del estudio se han utilizado cuatro cortes de Crudo Ligerito de Arabia, cuyas propiedades básicas se han obtenido a partir de los libros de análisis de crudo preparado por los suministradores. La elección de este crudo se debe a que, hasta ahora, es el crudo de referencia, tanto de calidad como de precio, utilizado en los países occidentales.

Los cuatro cortes utilizados son una nafta pesada, un keroseno ligero, un diesel ligero y un gas óil atmosférico. Sus características principales se muestran en la Tabla N<sup>o</sup> 123. Con estos datos y las correlaciones antes indicadas puede obtenerse la relación ponderal carbono/hidrógeno y en consecuencia los rendimientos de pirólisis a diversas severidades.

Al hidrogenar estas fracciones se altera tanto el contenido en aromáticos como la relación carbono/hidrógeno. Para obtener valores coherentes se ha supuesto que en las naftas y kerosenos los anillos aromáticos son bencénicos, mientras que en el diesel y gas oil, son nafténicos.

Tabla No 122

Error relativo de la correlación de rendimientos  
 Rendimientos ajustados al 100%. Número de datos

PRODUCTO	ERROR %									
	Mayor de 10	5 a 10	4 a 5	3 a 4	2 a 3	1 a 2	0 a 1			
HIDROGENO	0	2	1	5	5	7	7			
METANO	0	2	2	0	4	9	10			
ETANO	0	5	1	4	7	3	7			
ETILENO	0	0	0	1	2	10	14			
ACETILENO	1	7	3	4	3	5	4			
PROPANO	11	7	2	1	3	2	1			
PROPILENO	0	1	1	1	2	5	7			
MAPP	12	4	1	1	3	2	4			
BUTENOS	1	7	1	5	3	6	4			
BUTADIENO	0	2	0	1	5	5	14			
GASOLINA + FUEL-OIL	0	2	0	1	5	5	14			
TOTAL	25	39	12	24	42	59	86			
TOTAL SIN MAPP	13	35	11	23	39	57	82			

TABLA N° 123

## Fracciones petrolíferas de Crudo Arabia Ligero

	<u>Nafta</u>	<u>Keroseno</u>	<u>Diesel</u>	<u>Gas Oil</u>
Peso Específico	0.7867	0.7911	0.8212	0.8639
Destilación, °C				
10%	180	192	238	310
30%	185	196	245	315
50%	191	199	254	322
70%	196	203	265	329
90%	203	207	283	337
Aromáticos, Peso %	20	20	25	30

El procedimiento de cálculo es:

1. Para naftas y kerosenos

Si se tiene una relación C/H inicial que llamaremos (C/H)<sub>Inic</sub>, el contenido de carbonos en moléculas aromáticas será: (C/H)<sub>Inic</sub> × A<sup>Inic</sup>, antes de hidrogenar y (C/H)<sub>Inic</sub> × A<sup>Hid</sup>, tras la hidrogenación. Siendo A<sup>Inic</sup> y A<sup>Hid</sup> el tanto por uno en peso de Aromáticos.

La desaparición de aromáticos viene dada por:

$$(C/H)_{Inic} (A_{Inic} - A_{Hid})$$

El número de átomos de carbono en las cadenas laterales del núcleo bencénico viene dado por:

$$A = \frac{PM - 78}{14}$$

Siendo PM el peso molecular

El hidrógeno necesario (en peso) para saturar el núcleo es:

$$X = (C/H)_{Inic} (A_{Inic} - A_{Hid}) \frac{6}{(A+6) \cdot 12}$$

y la nueva relación C/H, llamada (C/H)<sub>Hid</sub> es:

$$(C/H)_{Hid} = \frac{(C/H)_{Inic}}{1 + x}$$

2. Para Diesel y Gas Oil:

$$(C/H)_{Hid} = \frac{(C/H)_{Inic}}{1 + x}$$

Siendo:

$$X = C/H \text{ Inic} (A_{\text{Inic}} - A_{\text{Hid}}) \frac{10}{(H + 10) 12}$$

$$A = \frac{PM - 130}{14}$$

El peso molecular puede calcularse con la gráfica de la Figura 18 o con la correlación:

$$PM = 8.8593 + 0.3636 T - 0.000380 T^2 + \\ + 4.961 \times 10^{-7} T^3 - 0.0001577 T \times G + \\ + 0.3361 G + 3.275 \times 10^{-6} T^2 \times G$$

Si  $T \leq 550^\circ\text{F}$

$$PM = 291.1 - 0.9242 T + 0.001547 T^2 - 4.542 \times 10^{-7} T^3 - \\ - 2.4816 G + 0.007953 T \times G - 2.097 \times 10^{-6} T^2 \times G$$

Si  $T > 550^\circ\text{F}$

Siendo PM el peso molecular, T el punto medio de ebullición corregido (mean average),  $^\circ\text{C}$  y G el peso específico en  $\text{API}$

Se ha preparado un programa para Hewlett Packard 9825A. El programa se muestra en la Tabla 129, un par de ejemplos en la Tabla 130 y las instrucciones operatorias en la Tabla 131. (Apéndice)

En la Figura N<sup>o</sup> 31 se muestra la relación entre el cociente carbono/hidrógeno y el contenido en aromáticos para cada una de las cuatro fracciones que se han estudiado.

A cada uno de los pares relación carbono/hidrógeno–contenido en aromáticos se ha aplicado la correlación a diferentes severidades y los resultados obtenidos se han utilizado para preparar diversos gráficos.

La Figura N<sup>o</sup> 32 representa los rendimientos en hidrógeno frente al contenido en aromáticos. Como vemos a bajos contenidos de aromáticos el rendimiento en hidrógeno depende mucho de la calidad de la carga, si ésta es ligera (nafta de relación C/H baja) es mayor que para cargas pesadas (gas oil de relación C/H alta). Este efecto se ve claramente en la Figura N<sup>o</sup> 33, que representa los rendimientos de hidrógeno frente a la relación C/H para un contenido en aromáticos constante (5%).

La Figura N<sup>o</sup> 34 representa los rendimientos en etileno frente al contenido en aromáticos. A bajos contenidos en aromáticos el rendimiento en este compuesto es independiente de la materia prima, sólo a alto contenido en aromáticos hay diferencias entre el gas oil y la nafta, como se muestra en la Figura 35, para un contenido en aromáticos del 20%.

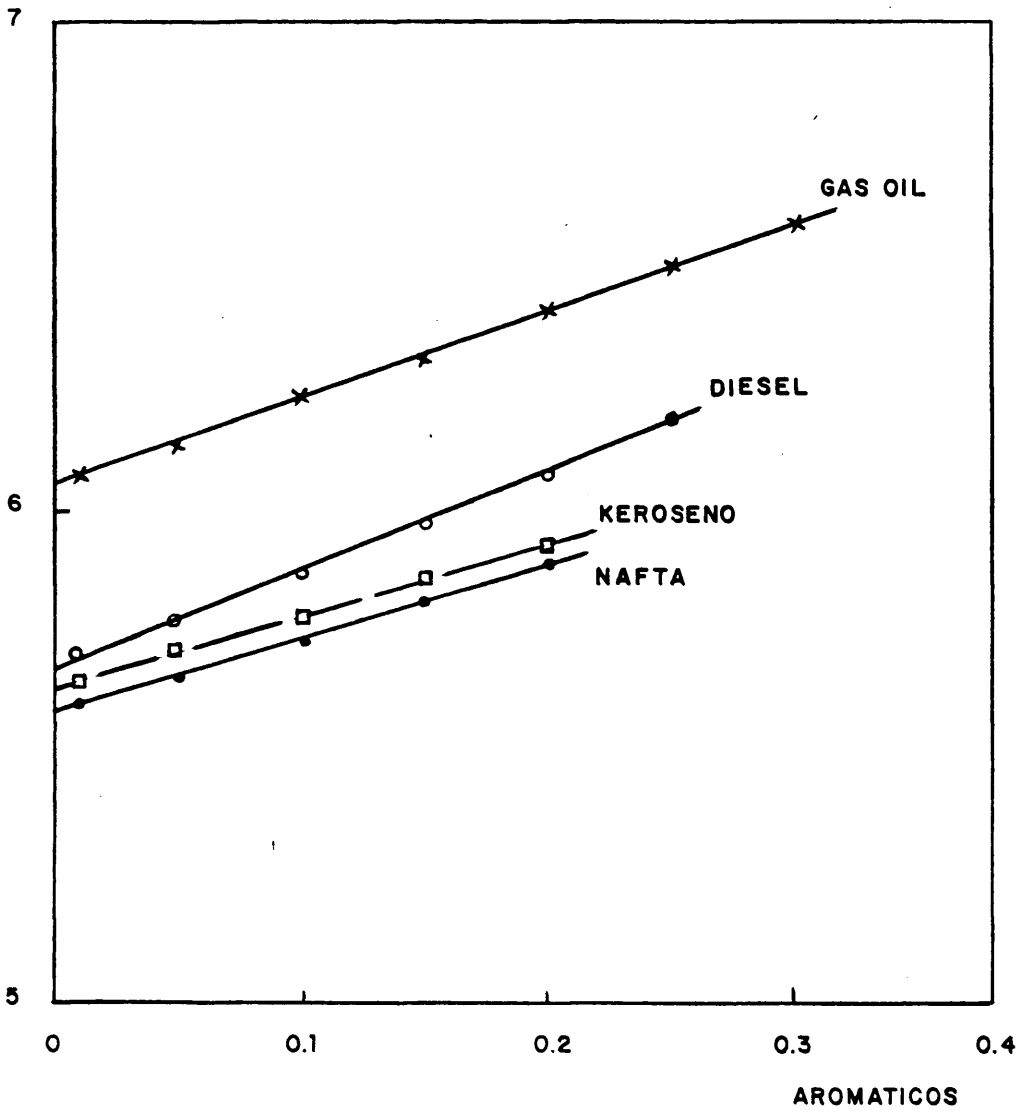
Análogo comportamiento tiene el rendimiento en propileno, según muestran las Figuras 36 y 37.

El efecto de la hidrogenación sobre el rendimiento en butadieno es muy distinto. En primer lugar a severidad y contenido en aromáticos constantes (Figura 38) éste es mayor, cuando más pesada es la carga, y existe tanto a bajo como a alto contenido en aromáticos un fuerte efecto de la calidad (longitud de cadena de la misma), como muestra la Figura 39.

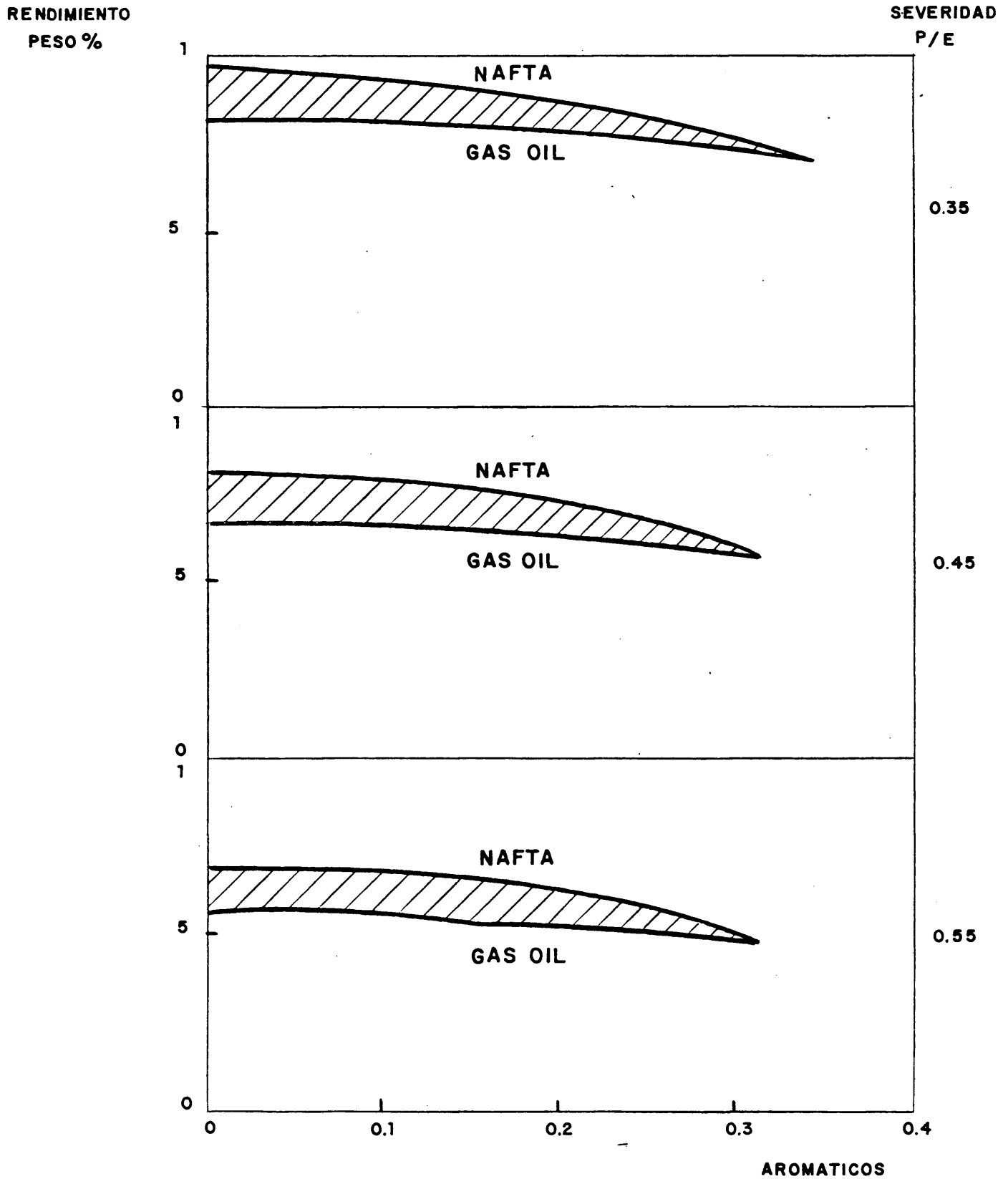
FIGURA N° 31

RELACION ENTRE C/H Y CONTENIDO EN AROMATICOS PARA  
FRACCIONES HIDROGENADAS DE CRUDO DE ARABIA LIGERO

RELACION C/H



RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE HIDROGENO Y CONTENIDO  
EN AROMATICOS



# FIGURA N° 33

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE HIDROGENO Y LA RELACION C/H A DIFERENTES SEVERIDADES

AROMATICOS 5 %

RENDIMIENTO PESO %

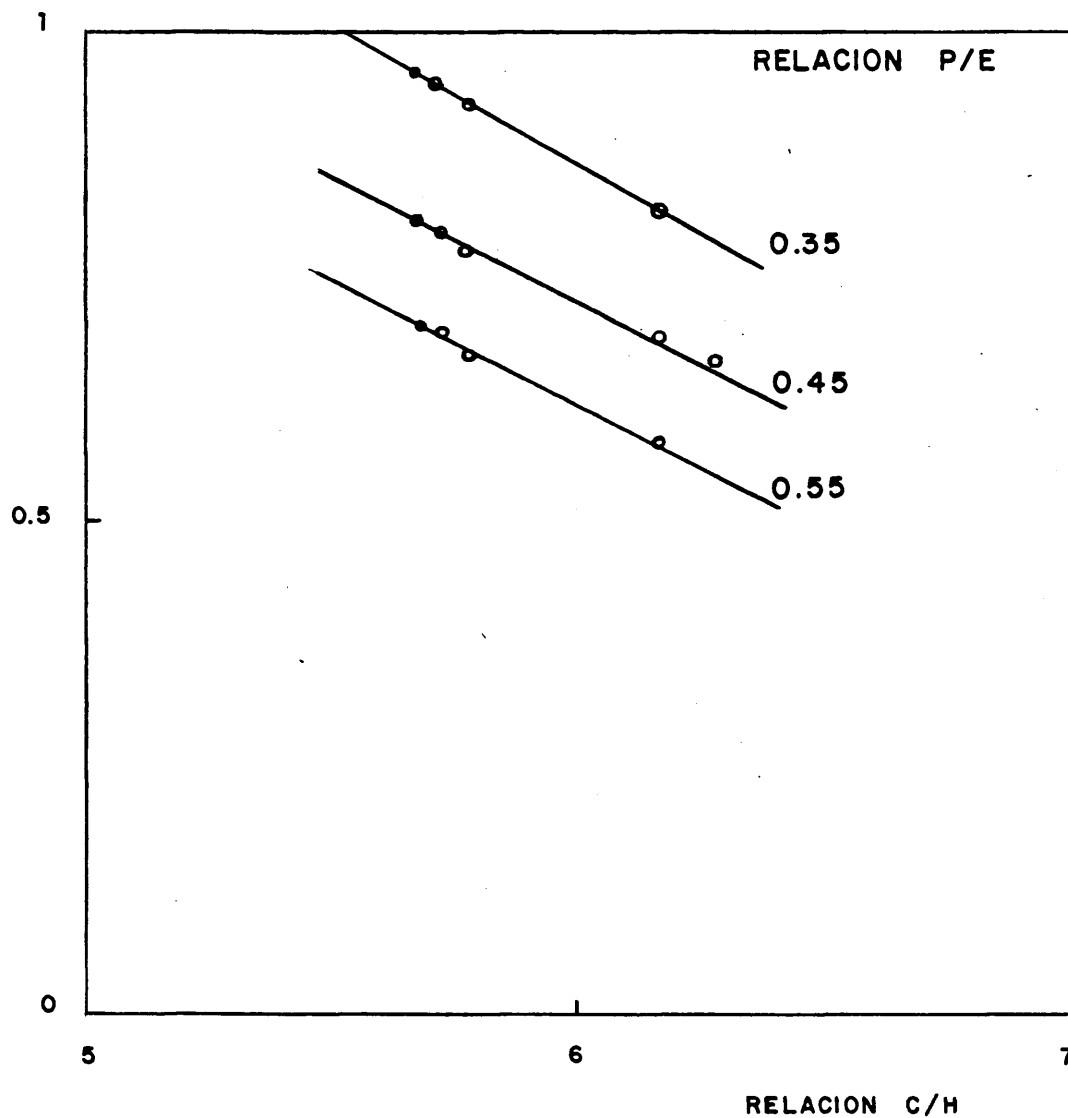
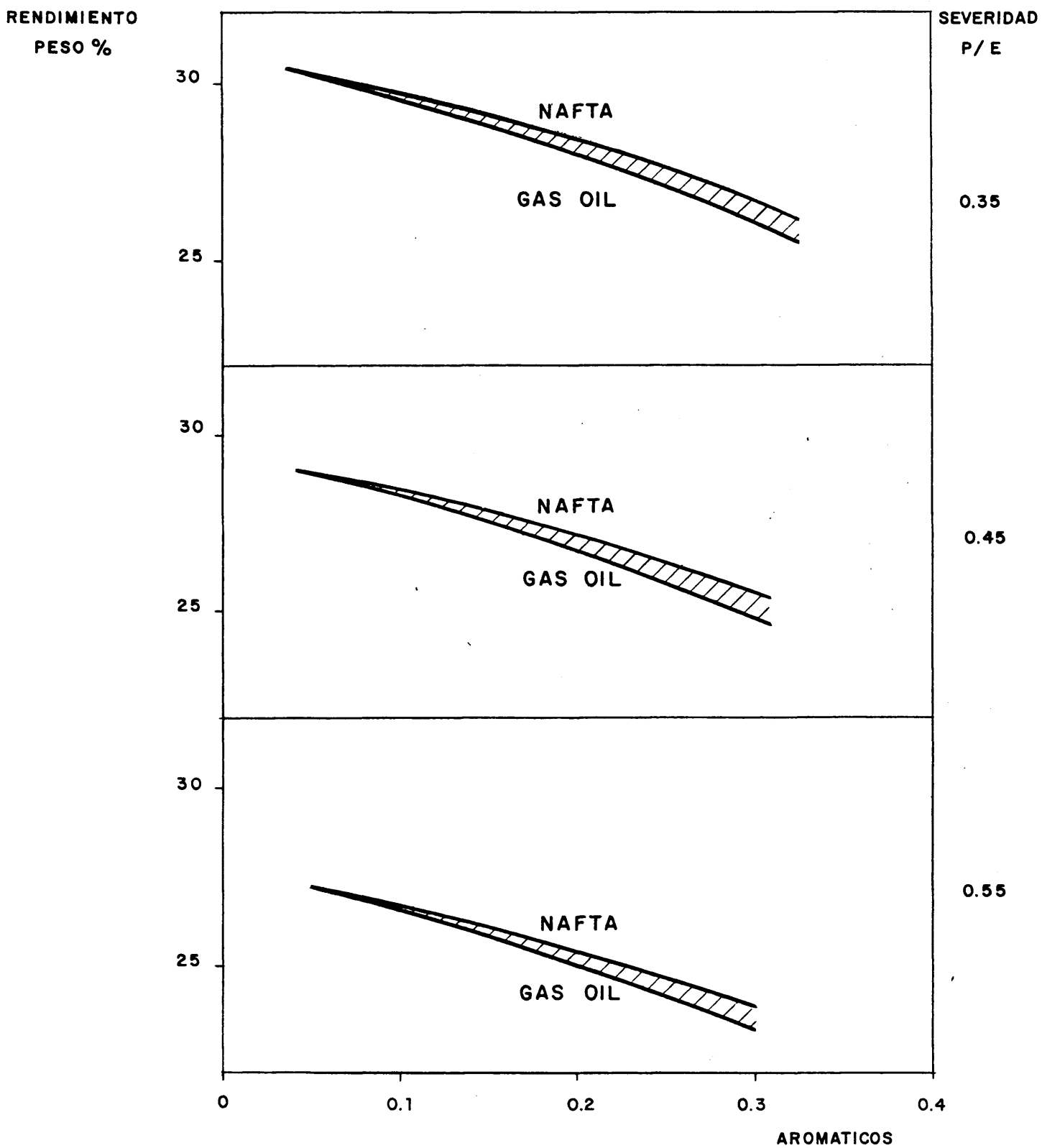


FIGURA N° 34

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE ETILENO  
Y CONTENIDO EN AROMATICOS

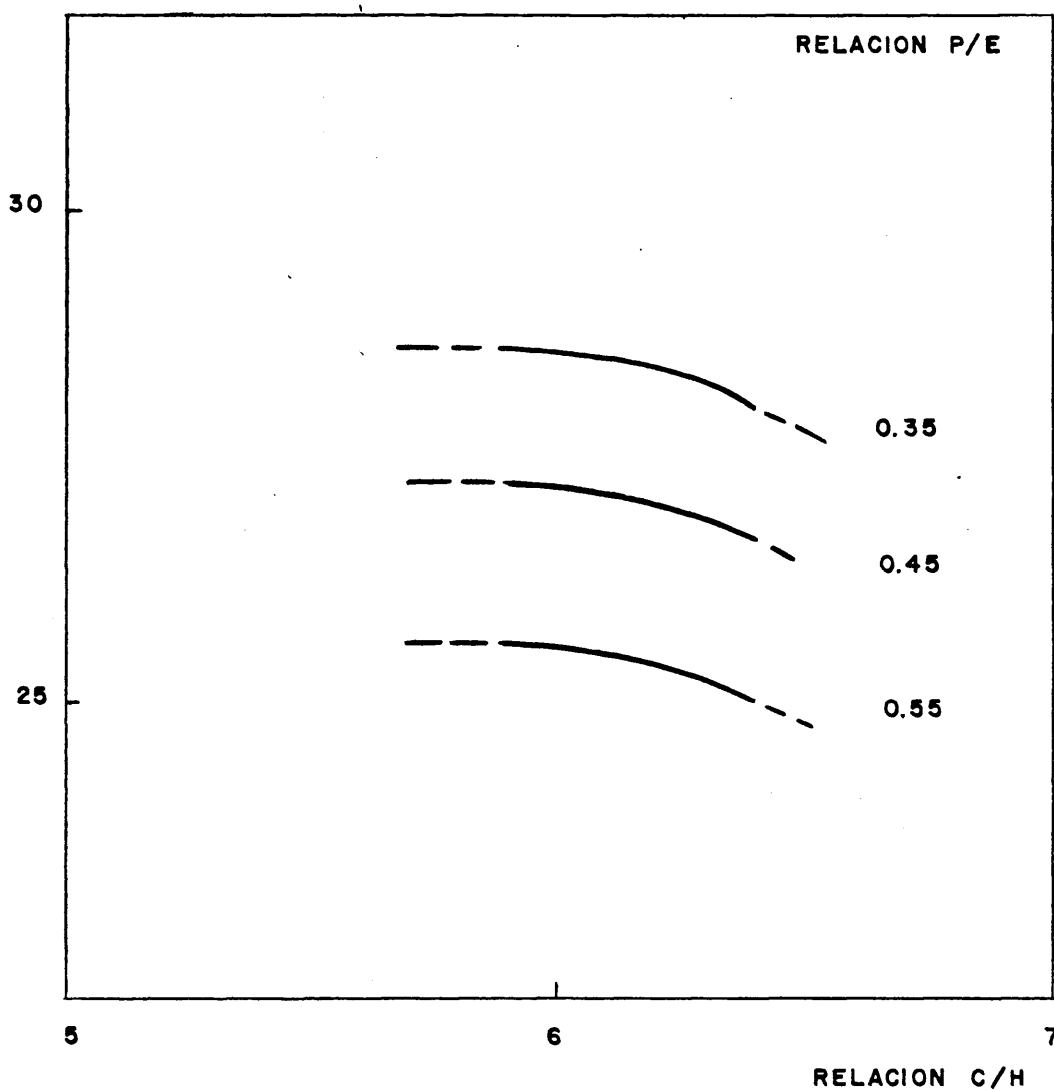


# FIGURA N° 35

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE ETILENO Y LA RELACION C/H A DIFERENTES SEVERIDADES

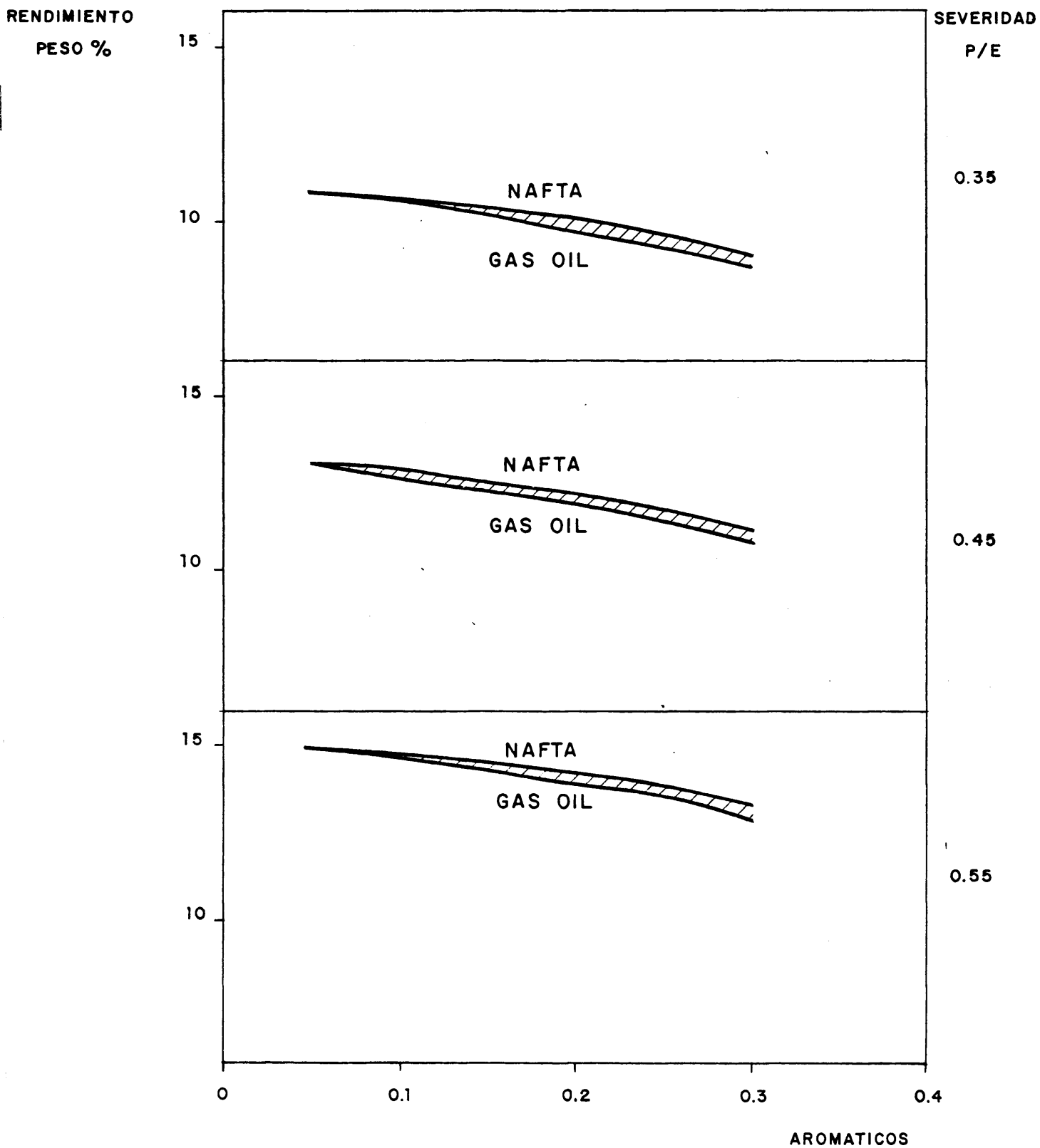
AROMATICOS 20%

RENDIMIENTO  
PESO %



# FIGURA N 2 36

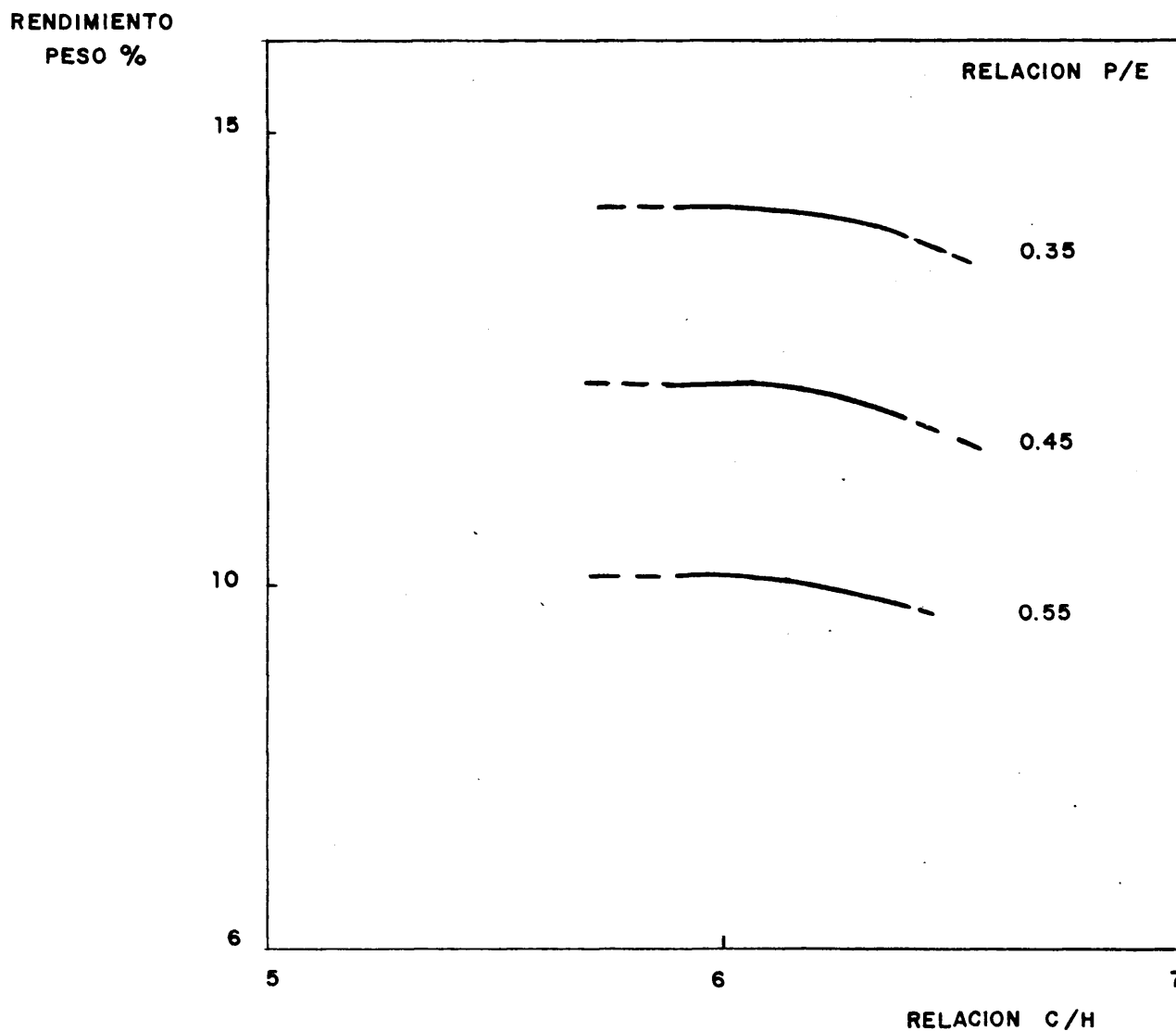
## RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE PROPILENO Y CONTENIDO EN AROMATICOS



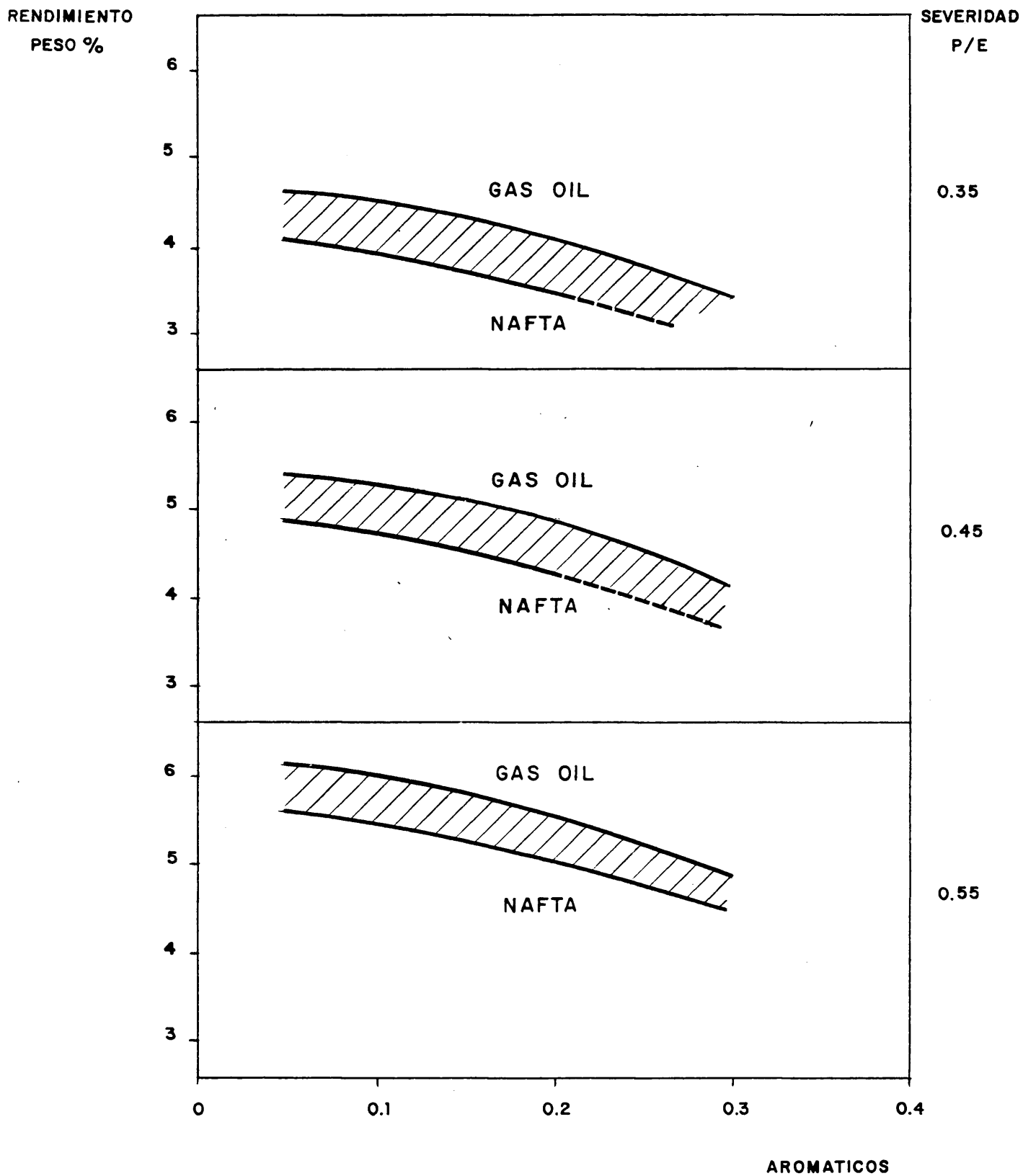
# FIGURA N° 37

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE PROPILENO Y LA RELACION C/H A DIFERENTES SEVERIDADES

AROMATICOS 20%



RELACION ENTRE RENDIMIENTO EN BUTADIENO  
Y CONTENIDO EN AROMATICOS

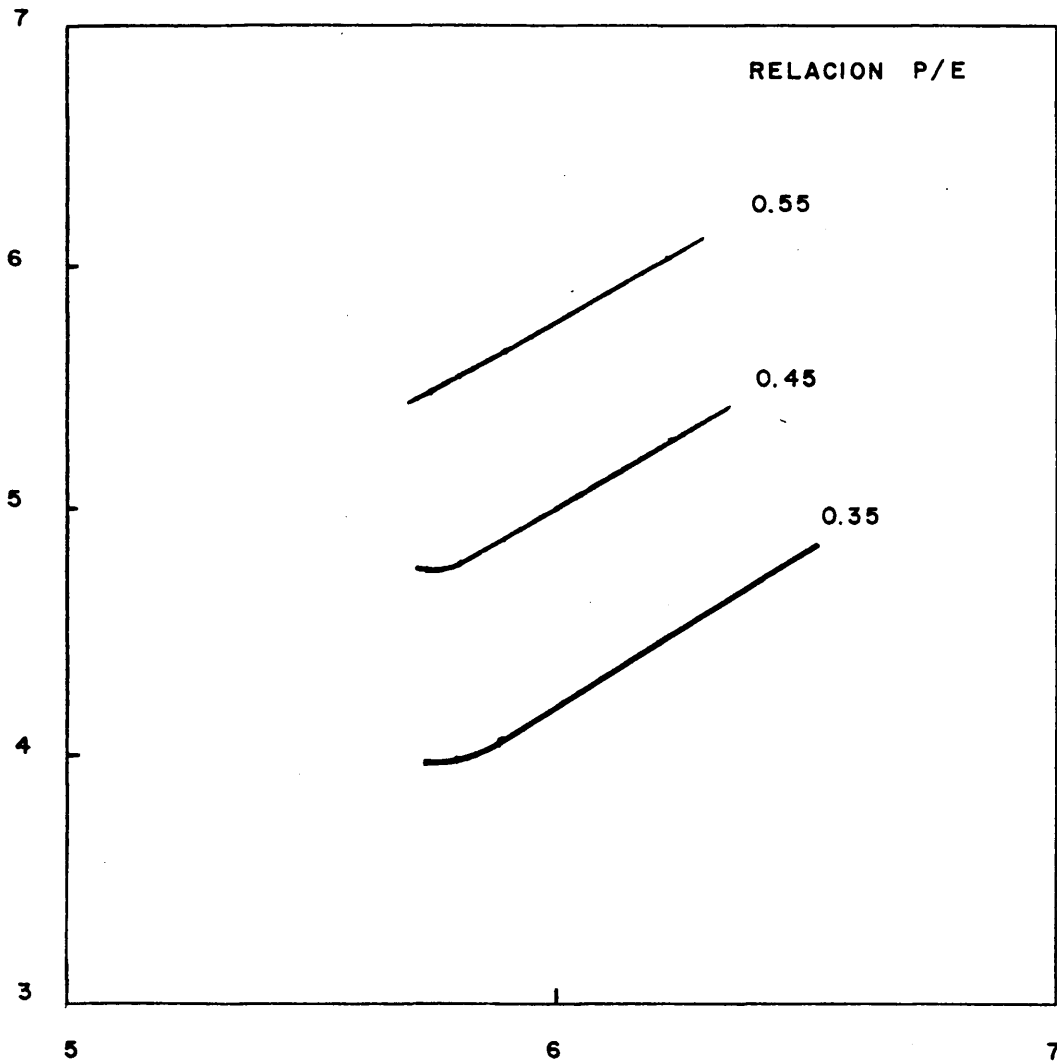


# FIGURA N° 39

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE BUTADIENO Y LA  
RELACION C/H A DIFERENTES SEVERIDADES

AROMATICOS 10 %

RENDIMIENTO  
PESO %



El efecto sobre el rendimiento de productos líquidos (C<sub>5</sub>+) se muestra en la Figura 40. A igualdad de contenido en aromáticos, es mayor cuanto más pesada es la alimentación, asimismo el rendimiento aumenta al aumentar el contenido en aromáticos. El primer efecto (de la calidad de la carga) se ve más claramente en la Figura 41.

Cuando se intenta separar la gasolina de pirólisis (C<sub>5</sub>-200°C) del fuel oil (200°C+), los efectos son más complejos. El rendimiento en gasolina es menor cuanto más pesada es la carga. Según las Figuras 42 y 43, este varía poco en el rango 0 a 20% de aromáticos y disminuye bruscamente, por encima de este nivel.

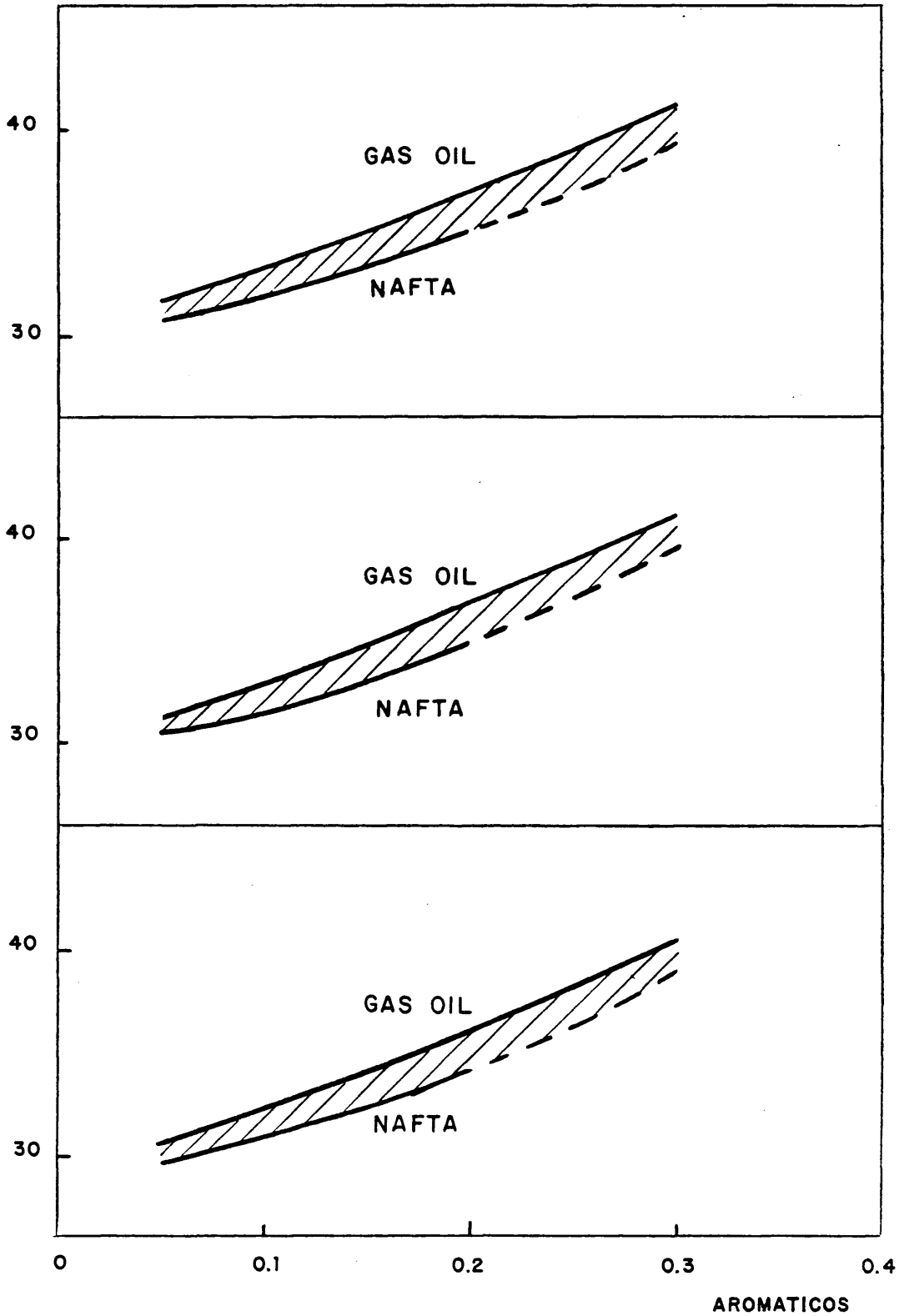
El efecto sobre el fuel oil es el opuesto. Según muestran las Figuras 44 y 45 su rendimiento es mayor para las cargas más pesadas, crece lentamente al crecer el contenido en aromáticos y bruscamente por encima de 20% de contenido en estos hidrocarburos.

# FIGURA N° 40

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE C<sub>S</sub> + Y CONTENIDO  
EN AROMATICOS

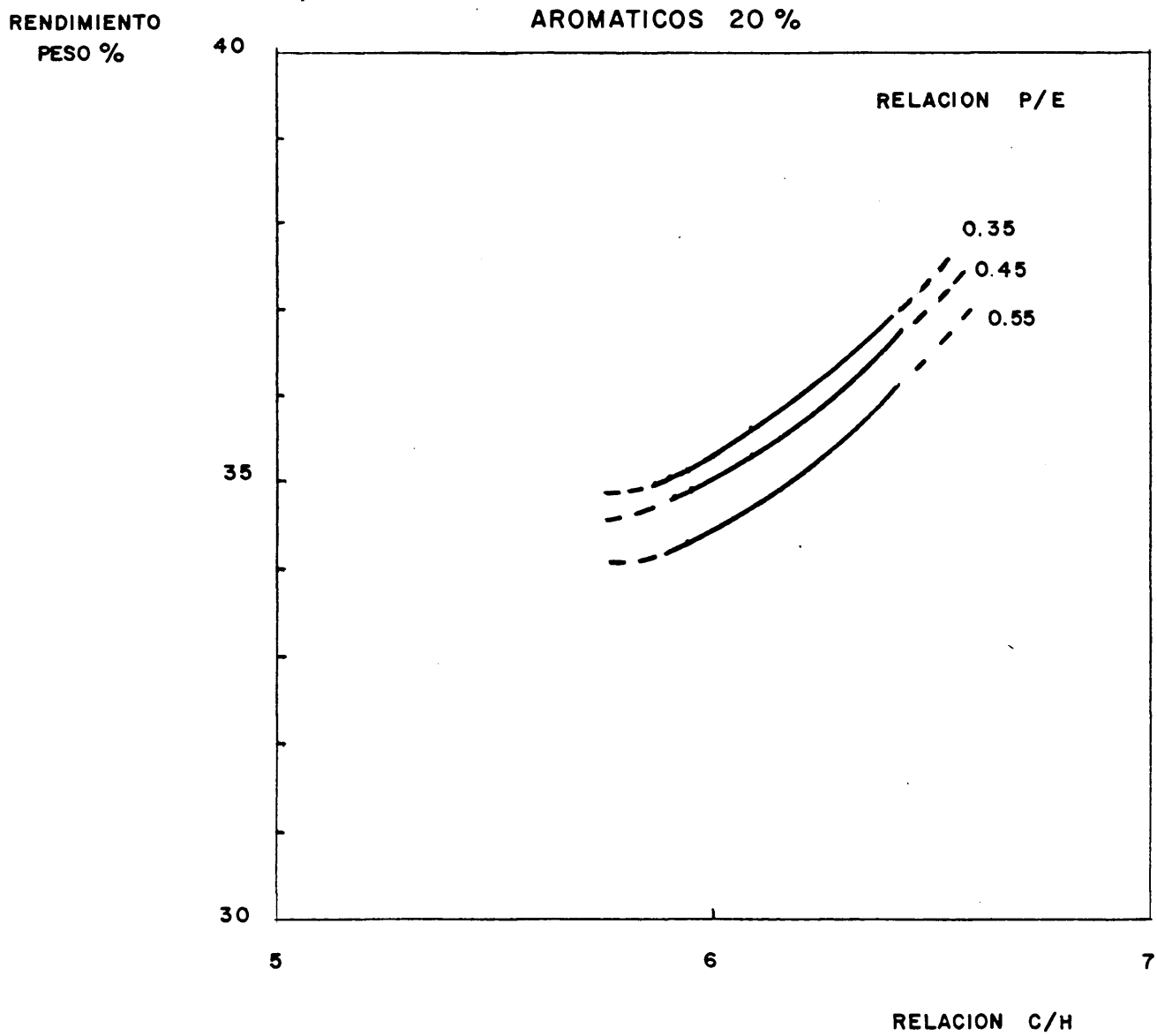
RENDIMIENTO  
PESO %

SEVERIDAD  
P/E



# FIGURA N° 41

RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE  $C_S + Y$  Y LA RELACION  
C/H A DIFERENTES AROMATICOS

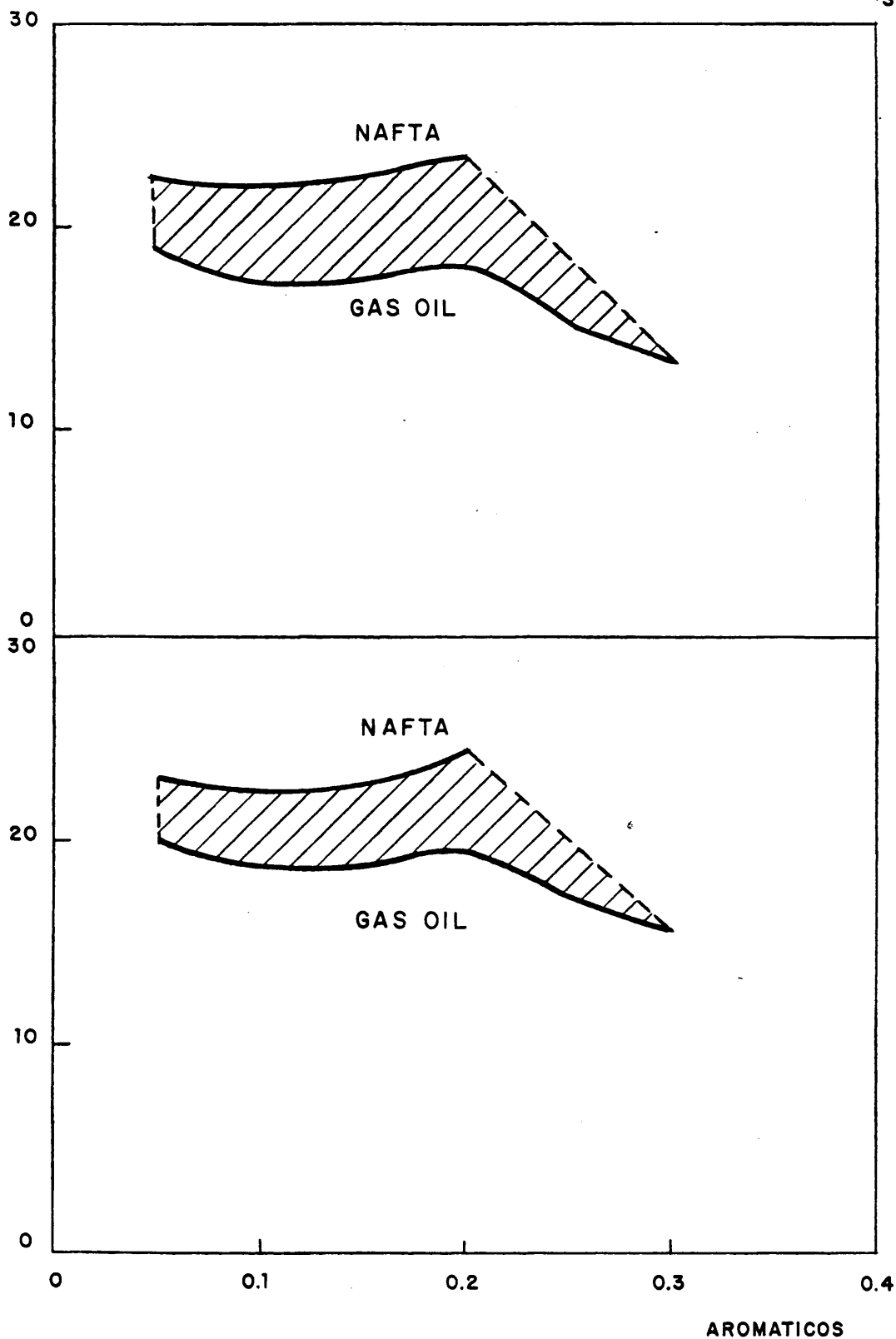


**FIGURA N° 42**

**RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE GASOLINA Y CONTENIDO EN AROMATICOS**

RENDIMIENTO PESO %

SEVERIDAD P/E



**FIGURA Nº 43**

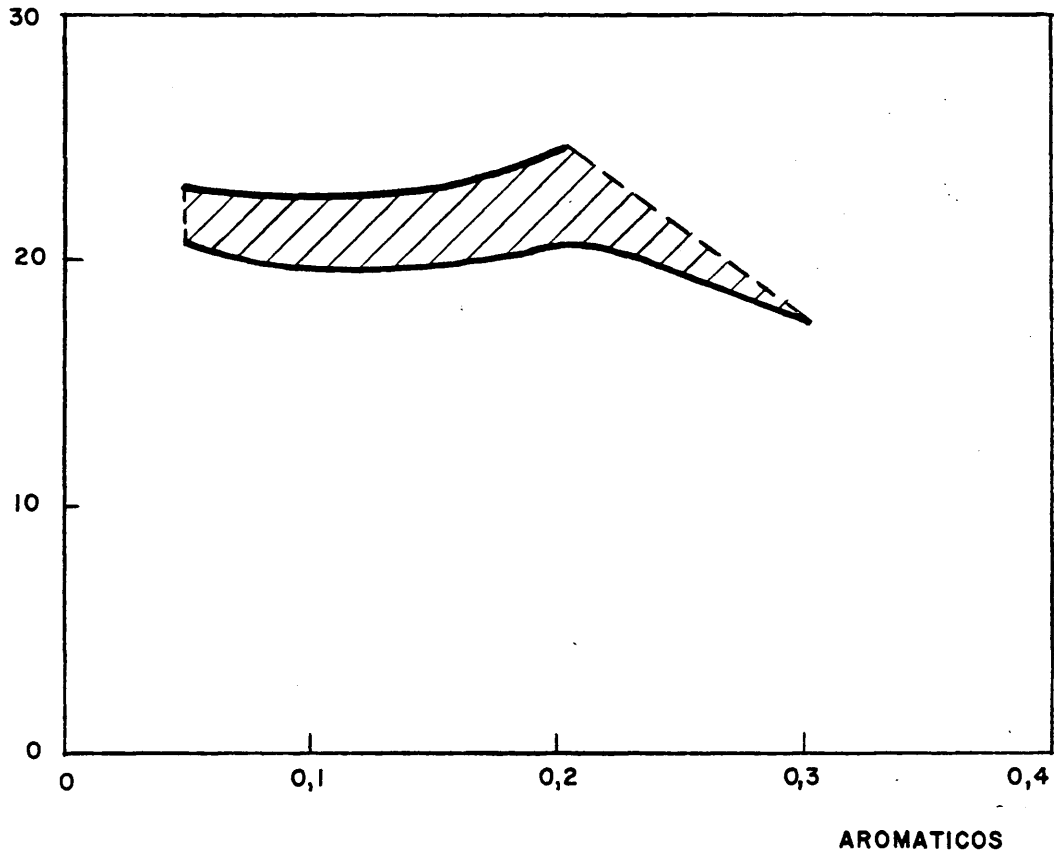
**RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE GASOLINA Y CONTENIDO**

**RENDIMIENTO  
PESO%**

**EN AROMATICOS**

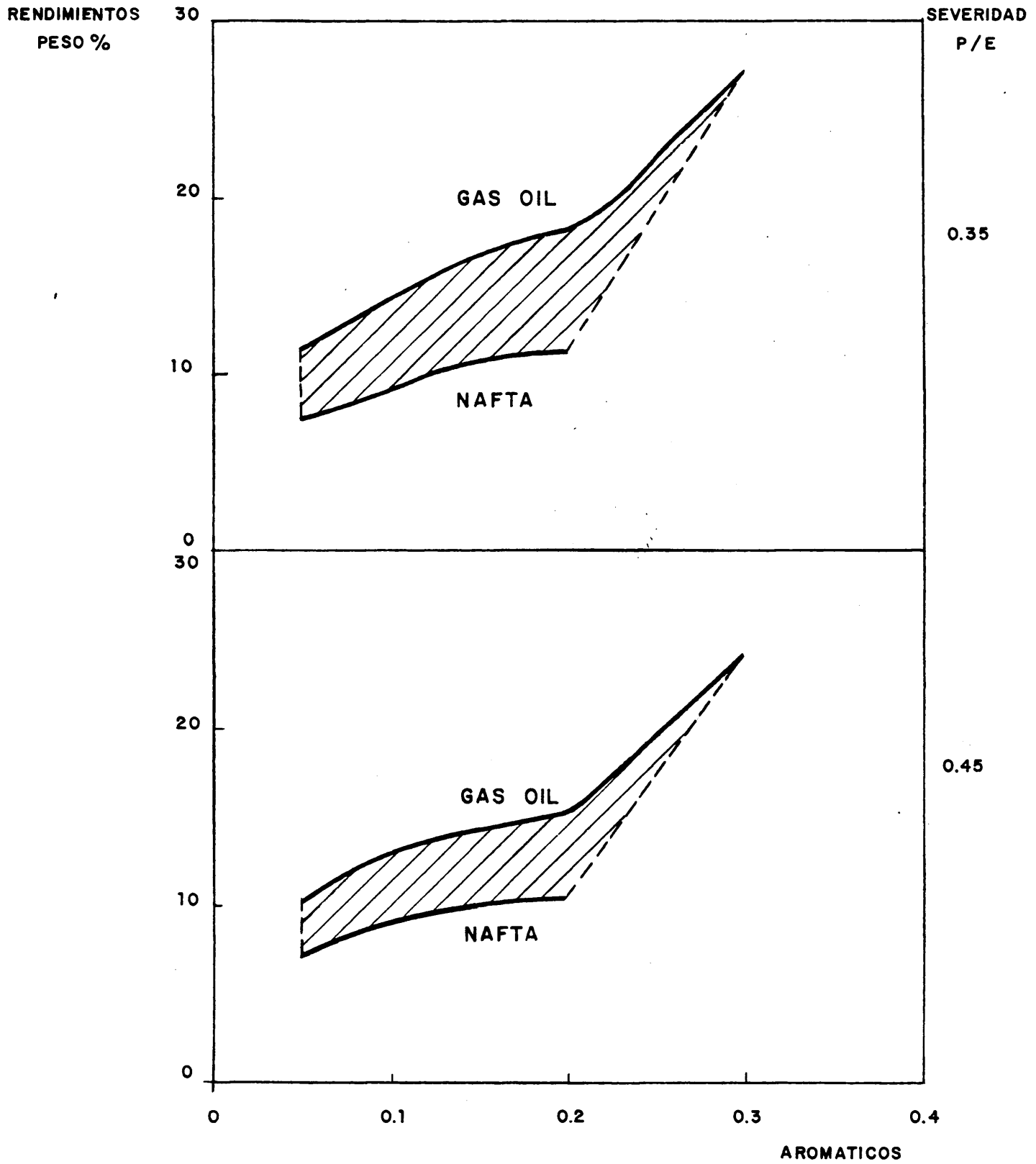
**SEVERIDAD  
P/E**

**0,55**



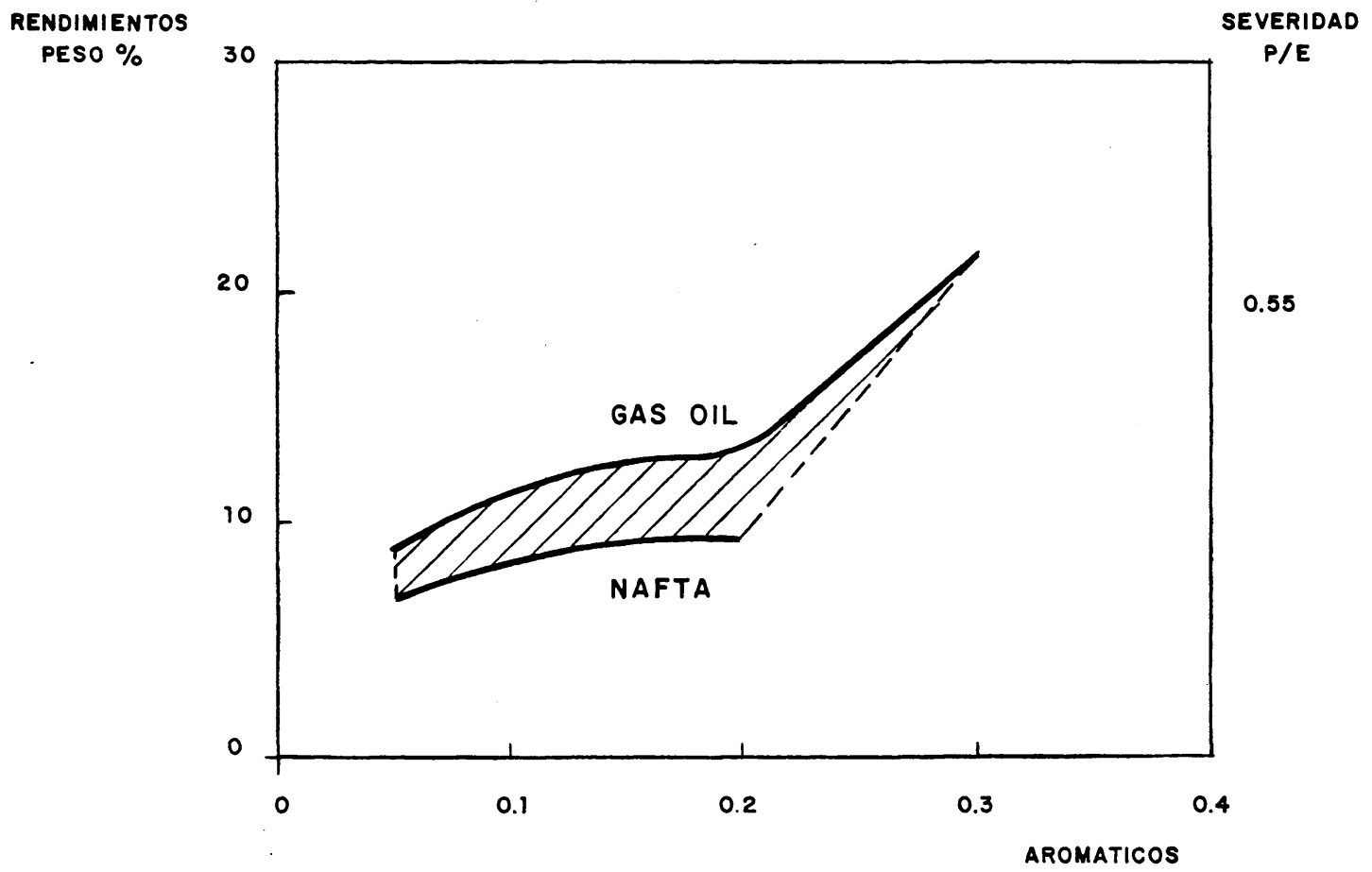
# FIGURA N° 44

## RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE FUEL OIL Y CONTENIDO EN AROMATICOS



**FIGURA N° 45**

**RELACION ENTRE RENDIMIENTO DE FUEL OIL Y CONTENIDO  
EN AROMATICOS**



## 6. CONCLUSIONES

De la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

- 1) Dos factores influyen profundamente en el rendimiento en etileno y coproductos en la pirólisis de fracciones petrolíferas:
  - La longitud de la cadena de los hidrocarburos pirolizados.
  - El contenido en hidrocarburos aromáticos de los mismos.
- 2) En general, el rendimiento en etileno y otros hidrocarburos ligeros resulta superior para fracciones petrolíferas ligeras (naftas), disminuyendo progresivamente para las más pesadas (Keroseno, - gas oil).
- 3) Las diferencias en rendimientos debidos a la calidad de la alimentación se disminuyen al hidrogenar selectivamente los hidrocarburos aromáticos a naftenos, deduciéndose que con el mismo contenido en aromáticos, los comportamientos de diferentes fracciones petrolíferas en la pirólisis es muy similar, siendo de poca importancia su intervalo de destilación.
- 4) El gas oil previamente hidrotratado para reducir su contenido en aromáticos, puede procesarse en plantas diseñadas para pirolizar naftas, sin mayores cambios en el esquema del proceso.
- 5) Es posible predecir con las correlaciones deducidas en la presente investigación el rendimiento en etileno y coproductos obtenidos en la pirólisis con vapor de fracciones petrolíferas. La información requerida en las correlaciones está constituida por:
  - El factor de severidad de la pirólisis (relación propileno/etileno).

- La relación carbono/hidrógeno de la carga.
- El contenido en aromáticos de la misma.
- El peso específico de la carga.

6) Las correlaciones deducidas resultan excelentes para los productos de mayor interés industrial (hidrógeno, metano, etileno, propileno, butenos, butadieno y productos líquidos), y satisfactorias para productos de menor interés (etano, propano, propadieno y metilacetileno).

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda:

1. Procesar en planta piloto alimentaciones muy dispares en calidad con el fin de obtener más datos sobre pirólisis de hidrocarburos, y así mejorar y ampliar el rango de las correlaciones empíricas desarrolladas en la investigación aquí presentada.
2. Procesar cargas hidrogenadas en plantas industriales para confirmar que el comportamiento, en cuanto a rendimientos de alimentaciones tan distintas en peso molecular como son naftas y gas oil es similar cuando su contenido en aromáticos es del mismo orden.
3. Comprobar que en las experiencias industriales propuestas en el párrafo anterior cuando el contenido en aromáticos de la nafta o del gas oil es similar, pueden usarse relaciones vapor/hidrocarburo idénticas, y que en estas condiciones se logran tiempos de operación de los hornos industriales similares.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Lawler , G.M.; "Chemical Origins and Markets", 5<sup>a</sup> Ed. , Chemical Information Services, Stanford Research Institute, Menlo Park, California.
- (2) Wett, T; Oil and Gas JL, 51 (17 Oct. 1977).
- (3) Davenport, C.H; Petr. Refiner, 39 (3) 125 (Mar. 1960)
- (4) Zdonik, S.B. , Green E. J. Hallee, L.P; Oil and Gas JL, Reprint (1966).
- (5) Akin, G.A. Reid, T.F. , Schrader, R. J. ; Oil and Gas JL, 78 (13 En. 1958)
- (6) Akin, G.A. , Reid, T.F. , Schrader, R. J. ; Chem. Eng. Progr, 54 (1) 41 (En. 1958)
- (7) Kamptner, H.K. , Krause, W.R. ; Schilken, H.P. ; Hydr. Processing, 45 (4) 187 (Abr. 1966)
- (8) Kamptner , H.K. , Krause, W.R. , Schilken H.P. ; Chem. Engineering, 80 (28 Feb. 1966).
- (9) Braconier, F. ; Erdöl und Kohle, 13 (4); 248 (Abr. 1960)
- (10) Braconier, F. ,Leroux, P. J., Grubb. G.C. , Walk. W. W. ; Quinto Congr. Mundial del Petróleo, IV - 6.
- (11) Barry, M. J. , Fox, M. , Grover, S.S. , Braconier, F. , Leroux, P. ; Chem. Engr. Progr. 56 (1) 39 (En. 1960)
- (12) Anónimo: European Chemical News, 34 (2 Nov. 1973)
- (13) Cusack, J. ; Petroleum and Petroch. Int, 13 (11) 32 (Nov. 1973)
- (14) Cusack, J. ; Mashford, R. H. ; Hydrocarbon Processing, 127 (En.1974)
- (15) Roche. A. , Claude. P. , Sorlabous, J. ; Hydrocarbon Processing 43 (5) 161 (May. 1964)
- (16) Linden H.R. , Reid. J.M. ; Chem. Eng. Progr. , 55 (3) 71 (Mar.1959)

- (17) Kilpatrick, M. O., L.E. Hall. D.S., Seed, K. W.;  
Petrol. Refiner, 33 (4) 171 (ab. 1954)
- (18) Miller, S.A.; "Ethylene and its industrial derivatives", E. Benn,  
Londres, 1969.
- (19) Schmalfeld, P.; Sexto Congreso Mundial del Petróleo, Frankfurt,  
IV-10-PD 8 (1963)
- (20) Krekeler, H.; Cuarto Congreso Mundial del Petróleo. Roma,  
III/F-2 (1955).
- (21) Steinhofer, A.; Hydrocarbon Processing, 44 (8) 134 (Ag. 1965)
- (22) Zdonik, S.B., Bassler. E. J., Halle, L.P.; Hydrocarbon Pro-  
cessing, 73 (Feb. 1974)
- (23) Kunii, D., et al.; 9 World Petroleum Congress, PD 19 (3)
- (24) Anónimo; Chemical and Engineering, News 32 (15 En. 1968)
- (25) Strelzoff S.; Chemie et Industrie - Genie Chimique, 104, (19)  
2413 (Nov. 1971)
- (26) Schmalfeld, P.; Hydrocarbon Processing, 42 (7) 145 (Jul. 1963)
- (27) Steinhofer, A., Frey, O., Nonnenmacher M.; Hydrocarbon Pro-  
cessing. 42 (7) 119 (Jul. 1963)
- (28) Sheldreck, M. G.; Chem. Eng., 122 (15 Ag. 1966).
- (29) Anónimo; Chem. Eng., 78 (6 Jun 1977).
- (30) Wilkinson, L.A., Gomi, S.; Hydrocarbon Processing. 109 (May  
1974).
- (31) Gomi, S., Araki, S.; 8 World Petroleum Congress, 18(4).
- (32) Hosoi, T., Keister, H.G.; Chem. Eng. Progress. 71 (1) 63  
(Nov. 1975).
- (33) Chahvekilian, E., Dumon, R.; Inf. Chemie, 17 (1975).
- (34) Barre, C., Chahvekilian, E., Dumon, R.; Hydrocarbon Processing,  
176 (Nov. 1976).

- (35) Anónimo; Oil Gas JL, 57. (29 Ag. 1977)
- (36) Anónimo; Oil and Energy Trends, 4 (12) (Feb. 1979).
- (37) Stobangh R. B.; Hydrocarbon Processing, 45 (10), 143 (Oct. 1966)
- (38) Rice F. O.; JL of American Chemical Society, 53, 1959 (1931).
- (39) Hirato, M, Yoshioko, S.; Int. Eng., 13 (2), 347 (Abr. 1973).
- (40) Linden. H.R., Reid, J.M.; Chem. Eng. Progr. 55 (3) 71 (Mar. 1959).
- (41) Lohr. B., Schwab. W.; Linde Olefins Symposium (Oct 1978).
- (42) Griesmer, G. J., Avery, W.F., Lee, M.N.Y.; Hydrocarbon Processing 44 (6) 147 (Jun. 1965).
- (43) Sterba, M. J.; Hydrocarbon Processing, 44 (6) 151 (Jun 1965)
- (44) Grebbel, J., Wanlees, G. J.; National Petroleum Refiners Association Meeting, S. Antonio Texas, Mar 21-23, 1975.
- (45) Iscar, F.; Oil and Gas JL, 86 (26 Mar, 1979).
- (46) Gasca, M., Hernández, A., Vargas, L.; Ingenierfa Quífmica, 109 (Oct. 1975).
- (47) Iscar, F.; Quífmica e Industria, 24 (5), 375 (1978).
- (48) Reilly. J. W., Sze, M.C., Saranto. U., Schmidt, u; Oil and Gas JL, 66 (17 Sept. 1973).
- (49) Anónimo; Hydrocarbon Processing 125 (Sept. 1978)
- (50) Iscar, F.; Stone and Webster Engineering Corp, Olefins Symposium, Killarney, Irlanda (Sept. 1978).
- (51) Iscar, F.; Segundo Congreso Latinoamericano de Petroquímica Cancún, Méjico (Nov. 1978).
- (52) Modelo de Utilidad 211515. Ministerio de Industria.
- (53) Barrera, L.; Stone and Webster Enginerring Corp. Olefins Symposium, Killarney, Irlanda (Sept. 1977)
- (54) Iscar, F.; Quífmica e Industria 24 (1), 28 (1978).

220

## 9. APENDICE

Programas de Cálculo

```

0: =pc 3;prt "Calculo de la relacion C/H de  fracciones petroliferas";spc 2
1: "a":enp "10%",r1;if r1=0;spc 3;end
2: enp "30%",r2;if r2=0;3)r6;gto :2
3: 5)r6
4: enp "50%",r3;if r2=0;0)r4;gto :2
5: enp "70%",r4
6: enp "90%",r5
7: (r1+r2+r3+r4+r5)/r6)V;(r5-r1)/80)P
8: enp "Peso especifico",D;spc
9: P*P)r4;r4*P)r5;V*V)r6
10: V-3.2045*P-2.663793*r4-.007871*r5)Q
11: Q+.001966*V*P+.004659*V*r4-.000001819583*P*r6-.004427071*V*r5)M
12: (1.8*M+491.67)^.3333/D)K
13: prt "K UOP",K
14: 13.8654-.639084*K-8.96674*M+10.8622*M*D)C
15: prt "Rel. C/H",C;spc 2;gto "a"
*25221

```

TABLA N° 125

Calculo de la  
Ingresos de la  
Fondo de Pensiones  
Luz

100  
200  
300  
400  
500  
600  
700  
800  
900  
1000  
1100  
1200  
1300  
1400  
1500  
1600  
1700  
1800  
1900  
2000  
2100  
2200  
2300  
2400  
2500  
2600  
2700  
2800  
2900  
3000  
3100  
3200  
3300  
3400  
3500  
3600  
3700  
3800  
3900  
4000  
4100  
4200  
4300  
4400  
4500  
4600  
4700  
4800  
4900  
5000  
5100  
5200  
5300  
5400  
5500  
5600  
5700  
5800  
5900  
6000  
6100  
6200  
6300  
6400  
6500  
6600  
6700  
6800  
6900  
7000  
7100  
7200  
7300  
7400  
7500  
7600  
7700  
7800  
7900  
8000  
8100  
8200  
8300  
8400  
8500  
8600  
8700  
8800  
8900  
9000  
9100  
9200  
9300  
9400  
9500  
9600  
9700  
9800  
9900  
10000

8.000 41.00  
Bal. 0/1 5.46

---

T A B L A 126

---

Instrucciones Operatorias

Pulsar Run.

Se imprime "Calculo de la relación C/H de fracciones petrolíferas"  
seguido de "10 %"

Se introduce el punto del 10 % (cero para terminar el programa) y se  
pulsar Continue.

Se imprime "30 %". Se introduce (cero si falta en los datos el 30 y  
70 %) se pulsa Continue.

Se imprime "50 %". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "70 %". Se introduce y se pulsa Continue

Se imprime "90 %". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "Peso específico". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprimen como resultados:

"KUOP" y "Rel. C/H".

TABLA N° 127

```

0: dim K[11]
: fxd 3;spc 3;prt "Correlacion de pirolisis";spc 2
: "a":enp "Severidad,P/E",P;if P<.3;dsp "Sev.baja";wait 1000;gto +0
: if P>.6;dsp "Sev.Alta";wait 1000;gto -1
: enp "Relacion C/H",C;if C<5.4;dsp "C/H bajo";wait 1000;gto +0
: if C>6.6;dsp "c/H alto";wait 1000;gto -1
: enp "Aromaticos",A;if A<.01;dsp "A bajo";wait 1000;gto +0
: if A>.3;dsp "A alto";wait 1000;gto -1
: enp "Peso especifico",J;if J<.75;dsp "P.E. bajo";wait 1000;gto +0
: if J>.9;dsp "P.E.alto";wait 1000;gto -1
0: spc 2;P*P)B;1/P)D;C*C)E;1/C)F;A*A)G;1/A)H
1: 3.88675-.26358*P+.20204*D-.93814*C+.05901*E)K[1]
2: 33.32561-21.35608*P-1.73941*C-2.89946*A)K[2]
3: 4940.41182-.24918*D-812.41809*C+44.44999*E-9973.35685*F+.78697*A)K[3]
4: -114.56968-15.71011*P+50.26521*C-4.18361*E-10.48213*A)K[4]
5: 1.13734-2.45661*P+.02125*E-.99178*A)K[5]
6: -4.54717+1.64246*P+.742*C+1.47444*A-8.67065*G)K[6]
7: 204.51798+20.10294*P-16.69168*C-601.0958*F-4.91149*A)K[7]
8: 1.07)K[8]
9: -1192.33408-36.72388*P+55.12029*B+208.05437*C-12.00852*E)K[9]
0: K[9]+2302.76111*F-2.76982*G)K[9]
1: -5.5116+7.55611*P+1.24118*C-1.69604*A-15.46794*G)K[10]
2: -138.77017-5.31913*P+15.58461*C+451.89018*F+35.66161*A+.06078*H)K[11]
3: 0)L
4: for I=1 to 11
5: L+K[I])L;next I
6: 100/L)L
7: for I=1 to 11
8: K[I]*L)K[I];next I
9: prt "Hidrogeno",K[1];prt "Metano",K[2];prt "Etano",K[3]
0: prt "Etileno",K[4];prt "Acetileno",K[5];prt "Propano",K[6]
1: prt "Propileno",K[7];prt "MAPP",K[8];prt "Butenos",K[9]
2: prt "Butadieno",K[10];prt "Gasol+FO",K[11];spc
3: prt "Total",100;spc
4: K[7]/K[4])M;prt "Sev.Calc",M;spc 2
5: 47868.73022+222.3575*P-1763.45966*A-12.01556*J)r1
6: r1-.18114*H-294.21181*P*J+2212.05581*A*J)r1
7: r1-7614.38952*C-99755.33329*F+401.99245*E)r1
8: K[11]-r1)r2
9: prt "Gasolina",r2;prt "Fuel Oil",r1;spc 3
0: dsp "Finaliza?";wait 1000;ent N;if N=0;end
1: gto "a"
26861

```

Tabla Nº 128

## Instrucciones Operatorias

Se imprime "Correlación de pirólisis".

Se imprime "Severidad P/E. Se introduce y se pulsa Continue

Se imprime "Relación C/H". Se introduce y se pulsa Continue

Se imprime "Aromáticos". Se introduce y se pulsa Continue

Se imprime "Peso específico". Se introduce y se pulsa Continue

Se imprime los rendimientos.

Aparece en display "Finaliza?". Si se introduce 0 finaliza; cualquier otro número vuelve al principio. Pulsar Continue

Da error si P/E está fuera del rango 0.3 a 0.6 C/H 5.4 a 6.6, aromáticos 0.01 a 0.3; y peso específico 0.75 a 0.9.

TABLA N° 129

```

: spc 3
: prt "Calculo de la rel. C/H de fracciones petroliferas hidrogenadas"
: spc 2
: "a":enp "10%",r1;if r1=0;spc 3;end
: enp "30%",r2;if r2=0;3)r6;gto +2
: 5)r6
: enp "50%",r3;if r2=0;0)r4;gto +2
: enp "70%",r4
: enp "90%",r5
: (r1+r2+r3+r4+r5)/r6)V;(r5-r1)/80)P
0: enp "Peso especifico",D;spc
1: P*P)r4;r4*P)r5;V*V)r6
2: V-3.2045*P-2.663793*r4-.007871*r5)Q
3: Q+.001966*V*P+.004659*V*r4-.000001819583*P*r6-.004427071*V*r5)M
4: (1.8*M+491.67)^.3333/D)K
5: 13.8654-.639084*K-8.96674*D+10.8622*D*D)C
6: 141.5/D-131.5)G;1.8*M+32)M;2)H
7: "g":if M<=550;gto "b"
8: 291.1-.9242*M+.001547*M*M-.0000004542*M*M*M)P
9: P-2.4816*G+.007953*M*G-.000002097*M*M*G)P;gto "c"
0: "b":8.8593+.3636*M-.00038*M*M+.0000004961*M*M*M)P
1: P-.0001577*M*G+.3361*G+.000003275*M*M*G)P
2: "c":if H=1;prt "Aromaticos iniciales",r1;gto +2
3: enp "Aromaticos iniciales",r1
4: spc ;enp "Aromaticos finales",r2
5: if r1<r2;dsp "Error";beep;wait 1000;gto -2
6: spc ;prt "Relacion C/H inicial",C
7: spc ;enp "Nafta o Keroseno=1;diesel o gas oil=2",H
8: if H=1;gto "d"
9: if H=2;gto "e"
0: dsp "Error";beep;wait 1000;gto -3
1: "d":(P-78)/14)A
2: 2*(A+6))r7;C*(r1-r2)/r7)X;gto "f"
3: "e":(P-130)/14)A
4: 12*(A+10))r7;C*(r1-r2)*10/r7)X
5: "f":C/(1+X))r8;spc
6: prt "Relacion C/H del producto hidrogenado",r8;spc 3
7: dsp "Misma fraccion=1;distinta=2";wait 1000;ent H
8: if H=1;gto "g"
9: if H=2;gto "a"
0: spc 3;end
24268

```

TABLA N° 130

Calculo de la re  
lacion C/H de frac  
ciones petrolife  
ras hidrocarbonadas

10%  
519  
300  
8  
307  
201  
904  
247

Peso especifico  
.8068

Aromaticos inici  
ales  
.108

Aromaticos finci  
ales  
.82

Relacion C/H ini  
cial 6.33

Wafte o Kerosene  
#1415551 o 555  
oil#2

Relacion C/H del  
producto hidroca  
bonado 5.79

Calculo de la re  
lacion C/H de frac  
ciones petrolife  
ras hidrocarbonadas

10%  
278  
181  
8  
307  
201  
904  
247

Peso especifico  
.8486

Aromaticos inici  
ales  
.389

Aromaticos finci  
ales  
.606

Relacion C/H ini  
cial 6.73

Wafte o Kerosene  
#1415551 o 555  
oil#2

Relacion C/H del  
producto hidroca  
bonado 6.11

TABLA N° 131

Instrucciones Operatorias

Pulsar Run

Se imprime "Calculo de la relación C/H de fracciones petrolíferas  
hidrogenadas" seguido de 10%

Se introduce el punto del 10% (cero para terminar el programa) y se  
pulsa Continue.

Se imprime "30%". Se introduce (cero si faltan los datos del 30 y 70%).  
Se pulsa Continue.

Se imprime "50%". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "70%". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "90". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "Peso específico". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "Aromáticos iniciales". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "Aromáticos finales". Se introduce y se pulsa Continue.

Se imprime "Relación C/H Inicial"

Se imprime "Nafta o Keroseno = 1 ; diesel o gas oil = 2"

Se introduce 1 o 2 y se pulsa Continue.

Se imprime "Relación C/H del producto hidrogenado"

Aparece por display "Misma fracción = 1 ; distinta = 2"

Introducir 1 si se va a continuar utilizando la misma fracción base, 2 si es una nueva. Pulsar Continue

Cualquier otro número finaliza el programa.

Pulsar Continue.

Aparecen dos mensajes de error posibles:

Si los aromáticos finales son mayores que los iniciales.

Si al elegir el tipo de carga se pone un número distinto de 1 o 2.