

Universidad de Los Andes Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química

Proponer mejora en una Unidad de FLEXICOKER para la conversión de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Crudo MEREY), en productos Livianos

Realizado por:

Br. Rubén Marcial Bereciartu Delgado
Br. Lisbeth Andreina Carrasco Otamendi
Br. Ana Lisbeth Quiñones Vivas
Br. Eliezer Antonio Reyes Molina
Br. Ronald Javier Sulbaran Sulbaran

Marzo, 2012.





Indice

Resumen	3
Justificación y Planteamiento del problema	4
Introducción	5
Capítulo 1 Información del Proceso	
1.1 Visión General	7
1.2 Flujo de Proceso	9
1.3 Química de Proceso	18
1.4 Calentador	28
1.5 Gasificador	29
Capítulo 2 Objetivos y Plan de Trabajo	
2.1 Antecedentes	32
2.2 Objetivos	36
Capítulo 3 Resultados y Discusión	
3.1 Balance de Materia	37
3.2 Propuesta de Mejora	39
3.3 Evaluación de costos del proceso	52
Conclusiones	53
Anexos	57
Bibliografía	66

Resumen

El presente proyecto se basa en los fundamentos principales del proceso de refinación FLEXICOKER, el cual consiste en el craqueo térmico de las fracciones más pesadas del crudo (Residuo de Vacio), provenientes de las torres de destilación de vacío, con el fin de convertirlos en productos de mayor





valor agregado (Naftas, Gasóleos livianos y el flexigas). Para comprender mejor la tecnología del funcionamiento de este proceso se presentarán los equipos principales y secundarios, así como las distintas corrientes de procesos con sus respectivas condiciones de operación.

El corazón de este sistema de refinamiento radica en tres equipos principales que son: El Reactor de lecho fluidizado con depurador en la parte superior, el Calentador y el Gasificador. Este proceso se diferencia de la coquificación retardada, por la fluidización del coque del reactor a partir del uso de vapor de agua, y la inyección de coque caliente proveniente del calentador. En este proceso se busca que los requerimientos energéticos sean suministrados por el calor generado en el calentador.

Debido a los grandes costos de producción y manejo en las condiciones de operación, el proceso de Flexicoker a nivel mundial ha perdido auge, a pesar de la eficiencia económica obtenida, ya que los equipos principales y secundarios requieren de sistemas de control rigurosos para su óptima operación. En la actualidad solo funciona 1 unidad (CRP AMUAY) de las 5 existentes a nivel mundial (1 se encuentra en parada y 3 explotaron). Por esta razón se propone como mejora un sistema de control por adelanto al horno calentador sobrecalentador que suministra vapor de agua al gasificador en condiciones de 145 psig.

Justificación y planteamiento del problema

El proceso de flexicoker o coquificación fluida está basado en la desintegración térmica severa de la fracción más pesada del crudo, convirtiéndolo en productos de mayor valor comercial; es por esto que representa un papel importante en el avance científico, económico y comercial





de la industria petroquímica de refinación (gases, olefinas, naftas, gasóleos, lechada y coque).

Nuestro país, uno de los grandes productores de crudo pesado, necesita maximizar los procesos de producción y estar a la vanguardia tecnológica de los mismos. Es en este momento que el proceso de coquificación fluida adquiere gran importancia, pues la economía mundial exige cada día más de los recursos energéticos y, el petróleo sigue siendo el principal combustible del aparataje tecnológico.

Venezuela, por poseer una economía destinada a la exportación de los productos del crudo, debe optimizar los procesos de producción y refinado; como consecuencia nuestra preparación como ingenieros de procesos se verá muy favorecida al estar al corriente del funcionamiento del flexicoker, lo cual hace posible la presentación de este proyecto y tratar de dar cumplimiento de los objetivos aquí propuestos con miras a dar un paso más adelante en el manejo y control de esta compleja tecnología que busca sacar el mayor provecho a la explotación petrolífera de nuestro país y el mundo.

INTRODUCCIÓN

Propósito de la Unidad

La unidad de FLEXICOKER, tiene como finalidad procesar una mezcla de fondos de vacío provenientes de las torres de vacío existentes.





fondo de vacío (BREA) posee la relación más baia (hidrógeno/carbono) de las fracciones líquidas de hidrocarburos y posee un alto contenido de contaminantes como azufre, nitrógeno y metales (níquel, sodio y vanadio). Por lo tanto, para convertir el fondo de vacío en productos livianos de mayor valor comercial debe incrementarse la relación (hidrógeno/carbono) y reducirse el nivel de contaminantes.

El proceso de Flexicoker está basado en la desintegración térmica severa (coquización) que convierte la fracción más pesada del crudo (fondo de vacío) en productos de mayor valor comercial (gases, olefinas, naftas, gasóleos, lechada y coque).

La unidad puede alimentarse desde cualquiera de las torres de vacío existentes en la Refinería. Normalmente, la alimentación estará compuesta mayormente por la totalidad de fondos de vacío, provenientes de algunas de las torres de vacío o de la totalidad de torres existentes en el complejo refinador.

La alimentación de fondos de vacío será transformada en gas, olefinas, gasóleos, naftas, lechada y coque que posteriormente es convertido en un gas combustible de bajo poder calorífico (Flexigas), aprovechando este para los requerimientos de los equipos de combustión del complejo refinador, tales como hornos y calderas.

La unidad de FLEXICOKER está compuesta por las siguientes siete secciones principales:

- Sección de Alimentación y Lechada.
- Sección de Reacción y Depuración.





- o Sistema de Cabecera del Calentador, que contiene la unidad de limpieza.
- o Sección de Fraccionamiento
- Sección Compresión y Recuperación de Productos Livianos
- Sección de Manejo de Coque incluyendo Disposición de Flexicoker (DFAY).
- o Sección de Tratamiento de Merox.

CAPITULO 1

INFORMACIÓN DEL PROCESO

1.1.- Visión General

El proceso de Flexicoker está basado en la desintegración térmica severa (coquización) que convierte la fracción más pesada del crudo (fondo de vacío)





en productos de mayor valor comercial (gases, olefinas, nafta, gasóleo, lechada y coque). A diferencia de otros procesos de coquización el Flexicoker gasifica entre 88-92 % peso del coque producto del craqueo térmico obteniéndose el gas de bajo poder calorífico (Flexigas).

La Unidad de FLEXICOKER, tiene como finalidad procesar una mezcla de fondos de vacío provenientes de las torres de vacío existentes para dos disposiciones de crudo. Este proceso puede alimentarse desde cualquiera de las unidades de destilación de vacío existentes en la refinería.

En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de Flexicoker. La unidad consta de un reactor de lecho fluidizado, un depurador ubicado en el tope del reactor, un calentador, un sistema de cabecera, un gasificador, un sistema de fraccionamiento de los hidrocarburos livianos que salen por el tope del reactor y un sistema de manejo de coque.

El residuo alimentado a 600-620 °F es inyectado al reactor donde es térmicamente craqueado, típicamente a 967° F, para obtener productos de mayor valor agregado. El calor sensible, el calor de vaporización y el calor necesario para llevar a cabo la reacción endotérmica de craqueo del residuo alimentado son proporcionados por la corriente de coque caliente que proviene del calentador. Los vapores de hidrocarburos resultantes de las reacciones de craqueo son enfriados en el depurador, las fracciones más pesadas se condensan formando una corriente de hidrocarburo con partículas de coque. Las fracciones livianas provenientes del depurador son enviadas a un sistema de fraccionamiento donde son separadas para obtener gasóleo pesado, gasóleo liviano, nafta pesada, nafta liviana, olefinas y gases.





Coque fluidizado circula desde el reactor hacia el calentador, donde es calentado por el coque y el gas que provienen del gasificador. Una corriente de coque es enviada desde el calentador al gasificador donde reacciona a elevadas temperaturas (1500-1800 °F) con aire y vapor para formar una mezcla de hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N₂), dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y pequeñas cantidades de COS. Esta mezcla gaseosa, llamada gas de bajo poder calorífico o Flexigas, se retorna al calentador y es enfriada por coque frío proveniente del reactor, proporcionando de esta manera una porción del requerimiento calórico del reactor. El restante de dicho requerimiento lo entrega una corriente de coque que va desde el gasificador hacia el calentador.

El gas de bajo poder calorífico, que sale por el tope del calentador, es usado para generar vapor de alta presión, antes de pasar por el ciclón terciario para remover las partículas de coque arrastradas. Las partículas finas que permanecen en el gas al salir del ciclón terciario son removidas en un depurador venturi, después de una etapa adicional de enfriamiento. El gas libre de sólidos es enviado hacia la unidad de desulfuración para remover el H₂S.





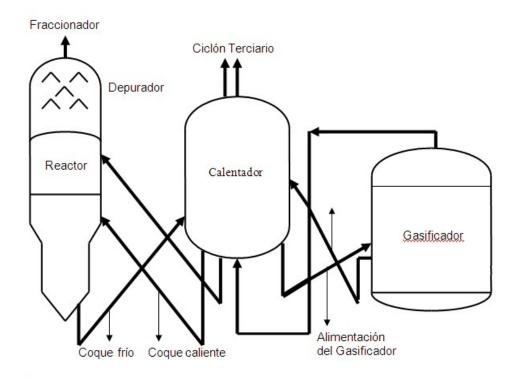


Figura 1 Diagrama de Flujo simplificado del Proceso de Flexicoker

1.2.- Flujo de Proceso

La Unidad de FLEXICOKER está compuesta por las siguientes secciones principales:

- o Sección de Alimentación y lechada.
- o Sección de reacción y Depuración.
- o Sección de Acondicionamiento del Flexigas (Sistema de cabecera del calentador)
- Sección de fraccionamiento
- o Sección de Compresión y recuperación de productos livianos
- o Sección de Manejo de coque sólido y en Suspensión.
- o Sección de tratamiento de Merox de Butano y Nafta liviana

1.2.1.- Sección de Alimentación y Lechada.





La función primordial es alimentar el fondo de vacío a las condiciones apropiadas de presión y temperatura para obtener una buena atomización y distribución evitando crecimientos acelerados de la pared de coque y aglutinamiento en el reactor.

Además, el enfriamiento de la lechada se logra removiendo el calor utilizando los precalentadores, los generadores de vapor o introduciendo brea fresca al sistema de lechada (operación comb-coquer) permitiendo mantener subenfriado el depósito del depurador evitando las reacciones de craqueo indeseables.

Por último, la depuración de la lechada en los hidrociclones la acondiciona para procesarla en las plantas de destilación al vacío o enviarla al sistema de combustible pesado de alto azufre

1.2.2.- Sección de Reacción y Depuración.

La sección de reacción y depuración constituye la parte primordial del proceso de Flexicoker y está compuesta por:

- Reactor
- Calentador
- Gasificador
- o Elutriador.
- Líneas de Transferencias
- Depurador





La alimentación total (fresca y reciclo) es bombeada al reactor, bajo control de presión, hasta un sistema de aros donde se atomiza la brea con vapor a través de las boquillas de alimentación.

La función del reactor es la de producir el craqueo o rompimiento de las moléculas de hidrocarburos contenida en la alimentación total para obtener compuestos más livianos y carbón.

El craqueo térmico de la alimentación ocurre en la superficie de las partículas de coque fluido caliente a 964 -967 °F. Las reacciones de craqueo producen coque que se deposita sobre las partículas de coque, e hidrocarburos más livianos, los cuales se vaporizan. Los gases, junto con una cierta cantidad de alimentación vaporizada no craqueada (reciclo), pasan a través de los ciclones del reactor que extraen las partículas de coque arrastrado, antes de que los gases entren al depurador. Coque de abrasión es introducido en la fase diluida para evitar la condensación de los gases de hidrocarburos.

El calor necesario para las reacciones de craqueo y el calor sensible para la alimentación se suministran circulando coque a 1150 °F entre el calentador y el reactor por la línea de circulación de coque caliente. El coque desciende por el lecho fluido del reactor donde, debido a la reacción de craqueo, se deposita coque adicional sobre las partículas. Los hidrocarburos no craqueados son despojados de las partículas de coque utilizando vapor de agua en la sección de despojamiento del reactor; luego, el coque retorna al calentador por la línea de coque frío. El coque del reactor es fluidizado introduciendo el vapor de despojamiento y los vapores de hidrocarburos producto de la vaporización de la brea y el craqueo térmico.





El calentador opera aproximadamente a 1150° F; El coque frío proveniente del reactor entra a la fase densa del calentador, donde es calentado por el gas de cabecera caliente del gasificador (Flexigas) y por la circulación de coque a 1750° F provenientes del mismo recipiente por rebose.

Aunque la función primordial del calentador consiste en actuar como intercambiador de calor y recipiente de compensación, algunas reacciones ocurren en el mismo en mayor o menor grado. Las reacciones en el calentador son de combustión de gas y no de coque. Esto es debido a que las reacciones en la fase gaseosa son más rápidas que las reacciones gas- sólidos. Por esto, el aire en el calentador se consume completamente reaccionando con el Flexigas.

El Flexigas proveniente del gasificador a 1550° F es distribuido en el calentador. Además, la corriente de Flexigas efluente de este recipiente es depurada del contenido de coque utilizando ciclones los cuales están ubicados en la fase diluida del recipiente.

Una corriente de coque caliente proveniente del gasificador es devuelta al calentador a través de la línea de rebose del gasificador. Esta corriente suministra parte del calor necesario para mantener el balance térmico en el calentador.

El elutriador es el recipiente donde se enfría el coque retirado, por control de nivel, del calentador con aqua y vapor. Este enfriamiento por contacto directo acondiciona la temperatura del coque para enviarlo a los silos de lecho por medio de transporte neumático en fase diluida.





Desde el punto de vista de proceso, el depurador es la zona de vaporización instantánea y la etapa inicial de reflujo del fraccionador. Las funciones principales de este equipo que se efectúan sobre la corriente de hidrocarburo proveniente del reactor son remoción de calor, fraccionamiento y remoción de partícula.

La remoción de calor en el depurador se realiza para enfriar los vapores y terminar las reacciones de craqueo.

1.2.3 Sistema de Depuración de Flexigas

El Flexigas ácido (5000 - 7000 ppm) es tratado en la torre absorbedora, para remover preferencialmente el contenido de H₂S (300 - 500 ppm).

1.2.4 Sección del Fraccionamiento.

La función del fraccionador es separar los productos de la conversión térmica en los cortes deseados para su posterior tratamiento. La operación es comparable a una torre atmosférica, siendo las corrientes recuperadas las siguientes:

- Nafta de Cabecera, la cual es parcialmente recuperada en el sistema de tope del fraccionador para utilizarla como reflujo a la torre. El producto total de cabecera es procesado en la sección de livianos para obtener gas de refinería, C3 producto, C4 producto, nafta liviana y nafta pesada del coquer.
- Gasóleo Liviano del Coquer.





- o Gasóleo Pesado del Coquer,
- o Una corriente pesada de aceite de lavado

1.2.5. Sección de Compresión de Gas y Recuperación de Productos Livianos

La sección de compresión de gas y la unidad de recuperación de productos livianos está compuesta por un compresor y columnas de destilación que procesan los productos de cabecera del fraccionador, separándolos en gas combustible, olefinas y productos pesados. Uno de los objetivos consiste en maximizar la recuperación de C_3 y C_4 , en tanto que simultáneamente se descartan el etano y los materiales más livianos hacia el sistema de gas combustible. Los materiales más pesados que el butano se separan en dos corrientes:

Nafta pesada del Flexicoker y Nafta liviana del Flexicoker

1.2.6 Sección de Manejo de Coque Sólido y en Suspensión.

En Flexicoker se gasifica entre 80-90 % peso del coque producido durante craqueo térmico obteniéndose el gas de bajo poder calorífico (Flexigas).

Una cantidad del coque no gasificado es retirado por hacia un recipiente donde es enfriado (elutriador) para luego enviarse neumáticamente hacia los silos de lecho en donde es almacenado temporalmente.





Otra parte del coque no gasificado es arrastrado por el Flexigas hacia el sistema de cabecera del calentador, en donde se recupera a través de dos etapas de remoción de sólidos.

La primera etapa está conformada por un grupo de ciclones en los cuales separan del gas los finos de coque que no pueden ser retenidos por los ciclones del calentador.

La segunda etapa se efectúa en el Depurador Venturi en donde se remueven los sólidos utilizando el principio de impacto sólido - líquido para capturar los finos remanentes formando un lodo.

Tanto el lodo de la primera como de la segunda etapa de recuperación de sólidos del sistema de cabecera son enviados al sistema de manejo de coque en suspensión para su acondicionamiento en forma de torta o laja para la venta.

1.2.6.1.- Sección de Disposición de Flexicoker

El Flexicoker se transporta hasta los silos de sólidos y luego es ensacado en supersacos que son almacenados en patios temporales mientras se disponen para la venta y/o almacenamiento final en celdas destinadas para tal fin.

1.2.6.2.- Sección de Manejo de Coque Sólido.

El principal objetivo del sistema de manejo de coque sólido consiste en suministrar instalaciones para el acondicionamiento y almacenamiento de la producción neta de coque que normalmente se retira de la unidad.





1.2.6.3.- Sección de Manejo de Coque en Suspensión

El sistema de manejo de coque en suspensión está constituido por almacenamiento/compensación. lodos mencionados tangues de Los anteriormente son mezclados y enviados al espesador donde se concentra la corriente de fondo hasta 20-30 % peso por asentamiento. La corriente de agua del tope es enviada a una piscina de asentamiento previa adición de un polímero que aglomera las partículas remanentes facilitando su separación para luego disponer el agua clara al separador norte de conversión.

La corriente de fondo del espesador con una concentración de sólidos entre 20-30 % peso es enviada hacia los filtros prensa para la extracción del agua y formación de la torta o laja por medio de la compresión del lodo entre dos correas con la adición previa de un polímero para facilitar su aglomeración.

1.2.6.4.- Coque Lajado

La torta de coque o coque lajado producto de la compresión del lodo en los filtros prensa es transportado húmedo (50% peso humedad) en camiones hasta su sitio de almacenamiento temporal en donde es apilado. Esta cantidad de coque lajado es acumulada en un período de 80 a 90 días de operación continua, manteniéndose húmedo por medio del rociado con aqua de las pilas cada 15 días.

1.2.6.5.- Coque en Suspensión

El coque en suspensión se recibe, como coque al 10 % máximo en peso proveniente del despojador de coque en suspensión. Desde este equipo el coque en suspensión es bombeado hasta el filtro prensa de correas. Antes de





ser descargado a estos filtros, el coque en suspensión es mezclado con un polímero inyectado. Luego, el coque en suspensión es deshidratado y transferido directamente por una correa transportadora a una pila ubicada al sur de la piscina asentadora y posteriormente con un camión tipo cubeta de 30 M Ton/D hacia un pote de almacenamiento de cielo abierto.

El filtro gravitatorio de correa utiliza agua de filtrado proveniente del tanque de agua clara, para lavar las correas. El agua de filtrado es suministrada por las bombas de lavado de la correa. El agua de lavado de la correa y la removida que contiene muy poca cantidad de sólidos en los filtros presión, fluye luego a una fosa colectora, desde donde es bombeada, hasta el espesador de coque en suspensión.

1.2.7.- Sección de Tratamiento Merox de Nafta Liviana y Butano.

El tratamiento de MEROX es un proceso basado en la habilidad de un catalizador órgano - metálico de acelerar la oxidación de mercaptanos a bisulfuros a temperaturas y presiones cercanas a la del ambiente. La reacción sólo se lleva a cabo en medio alcalino y en presencia de aire (oxigeno). El nombre MEROX proviene de la simbiosis de dos palabras Oxidación de Mercaptanos.

El Flexicoker cuenta con dos unidades de tratamiento de Merox para procesar la nafta liviana producto y el butano producto provenientes de la sección liviana.

- Sección de tratamiento de Merox de Nafta Liviana
- Sección de Tratamiento Merox de Butano 0
- Sección de Regeneración Merox





Rendimiento Típico de los Productos (% Peso)

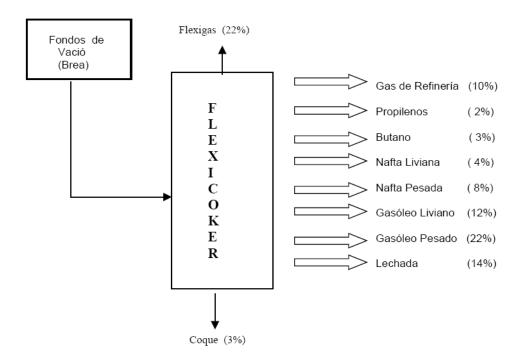


Figura 2.

1.3.- Química del Proceso

1.3.1.- Reactor.

La coquización es un proceso de conversión térmico que permite básicamente convertir una corriente de residuos o fondos de vacío en productos de más alto valor comercial, y en una cierta cantidad de coque en la que se concentran gran parte de los metales y el azufre de la alimentación.

La cantidad de coque producida depende del contenido de Carbón Conradson de la alimentación de hidrocarburos.





A nivel molecular, el craqueo térmico implica la descomposición térmica de grandes moléculas (con un punto de ebullición más alto que la gasolina) en moléculas más pequeñas. El FLEXICOKER de fondos de vacío es una versión más severa del proceso de craqueo térmico.

1.3.2.- Mecanismo del Craqueo Térmico.

Las reacciones que tienen lugar en un reactor de coque pueden explicarse por el mecanismo de reacción en cadena de radicales libres. Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que posee un electrón libre (no apareado). Los radicales libres de hidrocarburo se forman por la escisión homolítica de primer orden de un enlace carbono- carbono o de un enlace carbono-hidrógeno

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} \longrightarrow CH_{3} - CH_{2} + CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} + CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{2} + H$$

$$Secundaria CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} + H$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} + H$$

$$Ierciaria CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} + H$$

$$CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} - CH_{3} + H$$

Los enlaces carbono - hidrógeno son más cortos, y por lo tanto más fuertes, que los enlaces carbono - carbono. Resulta evidente que un hidrocarburo parafínico experimentará una escisión carbono - carbono con mucha mayor facilidad que una escisión carbono - hidrógeno. Además, las distintas energías de enlace carbono - carbono lo suficientemente cercanas como para que se observe poca discriminación en la ruptura de los tres tipos





de enlace. A las temperaturas tan elevadas a las que opera una unidad de Flexicoker, todas las reacciones posibles ocurren en mayor o menor grado.

Las energías de enlace relativas determinarán los enlaces que se rompan. Para los enlaces carbono - carbono estas energías son:

Tipo de Enlace		Energía, Kcal/mol
Terminal	R - CH ₂ - CH ₃	79
Secundario	R- CH ₂ - CH ₃	75
	R	
Terciario	R −CH − CH ₂ R	74

Las energías de enlace para los enlaces carbono - hidrógeno son:

Primario	95
Secundario	89
Terciario	85

Los enlaces carbono - hidrógeno son más cortos, 1,09 A, que los enlaces carbono - carbono, 1,54 A, y más fuertes.

Resulta evidente que un hidrocarburo parafínico experimentará una escisión carbono - carbono con mucha mayor facilidad que una escisión carbono- hidrógeno.

Asimismo, es evidente que las distintas energías de enlace carbono-carbono son lo suficientemente cercanas como para que se observe





poca discriminación en la ruptura de los tres tipos de enlace. A las altas temperaturas con que opera la unidad de FLEXICOKER, todas las reacciones posibles ocurren en mayor o menor grado.

Los radicales libres son altamente reactivos y participan en una serie de reacciones que en gran medida determinan la distribución de productos en el craqueo térmico.

El radical libre puede reaccionar con un hidrocarburo extrayendo un átomo de hidrógeno para producir un radical libre de ese hidrocarburo y un nuevo hidrocarburo correspondiente al radical libre original.

Debido a la menor fuerza del enlace carbono- hidrógeno secundario, el nuevo radical libre se formará en un átomo de carbono interno.

Un radical libre secundario puede experimentar una escisión beta para producir una olefina alfa y un radical libre primario:

$$R - CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3-CH_3$$

$$R-CH_2-CH_2-CH_2+CH_2=CH-CH_2-CH_3$$

$$R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$$

$$R-CH_2-CH_2-CH_2$$

$$R-CH_2-CH_2-CH_2$$

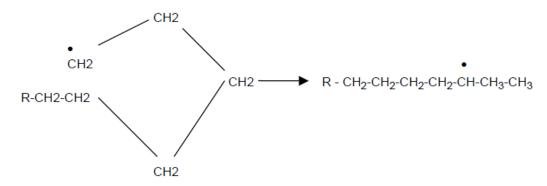
$$R-CH_2+CH_2=CH_2$$





El radical libre primario se degradará a su vez en etileno y otro radical libre primario. La escisión beta explica la gran cantidad de etileno y olefinas alfa producidas por el craqueo térmico de hidrocarburos parafínicos o de alimentación con un alto contenido de hidrocarburos parafínicos.

Los radicales libres primarios que son lo suficientemente largos pueden enrollarse y extraer un átomo de hidrógeno para formar radicales libres internos.



Este tipo de reacción produce una menor cantidad de etileno y un mayor rendimiento de olefinas con un punto de ebullición ubicado en el rango de la gasolina.

Esta recomendación de dos radicales libres produce un hidrocarburo saturado, deteniendo la reacción en cadena.

Esta reacción no es demasiado importante puesto que bajo las condiciones de craqueo hay mucho más hidrocarburos saturados que radicales libres. Por lo tanto, la reacción con un hidrocarburo es mucho más probable que la reacción con otro radical libre.





Una característica significativa y propia de los radicales libres de hidrocarburos es su incapacidad de isomerizarse mediante la migración de un grupo alkil. En consecuencia, el craqueo térmico no produce ninguna ramificación que no esté ya presente en la alimentación.

En los radicales libres, el electrón no apareado no cambia de un átomo de carbono al siguiente en la cadena, y la única migración de un átomo de hidrógeno que ocurre es el caso especial indicado anteriormente.

1.3.3.- Mecanismo de formación de coque.

Los hidrocarburos componentes de un fondo de vacío que reaccionan para formar coque son los asfáltenos, las resinas y los aromáticos.

La fracción de asfáltenos de los fondos de vacío es una substancia marrón a negra, no volátil, amorfa (no cristalina), presente como un coloide altamente disperso en el aceite. Los asfáltenos precipitan fácilmente al añadir un disolvente como n-hexano o n-pentano. Estos compuestos están formados por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre, vanadio y níquel. Su peso molecular está entre 3.000 y 5.000. la concentración de asfáltenos en el fondo de vacío puede variar, y depende de la profundidad con que se corte el fondo.

La fracción resina de los fondos de vacío generalmente tiene una estructura similar a la de los asfáltenos. Las resinas son viscosas, pegajosas, y lo suficientemente volátiles como para ser destiladas con los hidrocarburos.

Las resinas son solubles en n-pentano, pero son insolubles en propano. Se diferencian de los asfáltenos por la presencia de mayores concentraciones





de nitrógeno y azufre. El peso molecular promedio de las resinas es inferior al de los asfáltenos.

La de alquilación de un grupo alifático es suficiente para convertir un asfáltenos en una resina.

Los aromáticos contenidos en los fondos de vacío tienen una estructura relativamente simple. Estos están compuestos por aromáticos policíclicos de 6 carbonos.

Coque. Existen dos mecanismos de reacción diferentes que forman coque bajo las condiciones de operación típicas de los reactores de coque. En un caso, se pierde la sustancia coloidal característica de los compuestos de asfáltenos y resinas, y estos precipitan formando una estructura con una gran cantidad de enlaces cruzados de coque amorfo. Durante la precipitación y la formación de enlaces cruzados, los compuestos experimentan además una escisión de sus grupos alifáticos de acuerdo a una reacción de primer orden. Esto es puesto en evidencia por una diferencia significativa entre la concentración de átomos de hidrógeno en los compuestos de resina-asfáltenos de la alimentación y aquella observada en el coque formado. La relación en peso carbono/hidrógeno aumenta desde un rango de 8/10 alimentación a 20/24 en el coque.

El segundo mecanismo de reacción involucra la polimerización y condensación de aromáticos, los cuales concentran una gran cantidad de estos compuestos hasta el punto que, eventualmente, se forma coque. El coque producido de esta manera contiene menos enlaces cruzados, y tiene una apariencia más cristalina que el coque tipo resina-asfáltenos.





Los hidrocarburos componentes de un fondo de vacío que reaccionan para formar coque son:

- Asfáltenos: compuesto formado por carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, vanadio v níquel. Su peso molecular oscila entre 3000 v 5000. Substancia marrón - negra, no volátil, amorfa, presente como un coloide altamente disperso en el aceite.
- Resinas: son viscosas, pegajosas y lo suficientemente volátiles para destilarse con los hidrocarburos. Aunque su estructura es similar a los asfáltenos poseen mayor concentración de nitrógeno - azufre y su peso molecular promedio inferior.
- Aromáticos: compuesto por aromáticos policíclicos de seis átomos de carbono.

Existen dos mecanismos de reacción diferentes para formar coque bajo las condiciones de operación típicas de los reactores de coquización:

- Coque Amorfo: estructura con una gran cantidad de enlaces cruzados resultado de la precipitación de los compuestos de asfáltenos y resinas debido a la pérdida de su suspensión coloidal característica
- Coque Cristalino: producto de la polimerización y condensación de aromáticos, los cuales concentran una gran cantidad de compuestos hasta el punto en que, eventualmente, se forma el coque. Este coque contiene menos enlaces cruzados y tiene una apariencia más cristalina.





Química del Craqueo Térmico.

Para permitir predecir los productos obtenidos a partir del craqueo térmico de diversas alimentaciones pueden hacerse ciertas generalizaciones:

- Las parafinas normales inicialmente reaccionan polimerizándose en compuestos de alto peso molecular, que posteriormente se degradan en compuestos de menor peso molecular, a medida que la reacción progresa.
- Las parafinas ramificadas producen altos rendimientos en olefinas. La relación en peso propileno/etileno tiende a ser mucho más alta para las parafinas ramificadas que para las correspondientes parafinas normales.
- o El anillo aromático es muy refractario.

En general, la tendencia al craqueo térmico disminuye de la siguiente manera:



La sensibilidad al craqueo aumenta con el peso molecular y el rango de ebullición.

Algunas reacciones de craqueo térmico típicas son:





o Hidrocarburos saturados: la reacción esquemática general es:

Por ejemplo, la pirolisis del pentano típicamente podría dar una mezcla de propileno, etileno, propano e hidrógeno.

o Hidrocarburos no saturados: la reacción esquemática general es:

o Hidrocarburos aromáticos: los aromáticos pueden seguir tanto una reacción de craqueo térmico como una condensación. Las reacciones esquemáticas generales son:

Proponer mejora en una Unidad de FLEXICOKER para la conversión de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Crudo MEREY), en productos Livianos





RL Aromáticos →Aromáticos PEMA ——

Asfáltenos: esta fracción también puede seguir tanto una reacción de craqueo como una condensación.

Asfáltenos → asfáltenos Condensados → Coque asfáltico → Coque

PEMB: punto de ebullición más bajo.

RL: radicales libres

PEMA: punto de ebullición más alto.

1.4.- CALENTADOR.

En el calentador no se produce ninguna reacción significativa ya que su principal función consiste en actuar como intercambiador de calor y recipiente de compensación. Sin embargo, algunas de las reacciones que ocurren en el calentador en mayor o menor grado son:

Pirolisis del coque para producir metano (CH₄) y sulfuro de hidrógeno (H₂S). La temperatura de operación del lecho del calentador (1.100°F) es lo suficientemente alta como para promover esta reacción.

Combustión del monóxido de carbono, la cual ocurre principalmente en la fase densa del calentador:

$$2 CO + O_2 \longrightarrow 2 CO_2$$

Proponer mejora en una Unidad de FLEXICOKER para la conversión de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Crudo MEREY), en productos 28





Conversión del sulfuro de carbonilo a sulfuro de hidrógeno, o hidrólisis. Bajo las condiciones de operación del calentador, esta reacción se mantiene prácticamente en equilibrio:

$$COS + H_2O$$
 $H_2S + CO_2$

Combustión del hidrógeno en agua:

Reacción de cambio gas - agua, la cual se produce en el calentador debido a la menor temperatura y el mayor contenido de vapor en el gas:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

1.5.- GASIFICADOR

Las partículas de coque reaccionan en este recipiente con aire y vapor a aproximadamente 1.700°F para producir un gas de bajo poder calorífico. Las principales reacciones son:

Reacciones de oxidación que son altamente exotérmicas:

$$C + 1/2 O_2 \longrightarrow CO$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$





Reacciones de gasificación que son endotérmicas. Estas reacciones no están en equilibrio. Además, un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de la gasificación.

Reacción de Boudouard:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

Gasificación con vapor:

Reacción de cambio gas- agua, que es una reacción exotérmica, en la cual las temperaturas bajas favorecen una conversión más completa del CO. Sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura bajo las condiciones de operación del gasificador, la reacción de cambio gas- agua se encuentra en equilibrio.

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Hidrólisis del sulfuro de carbonilo, la cual se encuentra en equilibrio bajo las condiciones de operación de operación del gasificador.

$$COS + H_2O$$
 \longrightarrow $H_2S + CO_2$

Pirólisis del coque que entra a la fase diluida, para producir metano.





La figura 1 presenta un esquema del gasificador. El gasificador puede considerarse como si estuviese compuesto por tres regiones diferentes.

- La zona de oxidación, que es la región directamente encima del distribuidor de aire. Se considera que en esta zona el oxígeno reacciona instantáneamente con el coque para formar CO2. Esta reacción es exotérmica y satisface los requisitos de calor del proceso.
- La zona de reducción, en la cual ocurren simultáneamente tres reacciones principales. Estas son: la gasificación con vapor del coque, la reacción Boudouard o gasificación del CO2, y la reacción del CO2, y la reacción de cambio gas - agua. La hidrólisis del sulfuro de carbonilo y la metanización también ocurren en esta región, aunque en menor medida.
- La zona de la fase diluida, en la cual se supone que las reacciones de gasificación del vapor del coque y gasificación del CO2 son despreciables.

El lecho fluidizado del gasificador puede describirse siguiendo un modelo de burbuja. Este modelo representa al lecho con tres fases gas- sólido diferenciadas: una burbuja de gas, un lecho fluidizado de sólidos (fase en emulsión), y una fase de transición entre la burbuja y el lecho (nube de burbuja)





CAPITULO 2

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. Antecedentes

El primer uso comercial de craqueo catalítico se produjo en 1915 cuando Almer M. McAfee de la Compañía de Refinación del Golfo desarrollado un proceso por lotes con cloruro de aluminio (a Friedel-Crafts catalizador conocido desde 1877) para romper catalíticamente aceites pesados derivados del petróleo. Sin embargo, el costo prohibitivo del catalizador impedido el uso generalizado de los procesos de McAfee en ese momento.

En 1922, un francés ingeniero mecánico llamado Eugene Jules Houdry y un farmacéutico francés llamado EA Prudhomme establecer un laboratorio cerca de París para desarrollar un proceso catalítico para la conversión de lignito de carbón a la gasolina. Apoyado por el gobierno francés, se construyó una planta de demostración de pequeña en 1929, que procesa cerca de 60 toneladas diarias de carbón de lignito. Los resultados indicaron que el proceso no era económicamente viable y que posteriormente fue apagado.

Houdry había descubierto que la Tierra de Fuller, un mineral de arcilla que contiene aluminosilicatos (Al₂SiO_{6),} podría convertir el aceite derivado del lignito a la gasolina. A continuación, comenzó a estudiar la catálisis de los aceites de petróleo y tenía cierto éxito en la conversión de aceite de petróleo vaporizado a la gasolina. En 1930, la Vacuum Oil Company le invitó a venir a los Estados Unidos y se trasladó su laboratorio a Paulsboro, Nueva Jersey.

En 1931, la Vacuum Oil Company se fusionó con la Standard Oil de Nueva York (Socony) para formar la Compañía de Petróleo Socony-Vacuum. En





1933, una unidad de proceso de Houdry pequeñas de procesamiento de 200 barriles por día de petróleo. Debido a la depresión económica de la década de 1930, Socony-Vacuum ya no era capaz de apoyar el trabajo de Houdry y le dio permiso para buscar ayuda en otra parte.

En 1933, Houdry y Socony Vacuum se unió a Sun Oil Company en el desarrollo del proceso de Houdry. Tres años más tarde, en 1936, Socony-Vacuum convertido una antigua unidad de craqueo térmico en su refinería de Paulsboro en Nueva Jersey a una unidad pequeña demostración con el proceso de Houdry para romper catalíticamente 2.000 barriles por día de petróleo.

En 1937, Sun Oil comenzó la operación de una unidad de procesamiento de 12.000 nuevos Houdry barriles por día (1.900 m³ / d) en su Marcus Hook refinería en Pennsylvania. El proceso de Houdry en ese momento utiliza reactores de lecho fijo de catalizador y fue una operación por lotes semi-participación de varios reactores con algunos de los reactores en funcionamiento, mientras que los reactores se encontraban en diversas etapas de la regeneración del catalizador. En el motor las válvulas se utiliza para cambiar los reactores entre la operación en línea y la regeneración fuera de línea y un temporizador de ciclo logró el cambio. Casi el 50 por ciento del producto era gasolina en comparación con el 25 por ciento de los procesos de craqueo térmico.

En 1938, cuando el proceso Houdry se anunció públicamente, la Socony-Vacuum tenía ocho unidades adicionales en construcción. El proceso de concesión de licencias a otras compañías también comenzaron y en 1940 había 14 unidades Houdry en operación de procesamiento de 140.000 barriles por día.

El siguiente gran paso fue desarrollar un proceso continuo más que el proceso de semi-batch Houdry. Ese paso se llevó a cabo por el advenimiento





del proceso de lecho móvil conocido como el Cracking Catalítico Thermafor (TCC) proceso que utiliza un cubo de transporte-ascensor para mover el catalizador de la regeneración en el horno de la sección del reactor por separado. Una demostración pequeña unidad de TCC se construyó en la refinería de Paulsboro Socony-Vacuum en 1941 y operado con éxito. A continuación, una completa escala de unidades comerciales **TCC** procesamiento de 10.000 barriles por día comenzó a funcionar en 1943 en el Beaumont, Texas, la refinería de la petrolera Magnolia, una filial de la Socony-Vacuum. Al final de la Segunda Guerra Mundial en 1945, la capacidad procesamiento de las unidades de TCC en la operación fue de aproximadamente 300.000 barriles por día.

Se dice que las unidades Houdry y TCC fueron un factor importante en la conquista de la Segunda Guerra Mundial mediante el suministro de la gasolina de alto octanaje que necesitan las fuerzas aéreas de Gran Bretaña y los Estados Unidos.

En los años inmediatamente posteriores a la Segunda Guerra Mundial, el proceso de Houdriflow y el proceso de aire comprimido TCC fueron desarrolladas como las variaciones de la mejora en el tema de lecho móvil. Al igual que los reactores Houdry de lecho fijo, los diseños de lecho móvil, son excelentes ejemplos de la ingeniería mediante la formulación de un método de movimiento continuo del catalizador entre el reactor y las secciones de la regeneración.

Este proceso de craqueo catalítico fluido primero había sido investigado en 1920 por la Standard Oil de Nueva Jersey, pero la investigación en que fue abandonado durante los años de depresión económica de 1929 a 1939. En 1938, cuando el éxito del proceso Houdry había puesto de manifiesto, la Standard Oil de Nueva Jersey reanuda el proyecto como parte de un consorcio de que son cinco las compañías petroleras (la Standard Oil de Nueva Jersey, la





Standard Oil de Indiana, Anglo-Iranian Oil, de Texas petróleo y Shell holandés), dos empresas de ingeniería y construcción (MW Kellogg y universal de productos del petróleo) y una empresa alemana de productos químicos (IG Farben). El consorcio se denomina catalizador Research Associates (CRA) y su objetivo era desarrollar un proceso de craqueo catalítico que no inciden sobre las patentes de Houdry.

La Ingeniera química profesores Warren K. Lewis y Edwin R. Gilliland del Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) sugirió a los investigadores de CRA que un flujo de baja velocidad del gas a través de un polvo podría "levantar" lo suficiente como para hacer que fluya de una manera similar a un líquido centrado en la idea de un catalizador fluidizado, los investigadores Donald Campbell, Homer Martin, Murphree Eger y Charles Tyson de la Standard Oil de Nueva Jersey (ahora Exxon-Mobil empresa) desarrolló la primera unidad de craqueo catalítico fluidizado. Su patente de EE.UU. N º 2.451.804, *un método y aparato para Sólidos y ponerse en contacto con los gases*, se describe su invención hito. MW Kellogg Company construyó una planta piloto a gran en el Baton Rouge, Louisiana refinería de la Standard Oil de Nueva Jersey. The pilot plant began operation in May 1940. La planta piloto comenzó a funcionar en mayo de 1940.

Basado en el éxito de la planta piloto, la primera planta comercial de craqueo catalítico fluido (conocido como el Modelo I de la FCC) inició el trámite de 13.000 barriles por día de aceite de petróleo en la refinería de Baton Rouge en el 25 de mayo 1942 tan sólo cuatro años después de que el consorcio CRA se formó y en medio de la Segunda Guerra Mundial. Un poco más de un mes más tarde, en julio de 1942, se estaba procesando 17.000 barriles por día. En 1963, este primer modelo que la unidad FCC fue cerrado después de 21 años de operación y posteriormente desmantelado.





En las últimas décadas muchos ya que el modelo que comenzó a funcionar la unidad FCC, las unidades de lecho fijo Houdry han sido cerradas al igual que la mayoría de las unidades de lecho móvil (por ejemplo, las unidades de TCC), mientras que cientos de unidades de FCC se han construido. Durante esas décadas, muchos diseños mejorados de FCC se han desarrollado y de craqueo catalítico se han mejorado, pero las modernas unidades de FCC son esencialmente el mismo que el primer modelo que la unidad FCC.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Proponer mejoras en una Unidad de FLEXICOKER para la conversión de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Crudo MEREY), en productos Livianos

2.2.2 Objetivos Específicos

- 1.- Analizar el funcionamiento de cada uno de los equipos presentes en las plantas de Flexicoker existentes en la actualidad.
 - 2.- Realizar Balance de Materia para la planta de Flexicoker
- 3.- Crear una propuesta de mejoramiento a una planta de Flexicoker, que innove la producción y costos de funcionamiento.

Capitulo 3

Resultados y Discusión

3.1.- Balance de Materia de la Unidad de Flexicoker

Características del Crudo:





Características del Crudo °API:	11,8
% de Carbón Conradson:	8,16
Lb/h (Residuo de Vacio):	1696775,17
%Azufre:	2,14
Densidad	0,982482994

Tabla 1 Caracterización del Crudo.

Balance de de Masa:

%GAS	6,60972188	Lb de Gas/h	112152,12
%GASOLINA	17,6542776	Lb de Gasolina/h	299553,399
%COQUE	10,3395633	Lb de Coque/h	175439,143
%GASOLEO	65,3964373	Lb de Gasóleo/h	1109630,51
			1696775,17

Tabla 2 Balance de Masa.

Composición del Gas

	2,9671576		3327,7302
%C4	8	Lb C4/h	4
	2,8156213		3157,7789
%C2	1	Lb C2/h	8
	0,8269428		927,43398
%C3	9	Lb C5/h	6

Tabla 3 Composición del Gas

Distribución de Azufre en Productos

	0,4140065		
% de Azufre en Gasolina	4	Libras Azufre en Alimentación por hora	36310,9887
% de Azufre en Gasóleo	2,1269248	Libras Azufre en Gasolina por hora	1240,17066
	3,1828387		
% de Azufre en Coque	4	Libras Azufre en Gasóleo por hora	23601,0065
% de Azufre en Gas	0,0524811	Libras Azufre en Coque por hora	5583,945
		Libras Azufre en Gas por hora	5885,8665
		Total	36310,9887

Tabla 4 Distribución de Azufre en Productos

°API Alimentación	5,012644
°API Gasóleo	9,67541193





Tabla 5 Gravedad API

Correlaciones empleadas para el Balance de Materia en Flexicoking

%Gas= 0,171943*%CCR + 5,206667

%Gasolina= -0,115234*%CCR + 18,594587

%Coque= 1,037233*%CCR + 1,875742

%Gasóleo=100 - %Gas - %Gasolina - %Coque

%CCR = %Carbón conradson

Composición del Gas

112152,12 Lb/h de Gas

%C4 = -0,028627 * %CCR +3,20754

%C2= 0,647791 * (%Gas - %C4) + 0,456001

%C3=%Gas - %C4 - %C2

La distribución de azufre en productos

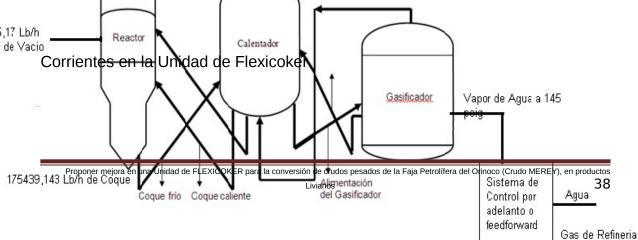
%S en Gasolina =0,193461*S alimentación

%S en Gasóleo=0,91482 * S alimentacion+0,16921

%S en Coque=1,399667* S alimentación +0,18691

S en Gas= S alimentación- S gasolina – S en gasóleo – S en coque









3.2 Propuesta de mejora

La tecnología de flexicoking o coquificación fluida se desarrollo por primera vez hace 30 años integrando el coque del lecho fluidizado y la gasificación de aire con el fin de eliminar la producción de coque en las refinerías de crudo de petróleo. El flexicoking produce un gas de combustible con bajo contenido de azufre que puede utilizarse económicamente en hornos de refinería y calderas, con el propósito de eliminar NOx o SOx.¹ Convirtiendo esta tecnología en un gran atractivo a los mercados con poca demanda de coque.2

La agencia de protección ambiental de Estados Unidos marco la llegada del combustible diesel con una concentración muy baja de azufre, lo cual ocasiono que las refinerías de este país comenzaran a producir gasolina con un

¹ Business Wire (2006). ExxonMobil's FLEXICOKING Technology Selected by Hellenic *Petroleum for Refinery Upgrade*. Business Wire, New York

² Chemical Business Newsbase(2010). Petroperu, ExxonMobil ink Talara technology deal: PeruChemical Business Newsbase, Peru





contenido de 15ppm d azufre. Para lograr tal objetivo, la Hellenic Petroleum SA selecciono a Exxon Mobil Research & Technology Enginering CO's Flexicoking para un proyecto de mejora en su producción de 100.000 barriles por dia de gasolina.34

Con la información obtenida a partir de artículos científicos sobre el flexicoking se observa que los mejoramientos como tal a esta tecnología es la implementación de la misma en diversas refinerías a nivel mundial con el fin de incrementar su producción de gasolina u obtener productos ecológicamente mas viables, en nuestro país actualmente se encuentra en funcionamiento la unidad de flexicoking de la refinería de Amuay, la cual esta basada en la tecnología original de Exxon Mobile ya que en su ultima parada de planta se logro evaluar la funcionalidad y las distintas condiciones de proceso de las múltiples secciones de esta unidad. Es a partir de esta información que se propone en este proyecto el desarrollo de una mejora en el horno precalentador que suministra el vapor de agua a la unidad de flexicoking, siendo esta una innovación nunca antes propuesta.

Actualmente no se dispone de ningún equipo en línea para evaluar los BTU del gas combustible que alimenta a los quemadores del horno precalentador en el proceso de flexicoker. Esta situación genera problemas operacionales en el manejo de la eficiencia del calor de combustión en esta unidad, ocasionando que las condiciones en las cuales se produce el vapor de

Proponer mejora en una Unidad de FLEXICOKER para la conversión de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco (Crudo MEREY), en productos Livianos

³ Oil & Gas Journal (2006). Processing - Quick Takes. PennWell Corporation, United States

⁴ Federal Information & News Dispatch, Inc.(2008). Regulation of Oil-Bearing Hazardous Secondary Materials From the Petroleum Refining Industry Processed in a Gasification System To Produce Synthesis Gas. Lanham, United States.





aqua requerido por el gasificador de la unidad, siempre presenta fluctuaciones con el valor necesario de operación el cual debe ser constante a 145 psig, para tener un optimo funcionamiento del gasificador.

Es por ello que se propone la instalación de un sistema de control, el cual principalmente es un analizador de poder calorífico cuyo diseño puede estar basado en el empleo de técnicas de cromatografía de gases para caracterizar la corriente de gas en % molares o en la medida de índice Wobbe. Será posible establecer un control de calidad en el suministro de gas de refinería y flexigas que se alimenta al horno calentador.

Desde el punto de vista de control, el horno puede dividirse en tres partes perfectamente diferenciadas. Una de ellas está relacionada con el producto a calentar o alimentación, otra con los elementos de la combustión, como lo son el aire y los combustibles, y la última con la presión. Relacionadas con las tres partes mencionadas, existen aplicaciones de control avanzadas. Como es lógico dependiendo del tipo de horno hay que desarrollar los sistemas de control más apropiados al mismo.

Es por ello que para el horno sobrecalentador de la unidad de flexicoker se desea evaluar un control por combustión, éste puede considerarse como un control de balance de energía. En este balance, la demanda corresponde al calor necesario en el horno para elevar la temperatura de la carga desde la que tiene a la entrada, hasta la deseada a la salida. La energía aportada corresponde a la que desprende el combustible utilizado al realizar su combustión junto con el aire.

La temperatura de salida se controla para compensar los cambios en las condiciones termodinámicas, tanto del producto como del combustible. Como





puede deducirse fácilmente, el control de combustión es un sistema en el que las condiciones del producto a la entrada al horno, así como las condiciones del combustible, actúan como *feedforward*, mientras que la temperatura de salida actúa como un *feedback*, como puede verse, la cascada básica de control se realiza entre los controladores de temperatura y presión, en lugar de actuar sobre el flujo de gas combustible. La principal ventaja de este sistema está en que durante las puestas en marcha y paradas, es más fácil controlar la presión que el flujo neto de gas combustible aportado. Por otro lado, cuando el número de quemadores en servicio varía dentro de un margen relativamente amplio, la limitada rangeabilidad del medidor de flujo hace que su uso no sea muy adecuado. A favor de la presión se tiene además que esta es una variable más estable que el caudal en todo el rango de trabajo y es de más fácil mantenimiento.

Para realizar el *feedforward* ante variaciones en las condiciones del producto y el combustible, se utilizara básicamente las medidas de caudal de ambos, la temperatura a la entrada del producto y el punto de consigna del controlador de temperatura a la salida. También debe utilizarse un analizador de poder calorífico en línea.

Actualmente existen tres vías por las cuales se puede obtener el poder calórico de un gas combustible.

Uno de ellos se basa en medir el índice Wobbe, el cual se lleva a cabo sometiendo a combustión catalítica la mezcla de gases, el oxígeno residual posteriormente se analiza en una célula de óxido de zirconio (ZrO₂), por medio de este paso se puede conocer la demanda de aire (índice CARI) y existe una relación algebraica que la relaciona con el índice de Wobbe.





El índice de Wobbe de un gas combustible también se obtiene dividiendo el poder calorífico alto de un gas (Btu/Npie³), por la raíz cuadrada de su peso específico con respecto al aire. Cuanto mayor sea éste, mayor es el poder calorífico del gas que fluye a través de un período de tiempo determinado. Se acostumbra a dar un índice de Wobbe sin unidades a pesar que tiene dimensiones (Btu/pie3), porque hacerlo llevaría a la confusión con el valor de calentamiento volumétrico del gas.

$$PCi = I_{Wobbe} \times \sqrt{SG}$$
 (Ec. 1)

Donde:

PCi= poder calorífico inferior.

 I_{Wobbe} = indice wobbe.

SG = gravedad especifica

El poder calorífico inferior es un parámetro de gran importancia cuando se quiere mezclar gases combustibles con aire. Se controla este índice para controlar la combustión satisfactoria en los quemadores. Esto se debe a que si una mezcla de gases posee un mismo índice de Wobbe, ésta entregará la misma cantidad de calor.

Además el equipo deberá disponer de una célula de gravedad específica con lo que se podrá conocer el poder calorífico como se mostró en la Ec. 1

El otro sistema se basa en la cromatografía de gases en línea, por medio de la cual se puede conocer la composición de la mezcla de gases, y con esto





determinar el poder calorífico que resultaría de la suma ponderada de los poderes caloríficos individuales.

Por última opción se tiene la medida de la gravedad específica, valida cuando el gas es de composición relativamente constante. Lo que ocurre es que si en el gas combustible existen componentes inertes en proporción variable, como el nitrógeno, la densidad no es una buena medida del poder calorífico.

Discusión de la Mejora

El control del flujo de calor en los hornos de las diferentes plantas, que forman parte de una refinería, es de gran importancia porque de éste depende la temperatura de sus productos, a pesar de la importancia, el sistema de control de los hornos son muy simple, por lo que se ha visto la necesidad de estudiar cómo integrar nuevos instrumentos al sistema.

Uno de ellos se basa en la instalación de analizadores en línea de poder calorífico, los cuales están siendo usados a gran escala en las más importantes refinerías y petroquímicas, puesto que los gases que se producen en las diferentes plantas de estos complejos sufren muchas perturbaciones en su PC, en la figura 3, se puede observar el valor registrado del PCiprovenientes de datas reales de refinerías.





Figura 3. Comportamiento del Poder Calorífico del Gas Natural y del Gas de Refinería @ 75 y 60 psig.

En la figura 4, se muestra la instalación recomendada para los analizadores; su posición a la salida de los tambores del condensador se seleccionó puesto que aquí el gas se encuentra con el menor contenido de fase líquida, condición necesaria para estos equipos. Por otra parte esta ubicación permite la facilidad para su instalación debido a que las plantas se pueden aislar del sistema principal de gas cuando se encuentren fuera de servicio, adicionalmente el poder calorífico permanecerá constante a la salida del tambor recolector/distribuidor.





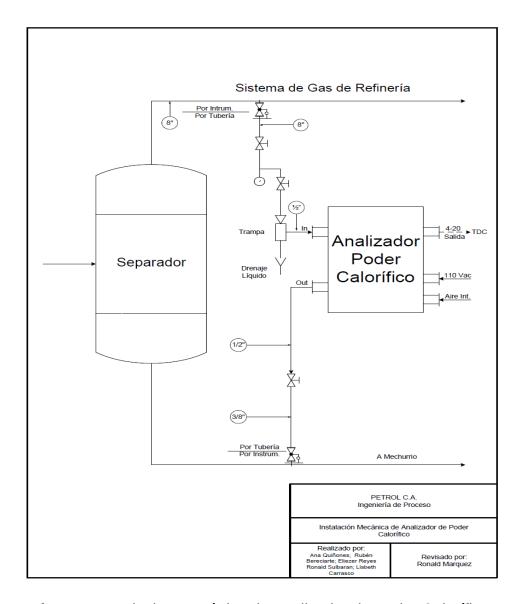


Figura 4.Instalacion Mecánica de Analizador de Poder Calorífico.

Se encontró que el analizador que funciona con la medida de índice Wobbe resulta más efectivo que el cromatografo de gases principalmente por dos variables: la rápida respuesta para ser aplicado al control de proceso y el poder monitorear gases con alto contenido de H₂S y otros inertes.





Entre los problemas que se pueden tener por la presencia de H₂S y CO₂ en un gas se pueden mencionar:

- Toxicidad del H₂S.
- Corrosión por presencia de H₂S.
- En la combustión se puede formar SO2 que es también altamente tóxico y corrosivo.
- Disminución del poder calorífico del gas en el caso de la presencia del CO₂.
- Promoción de la formación de hidratos en el caso de la presencia del CO₂.
- Los compuestos sulfurados (mercaptanos (RSR), sulfuros de carbonilo (SCO) y disulfuro de carbono (CS2)) tienen olores bastante desagradables y tienden a concentrarse en los líquidos que se obtienen en las plantas de gas; estos compuestos se deben eliminar antes de que los compuestos se puedan usar.

Se realizó una tabla de promedios ponderados con las variables más importantes que debe poseer un analizador de poder calorífico en línea, dependiendo de la operación que se desea aplicar y del gas en estudio.

Variable/Método	Índice	Cromatografía de
variable/Metodo	Wobbe	Gases
Elevada velocidad de respuesta	3	1





Medida de gas combustible de alta suciedad	3	1
Aplicaciones al control de proceso	3	2
Capacidad para análisis de gases con gran número de hidrocarburos e inertes	3	1
Control de la combustión	3	2
Costo de instalación	1	3
Costo de mantenimiento	1	2
Espacio para instalación	1	2
Ponderados:3: Alto; 2: Medio; 1: Bajo.	18	14

Tabla 6. Ponderados de las principales variables que se desean en un analizador de poder calorífico.

La medida de la gravedad específica para obtener el poder calorífico fue descartada por el alto contenido de inertes que están presentes en el Sistema de Gas de Refinería.

Al ser la respuesta del cromatografo mucho más lenta que el propio proceso de calentamiento en el horno la temperatura de salida, que actúa como sistema de reajuste, tarda menos en reaccionar ante un cambio en el poder calorífico que el propio sistema de adelanto o feedforward que se pretende incorporar con el analizador

Hay que tener en cuenta que la inversión inicial de los analizadores del tipo índice Wobbe es alta, al igual que sus costos de operación y mantenimiento. Sin embargo una ventaja que presentan los cromatografos en línea es que reporta la composición del gas.

Para la adquisición de estos equipos los fabricantes recomendados son: Thermo Electtron Corporation, ABB, Siemens, Rosemount, Axis Corporation u otro similar que tenga Representación Exclusiva en el País.





Con la instalación de los analizadores de poder calorífico se podrían implementar nuevas estrategias de control en el horno calentador de la unidad de flexicoker, y así mejorar los problemas operacionales en éstos, en este proyecto se realizo un breve estudio de los hornos de las unidades flexicoker, los cuales operan con gas de refinería @70 psig y están equipados con quemadores de pre-mezcla.

En la figura 5 se describe brevemente el sistema de control actual del horno sobrecalentador F-2102, como se observa es bastante sencillo por lo que requiere un constante monitoreo por parte los ingenieros y operadores encargados, para poder obtener productos en especificación y evitar daños en el equipo.

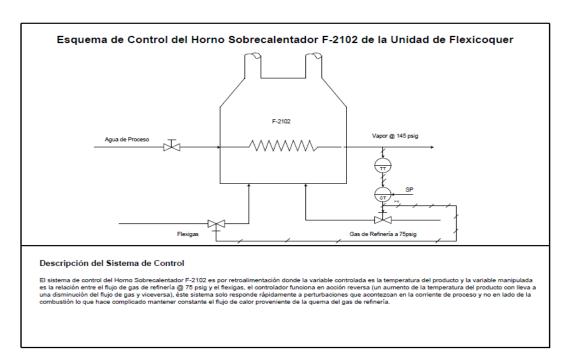


Figura 5. Descripción del sistema de control actual.





Con el analizador de poder calorífico se podría implementar la estrategia de control mostrada en la figura 6 (Control de la Combustión), descrita en la sección de estrategia de control, ésta estrategia de control es bastante compleja, sin embargo mejoraría la operación porque atacaría las perturbaciones que ocurren en el PC del gas antes que la corriente de proceso sienta ésta.

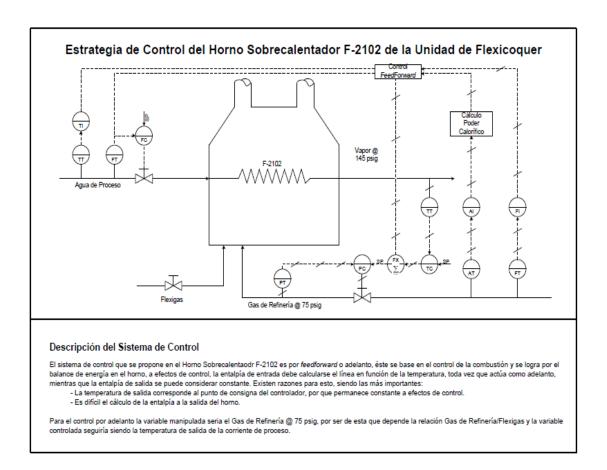


Figura 6. Descripción del sistema de control propuesto

A parte de mejorar el sistema de control en los hornos, esto ayudaría al cuidado de los quemadores, que sufren grandes problemas operacionales,





causados por el cambio de presión debido a la brusca apertura en la válvula que controla el flujo de gas.

Otras de las ventajas que presenta este sistema se pueden considerar las siguientes:

- Se elimina la necesidad de manipular el flujo de combustible. Si el factor de servicio de los medidores es muy bajo, la aplicación de control avanzado estará demasiado tiempo fuera de servicio.
- Las temperaturas utilizadas para el cálculo demandado tienen un factor de servicio prácticamente del 100 %. Por tanto, la aplicación de control puede estar siempre activada.

Sin embargo hay que tomar en cuenta los costos que implica la instalación de analizadores de poder calorífico, por lo que se debe hacer una justificación técnica para la adquisición de estos equipos.

3.3 Evaluación de Costos del Proceso

	Lb/pie ³	Pie³/h	gal/día	\$/gal	\$/día
	0,0447	2505632,			
Gas	6	7	449811183	3,77⁵	1695788161
	62,524	17747,04			
Gasóleo	8	62	3185949,73	4,09 ⁶	13030534,4
	46,363	6461,016			
Gasolina	2	47	1159881,68	3,79 ⁷	4395951,55

⁵ Ino.com (2012). Natural Gas. Ino.com. Extraido 12 de marzo del 2012 desde http://quotes.ino.com/exchanges/contracts.html?r=nymex ng

⁶ Ycharts (2012) US Retail diesel price. Ycharts. Extraido 12 de marzo del 2012 http://ycharts.com/indicators/us_diesel_price

⁷ U.S Energy information administration(2012) Gasoline and Diesel fuel update U.S Energy information administration. Extraido el 12 de marzo de 2012 desde http://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/





Alimentac	i	27676,24		86,7	
ón	61,308	41	4968439,34	\$/barril	10240801,1
			118117,66	Ganancia	1702973845
			BPD	Total Neta	\$/día

Tabla 7. Rentabilidad económica del proceso.

Como se observa en la tabla 7, el proceso de flexicoker es altamente rentable y es por ello que no se ha prescindido de dicha unidad aun con los riesgos que representa. Ya que el proceso logra transformar un residuo de vacío en fracciones livianas de alto valor agregado.

Conclusiones

La presente investigación se ha dedicado al estudio del proceso de flexicoker, el cual está basado en la desintegración térmica severa (coquización) que convierte la fracción más pesada del crudo (fondo de vacío) en productos de mayor valor comercial (gases, olefinas, naftas, gasóleos, lechada y coque). Se ha utilizado una unidad de flujo simplificado, la cual consta de un reactor de lecho fluidizado, un depurador ubicado en el tope del reactor, un calentador, un sistema de cabecera, un gasificador, un sistema de fraccionamiento de los hidrocarburos livianos que salen por el tope del reactor y un sistema de manejo de coque.

En el desarrollo del trabajo de investigación que ha dado lugar al presente proyecto se han alcanzado los objetivos inicialmente planteados en cuanto a:

- Analizar el funcionamiento de cada uno de los equipos presentes en las plantas de Flexicoker existentes en la actualidad.
- o Realizar Balance de Materia para la planta de Flexicoker





Crear una propuesta de mejoramiento a una planta de Flexicoker, que innove la producción y costos de funcionamiento.

En la investigación se ha abordado a Unidad de FLEXICOKER con sus secciones principales:

- Sección de Alimentación y lechada.
- Sección de reacción y Depuración.
- Sección de Acondicionamiento del Flexigas (Sistema de cabecera del calentador)
- Sección de fraccionamiento 0
- Sección de Compresión y recuperación de productos livianos
- Sección de Manejo de coque sólido y en Suspensión.
- Sección de tratamiento de Merox de Butano y Nafta liviana

De los análisis de los aspectos teóricos encontrados en la bibliografía que trata sobre el desarrollo del proceso catalítico para la conversión de lignito de carbón a la gasolina por ingeniero mecánico francés Eugene Jules Houdry, quien había descubierto que la Tierra de Fuller, un mineral de arcilla que contiene aluminosilicatos (Al₂SiO_{6),} podría convertir el aceite derivado del lignito a la gasolina, se concluye que los diseños de lecho móvil, son excelentes ejemplos de la ingeniería mediante la formulación de un método de movimiento continuo del catalizador entre el reactor y las secciones de la regeneración.

Pero, por otra parte, igualmente de la bibliografía se concluye que en 1938, cuando el éxito del proceso Houdry había puesto de manifiesto, la Standard Oil de Nueva Jersey reanuda el proyecto como parte de un consorcio que se denomina catalizador Research Associates (CRA) y su objetivo era desarrollar un proceso de craqueo catalítico que no inciden sobre las patentes De hecho, las unidades de lecho fijo Houdry han sido cerradas al igual que la mayoría de las unidades de lecho móvil (por ejemplo, las unidades de TCC), mientras que cientos de unidades de FCC se han construido.





En la bibliografía se expone y se concluye que en la Ingeniera química profesores Warren K. Lewis y Edwin R. Gilliland del Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) sugirió a los investigadores de CRA que un flujo de baja velocidad del gas a través de un polvo podría "levantar" lo suficiente como para hacer que fluya de una manera similar a un líquido Centrado en la idea de un catalizador fluidizado. Se concluye igualmente que muchos diseños mejorados de FCC se han desarrollado y de craqueo catalítico se han mejorado, pero las modernas unidades de FCC son esencialmente el mismo que el primer modelo que la unidad FCC.

En este proyecto se estudian las reacciones que tienen lugar en un reactor de coque, las cuales pueden explicarse por el mecanismo de reacción en cadena de radicales libres. Un radical libre es un átomo o grupo de átomos que posee un electrón libre (no apareado). Los radicales libres de hidrocarburo se forman por la escisión homolítica de primer orden de un enlace carbonocarbono o de un enlace carbono-hidrógeno y una característica significativa y propia de los radicales libres de hidrocarburos es su incapacidad de isomerizarse mediante la migración de un grupo alkil. En consecuencia, el craqueo térmico no produce ninguna ramificación que no esté ya presente en la alimentación.

Existen dos mecanismos de reacción diferentes que forman coque bajo las condiciones de operación típicas de los reactores de coque. En un caso, se pierde la sustancia coloidal característica de los compuestos de asfáltenos y resinas, y estos precipitan formando una estructura con una gran cantidad de enlaces cruzados de coque amorfo. El segundo mecanismo de reacción involucra la polimerización y condensación de aromáticos, los cuales concentran una gran cantidad de estos compuestos hasta el punto que, eventualmente, se forma coque. El coque producido de esta manera contiene





menos enlaces cruzados, y tiene una apariencia más cristalina que el coque tipo resina-asfáltenos.

Algunas de las reacciones que ocurren en el calentador en mayor o menor grado son: Pirolisis del coque para producir metano (CH₄) y sulfuro de hidrógeno (H₂S). Combustión del monóxido de carbono. Conversión del sulfuro de carbonilo a sulfuro de hidrógeno, o hidrólisis. Combustión del hidrógeno en agua. Reacción de cambio gas - agua. Mientras que en el gasificador, las reacciones son las siguientes: Reacciones de oxidación que son altamente Reacciones de gasificación que son endotérmicas. Estas exotérmicas. reacciones no están en equilibrio. Además, un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de la gasificación. Reacción de Boudouard, Reacción de cambio gas- agua, que es una reacción exotérmica, en la cual las temperaturas bajas favorecen una conversión más completa del CO. Sin embargo, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura bajo las condiciones de operación del gasificador, la reacción de cambio gas- agua se encuentra en equilibrio. Hidrólisis del sulfuro de carbonilo, la cual se encuentra en equilibrio bajo las condiciones de operación de operación del gasificador. Pirolisis del coque que entra a la fase diluida, para producir metano.

El lecho fluidizado del gasificador puede describirse siguiendo un modelo de burbuja. Este modelo representa al lecho con tres fases gas- sólido diferenciadas: una burbuja de gas, un lecho fluidizado de sólidos (fase en emulsión), y una fase de transición entre la burbuja y el lecho (nube de burbuja). El gas de bajo poder calorífico, que sale por el tope del calentador, es usado para generar vapor de alta presión, antes de pasar por el ciclón terciario para remover las partículas de coque arrastradas. Las partículas finas que permanecen en el gas al salir del ciclón terciario son removidas en un





depurador venturi, después de una etapa adicional de enfriamiento. El gas libre de sólidos es enviado hacia la unidad de desulfuración para remover el H₂S.

Anexos

Anexo 1. Informe de la última parada de una planta de flexicoker

Puntos de Atención	<u>Causas</u>	<u>Impacto</u>	Acciones Tomadas/Observac.
1. Alto DP parrilla Gx DP=5.2 vs. 3.0 psi normal (9 psi máx.)	Obstrucción por formación de escoria de pentóxido de vanadio.	Baja fluidización y limitación hidráulica del Gx.	 Maximizar retiro de coque y disminuir gasificación. Condición mantenida.
2. Puntos calientes en paredes del Gx/Tubo de rebose y línea de la válvula (R-102V)	Fluctuaciones de temperatura durante blackout. (En 2008)	Exposición del metal del recipiente y tuberías asociadas a altas temperaturas y riesgo de falla mecánica.	 Control de temperatura del metal mediante disipadores de calor entre 500-600°F vs. 380-400°F normal (1300°F máx.). Línea de rebose en 280°F. Línea de R-102V con fluctuaciones. Seguimiento vía Termografía. Condición mantenida





3. Puntos Calientes en pared del Calentador (Lado Noroeste).	Desprendimiento de refractario por vaporización de agua proveniente del elutriador	Exposición del metal a altas temperaturas	 Disipadores de calor Seguimiento con termografias Condición mantenida
4. Alta temperatura localizada (>1200°F) en el distribuidor de Flexigas (WW) del calentador	Zona desfluidizada posiblemente por obstrucción de boquillas y/o por presencia de refractario desprendido.	Exposición de brazos del WW a altas temperaturas localizadas. Inmovilización de brazos que pudiera ocasionar daños mecánicos.	 Seguimiento al movimiento del WW. Previsión reemplazo de boquillas. Condición mantenida
5. Elutriador (D-2102) operando con alta temperatura y fisura en línea de la L-111CV.	 Vaporizació n repentina de agua ocasiona desprendimi ento de refractario. Fisura L-111CV por fatiga mecánica (falta de fuelles) 	 Limita retiro de coque del calentador. Acumulación de metales y taponamiento Grid Caps. Retiro de coque a alta temperatura 	 Reparación línea L-111 CV Operación en caliente Condición mantenida
6. Limitación en compresor de aire C-2101 (237	Limitación de la turbina por deficiencia del sistema de gobernación o por ensuciamiento de los alabes.	Turbina operando por encima de condiciones de diseño en extracción y	 Flujo de aire al Gx en manual Condición mantenida Realizar prueba





MMPCMPD vs. 280.0) Puntos de Atención	Causas	consumo de vapor Carga de alimentación al FKAY limitada a 54 KBPD	en la turbina • antes de la Parada programada • de la unidad. Acciones Tomadas/Observac.
7. Obstrucción malla Glitsch del Depurador (Dx)	Arrastre de coque del Rx y coquificación localizada.	 Operación seca Puntos Calientes en malla Arrastre de coque al fraccionador y HKGO con alto sólidos. Puntos calientes en lecho empacado Baja temperatura fondo Dx y baja temperatura alimentación. 	Previsión para remover alta acumulación de coque del fraccionador. Aumento aceite de lavado por F124 (Reflujo Medio). Previsión reemplazo total malla glistch y lecho empacado del fraccionador. Deterioro progresivo
8. Baja temperatura de la alimentación al reactor	Operación con baja temperatura en fondo del depurador por obstrucción malla Glitsch.	 Pobre atomización de alimentación. Formación de coque en las paredes del Rx. 	 Limpieza E-2101. Limpieza boquillas de alimentación. Previsión para remover coque de las paredes del Rx.





		 Pase de hidrocarburo al Calentador y al sistema de cabecera. Formación de espuma en el espesador 	
9. Hidrociclone s fuera de servicio	Limitaciones en el compresor de aire C-2101 (237 MMPCPD vs. 280.0)	 Envío de lechada sin depurar a almacenaje/e nsuciamiento de líneas y equipos. (24 KBD) Baja temperatura de la alimentación. 	Previsión de inspección y limpieza de líneas y equipos.
10. Rotura E-2103 B	Baja calidad del agua de caldera. Ataque químico en zona superior de los tubos	 Perdida de agua de caldera. (120 K Lb/hr) Toda la producción de vapor de 600 psig reducida a vapor de 145 psig (380 KLBH) Pase de agua al cono del D-2107. Taponamiento en el sistema de cabecera del R-2102. 	 Instalación de estación reductora de presión de vapor de 600 a 250 psig Instalación de sistema de drenaje a la entrada del D-2107. Dosificación de caustico e incremento en inyección de fosfato trisodico (tambor D-2111)





		(E-2104 B)	
11. Fisura en línea de entrada E-2103B	Corrosión por H2S en presencia de agua libre.	Fuga de flexigas almedio ambiente.	 Instalación de grapa Realizada termogradia
12. LFAY fuera de servicio desde el 06 de Enero 2010	Indisponibilidad de vapor a partir reparación de calderas 11 y 15	Alto contenido de azufre en Flexigas	 Iniciar Reparación General de LFAY Reemplazar inventario de Flexsorb
13. Obstrucción de los STR-2311	Ensuciamie nto con HKGO del reflujo medio por pase en los E-2315's (T-2306).	Degradación de 800 BPD de Olefinas (C3/C4)	Pendiente stopples para instalar desvio a los filtros que permitan limpieza.
Alto contenido de C5+ en el Butano tratado de la unidad.	Limitaciones en la T-2306 por alto diferencial en el lecho superior, indicando posible obstrucción.	Alto contenido de azufre en el butano tratado saliendo de la unidad MEROX FKAY	Desvío entre 9 -10 MMPCSD de gases desde la torre T-2303 a fin de disminuir el flujo de gases a través del lecho superior de la T-2306, logrando obtener una especificación promedio de 40-60 ppm permitiendo mantener en servicio la unidad HBAY. Reparación de los rehervidor de fondo de la T-2306



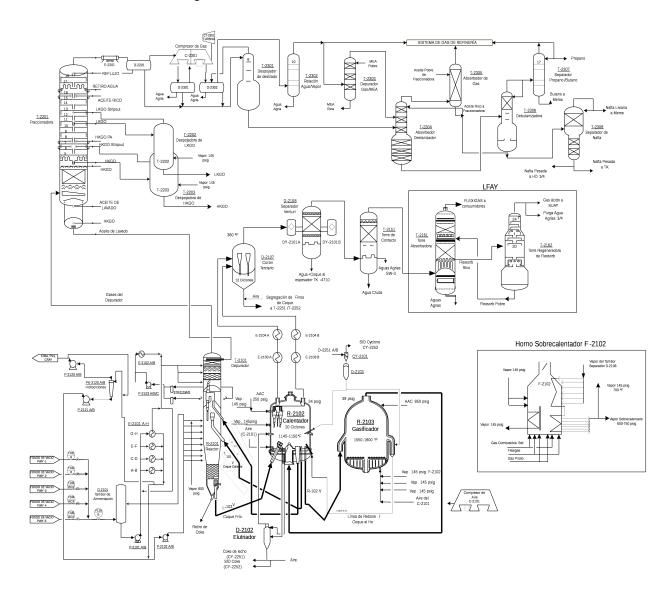


			(E-2315A/B)
Daños en soporteria de la estructura del Reactor/Dep urador	Alto nivel de vibración por corrida a baja carga (54KBD sin hidrociclone s) desde Diciembre 2009.	 Daños en la estructura Falla mecánica en tubería del tope del Dx al Fraccionador. Fuga por brida de tope (54") del Depurador 	 Previsión para reemplazo de soporteria Inspección continua y reparación de soporteria dañada





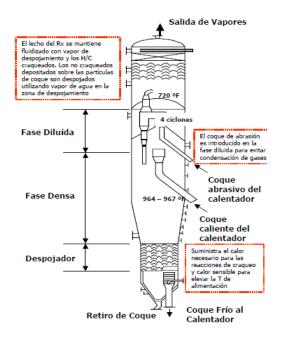
Anexo 2. Diagrama de una Planta de Flexicoker



Anexo 3. Reactor de una Unidad de Flexicoker.







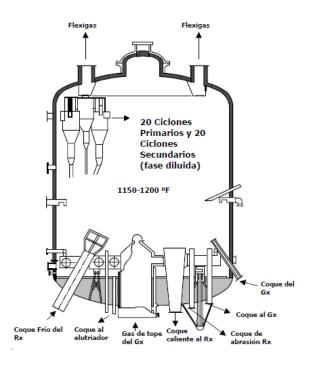
Anexo 4. Depurador Del Reactor

Gases Hidrocarburos al Fraccionador 700 °F Aceite de Lavado Malla Gliltsch Lechada Lechada Lechada Lechada Piscina

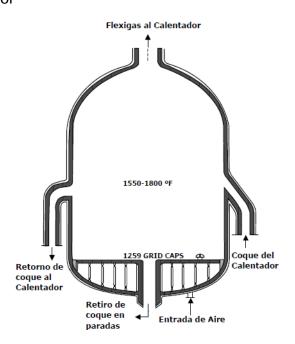
Anexo 5. Calentador







Anexo 6. Gasificador







Bibliografía

- Acedo S., José. (2003). Control avanzado de procesos, teoría y práctica.
 Madrid España: Editorial Díaz de Santos.
- o Chemical Engineering Science (Febrero 2005) V-60 N°4.
- o Chemical Engineering Science (Octubre 2003) V-58 Nº 20.
- Flexigas/Gas de Refinería en los hornos F-401 y F-451 de PSAY/PVAY-5.
 CRP Amuay.
- o Handbook Speight. (2002). Pag 71
- o Hydrocarbon Processing. (Diciembre 1999) V-18, No 12
- Manual de Operaciones ,Unidad De Flexicoker (FKAY) CRP-Amuay ,
 PDVSA.
- Modificación de la Estrategia de Control de Relación de Petróleo.
 Refinación Internacional (Junio 1980) V-38, Nº7.
- Modificación de la Estrategia de Control de Relación de Petróleo.
 Refinación Internacional. (Septiembre 1977) V-35 Nº 9.
- o Speight Petroleum Refining Process. (2002). Capítulo 14.
- Speight the Chemistry. (2007). Capítulo 2.
- o Thermal and Catalytic Processes on Petroleum Refining. Pag 48