

## TECNOLOGÍA VENEZOLANA DE CRAQUEO CATALÍTICO DE NAFTAS PARA LA GENERACIÓN DE PETROQUÍMICOS BÁSICOS

Albania Villarroel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> PDVSA-Intevep, Gerencia General de Refinación e Industrialización, Gerencia Departamental de Valorización de Corrientes y Carboquímica, Los Teques, Estado Miranda, Venezuela

[\\*villarroelaax@pdvsa.com](mailto:*villarroelaax@pdvsa.com)

### RESUMEN

Venezuela, el país con las mayores reservas probadas de petróleo del mundo, tiene dentro de sus planes estratégicos la valorización de corrientes de hidrocarburos para la producción de materias primas y productos requeridos en el mercado interno. La integración de las industrias de refinación y petroquímica representa una oportunidad; de hecho, estas corrientes pueden ser utilizadas para producir petroquímicos básicos con alta demanda mundial (etileno, propileno, butenos y aromáticos). PDVSA Intevep, Instituto de Investigación y Desarrollo de PDVSA, ha dedicado esfuerzos al desarrollo de una tecnología de craqueo catalítico de nafta para producir etileno, propileno, butenos y aromáticos. La tecnología valoriza naftas inestables y está desarrollada a escala piloto. El proceso involucra: i) un proceso de cuatro secciones que funciona a temperaturas comprendidas entre 400 y 650 °C, y ii) un catalizador competitivo basado en zeolita ácida tipo MFI, donde y dependiendo de la naturaleza de la alimentación, se logran conversiones de hidrocarburos entre 40 y 70% de peso y olefina (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) con un rendimiento superior al 30% de peso. Esta tecnología es de tipo "on-purpose" y flexible, ya que puede convertir nafta de rango completo con alto contenido de olefinas (5-70% de peso). La desactivación del catalizador no es un factor clave, ya que éste es altamente tolerante a los contaminantes. Estudios de factibilidad técnica y económica señalan que la tecnología venezolana de craqueo catalítico es competitiva, comparada con tecnologías similares en desarrollo.

*Palabras Clave: craqueo, olefinas, zeolita tipo MFI, PDVSA Intevep*

### ABSTRACT

Venezuela, the country with the largest proven oil reserves in the world, has within its strategic plans the valorization of hydrocarbon streams for the production of raw materials and products required in the domestic market. The integration of the refining and petrochemical industries represents an opportunity; in fact, these currents can be used to produce basic petrochemicals with high world demand (ethylene, propylene, butenes and aromatics). PDVSA Intevep, PDVSA's Research and Development Institute, has dedicated efforts to the development of a naphtha catalytic cracking technology to produce ethylene, propylene, butenes and aromatics. The technology valorizes unstable naphthas and is developed on a pilot scale. The process comprises: (i) a four-section process operating at temperatures between 400 and 650 °C, and (ii) a competitive catalyst based on MFI-type acid zeolite. Depending on the nature of the feed,

hydrocarbon conversions between 40 and 70% by weight and olefin (C2-C3) are achieved with a yield greater than 30% by weight. This technology is on-purpose and flexible, as it can convert full range naphtha with high olefin content (5-70% by weight). Deactivation of the catalyst is not a key factor, as the catalyst is highly tolerant to contaminants. Technical and economic feasibility studies indicate that Venezuelan catalytic cracking technology is competitive compared to similar technologies under development.

*Keywords: cracking, olefins, MFI-type zeolite, PDVSA Intevep*

## INTRODUCCIÓN

Las olefinas livianas como etileno, propileno y butileno son la base para la manufactura de diversos productos petroquímicos. El etileno es la olefina ligera que se produce en mayor proporción mundialmente, es generada principalmente mediante craqueo térmico de etano y naftas parafínicas, y en menor relación por el craqueo de propano, butano y gasóleo. La demanda de etileno se ubicó en 140 mil millones de toneladas métricas anuales (MMTMA) en 2014, y se espera que aumente a 170 MMTMA para el año 2019 [1].

Por otra parte, el 70% del propileno producido en el mundo es generado como subproducto en el proceso de craqueo térmico y el otro 30% proviene principalmente de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) en las refinerías; también puede obtenerse por metátesis o mediante deshidrogenación de propano. La demanda de propileno ha incrementado gradualmente, registrándose en 110 MMTMA en 2014 y con proyecciones de alcanzar 140 MMTMA para el año 2019; esto debido principalmente al incremento de los requerimientos de polipropileno en la industria del plástico [2].

Dadas las proyecciones del mercado de los básicos petroquímicos, principalmente por el auge de la industria de resinas y plásticos, PDVSA Intevep, específicamente la Gerencia Departamental de Valorización de Corrientes y Carboquímica, ha dedicado esfuerzos en el desarrollo de tecnologías para la producción de olefinas ligeras a partir de corrientes líquidas identificadas en el Sistema Nacional de Refinación (SNR).

La tecnología, en desarrollo de PDVSA Intevep se basa en el craqueo catalítico de naftas y es capaz de transformar en olefinas ligeras un amplio rango de naftas de “difícil colocación” en las refinerías (debido a su inestabilidad para el pool de gasolina) aumentando su valor mediante la integración de las refinerías con el sector petroquímico. La tecnología en desarrollo pertenece al tipo “*on-purpose propylene*”, ya que permite incrementar la relación de producción de propileno frente al etileno, adaptándose a los requerimientos de mercado actual y futuro.

Un estudio técnico económico de la tecnología, realizado por PDVSA Intevep, para generar 323.000 Ton/Día de propileno (grado polímero) a partir de 30 mil barriles por día (MBD) de nafta liviana y 10 MBD de nafta pesada, indica que la instalación de este complejo olefínico en Venezuela requiere una inversión de 995 millones de dólares, con indicadores económicos favorables.

La presente contribución muestra una revisión de las generalidades más resaltantes de la tecnología en desarrollo, así como una comparación de sus características con otras tecnologías similares; lo que permitirá visualizar las potencialidades de esta propuesta tecnológica de PDVSA Intevep en el desarrollo productivo de Venezuela.

## DESCRIPCIÓN DE LA TECNOLOGÍA

La tecnología en desarrollo de PDVSA Intevep consiste en el craqueo catalítico de corrientes de hidrocarburos  $C_4 - C_{10}$  para la generación de petroquímicos básicos, tales como etileno, propileno, butenos y corrientes ricas en aromáticos. La propuesta incluye el esquema de procesos y el catalizador. El proceso es sencillo y flexible, pudiendo adaptarse a cargas con diferentes contenidos de olefinas.

El proceso consta de cuatro secciones principales: a) precalentamiento de la carga y enfriamiento del efluente al reactor, b) reacción, c) compresión del efluente del reactor y remoción de componentes de azufre y d) secado y separación de los productos. El diagrama de bloques del proceso se muestra en la Figura 1.

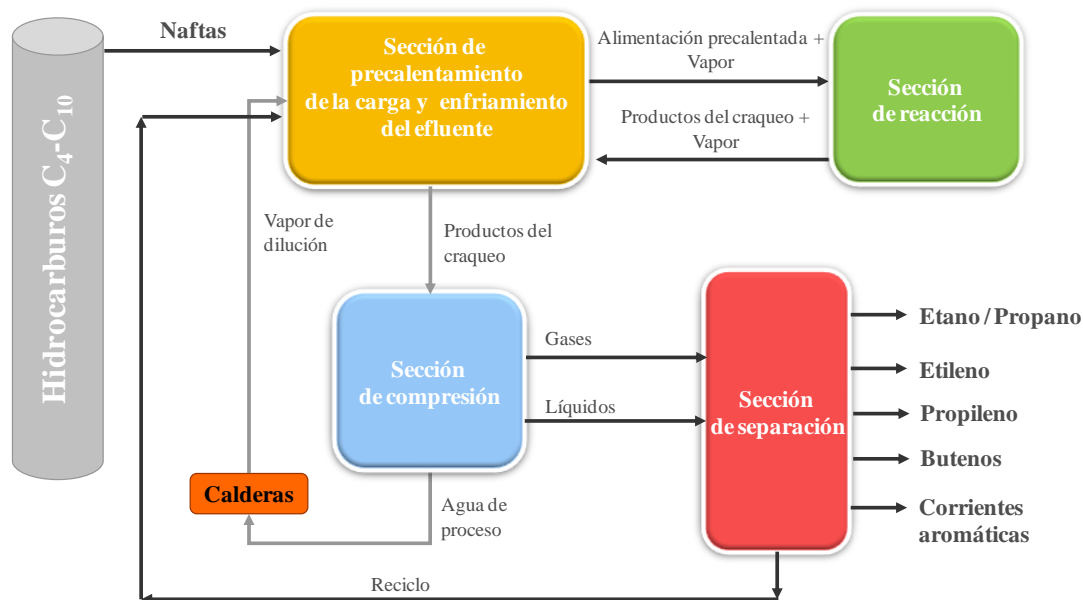


Figura 1. Diagrama de bloques de la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

La tecnología procesa naftas de rango  $C_4 - C_{10}$  como alimentación fresca al proceso, la cual se mezcla con una corriente de reciclo rica en hidrocarburos  $C_5-C_6$ . La alimentación combinada (alimentación fresca y reciclo) se mezcla con vapor a fin de reducir la presión parcial del hidrocarburo, lo cual aumenta la selectividad a olefinas ligeras de interés y reduce la formación de coque en la superficie del catalizador. La mezcla nafta-vapor se precalienta en intercambiadores carga/efluente y luego pasa a un horno para alcanzar la temperatura de reacción.

El sistema de reacción es capaz de procesar alimentaciones olefínicas y parafínicas con conversión de hidrocarburos entre 40 y 70 %p/p. Las temperaturas varían desde 450 hasta 650 °C, según el tipo de alimentación. El catalizador empleado, también desarrollado por PDVSA Intevep, está compuesto por material zeolítico ácido de tipo MFI.

El efluente del reactor se enfría en los intercambiadores carga-efluente para condensar gran parte de los hidrocarburos pesados y el vapor de dilución presente en la corriente, antes de ingresar a

las etapas de compresión. Estos condensados se remueven en los separadores inter-etapas de la sección de compresión del gas.

El gas proveniente de las etapas de compresión es enviado a la unidad de tratamiento para remoción de gases ácidos, y posteriormente se alimenta a la unidad de lavado cáustico para purificarlo aún más. Este gas es secado para evitar congelación y formación de hidratos en las etapas de separación.

La sección de separación inicia con la alimentación de gas seco a una depropanizadora. El producto de tope de la depropanizadora (compuestos  $C_4^-$ ) es alimentado a la desetanizadora, en la cual se obtiene etileno grado químico por el tope y por el fondo una corriente rica en propano / propileno, la cual se alimenta a una columna de separación, para obtener como producto de tope propileno grado petroquímico y por el fondo una corriente rica en propano.

El agua removida durante la etapa de enfriamiento y compresión se purifica en la unidad de tratamiento, mientras que la nafta pesada alimenta a una columna despojadora de nafta. Por el tope de esta columna se separa una corriente  $C_5-C_6$  y por el fondo se obtiene un corte  $C_7-C_9$  rico en aromáticos.

El corte  $C_5-C_6$  y el fondo de la depropanizadora se emplean como alimentación a una debutanizadora, para obtener una corriente  $C_4$  olefínica que puede ser empleada como alimentación a una unidad de alquilación, y por el fondo la corriente de recicló al reactor de craqueo.

### Características de la alimentación

La tecnología procesa naftas de rango  $C_4 - C_{10}$  de carácter olefínico y parafínico como alimentación. Se han realizado pruebas empleando diversas corrientes del SNR, de las cuales se han identificado como potenciales las siguientes:

- Naftas livianas de las unidades de destilación atmosférica.
- Naftas livianas de las unidades de coquificación retardada.
- Naftas livianas de la unidad de coquificación fluidizada.
- Amilenos de las unidades de TAME.
- Naftas pesadas de las unidades de coquificación retardada.
- Naftas pesadas de la unidad de coquificación fluidizada.
- Naftas pesadas de las unidades de craqueo catalítico fluidizado.

La caracterización fisicoquímica de las naftas típicas que pueden ser alimentaciones potenciales se muestran en la Tabla 1. Se observa que la tecnología puede procesar un amplio rango de corrientes con cantidades variantes de parafinas, olefinas y aromáticos. La tecnología es flexible en la alimentación, procesando naftas puras y mezclas de ellas. El contenido de olefinas en la mezcla final de alimentación determinará las condiciones de operación del sistema de reacción, por otra parte el contenido de aromáticos también debe ser controlado debido a la baja reactividad de este tipo de moléculas.

### Características de los productos y subproductos

La tecnología genera como producto principal propileno grado polímero y como productos secundarios corrientes de etileno, propano, butanos/butenos y aromáticos. En la Tabla 2 se muestra la composición de los productos, obtenidas a partir de una simulación rigurosa del proceso. El etileno y el propileno pueden disponerse para propósitos petroquímicos, la mezcla de

butanos/butenos se puede emplear en las unidades de alquilación de las refinerías y finalmente, la corriente aromática puede evaluarse como parte de la mezcla de gasolinas o para su uso en la industria petroquímica.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las naftas potenciales a utilizar como alimentación a la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep

	Nafta liviana de la destilación atmosférica	Nafta liviana craqueada	Nafta pesada catalítica
Parafinas <sup>1</sup> (% p/p)	33,1	14,5	15,9
Isoparafinas <sup>1</sup> (% p/p)	34,3	9,9	20,1
Olefinas <sup>1</sup> (% p/p)	0,2	61,8	15,9
Naftenos <sup>1</sup> (% p/p)	28,0	8,9	16,1
Aromáticos <sup>1</sup> (% p/p)	4,4	4,9	32,0
RVP (psi) <sup>2</sup>	n/d	10,34	1,09
RON/MON <sup>3</sup>	61,4/61,0	79,0/76,4	81,0/69,8
Número de bromo <sup>4</sup>	65	65	90
Azufre (ppm) <sup>5</sup>	n/d	1589	3000

<sup>1</sup> Análisis PIONA por cromatografía de gases. Norma ASTM / D6730-01

<sup>2</sup> Análisis de presión de vapor Reid (RVP). Norma ASTM / D323-08

<sup>3</sup> Análisis de número de octano. Norma ASTM / D2699-10 y ASTM / D2700-10

<sup>4</sup> Análisis de la cantidad de insaturaciones alifáticas. Norma ASTM / D1159

<sup>5</sup> Análisis de azufre total. Norma ASTM / D2622-10

n/d: No determinado

### Características del catalizador

El catalizador empleado en el proceso de craqueo catalítico en lecho fijo desarrollado en PDVSA Intevep tiene como base una zeolita protónica tipo MFI. A escala banco se utiliza en forma de extrudado o esférica, lo que conlleva a baja caída de presión a lo largo del lecho catalítico. Es un catalizador selectivo principalmente a olefinas ligeras (C2, C3 y C4), obteniéndose al mismo tiempo gasolina de alto octanaje con concentraciones considerables de compuestos aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos.

Pruebas a escala banco y piloto indican que el catalizador presenta un buen desempeño por más de 1200 horas de operación continuas, con más de 35 regeneraciones sucesivas in situ.

Los costos asociados al catalizador son relativamente bajos debido a que el contenido de zeolita es inferior al 70%, con alta resistencia a la fractura; por lo que las pérdidas del sólido son bajas.

La desactivación del catalizador puede ser temporal o permanente. La desactivación temporal ocurre principalmente por la deposición de coque en los sitios activos, producto de reacciones de polimerización y reacciones de condensación de aromáticos intrínsecas del proceso. La cantidad de coque producido es función de la característica de la carga, severidad del proceso, actividad del catalizador y tiempo de contacto entre la carga y el catalizador. Este coque es removido mediante un protocolo de regeneración in situ establecido, en el que se usa un flujo de aire controlado para promover las reacciones de combustión del coque depositado.

Por otra parte, la desactivación permanente se produce por la deposición de compuestos metálicos y básicos que pueden neutralizar los sitios ácidos del catalizador.

Tabla 2. Composición de los productos obtenidos mediante la tecnología desarrollada por PDVSA Intevep.

Compuestos	Etileno grado químico	Propileno grado petroquímico	Butenos / Butanos	Gasolina Aromática
N <sub>2</sub> + CO <sub>x</sub> (%p/p)	2,0	0,0	0,0	0,0
Metano (%p/p)	15,0	0,0	0,0	0,0
Etano (%p/p)	67,0	0,1	0,0	0,0
Acetileno (%p/p)	0,0	0,0	0,0	0,0
Etileno (%p/p)	15,0	0,0	0,0	0,0
Propano (%p/p)	0,0	0,1	1,0	0,0
Propileno (%p/p)	1,0	99,8	1,0	0,0
Butanos (%p/p)	0,0	0,0	23,0	0,0
Butenos (%p/p)	0,0	0,0	72,0	0,0
Pentanos (%p/p)	0,0	0,0	3,0	0,0
Heptanos (%p/p)	0,0	0,0	0,0	11,0
Tolueno (%p/p)	0,0	0,0	0,0	14,0
Octanos (%p/p)	0,0	0,0	0,0	13,0
Xilenos (%p/p)	0,0	0,0	0,0	20,0
C <sub>8</sub> <sup>+</sup> (%p/p)	0,0	0,0	0,0	42,0

## CONCLUSIONES

Los procesos de craqueo catalítico de naftas (olefínicas y parafínicas) no han sido ampliamente aplicados debido a la incertidumbre que genera la falta de experiencia comercial. Sin embargo, numerosas empresas han identificado el valor y la importancia técnica, económica y estratégica de este tipo de tecnologías.

La tecnología propia es competitiva con las tecnologías existentes; y la poca experiencia comercial en el área de craqueo catalítico de corrientes olefínicas y parafínicas en lecho fijo o móvil, representa una oportunidad para que PDVSA Intevep continúe realizando esfuerzos en el desarrollo de tecnologías tipo “*on-purpose*” para la generación de básicos petroquímicos.

## REFERENCIAS

- [1] Teske, V. y Lewandowski, S. Ethylene. Chemical Economics Handbook. Londres, Reino Unido. (2014).
- [2] Teske, V. y Chuck, C. Propylene. Chemical Economics Handbook. Londres, Reino Unido. (2015).