



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

XILENOS
ESTUDIO DE LAS INNOVACIONES TECNOLOGICAS
EN LOS PROCESOS DE FABRICACION

FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA

INGENIERIA QUIMICA

U-19145

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

XILENOS
ESTUDIO DE LAS INNOVACIONES TECNOLOGICAS
EN LOS PROCESOS DE FABRICACION

FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA

INGENIERIA QUIMICA

1980

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE ING. ADALBERTO TIRADO ARROYAVE
VOCAL ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA
SECRETARIO ING. ARTURO LOPEZ TORRES
1er. SUPLENTE ING. ROBERTO ANDRADE CRUZ
2do. SUPLENTE ING. GUILLERMO ALCAYDE LACORTE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: BIBLIOTECA DE LA FAC. DN
QUIMICA Y BIBLIOTECA DE PEMEX; BIBLIOTECA B. FRANKLIN.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUPLENTE: FORTUNATO LOPEZ -
VALENZUELA. 

ASESOR DEL TEMA: ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA. _____

Vo. Bo. del Asesor:

Antonio Frias

ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA

I N D I C E

CAPITULO 1	INTRODUCCION	PAG. 1
CAPITULO 2	GENERALIDADES	PAG. 4
CAPITULO 3	PROCESOS DE OBTENCION.	PAG. 10
CAPITULO 4	FACTORES LIMITANTES DE LOS PROCESOS DE REFORZADO.	PAG. 91
CAPITULO 5	PROCESOS DE PURIFICACION.	PAG. 127
CAPITULO 6	CONCLUSIONES.	PAG. 178
	BIBLIOGRAFIA.	PAG. 208



I.- INTRODUCCION

Fue A. Cahours el descubridor de los xilenos a mediados del siglo XIX. En este tiempo la principal fuente de xilenos la constituyeron los subproductos químicos de la carbonización de la hulla, y aunque este proceso está aún vigente su aportación a la producción mundial de xilenos es mínima. Fue al inicio de los años 40's cuando la comisión arancelaria de Estados Unidos reportó por primera vez la producción de xilenos a partir de petróleo mediante un proceso de reformado usado en la producción de tolueno para los requerimientos de la segunda guerra mundial.

La pos-guerra trajo consigo un extenso desarrollo de los procesos de reformado dando como resultado la amplia adopción de los procesos industriales para la fabricación de Benceno-Tolueno-Xilenos, (BTX), inicialmente para la producción de gasolina de alto octanaje. Posteriormente el avance de la petroquímica permitió el uso de los xilenos mezclados o como isómeros puros, como solventes, como intermediarios importantes o como materia prima para elaborar productos importantes de la vida moderna.

El objetivo de esta monografía es mostrar y discutir el avance tecnológico en los procesos de obtención y purificación de los xilenos. Para desarrollar este trabajo fue necesario hechar mano de datos históricos y combinarlos con los de tipo tecnológico para establecer así la secuencia de aparición de los procesos y el alcance que cada uno de ellos ha tenido.

No se pretende establecer una rigurosa secuencia histórica - pero sí las ventajas de las innovaciones tecnológicas que - con el paso del tiempo cada nuevo proceso trajo consigo.

Es comprensible que no esten a la mano muchos de los datos - importantes de los procesos que aquí se presentan debido a - que involucran reacciones de tipo catalítico que difícilmen- te son dadas a conocer por sus licenciadores, pero cabe aclg- rar que los datos recolectados son suficientes para los pro- pósitos del trabajo; que son: primero hacer la descripción de los procesos de obtención y purificación; posteriormente es- tablecer los factores limitantes o cuellos de botella y fi- nalmente hacer las conclusiones pertinentes sobre la impor- tancia y alcance de los procesos en función de sus caracte- rísticas.

La producción de xilenos actualmente puede hechar mano de un número de procesos entre los cuales es el Reformado Catalíti- co el de mayor importancia industrial. El Reformado Catalíti- co mismo presenta una gran variedad de procesos que, basados en una misma teoría, permiten la obtención de los xilenos y otros aromáticos importantes. En este trabajo se presentan - 12 procesos de reformado catalítico sin decir que sean todos los que existen, y cabe mencionar que sobre ellos se centró la atención tratando de no descuidar el resto.

Por otro lado, la purificación de los xilenos puede efectuarse también por diferentes métodos, y sus rendimientos como - en los procesos de reformado, dependen del origen de las ma- terias primas, condiciones de operación y otros factores.

Se separaron los procesos de obtención y purificación debido a la extensión de cada parte y para permitirnos un mejor orden en el tratamiento y explicación de cada una de ellas.

En los capítulos III y IV se hace, respectivamente, la presentación y el análisis sobre factores limitantes de los procesos de obtención. En el capítulo V se trata lo relativo a los procesos de purificación, aclarándose que la información sobre estos es menos detallada que para los procesos de obtención.

II.- GENERALIDADES

La variedad de procesos aquí presentados permite más de una alternativa en el enfoque que podría darse a este trabajo, - por esa razón en esta parte se busca ubicar en forma precisa la secuencia y la tendencia del tema.

En primer plano situaremos a los procesos de reformado catalítico en cuanto a su importancia industrial valiéndonos de datos estadísticos de los Estados Unidos. Sabemos que la realidad mexicana es diferente a lo que puedan expresar los datos que enseguida se anotan, pero se consideró necesario tener algún punto de referencia y se incluyeron las tablas 2.1 y 2.2.

TABLA 2.1

DATOS DE LAS OPERACIONES DE REFINADO EN ESTADOS UNIDOS DE -
1940 A 1966 EN MILES DE BARRILES POR DIA.

AÑO	C A T A L I T I C O			HIDRO CRACK.	POLIME RIZACN.	ALQUILA CION	ISOME RIZACN.
	CRACK.	REFORM.	TRAT.c/H ₂				
1940	151				63		
1945	977				84	61	
1950	1707	69			83	117	
1955	3281	569	117		126	236	
1958	4246	1533	1343		147	310	
1960	4799	1913	1941		148	407	51
1961	4950	1963	2204	1	150	425	51
1962	5147	2022	2358	3	143	464	61
1963	5444	1987	2537	18	135	489	61
1964	5609	2047	2749	72	135	504	61
1965	5561	2064	2930	106	129	530	69
1966	5493	2081	3096	201	120	550	81

TABLA 2.2

ESTUDIO APROXIMADO DE LOS PROCESOS Y CAPACIDADES EMPLEADAS EN ESTADOS UNIDOS AL 1 DE ENERO DE 1966.

P R O C E S O	% DE LA CAP. DE DESTILN. DE CRUDO
Destilación de crudo	100.0
" al vacío	35.7
Operaciones térmicas	16.5
Craqueo catalítico (Alimentación fresca)	38.7
alimentación total (Incluyendo reciclado)	53.4
craqueo catalítico fluidizado	44.0
craqueo catalítico TERMOFOR (TCC)	7.5
houdriflow (Houdry Proc&Chem Co)	1.9
REFORMADO CATALITICO	20.4
Platforming	10.7
Ultraforming	1.9
SBK	2.2
Houdriforming	1.1
Mobil	1.5
Powerforming	1.2
Catforming	0.5
Hidroforming Fluido	0.2
Otros	1.1
TRATAMIENTO CON HIDROGENO	30.2
Unifining (UOP & Union)	7.4
Shell	4.2
Mobil	2.4
Ultrafining (Std. Indiana)	2.3
Hidrofining (ESSO)	3.6
Hidrobon	0.6
Sinclair	1.7
Gulf	2.0
Houdry	0.2
Kellogg	0.2
Texaco	1.0
Otros	4.6

.....tabla 2.2

ALQUILACION	5.4
ácido sulfúrico	4.0
ácido hidrofúrico	1.4
POLIMERIZACION	1.2
ACEITES LUBRICANTES	2.0
ASFALTO	5.2

Las dos tablas anteriores ponen de manifiesto la importancia del reformado catalítico, la cual ha ido aumentando con el paso del tiempo.

Los xilenos pueden producirse por carbonización de la hulla, reformado catalítico, transalquilación de aromáticos (alquil-) y por desproporcionación de tolueno, además de la isomerización, pero es el reformado catalítico el de mayor importancia industrial. Inicialmente el reformado catalítico se empleó casi exclusivamente para mejorar el número de octanos - las gasolinas, para lo cual hay que incrementar, entre otros compuestos, el contenido de aromáticos. Con el enorme desarrollo de la petroquímica los xilenos y otros aromáticos cobraron importancia ya no como simples componentes de alto octano sino como compuestos puros de usos diversos.

Las figuras 2.1 y 2.2 nos dan una idea clara de la localización del reformado catalítico dentro de las operaciones básicas de una refinería para producir combustibles. Actualmente un elevado porcentaje del efluente de la sección de reformado catalítico pasa a una sección de recuperación de aromáticos puros (ver fig. 2.2, incisos 7, 8 y 9).

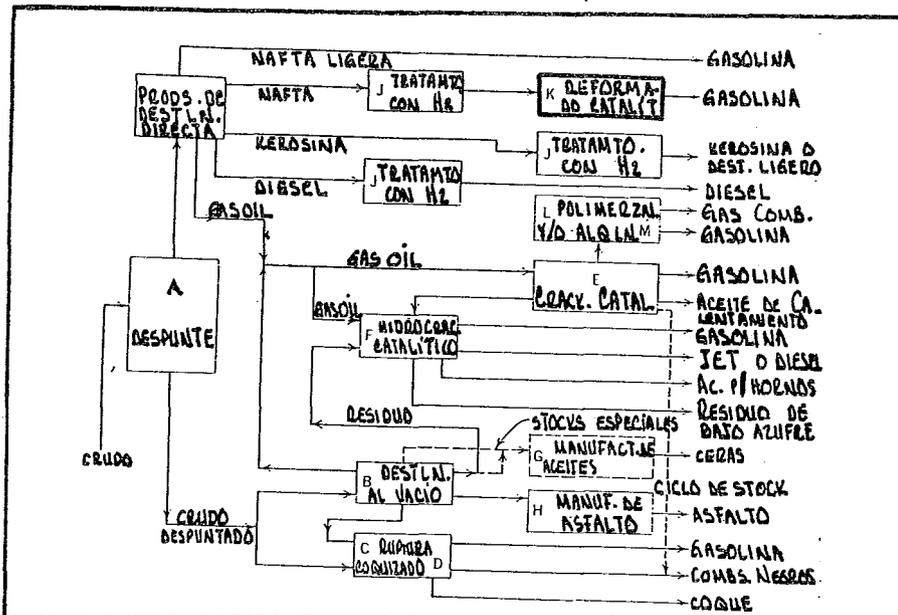


FIG. 2.1 LOCALIZACION DEL REFORMADO CATALITICO EN LAS OPERACIONES BASICAS DE REFINERIA.

Necesariamente al ser importantes como productos puros los xilenos, benceno y tolueno (BTX), hubo que separarlos del producto del reformado, así nacieron una gran variedad de procesos de purificación de los que los más importantes se describen en el capítulo V.

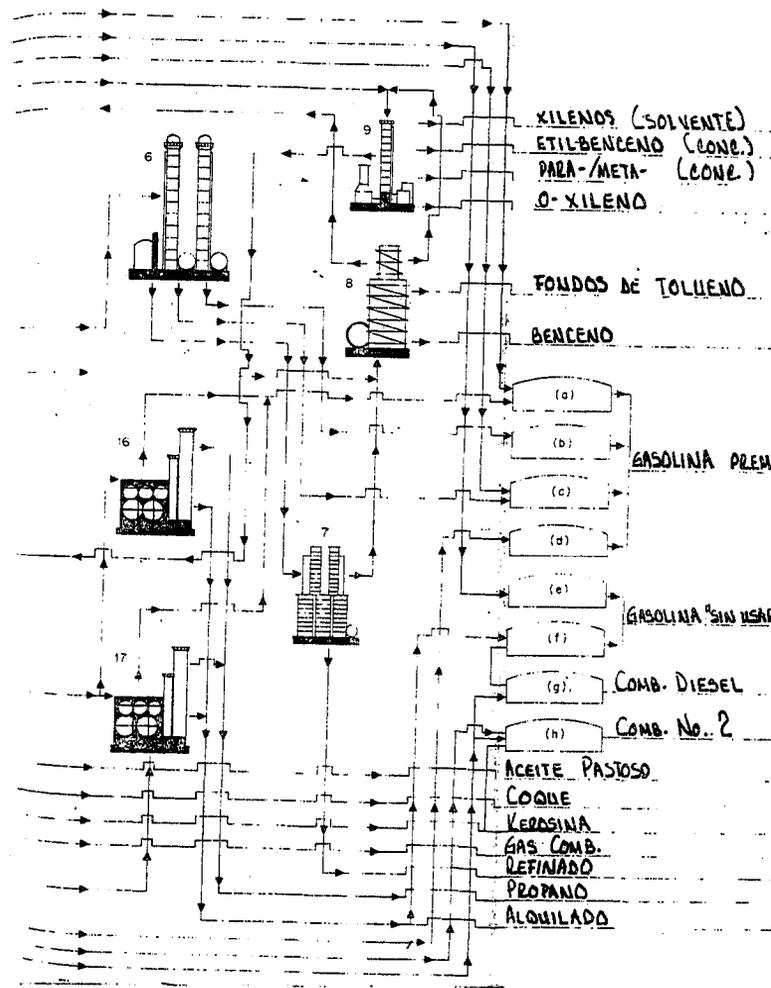
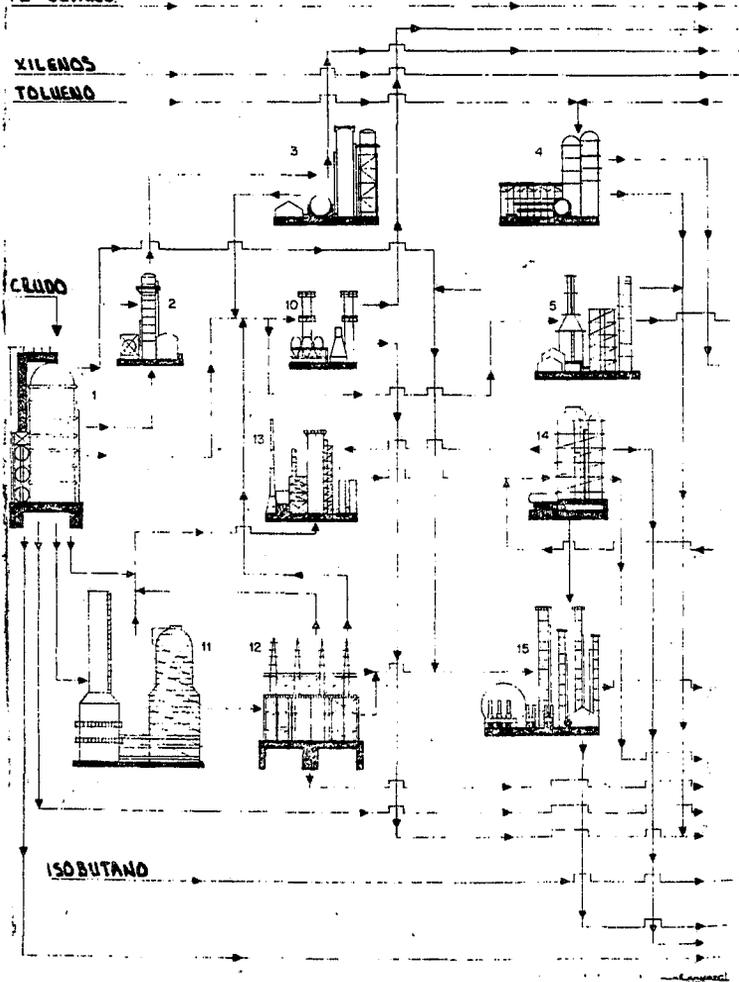
En el diagrama de bloques de la figura 2.3 se muestra una secuencia general de operaciones comerciales susceptible de variar, para obtener los isómeros xilénicos puros.

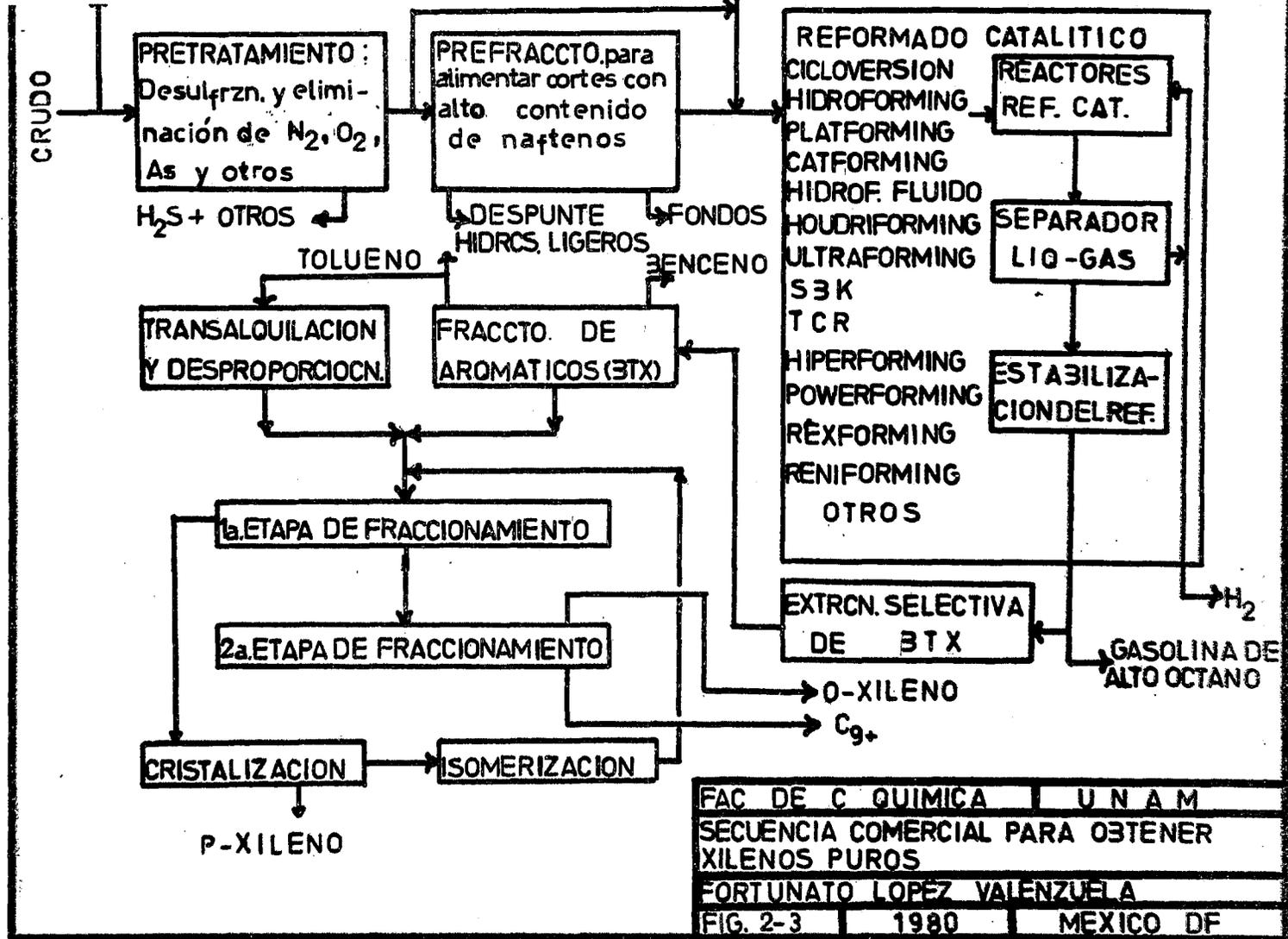
W-BUTANO

XILENOS
TOLUENO

CRUDO

ISOBUTANO





FAC DE C QUIMICA	UNAM
SECUENCIA COMERCIAL PARA OBTENER XILENOS PUROS	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG. 2-3	MEXICO DF

La especial atención sobre los procesos de reformado catalítico dió como resultado la separación de la presentación y la discusión sobre factores limitantes en capítulos diferentes. En el capítulo III se hace la presentación de los procesos de obtención ordenándolos de acuerdo a la secuencia de aparición. En el capítulo IV los factores limitantes se establecen mediante un estudio comparativo que primeramente agrupa los procesos en base a sus afinidades mostradas en la tabla 3.I. En el capítulo V se incluye todo lo relativo a los procesos de purificación comerciales, semicomerciales o de laboratorio considerados como sobresalientes.

En el apartado del reformado catalítico del capítulo III se dan los principios teóricos generalizados de mayor importancia así como algunos conceptos que explican muchos de los fenómenos que se repiten en todos los procesos de reformado y que no se abordan de manera profunda al estudiar un proceso específico.

Definitivamente, este no es un trabajo de tipo calculista, es más bien del tipo descriptivo analítico pues después de la recopilación de la información, su estudio y clasificación se hizo un análisis cuya tendencia fue buscar la forma en que se afectan el rendimiento y la calidad de los productos al variar factores tales como la alimentación, las condiciones de operación, y al pasar de un proceso a otro, es decir, al entrar en juego diferentes innovaciones tecnológicas. El objetivo último fue llegar a poder seleccionar un proceso en base al efecto que sobre su economía tiene la tecnología que emplea.

III.- PROCESOS DE OBTENCION

Los xilenos pueden obtenerse mediante los procesos de:

- 1) Carbonización de la hulla ó Coquización del carbón de piedra.
- 2) Reformado Catalítico.
- 3) Transalquilación de Alquilaromáticos.
- 4) Desproporciónación de Tolueno y
- 5) Isomerización.

Actualmente el reformado catalítico es el de mayor importancia industrial, aunque es conveniente decir que la transalquilación de alquilaromáticos y la desproporciónación de tolueno como procesos secundarios pueden, en un momento dado, ser muy importantes en la fabricación de estos compuestos. Por otro lado, la isomerización como fuente de p-xileno es el proceso de mayor importancia en la actualidad.

I) CARBONIZACION DE LA HULLA O COQUIZACION DEL CARBON DE PIEDRA.

La carbonización de la hulla comenzó a fines del siglo XVI en Inglaterra. En 1619 Dudley descubrió que ciertas hullas que no se pueden emplear directamente como combustible de altos hornos para la reducción de menas de hierro, daban por carbonización un combustible superior al carbón vegetal. Allí se inició el uso del coque. Primeramente el coque se obtenía por combustión parcial de

hulla bituminosa en montones cónicos que se cubrían con polvo de coque o con tierra. El uso de paredes permanentes de mampostería y barro dió origen al horno de colmena, que durante la revolución norteamericana permitió la recuperación de subproductos al recoger los aceites y alquitranes para usos marítimos, lo que originó el desarrollo de la industria de los subproductos. La aparición de hornos de diseño especial aumentó la importancia de los subproductos obtenidos pues estos presentaban de acuerdo con el diseño y la hulla empleada, propiedades químicas y físicas diferentes.

La carbonización de la hulla produce, además de coque, muchos otros subproductos; como se muestra en la siguiente relación:

PRODUCTOS DE LA CARBONIZACION DE LA HULLA:

- I.- Coque: De altos hornos; para fundiciones; de gas; doméstico; para otras industrias.
- 2.- Gas.
- 3.- Alquitrán: Aceite de creosota; aceite de creosota en solución de alquitrán; aceite ácido de alquitrán;--- brea blanda; brea dura.
- 4.- Aceite crudo ligero: Benzol para motores; benzol para otros usos; toluol; xilol; nafta disolvente; otros derivados.
- 5.- Naftaleno.
- 6.- Piridina.
- 7.- Fenolato de sodio.
- 8.- Sulfato amónico o equivalentes.

PROCESOS DE CARBONIZACION

Hasta principios del siglo XX los métodos se dividían en dos clases; (1) Carbonización simple y (2) Carbonización con separación de subproductos. Actualmente la clasificación se ha

ce, de acuerdo a la temperatura de carbonización, en tres -- clases: (1) Carbonización a alta temperatura; de 1500 a 2000 grados F; (cuando la carbonización es total, la temperatura promedio de conversión de coque es de 1900 grad. F). (2) Carbonización a baja temperatura; con temperatura promedio de 1000 grad. F. (3) Carbonización a mediana temperatura; de 1200 a 1300 grad. F.

CARBONIZACION DE LA HULLA A ALTA TEMPERATURA: Los procedimientos para la carbonización de la hulla a temperaturas altas son: el de colmena; el de producción de gas en retorta y el de conversión en coque con formación de subproductos. Aquí describiremos lo más importante de este último.

La carbonización moderna a altas temperaturas requiere una planta para la preparación de la hulla, una o más baterías de hornos modernos para subproductos y el equipo auxiliar necesario para separar y purificar, al menos parcialmente, los subproductos que resultan de la conversión de la hulla en coque; (ver fig. 3.I).

El horno propiamente dicho consta de cuatro partes principales: La cámara de carbonización donde la hulla se convierte en coque. Los tubos de llamas en las paredes del horno donde se quema el gas combustible para suministrar el calor necesario para la carbonización. Los regeneradores o cámaras llenas de ladrillos donde se calientan previamente el aire y los gases combustibles de pocas calorías con el calor producido por los gases de combustión. La columna o tubo vertical para transportar el gas y los subproductos de los hornos al tubo colector.

Se construyen baterías de diez a cien hornos en los que se alternan las cámaras de conversión en coque con las series de tubos de llamas de calefacción. La cámara de conversión es de aproximadamente 12 metros de largo y 43 cm de ancho con disminución continua de 7.5 cm, esto es, la anchura del horno aumenta 7.5 cm desde el lado de la máquina empujadora

de coque hasta el lado en que se descarga el coque acabado. Esta disminución cónica permite empujar el coque acabado sin dañar las paredes del horno que tiene una altura aproximada de 4.0 m y una capacidad de 15.6 toneladas por carga. Cada carga es carbonizada en alrededor de 17 horas, lo que da una capacidad media de 22 toneladas de hulla por cada 24 horas.

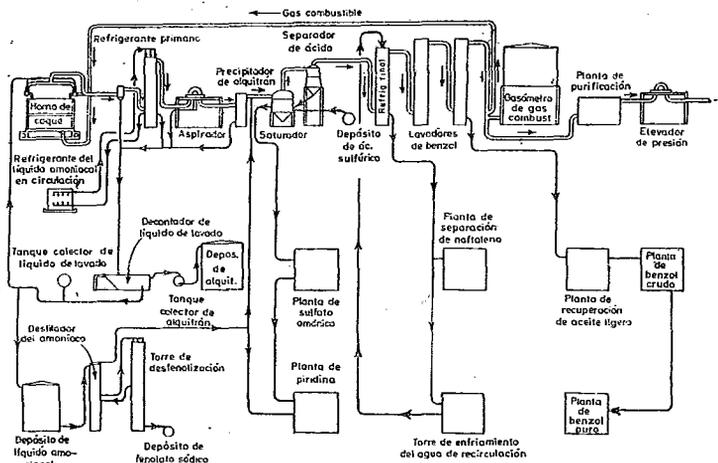


FIG. 3.I UNIDAD DE CARBONIZACION DE HULLA PARA PRODUCIR COQUE Y SUBPRODUCTOS.

Para obtener máxima eficiencia se debe aplicar el calor a la pared del horno con tal velocidad que la carbonización de cada carga se efectúe totalmente en todo el horno al mismo tiempo. Esto significa que la calefacción debe ser suministrada a los tubos de llamas de la extremidad angosta, a fin de carbonizar la mayor cantidad de hulla de la porción ancha en el mismo período. Las velocidades de combustión del combustible gaseoso deben ser uniformes de abajo hacia arriba de cada tubo de llamas, a efecto de que la pared del horno sea

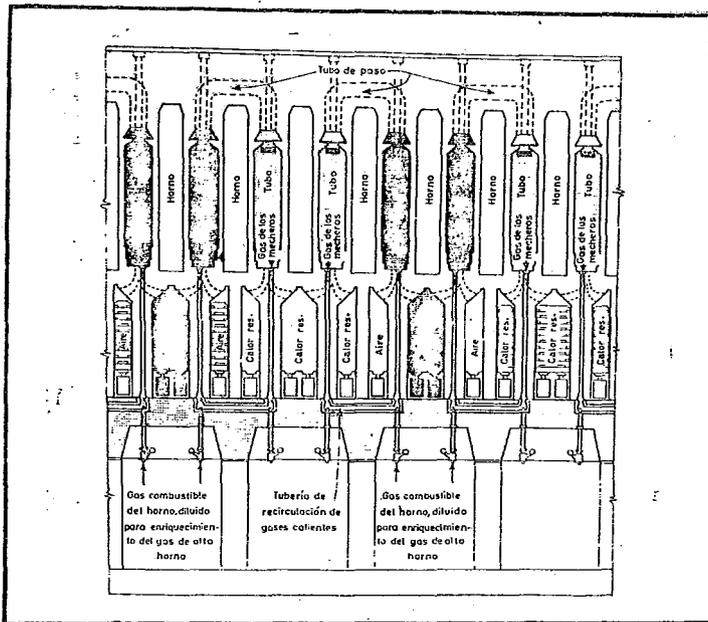


FIG. 3.2 SECCION LONGITUDINAL DE UNA BATERIA DE HORNOS KOPPERS-BECKER CON MECHEROS INFERIORES.

calentada con velocidad uniforme de abajo hacia arriba para evitar así el sobrecalentamiento local. Cada fila de tubos de llamas separa dos hornos adyacentes y calienta dos paredes. Ordinariamente la mezcla de gas y aire se quema hacia arriba en cada fila de tubos en unos treinta minutos, y los productos de la combustión pasan a la parte superior de la fila de tubos en el otro lado de uno de los hornos, y hacia abajo en el regenerador, de donde salen por la chimenea de la batería. Luego se vuelve al revés la dirección de la corriente del gas combustible y del aire, y estos pasan hacia arriba al fondo de la fila de tubos de llamas que acaba de descargar productos de combustión en el regenerador. El gas se inflama y arde hacia arriba en esta fila de tubos durante unos 30 minutos calentando las dos paredes adyacentes de hornos y pasando hacia abajo por los tubos opuestos en que se efectuó an--

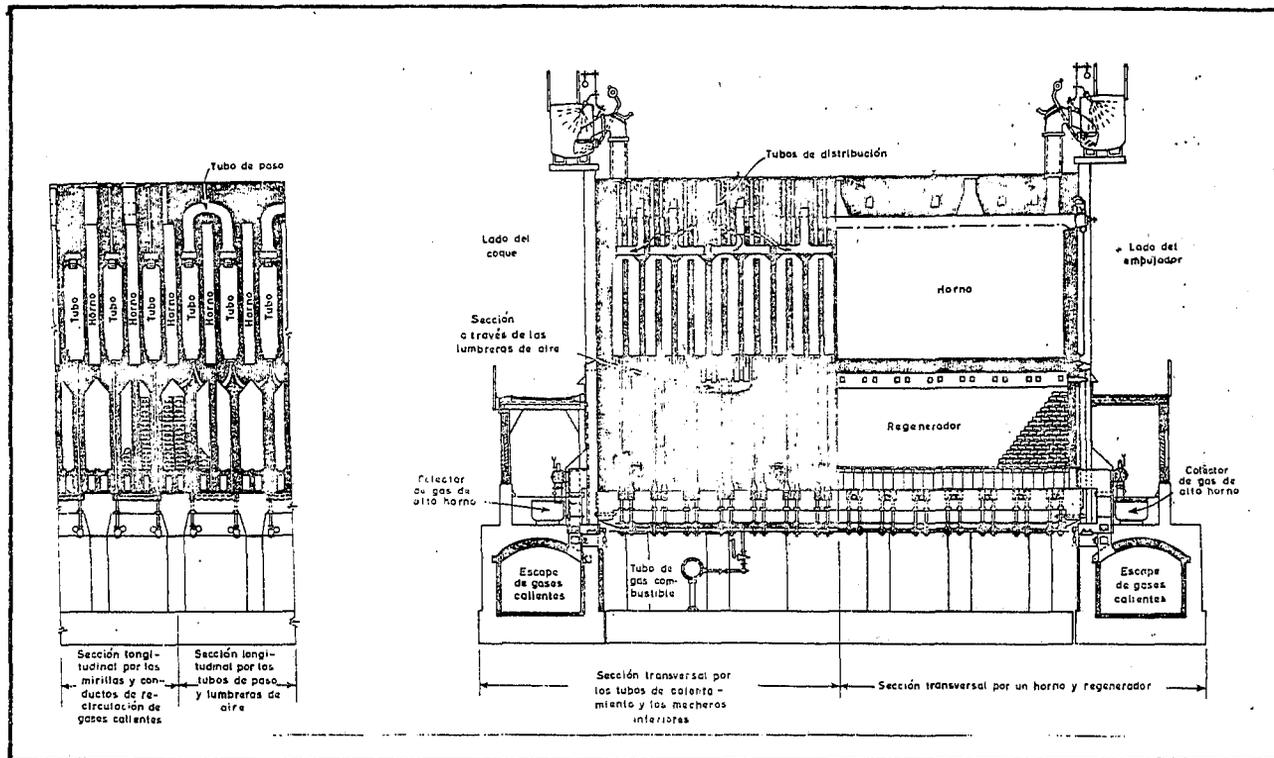


FIG. 3-3 SISTEMA DE CALENTAMIENTO EN UNA BATERÍA DE HORNOS KOPPERS-BECKER CON MECHEROS INFERIORES.

tes la combustión, después de lo cual pasa por otro regenerador y de ahí a la chimenea de la batería.

SEPARACION DE SUBPRODUCTOS: Una vez que se mezclan las diferentes clases de hullas que darán la mezcla apropiada para producir el tipo deseado de coque y subproductos, se carga al horno para proceder a carbonizarla. Terminada la carbonización se procede a separar cada uno de los subproductos, -- (ver fig. 3.I).

Extracción de Alquitrán. -- La materia volátil expulsada de la hulla durante el proceso de coquización representa el 25-30% de la hulla original. Todo este material sale del horno en forma de gases y vapores por los tubos de ascensión hasta el tubo colector, en los cuales se rocían los gases y vapores calientes con solución de lavado, que consta principalmente de solución débil de amoníaco, y se enfrían hasta 180-200 grad. F. Aproximadamente el 85% del alquitrán se condensa en el tubo colector con el agua que hay en exceso respecto a la que se requiere para saturar el gas a la temperatura existente. El alquitrán condensado y la solución fluyen desde el tubo colector por un tubo vertical hasta un decantador donde por su propio peso se asienta el alquitrán y de ahí fluye -- continuamente a un tanque separador o deshidratador donde se elimina la humedad por calentamiento con serpentines de vapor. Después se bombea a un tanque de almacenamiento. La solución de lavado que se separa del alquitrán va al tanque de solución de lavado, de donde es bombeada según se va necesitando para la aspersion en los tubos colectores, esto representa de 1000 a 2000 gal/hora-horno. El exceso de solución va a almacenamiento. Los vapores procedentes del deshidratador de alquitrán pueden ser condensados y enviados a almacenamiento.

El gas de horno de coque, que contiene diversos subproductos va del tubo colector al de succión y de ahí a los refrigeradores primarios, donde se reduce la temperatura de 62 grad. C hasta 30-33 grad. C y se condensa 10% más de alquitrán y un volúmen considerable de solución de amoníaco. El alquitrán y la solución condensados regresan al decantador y se mezclan con los procedentes del tubo colector.

Del refrigerador primario pasa el gas por el aspirador, que suele ser un compresor centrífugo movido con turbina de vapor. Las turbinas funcionan de manera automática para mantener presión negativa constante en el tubo de succión. Generalmente la diferencia de presión va de -25 cm de agua en la succión a +175 o +245 g/cm² por el lado de la descarga. El aspirador bombea el gas a través del extractor de alquitrán o precipitador, del recalentador, del saturador, del refrigerador final, de los lavadores de aceite ligero, de los purificadores de gas hasta el gasómetro.

Las últimas partículas de alquitrán o "neblina de alquitrán" y polvo, en las plantas modernas se eliminan haciendo pasar el gas que sale de los aspiradores por un precipitador eléctrico, donde se somete a una descarga de corona eléctrica de 75000 voltios en una dirección. El alquitrán y el polvo descienden en el precipitador y son devueltos por bombeo al decantador.

Separación de Amoníaco.— Los rendimientos en amoníaco varían de 10 a 13 Kg de su equivalente en sulfato por tonelada métrica de hulla carbonizada. El "amoníaco libre" en el líquido consiste principalmente de carbonatos y sulfuros. Todos estos se descomponen con el calor y el amoníaco se recupera por destilación con vapor de agua. Las "sales fijas de amoníaco" tienen que descomponerse por la acción de una base -- como la cal.

El amoníaco que queda en el gas se recupera por lavado con agua en una torre o bien por lavado con una solución diluida

de ácido sulfúrico en un saturador revestido por dentro con plomo. Actualmente la mayor parte del amoníaco recuperado de la carbonización de la hulla se fija convirtiéndolo en sulfato. El amoníaco libre y las soluciones acuosas del comercio se preparan en forma más conveniente y con alta pureza - mediante el proceso para amoníaco sintético.

Recuperación de Aceites Ligeros.- Si se ha obtenido el amoníaco en forma de sulfato amónico, el gas procedente del saturador pasa por un refrigerador final, que es una columna de relleno, donde se lava a contracorriente con agua fría para reducir su temperatura a 15-26 grad. C, según sea la temperatura del agua disponible. En este refrigerador se condensa algo de naftaleno que desciende junto con el agua refrigerante a un pozo donde se separan los cristales de naftaleno que se recogen y se envían a un tanque de almacenamiento. El agua sin naftaleno pasa por un refrigerador de aspersión y vuelve a circular por el refrigerador final. El gas procedente del refrigerador final pasa luego por un lavador de aceite ligero con relleno, donde se lava a contracorriente con gasóleo de densidad no mayor de 0.88. Del aceite lavador saturado se recupera el aceite ligero (que contiene BTEX) por destilación y se utiliza para preparar fracciones de benzol, toluol y xilol; (ver figs. 3.4 y 3.5).

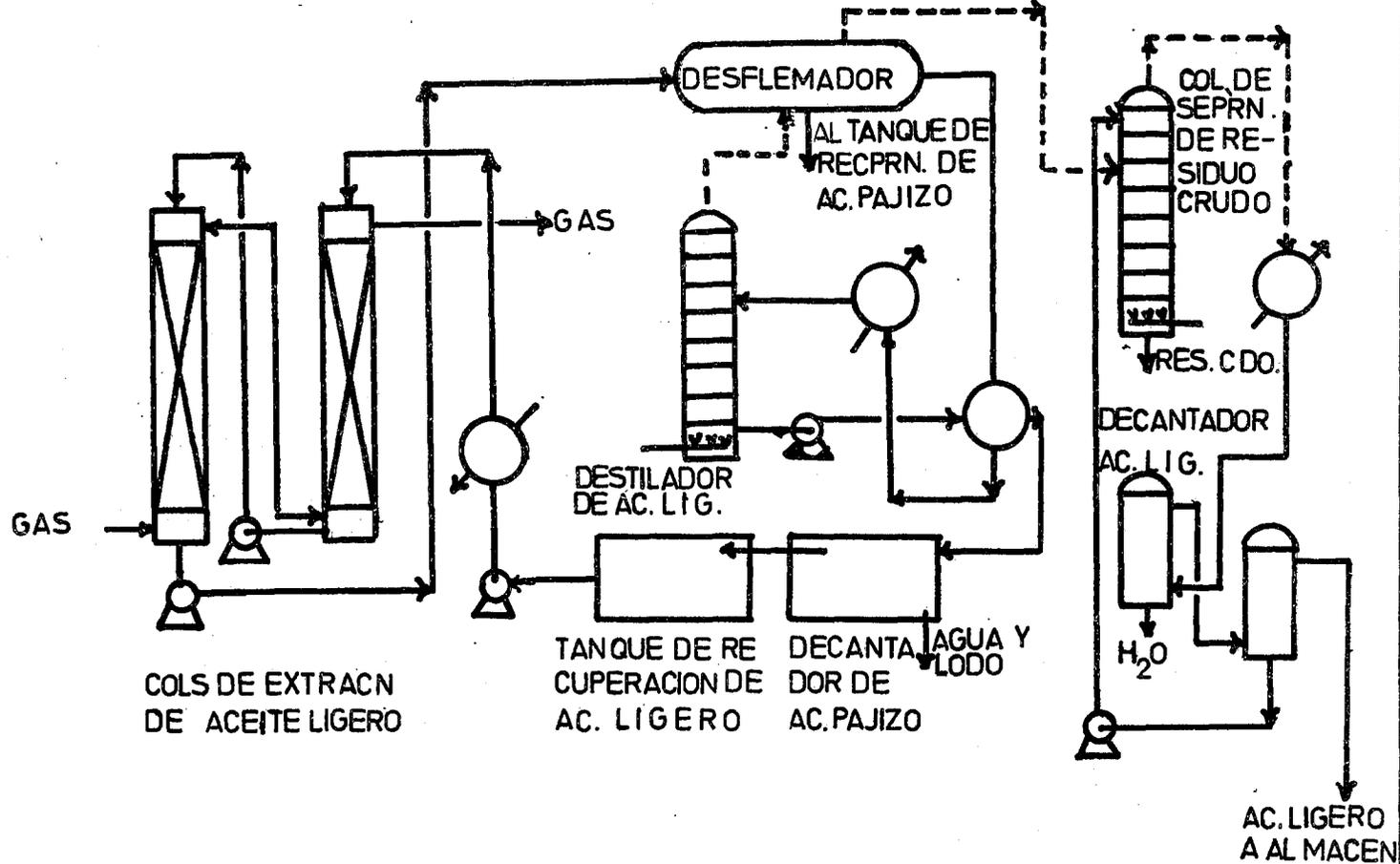
Purificación del Gas.- El gas que sale de los lavadores de aceite ligero se trata (en torres de absorción) para recuperar el ácido sulfhídrico y el ácido cianhídrico.

CARBONIZACION DE HULLA A BAJA TEMPERATURA.- Este proceso en cuanto a la producción de subproductos (y principalmente -- aceites ligeros), difiere completamente del proceso a alta temperatura pues solo produce alquitrán como subproducto. Se usa principalmente en Europa en la fabricación de coque para uso doméstico dado que este no produce humo, es fácil de encender y de fácil combustión. Este coque se forma a 700

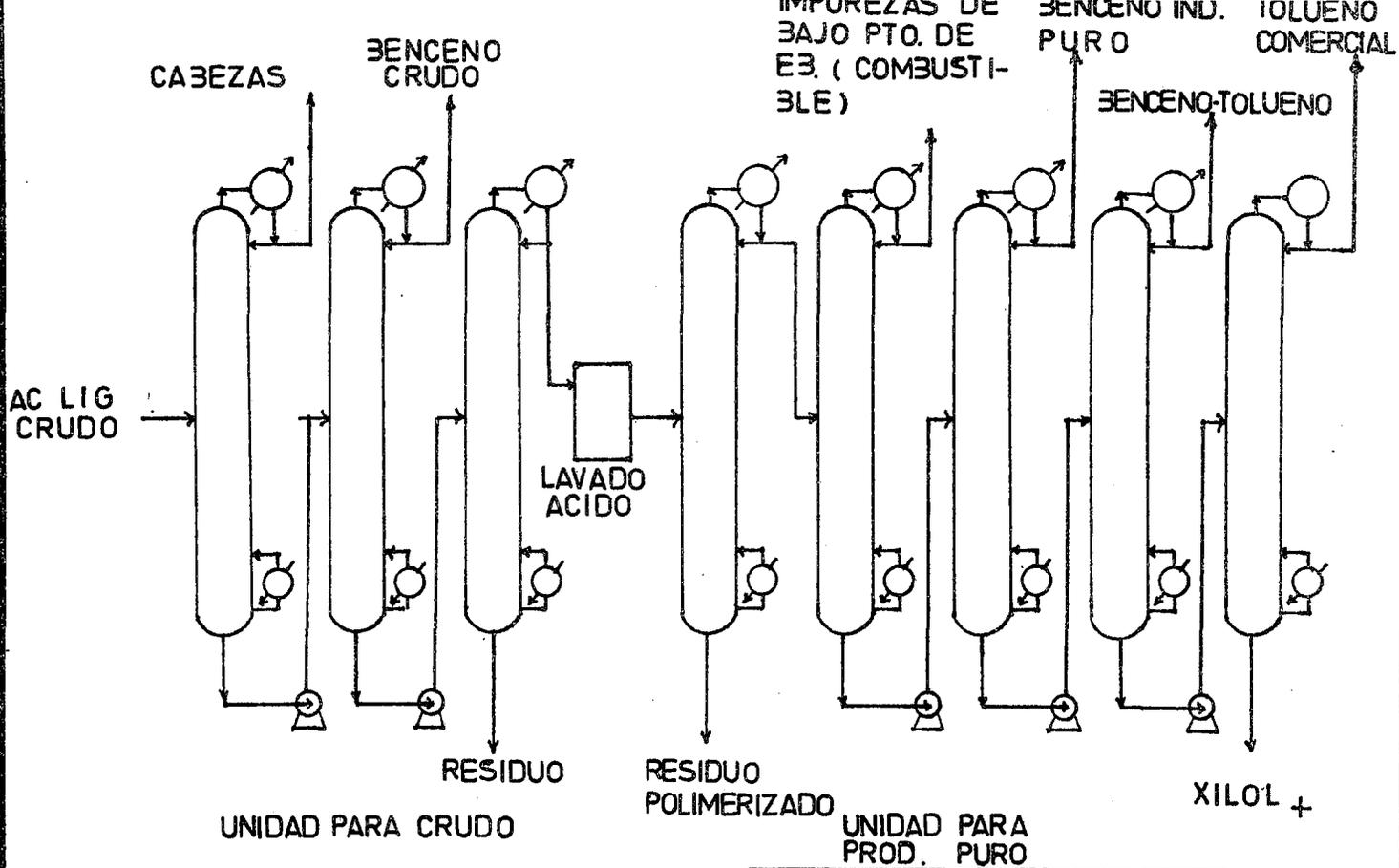
grad. C y a esta temperatura los productos obtenidos difieren radicalmente de los fabricados a alta temperatura. En general rinde poco gas pero este es de mayor poder calorífico. Produce mayor cantidad de alquitrán pero este es de naturaleza más parafínica, con muy bajo contenido de aromáticos. El rendimiento de amoníaco es menor y no produce aceites ligeros.

CARBONIZACION DE HULLA A TEMPERATURA MEDIA.— El proceso a temperatura media es muy parecido al de alta temperatura. Se emplea mayormente en Europa y de las operaciones europeas a temperatura media se deduce que un proceso similar ejecutado en maquinaria casi idéntica a la de las operaciones a alta temperatura puede producir coque compacto, muy reactivo y sin humo con hullas que no son forzosamente adecuadas para la producción de buen coque metalúrgico, todo ello con inversión algo menor que la requerida para instalaciones ordinarias de alta temperatura, sobretodo cuando los únicos subproductos han de ser alquitrán y aceites ligeros.

Puesto que la carbonización de la hulla es un método que actualmente tiene una importancia muy secundaria en cuanto a la cantidad de xilenos producidos en el mundo, solo se mencionan algunos aspectos básicos. Como podrá notarse, no se hace la comparación de procesos en busca de las innovaciones aportadas por cada uno de los procesos; tampoco se hace un análisis económico; más bien se procura solamente mostrar el antiguo método de obtención de xilenos.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
SEPARACION DE ACEITE LIGERO DEL GAS DE LOS HORNO DE COQUE	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG.-3-4	MEXICO DF



FAC DE QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE REFINACION DE ACEITE LIGERO DE HORNOS DE COQUE	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3.5	MEXICO DF

1980

2) REFORMADO CATALITICO.

GENERALIDADES: El reformado es un proceso típico de deshidrogenación. Convierte naftas y gasolinas de bajo octano en componentes de alto octano para su uso como combustible o para una posterior recuperación de aromáticos.

El término "reformado" también ha sido aplicado al craqueo de hidrocarburos con o sin vapor, sin embargo su uso moderno en refinerías se refiere al principio del rearrreglo de hidrocarburos en presencia de hidrógeno para mejorar así el número de octanos. Actualmente se usan los reformados térmico y catalítico, y este último, con mucho, es el de mayor interés industrial.

El desarrollo fenomenal del reformado está ligado al desarrollo igualmente fenomenal de los octanos. A mediados de los años 50's fueron los aditivos especiales los que dominaron el mercado, pero fueron desplazados rápidamente por los octanos aumentados por reformado. En 1947 muchos de los componentes de alto octano usados previamente para gasolinas de la aviación militar fueron usados para gasolina "civil". El diseño de ingeniería de motores de alta compresión favoreció enormemente el desarrollo de los octanos.

El reformado catalítico puede trabajar con naftas ligeras o pesadas como materia prima, inclusive, dada su considerable versatilidad puede emplear algunas porciones de las gasolinas pesadas de la gasolina natural y hasta gas condensado. Actualmente ninguna operación aparte del destilado de crudos es tan practicada como el reformado; el auge de este proceso puede observar en las tablas 2.1 y 2.2.

En el capítulo II al ubicar nuestro trabajo, podemos observar que los aromáticos producidos (principalmente BTX) son los --

componentes de alto octano que pueden emplearse como tales - para formar parte de gasolinas de alta calidad, o pueden recuperarse si hay necesidad de estos compuestos puros. Normalmente los anillos de tipo nafténico son deshidrogenados a aromáticos durante el reformado, de ahí la selección de alimentaciones ricas en naftenos para producir reformados de 35 a 60% de BTX y además un gas rico en hidrógeno de muy alto costo que ha dado tremendo impulso a los procesos de hidrodesulfurización y otros de hidrogenotratamiento.

El reformado catalítico fue la primera aplicación segura a gran escala de catalizadores en la industria de refinación; - por ejemplo: En el craqueo catalítico el catalizador necesita regenerarse después de 10 - 20 minutos de exposición; o después de que de 3 a 14 galones de aceite por libra de catalizador han sido procesados. En operaciones de reformado catalítico del tipo no regenerativo (como el Platforming) se llegan a procesar 250 barriles de aceite por libra de catalizador antes de que se requiera cambiarlo.

SOBRE LA MATERIA PRIMA.- La lista de productos de un productor de BTX puede variar ampliamente. En algunas operaciones la producción de gasolinas puede ser lo más importante, en otras los aromáticos. En el último caso puede ser que se requiera producir más de alguno de los compuestos.

La severidad de la operación de reformado depende del tipo de alimentación disponible y de la línea de productos a producir; (las etapas de purificación pueden ser afectadas en forma similar); así, habrá que hacer consideraciones como las que enseguida se anotan: Material que ebulle abajo de 180---200 grad. F contiene pocos hidrocarburos que puedan sufrir reacciones, y los hidrocarburos que hiervan arriba de 380---400 grad. F requieren más de las reacciones tipo craqueo, las cuales tienden a producir coque.

La alimentación y existencias usuales hierven dentro del rango de 200-380 grad. F; sin embargo, si el proceso es operado para producir benceno o tolueno, los rangos de ebullición -

preferidos son, respectivamente, 140-185 y 185-225 grad. F. El proceso descompone los compuestos de azufre pero la vida y actividad del catalizador se deterioran y el ácido sulfhídrico contamina el producto gaseoso, de ahí que en todas las plantas de rejomado existan procesos con características - que minimicen estos efectos. En muchas de las plantas se tiene una sección de pretratamiento donde la carga se hidrosulfuriza empleando catalizadores de platino, molibdeno, cobalto y otros. Los catalizadores de molibdeno y cobalto soportados sobre Al_2O_3 usados en el tratamiento con hidrógeno, son también efectivos en la remoción de trazas de arsénico, plomo y otras impurezas que envenenarían al caro catalizador de platino que en 1970 tenía un costo de \$14/lb, (precio actualizado mediante índice inflacionario de Sept. de 1977: -- \$25.06); mientras que el catalizador agotado valía de \$3/lb a \$4/lb, (precios actualizados: \$5.37/lb a \$7.16/lb).

BREVE ANALISIS ECONOMICO. - La inversión total varía sustancialmente con la línea de productos deseada y el nivel de producción deseado. A bajos niveles de producción el costo de los aromáticos es sensible a la escala de operaciones. El aumento de capacidad de la planta minimiza este efecto. La interacción de estos factores ha sido estudiada por Andrews y Conser. Ellos consideran esquemas convencionales para producir aromáticos (ver fig. 3.6) y comparar costos. El costo de los aromáticos como una función del tamaño de planta se muestra en la fig. 3.7; asimismo en la fig. 3.8 aparece relacionada la inversión total con la producción de aromáticos mediante los esquemas A y B de la fig. 3.6. En la fig. 3.9 se da la relación entre el cambio del costo de la alimentación y de los subproductos y el cambio del costo de los aromáticos.

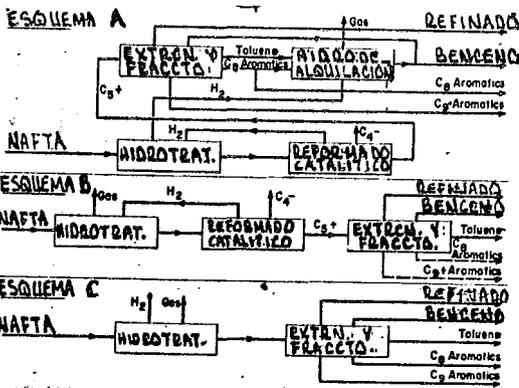


FIG. 3-6

ESQUEMAS PARA PRODUCIR AROMATICOS.

FIG. 3-7

VARIACION DEL COSTO DE PRODUCCION DE LOS AROMATICOS CON LA CAPACIDAD PARA LOS ESQUEMAS A Y B.

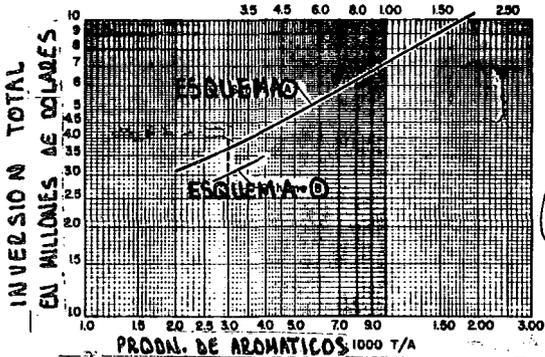
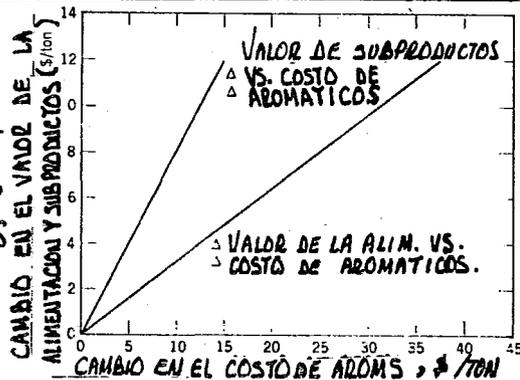


FIG. 3-8

VARIACION DE LA INVERSION TOTAL CON LA CAPACIDAD DE LA PLANTA PARA LOS ESQUEMAS A Y B.

FIG. 3-9
RELACION ENTRE EL CAMBIO DE VALOR DE LOS SUBPRODUCTOS Y EL VALOR DE LOS AROMATICOS.

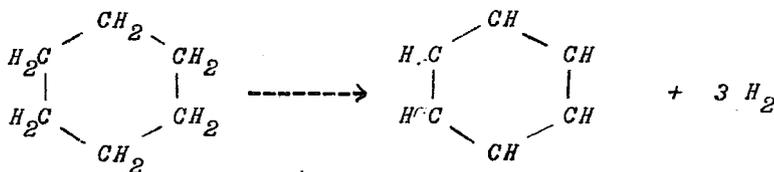


Es muy importante aclarar que los cálculos de Andrews y Conser fueron hechos sobre las siguientes bases:

- a) La instalación del proceso de reformado se hace en una refinería que ya existe, con disponibilidad de los servicios ya instalados.
- b) El enfriamiento con aire tiene la posibilidad de adaptarse al enfriamiento con agua.
- c) Aplicación del método de la línea recta para depreciación a diez años; sin valor de rescate.
- d) Créditos (capital prestado) a una tasa de interés del 6% sobre el balance sin pagar, con reembolsos a plazos iguales sobre diez años.
- e) La nafta alimentada, el refinado (subproducto) de la unidad de extracción y los aromáticos C₉₊ fueron valuados a \$20/ton.
- f) Se desea el 15% anual de retorno sobre la inversión (rentabilidad), con una vida de proyecto de diez años.
- g) El estudio fue hecho en 1965, por lo tanto, las determinaciones a partir de estas gráficas están sujetas a la actualización de costos.

REACCIONES TIPICAS.— Todos los procesos de reformado catalítico involucran básicamente el mismo tipo de reacciones, y predominará una u otra dependiendo del tipo de alimentación, características del catalizador y condiciones de operación. Las más comunes son:

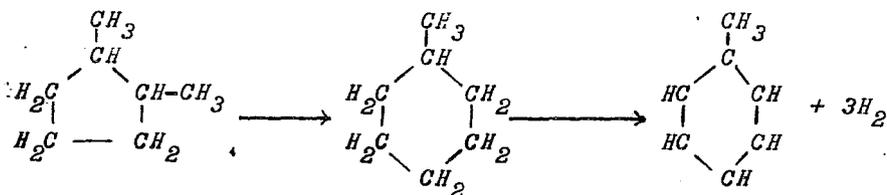
(I) DESHIDROGENACION DE NAFTENOS.



Ciclohexano (97)

Benceno (112)

(2) DESHIDROISOMERIZACION DE NAFTENOS CON CADENAS LATERALES.



Dimetilciclopentano

Metilciclohexano

Tolueno

(3) DESHIDROICLIZACION DE PARAFINAS.



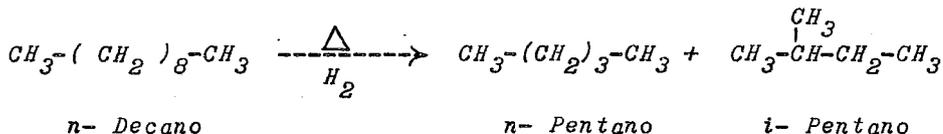
(4) ISOMERIZACION DE PARAFINAS.



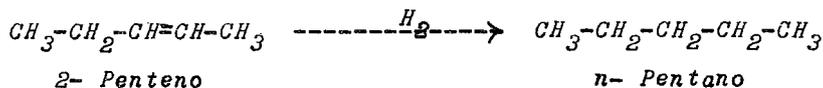
n-Hexano (65)

2-Metil pentano(93)

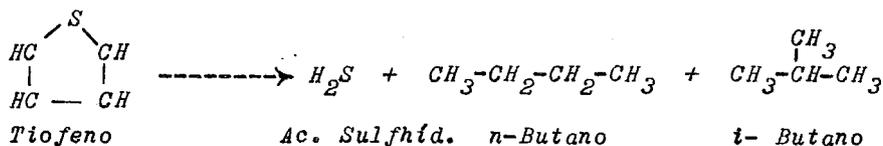
(5) CRAQUEO E HIDROGENACION DE PARAFINAS.



(6) HIDROGENACION DE OLEFINAS.



(7) HIDRODESULFURIZACION DE COMPUESTOS DE AZUFRE.



Los números entre paréntesis indican el número de octanos de un compuesto.

La deshidrogenación de naftenos ocurre muy rápidamente, y la isomerización de naftenos y parafinas es también bastante rápida; por tanto, estas reacciones predominan mientras que -- las reacciones de ciclización lenta e hidrocracking empiezan a ser significativas a condiciones severas de bajo espacio - velocidad, alta presión y alta temperatura. Estas condiciones son mantenidas cuando los materiales alimentados son altamente parafínicos. El hidrocracking, tan contrario a las reacciones de deshidrogenación e isomerización es generalmente -- no deseable debido a que aumenta considerablemente la formación de coque, disminuye la producción de hidrógeno y da bajos rendimientos. Así, según el Dr. Vladímir Haensel, inventor del Platforming, la operación a 900 psi provoca dos veces más hidrocracking que la operación a 500 psi.

El hecho de que la hidrogenación y la deshidrogenación ocurran al mismo tiempo es notable. El resultado neto es la --- producción de hidrógeno y una reacción global endotérmica.

Existen catalizadores que presentan muy buena selectividad -- para algunas reacciones específicas, esto los hace mucho más efectivos pues elevan el nivel de octanos del reformado al -- incrementar el contenido de aromáticos, olefinas, parafinas -- ramificadas, etc., mediante reacciones como las escritas líneas arriba. Una alimentación para un proceso de reformado normalmente es nafténica, parafínica o una combinación de -- ambas, de ahí que las reacciones parafínicas tengan una importancia que si bien no es mayor que la que tiene la deshidrogenación de naftenos, sí es de mucha consideración.

Hay catalizadores que además presentan buena selectividad para las reacciones de hidrodeshidrosulfurización y esto los hace -- ser más apreciados.

CATALISIS HETEROGENEA.— Líneas antes se explicó que el reformado es una deshidrogenación neta resultante de un número de reacciones, algunas de las cuales son de naturaleza totalmente opuesta. Pues bien, las reacciones involucradas en el reformado catalítico eran, hasta hace unas décadas, industrialmente antieconómicas por la imposibilidad de realizarlas en gran escala.

Dados los objetivos de este trabajo, podemos restringir la teoría del reformado catalítico a explicar brevemente el papel del catalizador y las generalidades de la cinética involucrada.

Es necesario aclarar que en todos los procesos de reformado catalítico presentados se da un precalentamiento a la nafta cargada al sistema de reactores, que la gasifica, de así que las reacciones que se presentan sean del tipo sólido-gas (catalizador-nafta), lo que hace que la explicación prometida — sea específica sobre catálisis heterogénea sólido-gas.

En la catálisis homogénea el catalizador forma parte integrante del complejo activado que reacciona rápidamente para formar productos dando como resultado neto la no participación del catalizador en la

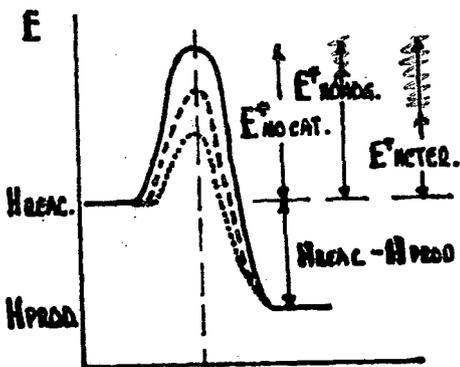


FIG. 3.10 RELACION GRAFICA DE LAS ENERGIAS DE ACTIVACION PARA REACCIONES CATALITICAS Y NO CATALITICAS.

reacción verificada. Algo similar ocurre en la catálisis heterogénea con la variante de que el fenómeno importante es la quemisorción sobre la superficie catalítica, misma que "activa" a los reaccionantes para formar productos. En ambos casos el efecto del catalizador es disminuir la energía de activación, siendo esta la razón principal del aumento de la velocidad de reacción. En la fig. 3.10 puede observarse una rela---

ción gráfica de las energías de activación para reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas respecto a las reacciones no catalizadas. La diferencia en las energías de activación se debe a los niveles de energía necesarios para que se efectúen, respectivamente, una combinación química y una quimisorción; la primera requiere una colisión directa con alta probabilidad de reacción que eleva considerablemente los requerimientos de energía, mientras que la adsorción química, concebida de acuerdo a los postulados de Langmuir involucra niveles de energía mucho menores para efectuarse.

Aumento de la velocidad de reacción.- Una ecuación generalizada de la velocidad de reacción es

$$r = k C_A^n C_B^m \dots C_N^z$$

donde C es concentración; A, B, \dots, N son los reactivos presentes; n, m, \dots, z son los órdenes parciales de reacción; y

$$k = A \exp(-E/RT)$$

es la constante de velocidad de reacción donde A es un factor de frecuencia de colisión; R es la constante general del estado gaseoso; T es la temperatura en grados K y E es la energía de activación; así

$$r = A \exp(-E/RT) C_A^n C_B^m \dots C_N^z$$

De la forma de esta ecuación puede verse la dependencia de la velocidad de reacción respecto a la energía de activación; la velocidad de reacción aumentará al disminuir la energía de activación involucrada.

DEL CATALIZADOR.- El catalizador seleccionado para un proceso deberá tener una composición óptima de materiales para asegurar altos niveles de conversión, y su naturaleza será tal que deberá presentar una elevada y constante actividad -

aún a las condiciones más severas de operación y una alta selectividad que permita obtener altos rendimientos de los compuestos deseados.

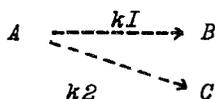
La selección de un catalizador es un compromiso de tipo técnico económico entre las tres propiedades mencionadas; así la composición óptima del catalizador habrá de estudiarse simultáneamente con su actividad teniendo en cuenta que esta, definida como la cantidad de producto obtenida por unidad de tiempo por unidad de masa del catalizador, ha de ser afectada por la magnitud de su área superficial por unidad de masa, por el tamaño de poro y por la distribución de dichos poros en el cuerpo del catalizador; esto determinará el porcentaje de centros activos que realmente están funcionando y con ello el nivel de actividad que se tiene (de acuerdo con los postulados de Langmuir).

Todavía hay que incluir a la selectividad en este estudio simultáneo y para eso hay que tener en cuenta la enorme importancia que esta propiedad tiene en sistemas complejos de reacción. Los sistemas de reacción presentes en los procesos de reformado son mucho muy complicados pues involucran demasiadas reacciones colaterales además de las reacciones típicas listadas con anterioridad. Esto hace que la importancia de la selectividad sea aún mayor; ahora, tantas las variables que en un momento dado entran en juego, que solo es posible establecer parámetros experimentales o modelos teóricos corregidos para poder predecir con eficiencia el comportamiento de un sistema complejo de reacción, en este sentido la selectividad representa un parámetro clave de predicción del comportamiento de este tipo de sistemas.

En un sistema complejo de reacción el factor de mayor importancia es la velocidad de producción del producto deseado y su pureza en los productos de reacción; la cantidad de reactivo que reacciona no es tan importante. Para explicar esto hay que introducir dos conceptos: el rendimiento y la ya mencionada selectividad. El rendimiento de un producto específi

co está definido como la fracción de reactivo convertido en ese producto. La selectividad (global o integrada) es la relación de la cantidad producida de un producto a la cantidad producida de otro producto.

Para un sistema del tipo



en el que pueden caer, por ejemplo, dos reacciones de isomerización de una parafina; la selectividad global puede expresarse como una relación de rendimientos si consideramos la relación de proporcionalidad directa que existe entre la cantidad producida de un producto y su rendimiento, así, para el sistema de reacción escrito:

$$S_o = X_B/X_C$$

$$d[A]/dt = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1+k_2)[A]$$

$$d[B]/dt = k_1[A] \quad y$$

$$d[C]/dt = k_2[A] ; \text{ así entonces}$$

$$d[B]/d[A] = -k_1/(k_1+k_2) \quad y \quad d[B] = (-k_1/(k_1+k_2)) d[A]$$

$$d[C]/d[A] = -k_2/(k_1+k_2) \quad y \quad d[C] = (-k_2/(k_1+k_2)) d[A]$$

Integrando las dos últimas ecuaciones bajo la condición de que a $t = 0$ $[A] = [A_0]$ y $[B] = [C] = 0$ entonces

$$[B] = (k_1/(k_1+k_2)) ([A_0] - [A]) ; \quad \text{entonces}$$

$$X_B = [B] / [A_0] = (k_1/(k_1+k_2)) (1 - [A] / [A_0]) ; \text{ análogamente}$$

$$X_C = [C] / [A_0] = (k_2/(k_1+k_2)) (1 - [A] / [A_0]) ; \text{ por lo tanto}$$

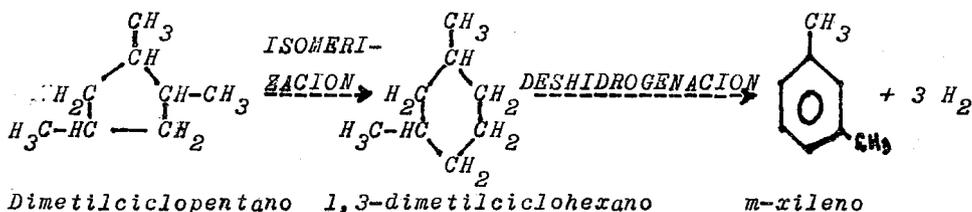
$S_o = X_B/X_C$ y finalmente

$$S_o = k_1/k_2$$

Para el caso analizado la selectividad global es constante a través del tiempo, pero es muy común que varíe con el tiempo en sistemas complejos de reacción tales como los de reacciones consecutivas del tipo



dentro del cual cae la reacción de deshidroisomerización de naftenos con cadenas laterales:



La selectividad de B respecto a C se obtiene así:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -k_1[A] & ; & & d[B]/dt &= k_1[A] - k_3[B] & ; \\ d[C]/dt &= k_3[B] & ; & & d[D]/dt &= k_3[B] & ; \end{aligned} \quad \text{entonces}$$

$$d[B]/d[A] = (k_1[A] - k_3[B]) / (-k_1[A]) = -1 + k_3[B] / k_1[A]$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación diferencial lineal de primer orden cuya solución analítica existe, y expresada en términos de rendimiento de B es

$$X_B = [B] / [A_0] = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) \left(\left(\frac{[A]}{[A_0]} \right)^{k_2/k_1} - \frac{[A]}{[A_0]} \right) \quad \text{ECUACION 1}$$

Por otro lado

$d[C]/d[A] = -k_3[B] / k_1[A]$ y si de la ecuación 1 despejamos [B] y lo sustituimos en la ecuación anterior obtenemos

$$X_C = [C] / [A_0] = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) \left(1 - \left(\frac{[A]}{[A_0]} \right)^{k_2/k_1} \right) - \frac{k_2}{k_1 - k_2} \left(1 - \frac{[A]}{[A_0]} \right)$$

Así, la selectividad de B respecto a C es

$$S_o = \frac{(k_1/(k_1-k_2)) \cdot ([A]/[AO])^{k_2/k_1} - [A]/[AO]}{(k_1/(k_1-k_2)) (1 - ([A]/[AO])^{k_2/k_1}) - (k_2/(k_1-k_2)) (1 - [A]/[AO])}$$

y simplificando

$$S_o = \frac{([A]/[AO])^{k_2/k_1} - [A]/[AO]}{1 - ([A]/[AO])^{k_2/k_1} - k_2/k_1 (1 - [A]/[AO])}$$

La variación de S_o con el tiempo puede observarse en su dependencia de la relación $[A]/[AO]$.

Normalmente los catalizadores usados en el reformado catalítico presentan muy buenas selectividades para las reacciones de formación de aromáticos y demás compuestos que elevan el número de octanos de las gasolinas.

PROCESOS DE REFORMADO CATALITICO

La secuencia de aparición y otros datos importantes de algunos procesos de réformado catalítico pueden verse en la tabla 3.1.

Enseguida se describen los procesos considerados como representativos, recalcando que la mayor parte de ellos nacieron bajo el objetivo primario de producir gasolinas de alto octano, teniendo la característica común de que son perfectamente ajustables para producir aromáticos (BTX); así, la descripción en este capítulo engloba todas las aplicaciones del proceso, o sea, sin circunscribirnos aún al tema específico de producción de xilenos.

La presentación y descripción de los procesos se hace atendiendo, primeramente, el tipo de lecho catalítico que emplean y posteriormente al orden cronológico de aparición.

PROCESOS QUE EMPLEAN LECHO FIJO

CICLOVERSION

(PHILLIPS PETROLEUM Co.)

APLICACION.— La Cicloverción es usada (1) para desulfurizar gasolinas craqueadas y de destilación directa, fracciones de nafta y kerosinas; (2) para reformar gasolinas de destilación directa y naftas; (3) para craquear catalíticamente gasóleo para producir gasolinas de alto octano. La desulfurización es particularmente aplicable en la preparación de la alimentación a operaciones de reformado catalítico.

CARGA.— Bajo condiciones de desulfurización la carga puede estar en el rango de ebullición de las gasolinas o fracciones de naftas. Varias mezclas de cargas craqueadas o de destilación directa pueden ser procesadas en una operación ---

DATOS GENERALES DE LOS PROCESOS DE REFORMADO CATALÍTICO

PROCESO :	LICENCIADOR	CATALIZADOR			TIPO DE	CONDICIONES DE OPERACION		ARRANQUE DE LA UNIDAD
		COMPOSICION	FORMA	TIPO DE LECHO	REGENERACION	T (°F)	P (psia)	
CICLOVERSION	PHILLIPS PETROL. Co.	BAUXITA	PELETS	FIJO	CÍCLICA	450-1000	50-57	ABR-1940
PLATFORMING	UNIV. OIL PROD. Co.	PL/Al ₂ O ₃	PELETS	FIJO	NINGUNA	850-980	500-900	NOV-1949
CATFORMING	ATLANTIC REF. & Co.	PL/Al ₂ O ₃	PELETS	FIJO	OCASIONAL	920	500	AGOS-1952
HIDROFORMING FLUIDO	M. W. KELLOGG Co.	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	POLVO	FLUIDO	SEPARADA	890-940	200	DIC-1952
HOUDRIFORMING	HOUDRY PROCESS Co.	PL/	PELETS	FIJO	OCASIONAL	950	300	NOV-1953
ULTRAFORMING	STD. OIL Co.	PL/Al ₂ O ₃	PELETS	FIJO	CÍCLICA	900-950	200-500	MAY-1954
SBK	M. W. KELLOGG Co.	PL/Al ₂ O ₃	PELETS	FIJO	CÍCLICA	825-950	200-500	SEP-1954
REFORMADO CATALÍTICO TERMOTOR-TCR	SOCONY MOBIL OIL Co.	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	ESFERAS	MÓVIL	SEPARADA	950-1000	100-200	MAR-1955
HIPERFORMING	U.O.P. DE CALIFORNIA	Co ₂ (MoO ₄) ₃	PELETS	MÓVIL	SEPARADA	870	400	MAY-1955
POWERFORMING	ESSO RESEARCH & ENG.	PL/	PELETS	FIJO	CÍCLICA	----	----	JUL-1955
REXFORMING	U. O. P. Co.	PL/Al ₂ O ₃	PELETS	FIJO	NINGUNA	850-980	500-900	ABR-1956
ISO-PLUS HOUDRIFORMING	HOUDRY PROCESS CORP.	PL/	PELETS	FIJO	OCASIONAL	950	300	JUN-1956*

* EN RAVENNA ITALIA POR LA SOCIETÀ AZIONARIA REFFINAZIONE OLII MINERALI

combinada. Las condiciones de reformado son similares a las de desulfurización. La carga para craqueado de gasóleo puede procesarse satisfactoriamente si tiene un rango de ebullición de 400 a 800 grad. F.

PRODUCTO.- La desulfurización catalítica de la gasolina de carga, natural o de destilación directa, no produce un cambio apreciable en la composición del producto tratado aparte de la disminución del contenido de azufre. Con gasolina craqueada el mejoramiento de octanos se debe a la desulfurización y a algo de isomerización. La ausencia de reacciones laterales indeseables es indicada por el hecho de que no hay cambio apreciable en las propiedades físicas tales como presión de vapor, características de gravedad o de destilación. Los beneficios del reformado catalítico incluyen aquellos -- obtenidos de la desulfurización catalítica junto con un apreciable incremento en los grados de claridad y octanaje.

El craqueo catalítico del gasóleo produce gases altamente olefínicos, combustibles para motor de alto octanaje, reciclados de bajo punto de fluidez y fondos.

DESCRIPCION.- El diagrama de flujo de la fig. 3.11 muestra el equipo básico para una unidad de Cicloverción. El calentador y los cambiadores de calor son de diseño convencional y sirven para calentar la alimentación hasta la temperatura deseada con un mínimo de descomposición térmica. Se tienen dos reactores para operación continua, así, mientras uno está en operación el otro está regenerándose. Los equipos de destilación y estabilización son también de diseño convencional. El sobrecalentador de vapor y el compresor de aire son equipos para regeneración, los cuales son usados para reactivar el catalizador "in situ". Una instalación de este tipo puede ser usada para cualesquiera de las aplicaciones de la Cicloverción; con la aclaración de que los equipos de destilación y estabilización no son requeridos para desulfurización directa. También algunas unidades construidas para desulfurización tienen solo un reactor simple y no incluyen -

equipo de regeneración. Estas instalaciones desechan el catalizador cuando este se ha agotado y recargan el reactor con catalizador nuevo.

Todo el equipo del diagrama de flujo es requerido para operaciones de craqueo y reformado. La alta deposición de carbón sobre el catalizador en una y otra de las operaciones imposibilita el uso de la unidad no regenerativa.

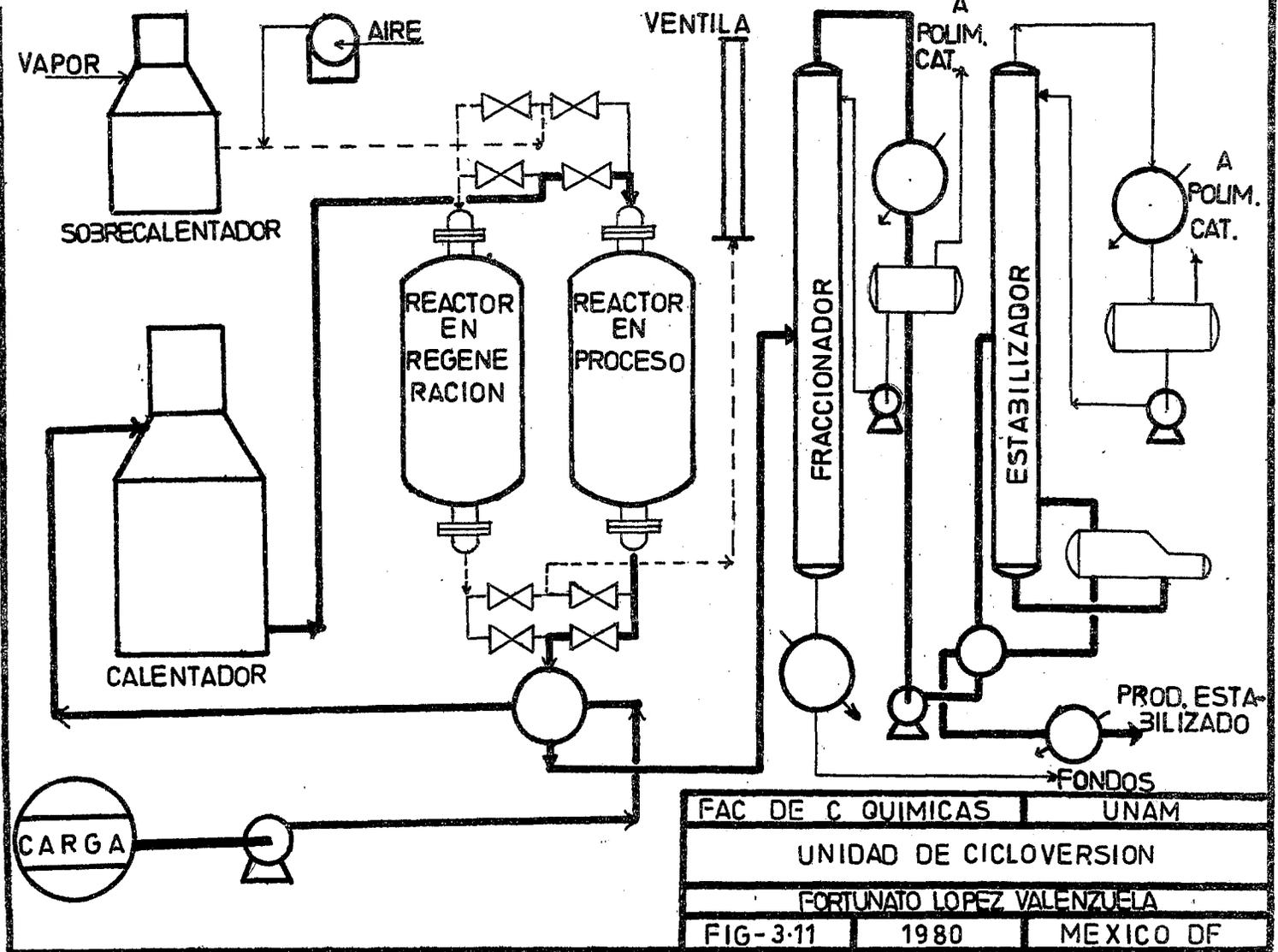
Los ciclos de proceso varían de 3 a 12 horas cuando se procesa gasóleo y de 12 a 72 horas cuando es reformado. El vapor es añadido con la carga de gasóleo para suprimir la deposición de carbón sobre el catalizador pero generalmente no es usado en las operaciones de desulfurización o de reformado.

Un lavado cáustico está generalmente previsto para remover el H_2S formado cuando los compuestos de azufre son descompuestos. Usualmente no es necesario un tratamiento adicional.

ALGO SOBRE EL CATALIZADOR.- Se emplea el mismo catalizador para todas las operaciones mencionadas; es "ciclocel grado baurita" y se encuentra en forma natural. Tiene una vida de 5000 a 20000 barriles por tonelada cuando se usa en unidades de desulfurización no regenerativas y de 50000 a 100000 barriles por tonelada cuando se usa en unidades regenerativas.

CONDICIONES DE OPERACION.- Las principales variables de operación son: temperatura, presión y espacio velocidad. Las altas temperaturas incrementan el grado de conversión, en cambio, incrementando el espacio velocidad a presión y temperatura constantes disminuye el grado de conversión. Las bajas presiones incrementan la olefinidad de la gasolina obtenida a partir del gasóleo craqueado, lo que incrementa el nivel de octanos del producto.

RENDIMIENTOS.- En operaciones de desulfurización los rendimientos son de 98 a 99.5% del volumen de líquido de la carga. Los rendimientos del reformado dependen de la severidad de la operación. Esto es también cierto para el craqueo del gasóleo, aunque en esta operación un 50% de conversión se considera normal. Los datos típicos para los tres tipos de operaciones pueden ser interpretados en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE CICLOVERSION	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-11	MEXICO DF

PLATFORMING
(UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co.)

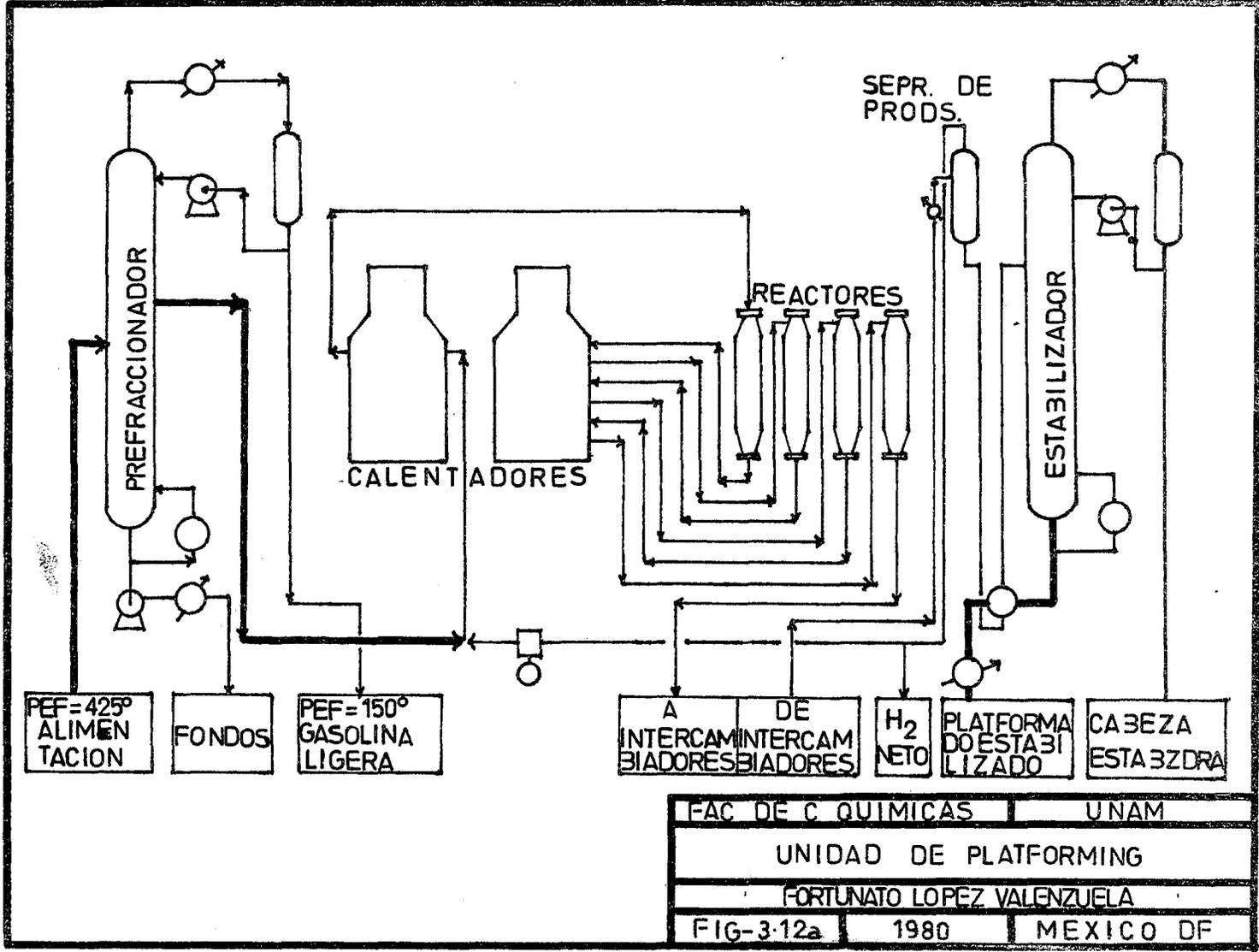
APLICACION.- Tiene tres principales aplicaciones: (1) mejorar la calidad de las naftas de bajo octano para producir combustibles para motores; (2) dar altos rendimientos de hidrocarburos aromáticos a partir de los cortes de nafta seleccionada; (3) producir componentes de alta calidad para gasolinas de aviación.

CARGA.- Varía con la operación que se realice; así: (1) para producir combustibles para motor se necesita una carga de nafta craqueada o de destilación directa que ebulle en el rango de 150 a 400 grad. F; (2) para producir aromáticos la carga será una nafta seleccionada de destilación directa.

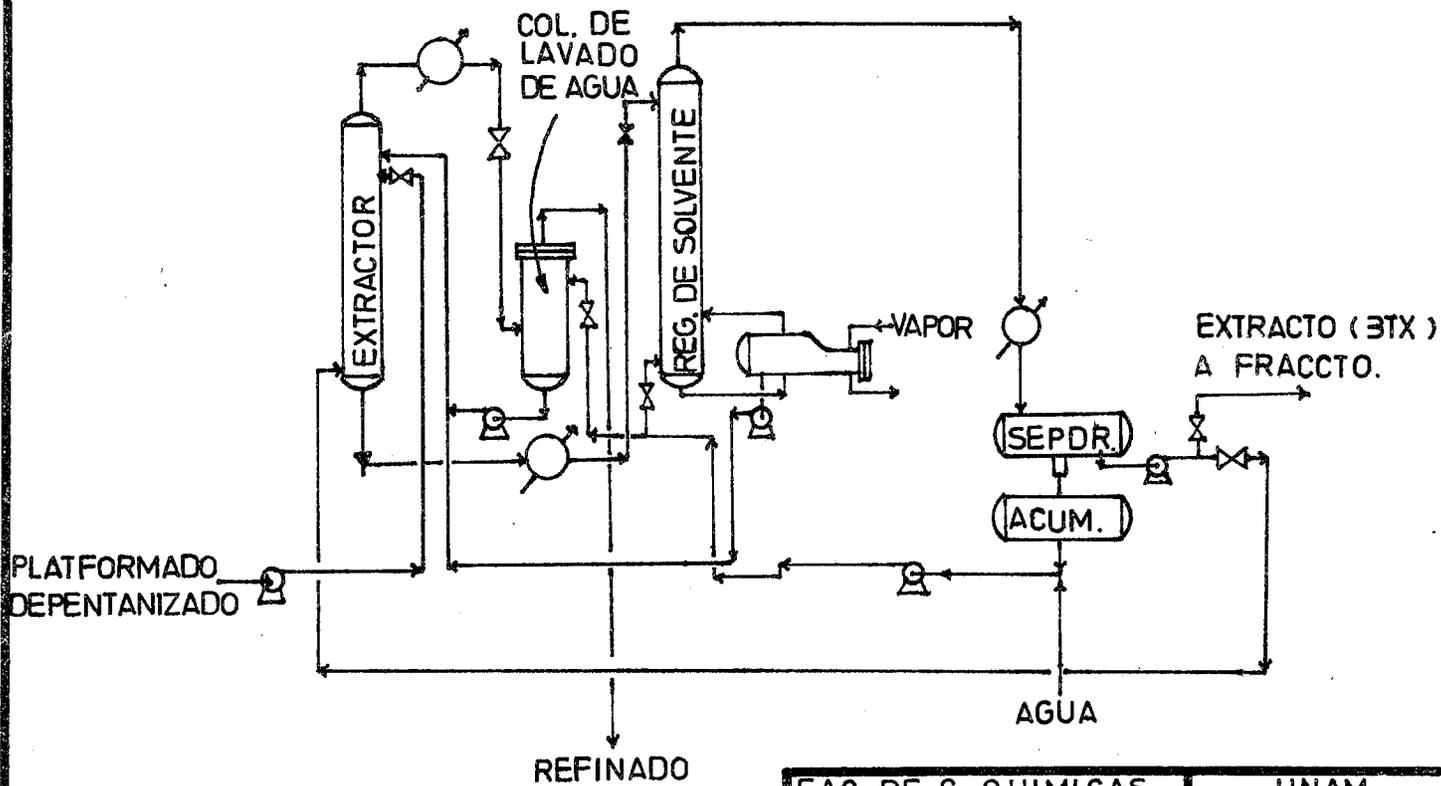
PRODUCTOS.- (1) De la operación para combustibles para motor: el producto típico es estable, no requiere redestilado y puede ser producido en la calidad deseada ajustándose a los requerimientos del mercado. (2) De la operación para aromáticos: el producto contiene BTX y otros aromáticos. El rango de ebullición de la carga y las condiciones de operación de la unidad son ajustables para maximizar la producción del aromático individual deseado.

La separación de los aromáticos del platformado se realiza mediante el proceso UDEX de extracción con solvente seguida de la recuperación de los aromáticos individuales por destilación.

DESCRIPCION.- La fig. 3.12.a describe una unidad típica de Platforming. Esta puede dividirse en tres secciones: (La sección reactor-calentador en la que la carga (más el gas reciclado) es calentada y pasada sobre el catalizador. La sección de separación y compresión donde el efluente del reactor es separado en dos corrientes, una líquida y otra gaseosa; el gas es comprimido y reciclado. La sección de estabilización, donde el líquido separado es estabilizado a la presión de vapor deseada.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE PLATFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-12a	MEXICO DF



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE EXTRACCION UDEX	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-12b	MEXICO DF

TABLA 3.2

CICLOVERSIÓN (CRAQUEO) DE ALIMENTACIÓN :	GASOLEO	MID-CONTINENT
Gravedad, API°	32.2	-
10% (Vació)	604	-
90% (Vació)	752	-
Punto de Anilina, °F	181	-
Gasolina Catalítica, C ₃ -400°F	PRUEBA 1	PRUEBA 2
Gravedad, API°	55.1	54.9
Presión de Vapor Reid o PVR	6.0	6.6
Nº. de Octanos, ASTM	80.4	81.1
+ 3 cc. TEL/GAL	84.5	84.7
Nº. de Octanos Investigados	94.3	94.5
+ 3 cc TEL/GAL	97.8	98.0
RENDIMIENTOS, % DE LA CARGA :		
Gasolina Catalítica, C ₃ -400°F, % vol.	28.6	33.2
Gasolina de PVR=10 lb, % vol.	37.4	42.9
Propileno, % vol.	4.1	4.2
Butílenos, % vol.	4.9	5.6
Reciclado cat. 400°F, + % vol.	59.1	50.7
Carbón, % peso.	1.5	2.3
CONVERSIÓN PASO SIMPLE % vol.	40.9	49.3

TABLA 3.3

CICLOVERSIÓN (REFORMADO) :		NAFTA REFORMADA DEBUTANIZADA	
DESIGNACIÓN DE LA MUESTRA PRUEBA No.	CARGA	UNO	DOS
CONDICIONES DE OPN. :			
Espacio velocidad, v/v/hr.	--	1.0	1.0
Temp. de entrada al reactor, °F	--	875	974
Presión en el reactor, psig	--	50	50
RENDIMIENTO TOTAL:			
Nafta Refor. Debut., % vol. de la carga	--	95.6	88.7
OCTANOS INVESTIGADOS :			
Limpios (sin TEL)	42.7	52.2	68.0
+ 1.0 cc TEL/gal	51.0	62.3	75.4

...CONTINUA TABLA 3.3

	CARGA	PLATFDO. 1	PLATFDO. 2
+ 3.0 cc. TEL/gal.	59.4	73.3	83.3
Gravedad a 60°F, API°	46.9	46.3	46.1
P. V. R.	1.5	1.1	3.2
Azufre total, % peso	0.184	0.011	0.020
DESTILACION ASTM, °F :			
Primera gota	271	187	129
10 %	312	297	259
30 %	324	320	309
50 %	334	333	327
70 %	346	348	344
90 %	365	370	367
Punto final.	416	429	442

TABLA 3.4
CICLOVERSION (DESULFURIZACION)

	GASOLINA DE DESTN. DIRECTA		
	CARGA		PRODUCTO
CONDICIONES DE OPN. :			
Espacio-velocidad, v/v/hr	—		1.0
Temp. de entrada al reactor, °F	—		803
Presión en el reactor, psig	—		50
OCTANOS INVESTIGADOS :			
Limpios (sin TEL)	64.2		66.3
+ 1.0 cc. TEL/gal.	71.5		76.6
+ 3.0 cc. TEL/gal.	78.1		85.5
RENDIMIENTO TOTAL :			
Rendimiento, % vol. de la carga	—		99.6
Gravedad a 60°F, API°	64.6		63.9
P. V. R.	11.1		10.7
Azufre total, % peso.	0.123		0.004
Azufre de Mercaptanos (R-SH), % peso	0.049		0.001
Prueba de Doctor	AMARAO		DULCE
DESTILACION ASTM, °F :			
Primera gota	50 %	Punto Final	
10 %	70 %		
30 %	90 %		
	94	207	339
	96	203	343
	117	239	131
	171	281	239
			176
			278

Dependiendo de las características de la alimentación puede ser deseable añadir un sistema de lavado del gas reciclado para eliminar el H_2S . El proceso Unifining es un medio muy eficaz para producir alimentaciones adecuadas para reformado a partir de materiales de baja calidad.

Las principales reacciones químicas involucradas en el Platforming son: (1) Deshidrogenación de naftenos a aromáticos; - (2) deshidrociclización de parafinas; (3) hidrocracking de parafinas de alto peso molecular a parafinas de bajo peso molecular; (4) isomerización de parafinas y naftenos y (5) desulfurización con formación de H_2S .

CONDICIONES DE OPERACION.- Las cuatro principales variables de operación son: temperatura, presión, espacio velocidad y la velocidad de reciclado de hidrógeno. La temperatura del reactor está normalmente entre 850 y 980 grad. F cuando se opera a presiones de 200 a 800 psig.

RENDIMIENTOS.- Los platformados producidos a partir de una nafta "mid-continent" a tres diferentes condiciones de operación se muestran en la tabla 3.5.

TABLA 3.5
PLATFORMING SOBRE UNA NAFTA MID-CONTINENT

REND. DE PLATFDO. DE PVR=10 lbs (% VOL. DE LA CARGA)	CARGA	PLATFORMADOS		
		1	2	3
RENDIMIENTO DE C_4 PARA PVR=10 lbs. (% VOL. DE LA CARGA)	---	101.0	96.8	89.3
PVR -----	0.2	8.2	6.2	1.8
NIVELES DE OCTANOS:		10.0	10.0	10.0
F-1, SIN TEL -----	32.4	85.0	90.0	95.0
F-1, + 3.0 cc TEL/gal -----	56.4	95.5	98.5	iso+0.12
% DE AZUFRE -----	0.04	---	---	---
PESO MOLECULAR -----	128.00	---	---	---
FACTOR DE CARACTERIZN. "K"; (U.O.P.)-	11.93	---	---	---
GASOLINA DEBUTANIZADA:				
DENSIDAD, grad API -----	52.6	48.0	46.8	44.8
DESTILACION, grad. F:				
IBP -----	230	144	140	132
10% -----	255	200	191	173
50% -----	308	285	281	272
90% -----	372	366	366	365
95% -----	382	384	386	385
EBP -----	397	410	412	413

CATFORMING

*(THE ATLANTIC REFINING CO.)

APLICACION.- Es un proceso selectivo de reformado catalítico para la conversión de naftas de bajo octano en gasolinas terminadas de alto octano y para la producción de aromáticos -- para petroquímicos y gasolinas de aviación. El catalizador -- que emplea promueve las siguientes reacciones: Isomerización de parafinas y naftenos; ciclización de parafinas; conversión de naftenos a aromáticos; hidrocracking de parafinas de alto peso molecular y desulfurización con formación de H_2S .

CARGA.- La alimentación puede ser: (1) Naftas de destilación directa de amplio rango de ebullición (arriba de 400 grad. F) con alto contenido de azufre. (2) Naftas craqueadas hidrogenadas y (3) cortes seleccionados especialmente para producción de aromáticos.

PRODUCTO.- Durante la operación para producir gasolina para motor el efluente del reactor requiere solo una estabilización antes de incluirlo en la gasolina terminada. No requiere redestilación, endulzamiento ni otro tratamiento de terminado.

DESCRIPCION.- La nafta es usualmente cargada en la sección de reacción sin preparación alguna (ver fig. 3.13). Solo para operaciones muy severas se recomienda el pretratamiento con hidrógeno.

La alimentación es juntada con la corriente de gas reciclado y son precalentados en un cambiador de calor con el efluente de los reactores. La mezcla es entonces calentada hasta la temperatura de reacción en un horno, y pasada a través de tres reactores de lecho fijo en serie. Los recalentadores entre reactores son usados como en el Platforming, para compensar el calor endotérmico de la deshidrogenación. El efluente del reactor final, después de intercambiar calor con la alimentación, es condensado y separado del hidrógeno (para reciclado y combustible) en un tambor de flasheo de alta pre--

sión. El hidrógeno reciclado es comprimido y retornado a los reactores mientras que la producción neta de hidrógeno es -- sacada de la unidad bajo control de presión. El hidrógeno de 90 a 95% de pureza es usado en muchos otros procesos de refinería. El líquido del tambor de flasheo fluye hacia un estabilizador convencional.

Para cargas de alto contenido de azufre sí se justifica el -- equipo de desulfurización. El Catforming es usualmente acompañado de un absorbedor de amina convencional para el gas -- reciclado.

Puesto que ni el nitrógeno ni el agua envenenan el catalizador no se requiere el lavado del agua ni la depuración del -- glicol después del absorbedor. Para operaciones muy severas -- la hidrodesulfurización antes del Catforming se hace econó-- mica.

Durante la operación normal se deposita carbón sobre el cata-- lizador. Después de una larga corrida este debe ser restaura-- do hasta su actividad inicial retirando, por combustión, el -- carbón depositado con una mezcla diluida de aire y vapor. La habilidad para regenerar rápidamente también salva al cata-- lizador si por un trastorno se deposita una cantidad de car-- bón mucho mayor de la normal.

CONDICIONES DE OPERACION.- Para presiones de 300 a 700 psig la temperatura va de 850 a 950 grad. F. Aquí, como en los de-- más procesos, la severidad de la operación influye de manera importante sobre el rendimiento y la calidad del producto.

RENDIMIENTOS.- Las cargas, rendimientos e inspecciones típi-- cas se muestran en las tablas 3.6 y 3.7. La columna de la -- nafta de Kuwait da datos sobre un nuevo catalizador que perm-- ite una operación a 95-100 octanos sin TEL en catformadores convencionales de tres reactores. El catalizador común es -- una combinación de platino y sílica-alúmina sintética; el uso de esta última se debe a la necesidad de promotores para el craqueo y da al catalizador una completa tolerancia para com-- puestos como agua y nitrógeno en la alimentación o corrien-- tes recicladas.

TABLA 3-6

ALIMENTACIÓN	ESTE DE TEXAS		ARABIA		CALIFORNIA		K. L. WAIT	
DESTILACIÓN ASTM: °F								
10%		236		268		284		288
50%		268		294		319		300
90%		317		334		365		320
AZUFRE % PESO		0.005		0.030		0.028		0.040
OCTANOS F-1 (SIN TEL)		51.5		37.4		54.0		31.9
PRODUCTOS:								
Gasolina Debutanizada, % vol	86.7	84.4	84.6	75.7	93.5	88.0	77.8	71.1
C ₄ , % vol.	6.3	8.2	11.3	17.2	2.6	6.1	-	19.1
C ₃ , % PESO	2.5	3.4	4.0	6.3	1.2	2.2	-	7.6
C ₂ , % PESO	0.3	0.4	0.7	2.2	0.1	0.5	-	1.8
C ₁ , % PESO	0.1	0.2	0.2	0.6	0.1	0.3	-	0.5
He, % PESO	1.9	1.9	0.5	0.5	1.3	1.7	-	0.6
PVR de Gasol. Debut.	2.4	2.7	2.4	3.7	1.6	2.5	-	6.0
OCTANOS F-1 a PVR = 10 PSI								
SIN TEL	89.9	92.9	86.4	93.0	83.9	93.6	95.0	99.0
CON 3 cc de TEL.	97.8	99.2	96.3	99.8	94.3	99.6	101.9	104.3
DESTILACIÓN ASTM: °F								
10%	201	187	184	160	259	212	-	150
50%	261	258	279	263	316	309	-	290
90%	329	323	342	354	377	380	-	339
AZUFRE, % PESO	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	0.001

TABLA 3-7 - DATOS DE PROCESO -

ALIMENTACIÓN:	
OCTANOS F-1, SIN TEL	51.0
GRAN. ESP., °API	63.5
AZUFRE, % PESO	0.043
PVR	9.1
DESTILACIÓN ASTM, °F:	
I.B.P.	100
30 %	211
50 %	246
90 %	337
PRODUCTO ESTABILIZADO a PVR = 10 PSI:	
Octanos F-1 sin TEL	81.5

Octanos F-1 con 3 cc TEL. 95.1
 Azufre, % peso < 0.001
 Rendimiento, (% vol.) basado en la
 alimentación libre de butano 92.5

ALIMENTACIONES AL REFORMADOR (CATFORMING) DE LA UNIDAD McBRIDE
 DE LA UNITED REFINING CO., LA BLANCA, TEXAS

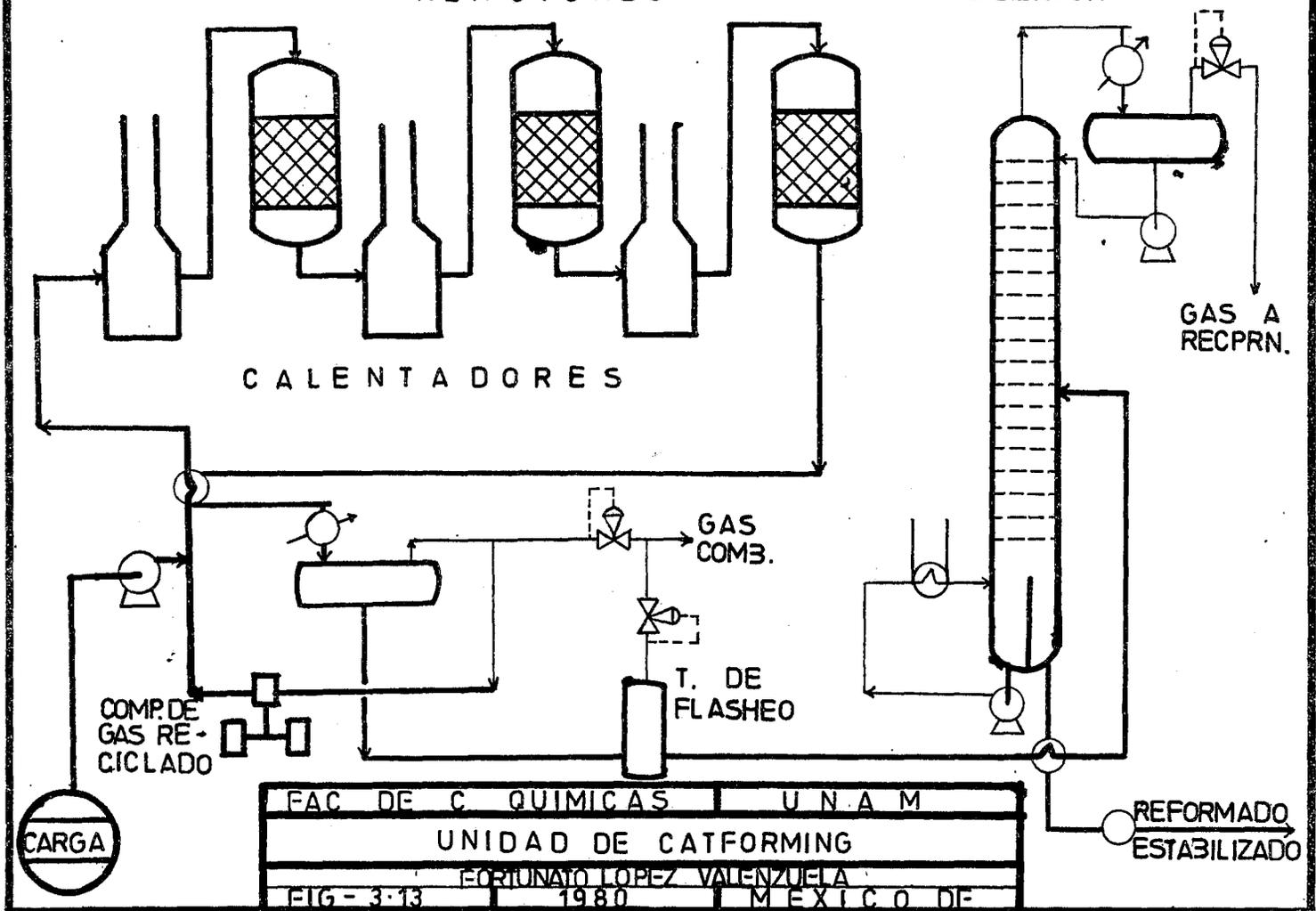
GRAV. ESP., °API	NAFTA DONNA	NAFTA LA BLANCA
PVR	56.3	62.7
10P °F	3.5	5.0
10P °F	126	116
10%	200	198
30%	239	240
50%	267	275
70%	297	303
90%	340	341
E.B.P.	379	382
Octanos F-1 sin TEL	56.0	30.8
PARAFINAS %	51.7	76.5
NAFTENOS %	35.3	19.1
AROMATICOS %	13.0	4.4

PRODUCTOS DE LA UNIDAD McBRIDE:

Rendimiento, % de la alimentación:		
Reformado de PVR=10 lb, % vol.	99.9	95.9
Butanos, % vol.	-3.2	-0.2
Propano % vol.	4.6	4.2
Eetano % peso	0.3	0.3
Metano % peso	0.1	0.1
Hidrógeno % peso	0.6	0.2
Octanos F-1 del reformado de PVR=10 lb.		
sin TEL	80.2	66.4
+ 3 cc TEL.	93.5	84.5

REACTORES

ESTABILIZADOR



FAC DE C QUIMICAS	U N A M
UNIDAD DE CATFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG - 3-13	1980 MEXICO DE

HOUDRIFORMING

• (HOUDRY PROCESS CORP.)

APLICACION.- Es un proceso de reformado catalítico que usa un catalizador de platino para reformar naftas de destilación directa o craqueadas para producir gasolinas de alto octano para motores, aviación y aromáticos.

CARGA.- El proceso carga una amplia variedad de alimentaciones muy diferentes entre sí en composición química y puntos de ebullición hasta arriba de 400 grad. F.

PRODUCTOS.- Producirá aromáticos, stocks combinados para gasolina de aviación y gasolinas para motor en un rango de 80 a 100 octanos (sin TEL), dependiendo del tipo de alimentación y la severidad de operación.

DESCRIPCION.- El catalizador contiene platino (su nombre comercial es "HOUDRY TIPO 3") y tiene las especificaciones exactas para la actividad, selectividad y resistencia deseadas. Está bien balanceado para realizar las reacciones de deshidrogenación, aromatización, isomerización, hidrocracking y desulfurización.

El pretratamiento de cargas con alto contenido de azufre es dado mediante una cámara catalítica con su propio precalentador construida como una etapa integral de la operación de Houdriforming.

A severidades moderadas el Houdriforming puede ser operado para producir gasolina para motor de alto octano, o aromáticos, en forma realmente continua sin regeneración del catalizador. La operación suministra hidrógeno de muy alta pureza. La regeneración del catalizador es requerida solo para operaciones a alta severidad, y en este caso, el Houdriforming se presta por sí mismo para una rápida regeneración "in situ". Muchas unidades, sin embargo, son operadas bajo condiciones moderadas dando gran economía y eficiencia.

DESCRIPCION.- El Houdriforming procesa eficientemente naftas de muy diferente composición química y rango de ebullición;

eleva el bajo octano de naftas de destilación directa de 40 a 70 octanos con muy alta recuperación de volumen de líquido; la cámara catalítica de pretratamiento efectúa una completa desulfurización de la carga; el reformado estabilizado puede usarse directamente como gasolina; da rendimientos arriba de 100% de los valores teóricos en la producción de aromáticos a partir de naftas de destilación directa debido a que la -- aromatización de parafinas procede en una medida significativa, además de la deshidrogenación de naftenos; produce hidrógeno de alta pureza: de 95% en la producción de aromáticos y de 85 a 90% en la producción de gasolinas para motor.

El Houdriforming utiliza dos o más reactores de lecho fijo - en serie, con recalentadores internos.

Cuando el pretratamiento es integrado a la operación, como se muestra en la fig. 3.14, la nafta cargada es bombeada a través de un cambiador de calor junto con el hidrógeno reciclado desde el tambor de flasheo, esta corriente combinada es entonces alimentada al precalentador de la sección de pretratamiento y después al reactor de desulfurización. Después de un cambiador de calor el efluente del pretratamiento va a una torre separadora que recibe otra porción de hidrógeno reciclado desde el tambor de flasheo. El H_2S es venteado del separador. El efluente desulfurizado sufre de nuevo un calentamiento después de ser bombeado al precalentador de la sección de Houdriforming, donde se le mezcla con el hidrógeno reciclado desde la sección de estabilización del reformado. En cada uno de los reactores se logran diferentes grados de conversión y puesto que la corriente de hidrocarburos sufre una caída de temperatura después de cada reactor, esta es recalentada antes de entrar al siguiente reactor.

El efluente del último reactor intercambia calor con la alimentación, después es enfriado y recolectado en el tambor de flasheo de alta presión donde se separa en dos corrientes, -- una es el hidrógeno que se recicla después de comprimirse y la otra es el líquido que va a estabilización.

Cuando el proceso es operado para gasolinas para motor, el --

reformado estabilizado es el producto terminado; pero si se opera para producir aromáticos, el reformado estabilizado se alimenta a un proceso de extracción de BTX como el UDEX ya mencionado en el Platforming y que se detalla en el capítulo V. La separación posterior es tema de otros capítulos.

En las tablas 3.8 y 3.9 se hace una evaluación de cargas a partir de un número de crudos de diferente procedencia representativos de las propiedades físicas y químicas extremas que pueden ser encontradas. Se incluyen también datos de rendimiento y calidad de los productos.

CONDICIONES DE OPERACION.- Las principales variables de operación son: temperatura, presión, espacio velocidad y la relación H_2 reciclado-carga. Para un control apropiado de las variables, la severidad del proceso de reformado puede ser ampliamente variada dependiendo de los productos finales deseados. Las condiciones de operación típicas están en los rangos: Temperatura 875-950 grad.F. Presión 250-600 psig. Espacio velocidad 1.5-5.0 V/V/Hr. Relación H_2 reciclado-carga 4-10.

TABLA 3-8

OPERACIONES DE Houdriforming para producir Gasolina P/MOTOR			
	NAFTA DE BAJO CONTENIDO PARAFINICO DE CRUDOS NAFTENI- COS MEZCLADOS	NAFTA DE CONTENIDO INTERMEDIO DE PARA- FINAS DE CRUDO DEL ESTE DE TEXAS	NAFTA DE ALTO CONTENIDO PA- RAFINICO DE CRUDO DE KUWAIT
GRAVEDAD, °API	45.8	55.3	52.9
DESTILACION ASTM, °F :			
1BP	255	188	244
10%	285	215	289
30%	300	232	306
50%	316	252	320
70%	334	280	338
90%	361	317	366
EBP	401	368	398
OCTANOS F-1 SIN TEL	61.3	55.6	23.5
OCTANOS F-1 CON 3 ca. TEL/gal	79.0	76.3	46.1
	45	CONTINUA

..... CONTINUA TABLA 3.8

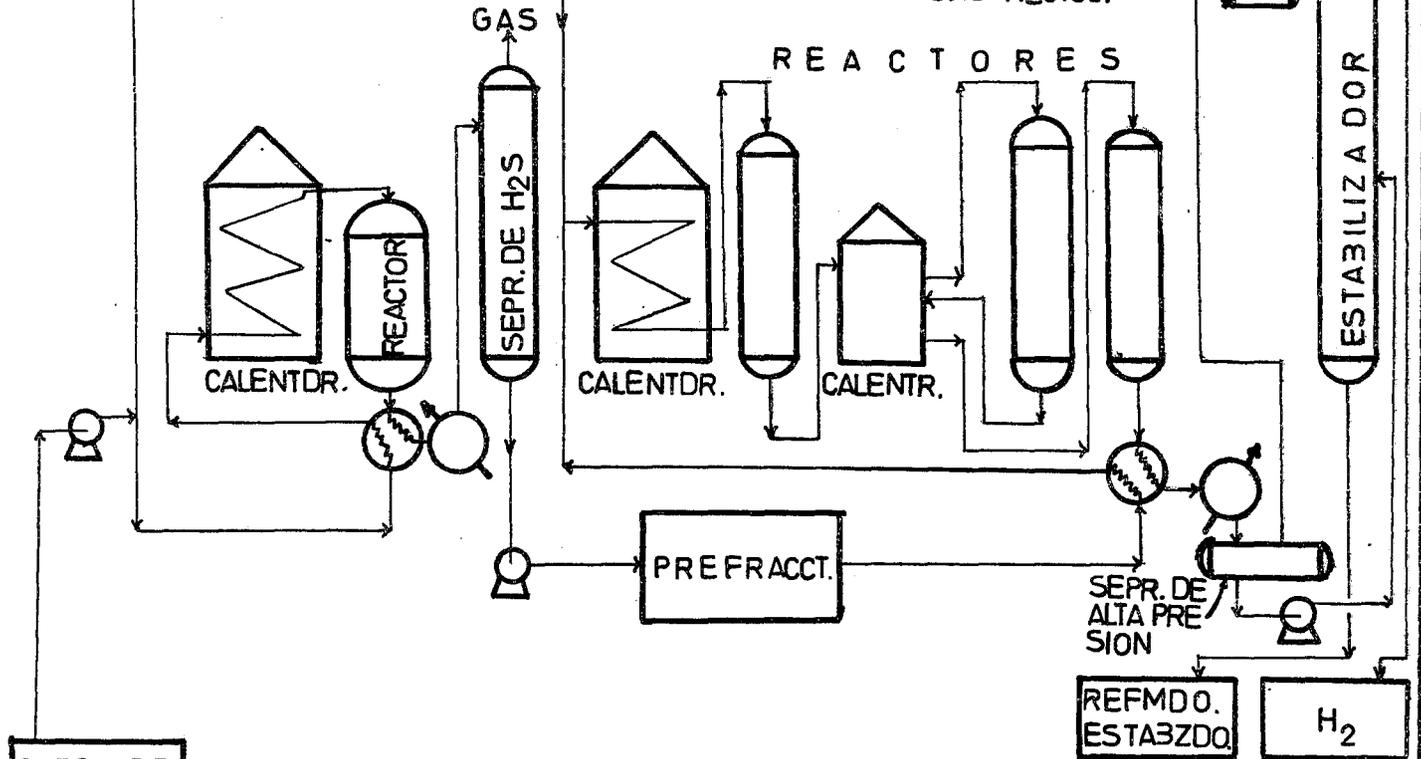
	OPERACIÓN A CONDICIONES					
	SUAVES		SEVERAS		SUAVES	
PVR	0.6		0.7		0.6	
Azufre, % peso	0.012		0.006		0.10	
Composición, % vol.:						
Parafinas	31.0		44.0		64	
Olefinas	0.0		0.0		1	
Naftenos	46.0		42.0		20	
Aromáticos	23.0		14.0		15	
DATOS DE LA OPERACIÓN	OPERACIÓN A CONDICIONES					
	SUAVES		SEVERAS		SUAVES	
Rendimientos en base a la carga:						
Reformado de butanizado %vol.	88.3	80.6	91.0	83.5	87.4	80.4
Butanos, % vol.	3.9	7.0	2.7	6.2	6.1	9.3
Propano, % peso	2.0	5.0	1.2	3.8	2.8	4.7
Etano, % peso	1.0	2.9	0.8	2.4	1.5	2.8
Metano, % peso	0.6	1.8	0.5	1.0	1.1	2.2
H ₂ , % peso	2.0	1.8	1.6	1.3	0.7	0.7
Oxígenos del Ref. de butanizado:						
(F1) sin TEL	92.0	101.0	80.0	92.0	76.8	90.0
(F1) + 3 de TEL	99.2	104.2	92.5	99.5	91.0	98.3
Gran. Exp., °API	39.7	36.5	52.7	45.8	50.7	47.7
Destilación ASTM: °F						
1BP	170	148	173	149	141	130
10%	248	230	212	196	216	195
30%	282	280	234	222	259	250
50%	306	306	260	248	284	283
70%	322	320	284	281	308	299
90%	378	375	323	325	340	349
EBP	460	465	379	392	413	426
PVR, PSI	1.0	1.9	1.9	3.0	2.1	3.6
Azufre % peso.	0.002	0.002	< 0.001	0.002	< 0.001	< 0.001

TABLA 3-9

ISODURIFORMING DE NAFTA PARAFINICA (230-394°F) DE GAS NATURAL CONDENSADO.

RENDIMIENTOS	A		B	
	% PESO	% VOL.	% PESO	% VOL.
Gasolina debutonizada	80.1	78.1	83.2	80.8
Total de C ₄	7.6	9.9	7.1	9.2
" " C ₃	6.9	-	5.2	-
" " C ₂	3.0	-	2.3	-
" " C ₁	1.5	-	1.1	-
" " H ₂	0.9	-	1.1	-
TOTAL	100.0	-	100.0	-
Gasolina Estabilizada (PVR=10 16)	-	86.7	-	89.5
Exceso de C ₄	-	1.3	-	0.5
INSPECCION DE LA CARGA Y LOS PRODUCTOS:				
	CARGA FRESCA	PROD. DEBUTAN.	PROD. ESTABILIZ.	PROD. DEBUTAN
Gravidad Esp. °API	58.8	54.0	-	53.2
Destilación ASTM, °F				
1 BP	230	127	-	131
10 %	248	179	-	183
50 %	278	251	-	264
90 %	351	326	-	345
EBP	394	412	-	432
Azufre, % peso	0.003	NADA	-	NADA
PVR	-	2.7	10	3.0
Octanos F-1 sin TEL	24.6	82.3	89.1	80.1
" " +3 cc TEL	55.4	93.3	94.8	93.0
COMPOSICIÓN QUIMICA, (% vol.)				
Parafinas	77	57	-	57
Olefinas	0	2	-	2
Naftenos	17	0	-	0
Aromáticos	6	41	-	41

* PRUEBAS SOBRE EL PRODUCTO DESPUÉS DE ADICIONAR C₄ HASTA QUE PVR = 10 16.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE HOUDRIFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-14	MEXICO DF

ULTRAFORMING

(STANDARD OIL CO. - INDIANA)

APLICACION.- Es un proceso de lecho fijo, regenerativo, usado para convertir naftas de bajo octano a gasolinas de alto octano aprovechando los altos rendimientos y el número de octanos ofrecidos por la operación a bajas presiones.

Es usado particularmente donde se requieren altos rendimientos de reformado y máxima producción de octanos para satisfacer la demanda presente y futura de octanos de refinería. El proceso favorece la conversión de parafinas a aromáticos dando elevados rendimientos de estos y de hidrógeno.

CARGA.- Naftas craqueadas y/o de destilación directa. Como el proceso tiene servicio de regeneración, el rango de ebullición de la carga no es crítico. El Ultraforming puede mejorar cargas altamente nafténicas y/o altamente parafínicas. La óptima operación para aromáticos se realiza con fracciones seleccionadas de naftas de destilación directa.

PRODUCTO.- Las operaciones comerciales típicas dan reformados de 95 a 100 octanos sin TEL. Ver tabla 10.

DESCRIPCION.- El Ultraforming difiere de otros procesos en que emplea un catalizador de platino que, aparte de favorecer la conversión de parafinas a aromáticos a bajas presiones, emplea una técnica única de regeneración.

La reacción a baja presión da altos rendimientos de reformado la regeneración del catalizador lo mantiene fresco y a actividad constante cuando son usadas condiciones severas de operación.

El catalizador mejorado es estable para repetidas regeneraciones, la técnica de regeneración y el diseño del proceso que involucra un reactor de balance o de relevo son algunas de las características importantes del Ultraforming. En algunas situaciones puede eliminarse el reactor de relevo y emplear otro arreglo para efectuar la regeneración requerida en el proceso.

En la figura 3.15, el catalizador en el reactor de relevo está siendo regenerado mientras la nafta es procesada en los otros tres. La nafta cargada y el gas reciclado rico en hidrógeno son pasados a través de un horno donde son calentados hasta la temperatura de entrada al reactor, entonces son pasados a través de tres reactores en serie. Las reacciones predominantes son endotérmicas y causan una caída de temperatura en el reactor. Los hornos son instalados entre los reactores para recalentar la mezcla. El efluente del reactor final es condensado y separado en una corriente líquida y en gas rico en hidrógeno. El líquido es estabilizado a la presión de vapor deseada y retirado como reformado terminado. Parte del gas es reciclado y el resto puede utilizarse como fuente de hidrógeno para otros procesos o como combustible. Cuando la actividad del catalizador en el reactor declina, el reactor es temporalmente retirado del proceso y es reemplazado por el reactor de balance. El procesado de la nafta continúa mientras el catalizador es regenerado con aire y gas inerte. Terminada la regeneración, el reactor aislado vuelve al proceso y el reactor de balance queda disponible para cuando otro reactor necesite regeneración.

En una unidad comercial de 21000 b/d la cual ha acumulado 18 meses de vida del catalizador de Ultraforming (fabricado por la American Cyanamid Co.), este ha sido regenerado alrededor de 100 veces. Normalmente el producto de esta unidad tiene 100 octanos, sin tetraetilo de plomo.

La operación a baja presión, la cual es posible mediante una regeneración cíclica, tiene algunas ventajas sobre la operación convencional del catalizador de platino: Altos rendimientos de gasolina; tope máximo de número de octanos; alta efectividad y actividad del catalizador y gran flexibilidad. En suma, es más conveniente la baja presión porque además da altos rendimientos de hidrógeno como subproducto. Por otro lado la técnica de regeneración Ultraforming permite un amplio rango de condiciones de operación, recuperación de trastornos operativos y el uso de cargas o alimentaciones variables. La formación excesiva de carbón puede anularse mediante el

sistema de regeneración normalizando completamente la operación.

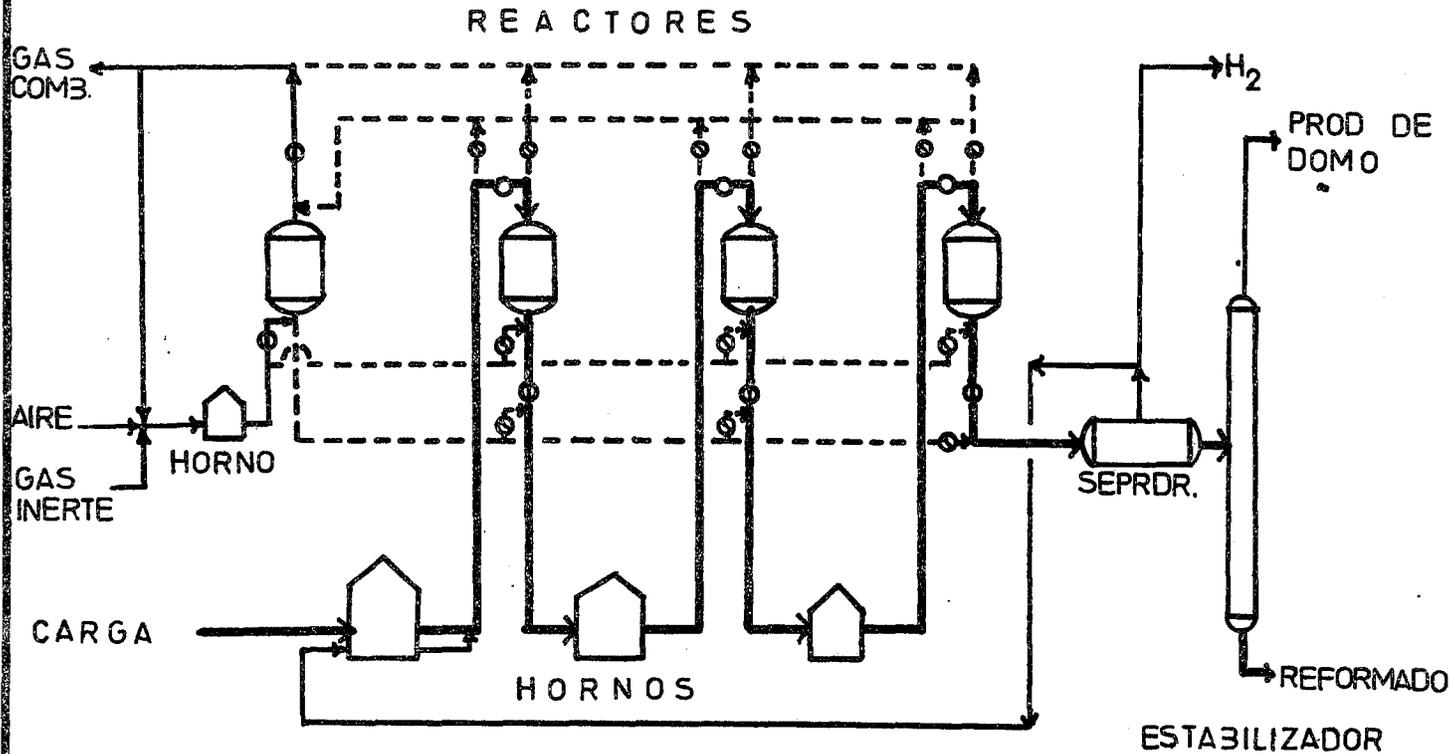
CONDICIONES DE OPERACION.- El Ultraforming es llevado a cabo usualmente, a una temperatura de reactor de 900 a 950 grad.F y a una presión de 200 a 300 psi. El espacio velocidad y la velocidad de reciclado son ajustados a las características particulares de la carga y del producto deseado.

RENDIMIENOS.- Se muestran en la tabla 3.10 a partir de naftas de diferentes características.

TABLA 3.10

RENDIMIENOS DEL ULTRAFORMING

NAFTA CARGADA →	GULF COAST		MID-CONTINENT		KUWAIT	
DESTILACION ASTM, °F :						
IBP	189		193		193	
10%	212		239		220	
50%	254		280		266	
90%	324		328		330	
EBP	360		360		366	
COMPOSICIÓN, % VOL. :						
Parafinas	28		48		70	
Naftenos	63		44		19	
Aromáticas	9		8		11	
Nº. DE OCTANOS LIMPIOS *	66		45		35	
PRODUCTOS -						
C ₅ + REFORMADO :						
Nº. de Octanos limpios	90.0	100.0	90.0	100.0	90.0	95.0
Rendimiento, % vol.	90.5	80.7	85.6	76.4	79.5	74.6
P.V.R.	2.4	3.2	3.2	4.7	4.6	5.0
BOTANOS, % VOL.	1.7	5.8	4.3	8.4	8.7	11.3
GAZ SECO, % PESO	4.3	9.6	7.0	11.8	10.2	13.0
Hidrógeno, S.C.F./bbl.	1200.0	1460.0	1010.0	1110.0	675.0	710.0
GRASIA DE BUP-10 Lb. :						
Nº. de octanos limpios	90.0	100.0	90.0	100.0	90.0	95.0
Rendimiento, % vol.	106.5	93.6	100.8	83.2	87.8	81.6



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE ULTRAFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-15	1980 MEXICO DF

REFORMADO CATALITICO SINCLAIR - BAKER - KELLOGG

(SBK)

(THE M. W. KELLOGG COMPANY)

APLICACION.- El catalizador para reformado catalítico RD-150 de Sinclair-Baker está diseñado para elevar económicamente -- los octanos de naftas craqueadas o de destilación directa -- hasta combustibles para motor de alto octano, combustibles -- para aviación y/o aromáticos mediante su alta actividad y se-- lectividad para la ciclización de parafinas, deshidrogena-- ción de naftenos e isomerización selectiva; su baja activi-- dad de hidrocracking y su resistencia a los efectos permanen-- tes de envenenamiento por las concentraciones normales de -- azufre, metales y agua en las naftas vírgenes. Además, puede ser regenerado rápidamente, tanto, que las actividades pue-- den ser mantenidas altas aún cuando la degradación se debe a serios trastornos operacionales.

CARGA.- Pueden cargarse naftas ligeras, pesadas y de cual-- quier rango de ebullición, incluyendo aquellas de crudos de alto contenido de azufre que han sido reformadas sucesivamen-- te.

PRODUCTO.- Como podrá verse en las tablas 3.11 a 3.15, los -- productos van de 85 a 100 octanos o más, sin TEL, dependien-- do de las condiciones de operación y del tipo de alimentación.

DESCRIPCION.- La fig. 3.16 ilustra un diseño comercial típi-- co. La nafta ^{es} cargada a través de un absorbedor de alta pre-- sión junto con el hidrógeno producido en la unidad para re-- mover los nocivos compuestos metálicos, arsénico y nitrógeno, para desulfurización y saturación de compuestos olefínicos. El efluente del desulfurizador pasa a través de un separador junto con el gas rico en hidrógeno y sufren un precalenta-- miento hasta la temperatura de reformado antes de entrar al primer reactor. Después del primer reactor los vapores son -- recalentados de nuevo y pasados a través de los reactores -- tercero y cuarto. El efluente del reactor final es pasado a

través de equipo de intercambio de calor hasta el separador de alta presión, donde se separa en fracciones líquida y gaseosa. El gas es comprimido y reciclado hasta mezclarlo con la nafta alimentada al sistema. La fracción líquida es alimentada a una columna para su estabilización, produciéndose así el producto reformado debutanizado.

El catalizador es regenerado "in situ". Los reactores tercero y cuarto del arreglo de la fig. 3.16 hacen las veces de reactor de balance. La regeneración es una operación bloqueada a presión atmosférica. La remoción del H_2S del gas reciclado mediante una unidad absorbidora es opcional.

CONDICIONES DE OPERACION.- Los rangos comunes de temperatura, presión y velocidad de gas reciclado son, respectivamente: 875-950 grad. F; 300-500 psig y 5000-8000 SCF/BARRIL ALIMENT. Sin embargo, la habilidad regenerativa del RD-150 permite una amplia variación de las condiciones de operación, y la unidad puede ser ajustada para procesar cualquier tipo de alimentación. Así, las condiciones de operación pueden ser cambiadas en los rangos: Presión, 200-750 psig; temperatura, 850-970 grad. F (entrada al reactor); espacio velocidad, 1-5 lb/lb/Hr y de 3 a 10 de relación molar de gas reciclado-alimentación. La longitud del ciclo de proceso resultante y los costos de catalizador dependen de la nafta cargada, las condiciones de proceso y de las características deseadas del producto.

La operación de alta presión (500 psig), con alimentación de alto contenido de naftenos, y a bajos niveles de severidad en el rango de 85 octanos sin TEL; permite largos ciclos de proceso, regeneraciones menos frecuentes, diseños de altos espacios velocidades y bajos costos de catalizador. En contraste, las operaciones a baja presión (200 psig) con alimentaciones de alto contenido parafínico y a altos niveles de severidad en el rango de 95 octanos sin TEL, causa ciclos cortos de proceso, regeneraciones más frecuentes, bajos diseños de espacio velocidad y altos costos de catalizador. Datos tí

picos de lo anterior, aplicado a un tipo específico de nafta pueden verse en la tabla 3.15. Las características de esta nafta se dan en la tabla 3.13.

RENDIMIENOS.- En tablas 3.11, 3.12, 3.14 y 3.15 se dan rendimientos para naftas diferentes.

ECONOMIA.- Ver tabla 3.16.

TABLA 3-11

RENDIMIENOS TÍPICOS DE REFORMADO (SBK) DE UNA NAFTA PESADA VIRGEN "EAST TEXAS" DE RANGO DE EBULLICION 250-390°F Y 50 OCTANOS SINTEL.

OCTANOS LIMPIOS (C ₅ +)	85	90	95
RENDIMIENTO, C ₅ + REFORMADO, % VOL.	91.0	88.2	84.7
RENDIMIENTO, C ₄ 'S, % VOL.	2.2	3.0	4.0
RENDIMIENTO, GAS SECO, % PESO	4.7	6.0	7.7

TABLA 3-12

DATOS DEL REFORMADO DE UNA NAFTA PESADA VIRGEN "MIDDLE EAST".

ALIMENTACIÓN :

Gravedad °API	52.8
Destilación ASTM, °F	
IBP	250
10 %	293
50 %	323
90 %	360
End Point	385
Octanos limpios	25.9
+ 3.0 cc TEL/GAL.	51.1

REFORMADO:

	CASO A	CASO B
Rendimiento, C ₅ + Reformado, % vol.	78.5	80.8
" , C ₄ 's , % vol.	6.4	5.8
" , Gas Seco, % peso.	10.5	9.2
Octanos limpios (C ₅ +)	95	95

CONDICIONES DE OPN. :

	ALTA	BAJA
Presión		
Temp. de reactor, °F	900	900
Velocidad de reciclado de gas, scf/bbl	5000	5000

TABLA 3-13

CARACTERÍSTICAS DE UNA NAFTA MID-CONTINENT

Grav. Esp., °API.	54.0
IBP, °F	249
10 %	264
50 %	287
90 %	333
EBP	365
PVR, psi	-
Octanos Invest. sin TEL	39.3
" " + 3 cc TEL.	63.8
COMPOSICIÓN QUÍMICA, % VOL.	
Parafinas	49
Naftenos	43
Aromáticos.	8

TABLA 3-14 (..... CONTINUACION DE LA TABLA 13)

DATOS DE RENDIMIENTO DE PROCESO DE NAFTAS MID-CONTINENT

PRESIÓN DE OPERACIÓN BAJA BAJA ALTA ALTA

No. de Octanos, (sin TEL), Investigados 85 95 85 95

RENDIMIENTOS:

H₂, % peso 1.8 2.2 1.7 1.8

Gas seco, % peso 3.6 6.2 5.1 8.8

Butanos, % vol. 2.6 4.6 3.7 6.3

C₄, esp., % vol. 91.3 88.0 91.1 87.2

C₅, EBP, % vol. 88.7 83.4 87.4 80.9

Gasolina de PVR = 10 PSI, % vol. 103.1 95.6 100.6 91.3

REFORMADO:

Grav. Esp. de C₅ EBP, °API 46.3 43.9 47.8 45.6

PVR de C₅ EBP, psi 1.6 2.6 2.3 3.7

Octanos de C₅ EBP:

Método del motor sin tel. 78.8 86.3 78.8 86.3

" " " + 3 cc TEL/GAL 87.6 91.7 87.6 91.7

Método de Investigación sin TEL 85.0 95.0 85.0 95.0

" " " + 3 cc TEL/GAL 95.3 101.0 95.3 101.0

TABLA 3-15

CARACTERÍSTICAS DE ALIMENTACIÓN Y RENDIMIENTO DE UNA NAFTA MID-CONTINENT.

ALIMENTACIÓN:

b/sd	3092
Grav. Esp., °API	53.6
IBP, °F	244
EBP, °F	394-402
Azofre, % peso	0.032
Octanos Invest. sin TEL	38.4

PRODUCTO:

REFORMADO:

ESTABILIZADO

Grav. Esp., °API	48.5
IBP, °F	101
EBP, °F	413
Azofre, % peso	0.0016
Octanos Invest. sin TEL	90.1

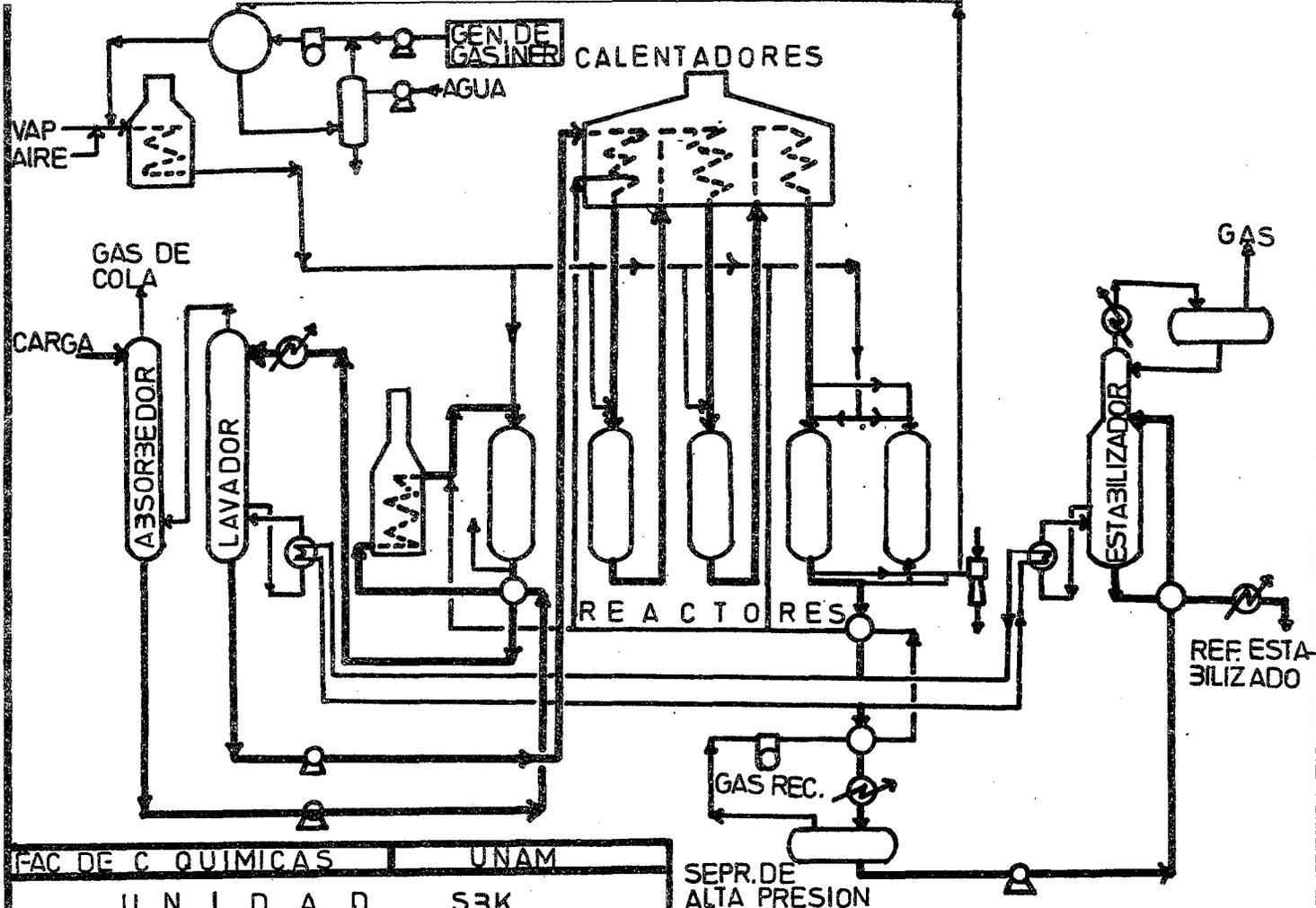
RENDIMIENTOS:

Butanos, % vol.	5.9
H ₂ , SCF/barril.	900
Reformado Estabilizado, % vol.	89.1

TABLA 3-16 (Cifras de 1955)

ECONOMÍA PARA EL REFORMADO CAT. SBK DE DOS NAFTAS FUENTE DE ALIMENTACIÓN	KUWAIT		MID CONTINENT	
	90	95	90	95
	COSTOS DE OPR. \$/BARRIL ALIMENTADO.:			
Octanos del Prod., F-1, SIN TEL, C5+				
Combustible a \$0.90/barril	5.2	5.2	5.2	5.2
Potencia a \$0.007/kWH	2.0	2.3	2.0	2.0
Agua a \$0.007/1000 gal.	0.5	0.6	0.5	0.5
Catalizador para reformado	6.8	10.8	4.0	6.7
Catalizador para desulfuración	0.5	0.5	0.5	0.5
Mano de obra a \$55/día	1.4	1.7	1.4	1.4
Supervisión a 15% de la mano de obra.	0.2	0.2	0.2	0.2
COSTOS INDIRECTOS DE OPR.	16.6	21.3	13.8	16.5
Mantenimiento a 4% de la inversión en equipo de proceso	2.2	2.5	2.2	2.3
Impuestos sobre la propiedad y seguros a 2% de la inversión en proceso	1.5	1.8	1.4	1.6
Intereses a 4% de la inversión total en el proceso	3.0	3.6	2.8	3.2
Depreciación a 10% de la inversión total en equipo de proceso	5.5	6.2	5.5	5.7
COSTO TOTAL DE OPERACION \$/b alim.	28.8	35.4	25.7	29.3

NOTA: ESTA TABLA INCLUYE COSTOS DE 1955. NO SE ACTUALIZÓ POR NO CONSIDERARLO NECESARIO PUES EL ANALISIS ECONOMICO FINAL SE HACE EN EL CAP. VI.



FAC DE C QUIMICAS UNAM
 UNIDAD S3K
 FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA
 FIG-3-16 1980 MEXICO DF

SEPR. DE ALTA PRESION

POWERFORMING

(ESSO RESEARCH & ENGINEERING CO.)

APLICACION.-Proceso de lecho fijo y catalizador de platino. Se usa para producir gasolina de alto octano. El gas final -- rico en H_2 es empleado para remover azufre de la alimentación al powerformador.

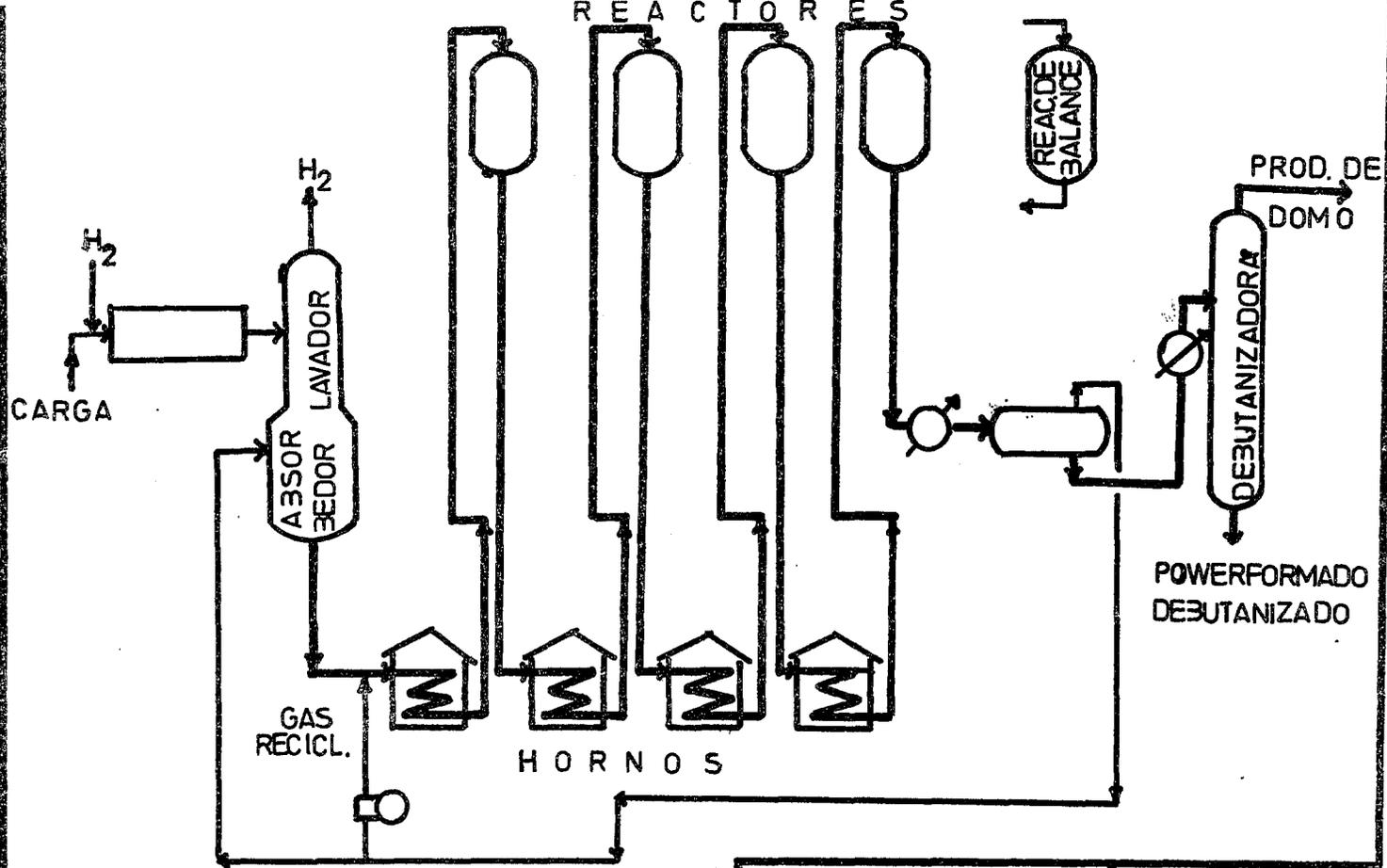
CARGA.- Las alimentaciones consisten en naftas vírgenes de -- bajo octano o combinaciones de naftas craqueadas y vírgenes. Han sido obtenidos excelentes resultados con combinados que contienen nafta con coque fluido. El tratamiento con hidró-- geno no es absolutamente necesario, pero se prefiere realt-- xarlo. En la tabla 3.17 pueden verse las características de las posibles alimentaciones.

PRODUCTO.- Materiales con 95-100 octanos pueden ser produci-- dos a partir de una amplia variedad de alimentaciones. Tabla 3.17.

DESCRIPCION.- El Powerforming usa 4, 5 ó 6 reactores con uno de ellos en regeneración. El ciclo de cualesquiera de los -- reactores varía de 5 a 15 días. La regeneración permite al -- catalizador retener su alta actividad inicial durante largos períodos de operación.

La alimentación para este proceso pasa primero a refinarse -- mediante tratamiento con hidrógeno. Este paso se omite si se usa una nafta dulce, saturada y/o de destilación directa; pe-- ro es necesario con naftas combustibles craqueadas o combi-- naciones que contengan azufre y otras impurezas.

El efluente del hidrorefinador pasa a un absorbedor separa-- dor, y los fondos de este van al primero de los reactores de Powerforming. La alimentación al Powerforming pasa a través de todos los reactores en proceso después de un precalenta-- miento. El efluente del último reactor es enfriado y enviado a un separador donde se divide en líquido y gas. El gas rico en H_2 es separado a su vez, en dos corrientes. Una va al ab-- sorbedor separador y la otra es usada como reciclado para la sección de reacción.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE POWERFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3.17	1980 MEXICO DF

REXFORMING
(UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY)

APLICACION.- El Rexforming produce económicamente un producto que tiene un rango de 98 a 100 octanos sin TEL cuando se carga una gasolina normal de rango de ebullición completo.

PRODUCTO.- El producto rexformado consiste en 58% o más de aromáticos, aproximadamente 5% de naftenos, pequeñas cantidades de olefinas y el resto es de parafinas de punto de ebullición relativamente bajo y de alto octano.

DESCRIPCION.- El Rexforming es un proceso combinado; como se indica en la fig. 3.18, emplea elementos del Platforming en conjunción con algunas etapas del proceso UDEX de extracción para la recuperación de aromáticos.

Quando se carga una gasolina de rango de ebullición completo se usa un prefraccionador para preparar un corte de punto de ebullición inicial de 180 a 200 grad. F y de 400 grad. F de punto de ebullición final, como una corriente lateral que constituye la alimentación a la sección catalítica. Esta sección emplea el mismo catalizador de platino que el Platforming y el flujo a través de ella es similar en ambos procesos. El efluente del reactor es flasheado para recuperar el H_2 producido en el proceso y darle los usos convenientes. El líquido restante es estabilizado a la presión de vapor y punto de ebullición inicial deseados. El efluente del reactor ya estabilizado es entonces puesto en contacto con una solución acuosa de glicol en una columna extractora diseñada con flujo a contracorriente. Los productos de domo de esta columna contienen esencialmente todas las parafinas de alto punto de ebullición y bajo octano. Esta corriente es reciclada a la sección de reacción vía alimentación al prefraccionador, de donde pasa al corte lateral antes mencionado. Los fondos o extracto de la columna de extracción son separados de los hidrocarburos disueltos mediante una última columna regeneradora de disolvente. Los productos de domo del separador son el rexformado. El producto de fondos es un solvente con la com--

posición deseada para efectuar la recuperación del rexformado y es reciclado al extractor.

Son necesarias severas condiciones de rexformado para asegurar un "supercombustible" desde el punto de vista de los octanos. Esto alarga la vida del catalizador, da altos rendimientos y reduce los costos de mantenimiento del equipo en comparación con otro tipo de rexformado catalítico del mismo nivel de octanos.

Las condiciones de la columna extractora son puestas para -- controlar la calidad del rexformado, más bien que las condiciones del reactor como en el Platforming. Las condiciones -- del reactor son puestas para la conversión óptima de los hidrocarburos de la carga al reactor a compuestos de alto octano. Puesto que la corriente de productos del domo del extractor es un reciclado (antes de un producto final), en el -- Rexforming no hay pérdidas de materiales de alto octano como corriente de baja calidad. Esto permite una importante simplificación y operación económica del equipo porque la separación los domos y los fondos del extractor no necesita ser -- extremadamente precisa.

RENDIMIENTOS.- La calidad superlativa del rexformado se muestra en la tabla 3.18. Un buen número de unidades de Platforming incluyen provisiones para su futura conversión al Rexforming dada la poca inversión necesaria para lograr aumentos considerables en flexibilidad, calidad y rendimientos.

TABLA 3-18

	ALIMENTN. COMBIN. AL REACTOR	REXFORMADO DEBUTANIZADO
GRAVEDAD °API	56-58	42
DESTILACIÓN ASTM, °F		
1BP	180	110
10%	215	160
30%	240	210
50%	260	240
70%	287	275
90%	334	330
END BOILING POINT	380	410

..... CONTINUA

	0.055	0.001
AZUFRE, % PESO		
COMPOSICIÓN, % VOL.		
Parafinas	60.5	35
Olefinas	Trazas	0
Naftenos	33.5	5
Aromáticos	6.0	60
P. V. R.	—	3.6
Nº. DE OCTAVOS :		
sin TEL	—	98.0 (Mínimo)
+ 3 cc TEL/EN	—	ISO C ₈ + 0.19 ml TEL
RENDIMIENTO, % VOL.		
DE LA CARGA	—	81.0

ISO-PLUS HOUDRIFORMING
(*HOUDRY PROCESS CORPORATION*)

APLICACION.- El Iso-plus Houdriforming suministra refinados con un método de acoplamiento de aromáticos, de separación de aromáticos o con reformado térmico con Houdriforming catalítico para dar altos rendimientos de gasolina de 100 octanos sin TEL o más a partir de naftas de bajo octano. Así pues, hay tres rutas diferentes de Iso-plus Houdriforming para producir reformados.

CARGA.- La misma que en el Houdriforming normal.

PRODUCTO.- Las variaciones en la extracción Iso-plus de aromáticos rindieron más del 90% de la nafta cargada como gasolina de 100 octanos sin TEL. Una de las alternativas aromáticas, con ligeras modificaciones operacionales, rinde 82% de la carga como una gasolina de 108 octanos sin TEL.

DESCRIPCION.- Las condiciones de operación para el Iso-plus Houdriforming son moderadas en sus tres rutas, y el pretratamiento mediante el reactor catalítico Houdry permite cargar alimentaciones de contenido relativamente alto de azufre. En la ruta # 1 (ver fig. 3.19) en que se emplea la separación de aromáticos, se flashea un houdriformado de 87 octanos sin TEL y es entonces estabilizado, con butanos y pentanos yendo al producto.

El efluente depentanizado es cargado para una extracción y el producto separado es un concentrado de 90% de aromáticos. Un 81% del refinado parajínico (fondos del extractor de aromáticos) es llevado a una segunda etapa de Houdriforming dando un houdriformado de 81 octanos sin TEL por flasheado y depentanizado.

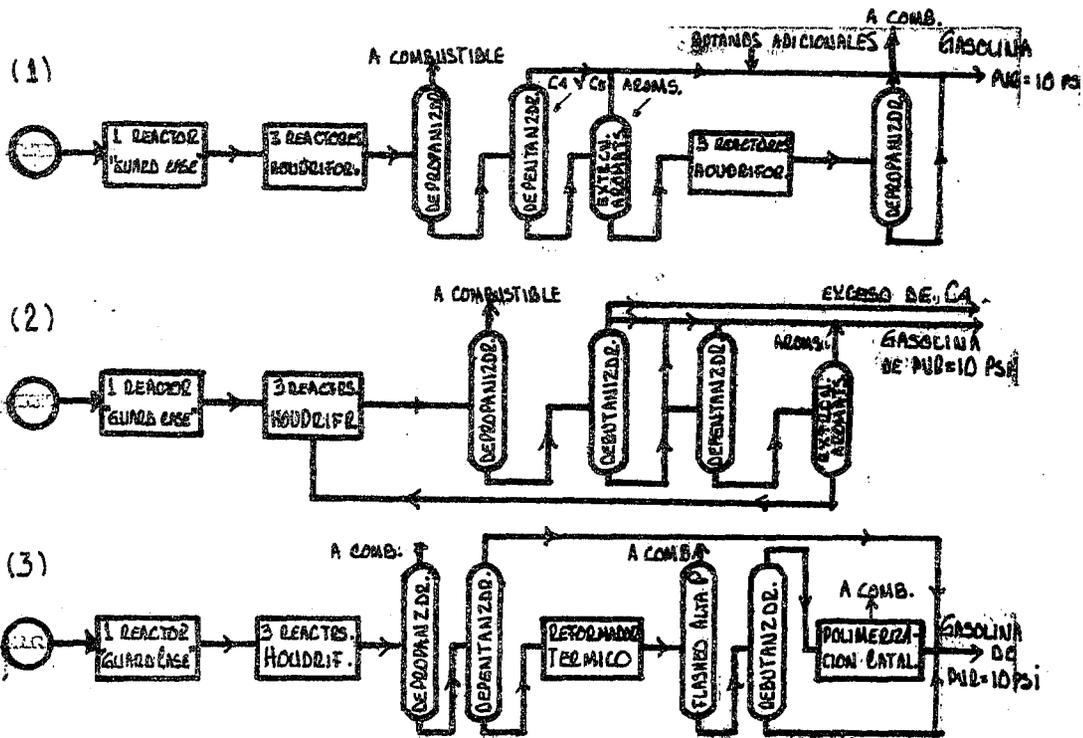
La gasolina final combinada de 100 octanos sin TEL, en este caso consiste del concentrado de aromáticos, de los butanos y pentanos de la primera etapa de Houdriforming y del houdriformado estabilizado de la segunda etapa.

Reciclando el houdriформado de la segunda etapa para extracción de aromáticos convirtiendo así la corriente parafínica en un concentrado de 90% de aromáticos, pentanos y ligeros, es posible en este esquema recuperar más del 80% de la nafta cargada como una gasolina de 108 octanos sin TEL de 10 libras de presión de vapor Reid.

La ruta # 2 ; de separación de aromáticos, emplea solamente una etapa de Houdriforming. El efluente de pentanizado es un houdriформado de 83 octanos sin TEL con más butanos, y parte del reformado de butanizado va al producto final. El resto -- del houdriформado sufre una extracción, con el concentrado yendo al producto y el refinado parafínico (fondos de la columna de extracción de aromáticos) es reciclado a la corriente principal de alimentación al houdriформador.

La ruta #3; con tratamiento térmico; pretrata, separa y reforma la carga hasta un houdriформado de 87 octanos sin TEL. Después del depropanizado y de pentanizado, con el propano yendo a combustibles de refinería y los butanos y pentanos yendo al combinado, el efluente de pentanizado es térmicamente reformado, flasheado y de butanizado. El corte C3/C4 va a polimerización catalítica. La gasolina polimérica resultante va a mezclarse con el reformado de butanizado, con los butanos y los pentanos.

RENDIMIENTOS.- La ruta #3 rinde de 80 a 90% de gasolina reformada dependiendo del nivel de octanos deseado para el producto final. Esta ruta es particularmente atractiva para refinerías con unidades disponibles de reformado térmico.



FAC DE QUIMICAS	UNAM
RUTAS DEL PROC. ISO-PLUS HOUDRIFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-19	MEXICO DF

PROCESOS QUE EMPLEAN LECHO FLUIDO

HIDROFORMING FLUIDO

(THE M. W. KELLOGG COMPANY)

APLICACION.- Este es un proceso flexible y completamente continuo que usa la técnica de sólidos fluidizados (con un catalizador de molibdeno-alúmina) para convertir naftas vírgenes y/o craqueadas a gasolinas de alto octano.

CARGA.- Una gran variedad de alimentaciones han sido reformadas a productos de 90 a 100 octanos limpios. El rango de ebullición típico es de 200 a 400 grad.F aunque no hay limitación en el punto final de destilación, pues para todos los rangos se obtienen excelentes rendimientos sin pretratamiento alguno. Los rendimientos del Hidroforming fluido dependen de la calidad de la alimentación. Usando naftas altamente nafténicas o aromáticas se obtiene una ventaja inherente en el rendimiento, pero también pueden obtenerse productos de octanos muy altos a partir de naftas parafínicas y olefínicas.

PRODUCTO.- El hidroformado fluido tiene alto octanaje y alto contenido de aromáticos. Puede asimismo ser usado mezclado como agente de alto octano para gasolinas para motor o aviación, o como fuente de petroquímicos aromáticos. Los niveles de octanos sin TEL van de 85 a 98.

DESCRIPCION.- Ver fig. 3.20. La nafta cargada es precalentada en un serpentín en un horno combinado y el gas reciclado es calentado en un serpentín separado. La reacción del Hidroforming ocurre al contactarse la carga de nafta vaporizada, el gas reciclado y el catalizador fluidizado.

El carbón depositado sobre el catalizador por la reacción es retirado por combustión con aire en una cámara de regeneración. Mucho del calor generado por la combustión se utiliza para producir vapor en hervidores tubulares dentro del regenerador. Las camas de catalizador en cada uno de estos recipientes (reactor y regenerador) son mantenidas en un estado

fluido para que el vapor de nafta y el gas reciclado, en el reactor; y el aire de combustión en el regenerador, pasen en sentido ascendente.

Algo de catalizador es arrastrado de las camas fluidas por el vapor ascendente. Este polvo se asienta en un "espacio separado" y cae, regresando a la cama. La recuperación adicional de catalizador es efectuada con ciclones separadores, que no aparecen en la fig. 3.20, en la parte superior del reactor y del regenerador. El gas de chimenea que sale del regenerador va a la atmósfera. El flujo de vapores y gas, producto de los ciclones, va a un sistema de recuperación.

El catalizador es continuamente recirculado entre los dos recipientes. El catalizador agotado es llevado a través de un tubo interno ascendente desde el fondo del reactor hasta su parte superior donde se localiza un separador de tolvas. Una corriente de gas reciclado actúa como medio de transporte.

Desde el separador de tolvas el polvo fluye por gravedad hasta el regenerador; el flujo por gravedad del catalizador regenerado completa el circuito.

Este sistema de circulación hace posible un estrecho control de las propiedades del catalizador todo el tiempo. Puede ser adicionado catalizador fresco cuando sea requerido, y el catalizador que se desechará puede ser retirado mientras la unidad sigue en operación continua.

El catalizador es barato, resistente y no susceptible de envenenamiento con azufre y agua; además de que conserva su alta selectividad a pesar de su uso continuo.

Los productos reformados dejan el lecho fluido de catalizador y pasan a través de separadores donde el catalizador arrastrado es removido y retornado al lecho. Los productos de la corriente que sale por la parte superior del reactor intercambian calor, se enfrían y son separados en dos corrientes: líquido y gas. El líquido, después de su estabilización, es removido como gasolina de alto octano. Una parte del gas es comprimida, calentada y reciclada al reactor como suministro adicional de calor.

CONDICIONES DE OPERACION.- Pueden variar en los rangos:
 REACTOR.- Presión, 200-500 psi. Temperatura, 900-950° F.
 REGENERADOR.- Presión, 210-510 psi. Temperatura, 1000-1100° F.
 Velocidad de reciclado de gas: 4000-8000 SCF/B.
 Espacio velocidad: 0.30-0.80 lb/lb/Hr.
 Relación Catalizador²-Nafta cargada: 0.25-1.0 lb/lb.

HIDROFORMING FLUIDO - MODELO II

La diferencia básica entre los modelos I y II del hidroformador fluido es que en el modelo II hay un material inerte, más denso que el catalizador y que circula junto con este entre el reactor y el regenerador. Esto trae consigo algunas ventajas que se consideran en la tabla comparativa 3.19.

TABLA 3-19

HIDROFORMING DE UNA NAFTA "WEST TEXAS" VIRGEN CON RANGO DE EBULLICIÓN DE 250° A 325° F PARA PRODUCIR UNA GASOLINA DE 92 OCTANOS. (SIN TEL Y USANDO EL MÉTODO DE INVESTIGACIÓN A.S.T.M. D 908).

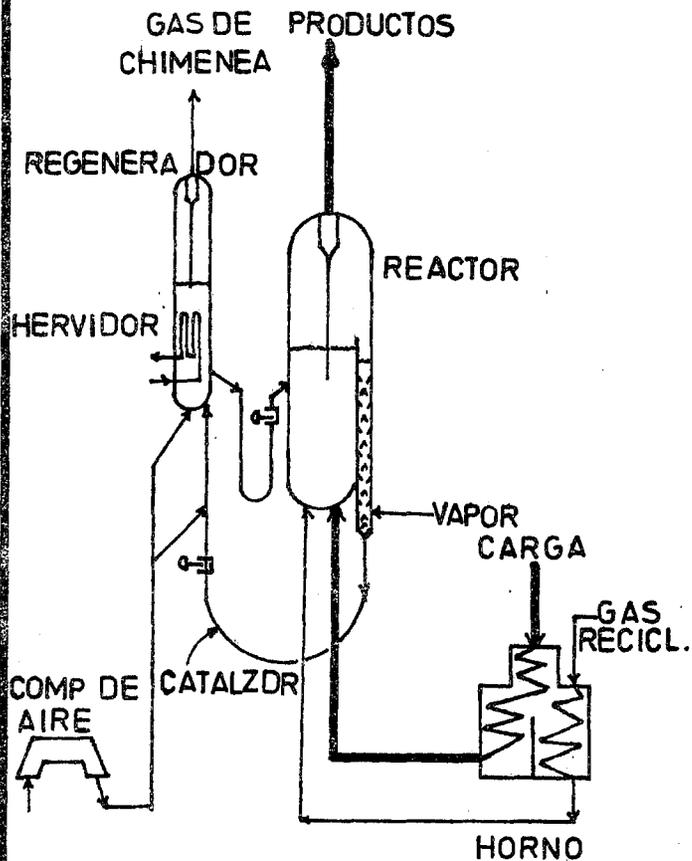
	P R O C E S O	
	MODELO I	MODELO II
REACTOR:		
Presión, psig	200	200
Temperatura, °F	895	900
GAS RECICLADO:		
Velocidad, ft ³ /bbl	4700	2000
Temp. de Pre calentamiento, °F	1200	1000

..... CONTINUA .

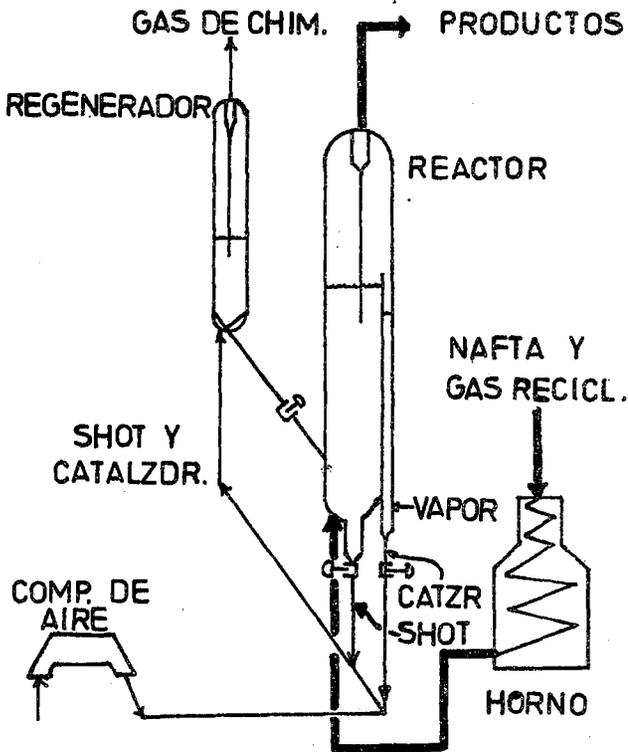
...CONTINUA TABLA 3-19

SOLIDOS EN CIRCULACION, lb/lb DE NAFTA ALIM :		
Catalizador (Relación catalizador-nafta)	1.0	0.6
Shot (Relación Shot-nafta)	-	3.1
REGENERACION (REGENERADOR):		
Presión, psig	200	200
Temperatura, °F	1125	1125
Serpentín de Enfr., BTU/lb de alim.	100	-
Aire, ft ³ /barril alimentado	541	685

MODELO I



MODELO II



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
MODELOS I Y II DE REACTORES PARA HIDROFORMING FLUIDO	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-20	1980 MEXICO DF

PROCESOS QUE EMPLEAN LECHO MOVIL

REFORMADO CATALITICO TERMOFOR - (TCR) (SOCONY MOBIL OIL COMPANY INCORPORATION)

APLICACION.- Es usado para producir gasolinas de bajo contenido de azufre y de alto octano para motores de aviación.

CARGA.- Las cargas a las unidades TCR generalmente consisten en hidrocarburos de bajo octano que ebulen en el rango de las gasolinas. Pueden ser procesados stocks de alto contenido de azufre sin pretratamiento.

PRODUCTO.- Se producen gasolinas de bajo contenido de azufre con un nivel de 100 octanos sin TEL.

DESCRIPCION.- El proceso TCR emplea un lecho de catalizador sintético de cromo-alúmina que circula mediante un sistema de lecho móvil que incluye un reactor y un horno; así se prevé una reacción continua con regeneración del catalizador. Como implica el término "termofofor", el diseño de este sistema incorpora muchos de los principios aplicados en el proceso de cracking catalítico termofofor (TCC).

Refiriéndonos al diagrama de la fig. 3.21, la carga de nafta fluye hacia abajo a través de un absorbedor para lograr la recuperación deseada de hidrocarburos ligeros. La alimentación es entonces pasada por un cambiador de calor a contracorriente con el efluente del reactor y calentada hasta aproximadamente hasta 900 grad.F y cargada al reactor junto con el gas reciclado calentado.

El reactor de TCR contiene un lecho de catalizador compacto que se mueve descendentemente y en el centro del cual se alimenta la mezcla calentada de nafta y gas reciclado. Los productos de las partes superior e inferior del reactor son combinados (ver la parte: Reactor, líneas abajo), enfriados y finalmente condensados (en un cambiador de calor con agua) y flasheados.

El gas flasheado es comprimido y puesto de nuevo en contacto

con el condensado primario a alta presión, después de lo --- cual es enfriado y reflashado. Este gas secundario de salida forma la corriente de reciclado mientras que el flujo restante va al absorbedor para recuperar los hidrocarburos ligeros. El gas de salida del absorbedor es enviado al sistema de combustibles o usado en otros procesos. El gas reciclado puede ser secado y calentado en el sistema de cambiadores de calor antes de ser recalentado y alimentado al reactor.

Debido a que una pequeña cantidad de polímero de alto punto de ebullición se forma en la reacción, el reformado es redestilado. Es conveniente separar el pequeño rendimiento de polímero en un sistema de dos torres de redestilado para producir reformados ligeros y pesados.

Además del reactor, la sección catalítica de la unidad TCR -- consta del horno, del sistema de elevación del catalizador, de un sistema de chapa de presión que alimenta el catalizador al reactor y de depósitos de almacenamiento. El horno es similar a los del tipo cangilón usado en TCC y contiene secciones alternadas de quemado y enfriamiento operando a una presión casi atmosférica. Los sistemas de elevado pueden ser de cualquier tipo puesto que las velocidades de circulación del catalizador son bajas (menores a 75 tons/h para unidades de 20 000 b/d). Las unidades comerciales usan elevadores tipo cangilón.

Puesto que el horno es operado a presión casi atmosférica y el reactor a aproximadamente 175 psig, se usa un sistema de presión para introducir el catalizador al reactor, y un ramal depresurizado para sacarlo de él. El catalizador de cromo-alúmina es similar en apariencia al catalizador de cracking de Socony usado en las unidades TCC.

El 95% o más del azufre de la alimentación es convertido en H_2S y puede ser recuperado del gas reciclado y del de salida. REACTOR.-El reactor para una unidad de TCR de 15 000 b/d es de aproximadamente 11.0 ft de diámetro y opera a una presión de 175 psig. La nafta y el gas reciclado alimentados entran en el centro del reactor y fluyen hacia arriba y abajo, hacia

las secciones apropiadas de separado de vapor. Las dos corrientes de vapor que dejan el reactor son combinadas antes de entrar al sistema de cambiadores de calor.

El catalizador fluye en el reactor mediante un sistema de chapa de presión. Las operaciones de llenado, presurizado, vaciado y depresurizado son controladas por un tomador de tiempo cíclico, el cual opera en un ciclo de diez minutos.

El catalizador agotado es purgado en el fondo del reactor, y después es transferido hasta el elevador de cangilones mediante el ramal depresurizado.

Puesto que el contenido de calor del efluente del reactor es grande, es esencial un eficiente sistema de cambiadores de calor para el funcionamiento económico del proceso. Afortunadamente el efluente del reactor es muy estable y puede intercambiar calor directamente, sin previo apagado; esto asegura la máxima disponibilidad de calor al grado de que el 60% del calor total removido del efluente del reactor sirve para precalentar los materiales de entrada al reactor, y un 10% se emplea para generar vapor.

Para evitar el craqueo térmico en el calentador de nafta, la temperatura de salida es limitada a 900 grad. F como máximo, y el horno es diseñado para una alta velocidad de consumo de calor en los tubos próximos a la salida para reducir los efectos de la temperatura.

FLUJO DE CATALIZADOR.- El catalizador es una gel de $Cr_2O_3-Al_2O_3$ que fluye hacia abajo a través del reactor en un lecho compacto móvil. Puesto que el flujo de catalizador es comparativamente pequeño, (varía en un rango de 5 a 50 tons/h. por unidad, lo cual da rendimientos de más de 20 000 b/d), puede ser transportado de la base del reactor hasta la parte superior del regenerador con elevadores de cangilones o con otro tipo adecuado de elevador. El regenerador es un horno convencional tipo multizona termoform, similar en los principios de operación a los de FCC. Este tipo de horno es muy apropiado para los requerimientos de baja circulación de catalizador.

del proceso TCR, y no incorpora ninguna nueva característica de diseño.

El horno de TCR opera a presión sustancialmente atmosférica. Un horno para una unidad de TCR de 15 000 b/d normalmente se diseña para quemar unas 2 000 lb/h de coque; con una circulación de catalizador de alrededor de 25 tons/h. La regeneración está acompañada en las etapas severas de quemado, de enfriamiento interetapas. Puesto que el catalizador del TCR quema rápidamente, la temperatura promedio de regeneración se mantiene en el rango 800-1000 grad.F, que es aproximadamente 200 grad.F menor que la de los hornos FCC.

CONDICIONES DE OPERACION.- Las variables de proceso son: Presión, temperatura de reacción, espacio velocidad y la relación catalizador-nafta cargada. El efecto de estas variables se discute enseguida: (1) PRESION.- Las presiones de reacción -- han sido estudiadas en un rango desde la presión atmosférica hasta 500 psig. Cuando el reformado procede para dar un número de octanos, resulta que a bajas presiones el rendimiento es más satisfactorio para gasolinas de 10 lb de PVR, hidrógeno y producción de coque. Los datos indican que el rango deseable está entre 200 y 100 psig. El nivel de presión dentro de este rango depende de la alimentación y de la fase de reformado. (2) RELACION DE GAS RECICLADO.- Las relaciones de gas reciclado mayores de 12 moles de gas por mol de nafta -- han sido exploradas. A medida que la relación aumenta el coque producido disminuye apreciablemente y el rendimiento de gasolina se incrementa ligeramente, mientras que el contenido de H_2 en el gas reciclado permanece constante. En una operación adiabática, el gas reciclado también ayuda en el suministro de calor de reacción. Las relaciones prácticas de reciclado-nafta parecen estar entre 3.0 y 9.0. (3) TEMPERATURA.- Después de que otras condiciones de proceso son fijadas, la temperatura del reactor es la variable principal para controlar la severidad del reformado y el número de octanos del producto. La severidad de la temperatura requerida depende de la --

alimentación y puede variar desde 950 grad.F para stocks fácilmente reformables hasta 1000 grad.F para un stock del tipo refractivo para el reformado hasta un nivel de 100 octanos con 3.0 c.c. de TEL/gal. (4) ESPACIO VELOCIDAD.- Como un medio de control de la severidad, el espacio velocidad es intercambiable con la temperatura en un rango regularmente amplio; por ejemplo: Pueden ser usadas bajas temperaturas con bajos espacios velocidades para producir el mismo rendimiento en número de octanos. Un espacio velocidad de aproximadamente 0.70 volúmenes de nafta por unidad de volumen de reactor por hora, es satisfactorio para el rango de temperaturas indicado previamente. (5) RELACION CATALIZADOR-NAFTA CARGADA.- Puede ser variada en un amplio rango con efectos no marcados sobre los rendimientos de producto y su calidad; la concentración de coque sobre el catalizador no es excesiva. Debido a que la deposición de coque con este catalizador es relativamente baja, es posible operar con muy bajas velocidades de circulación de catalizador comparadas con las usadas en TCC. RENDIMIENOS.- Operaciones típicas con naftas de destilación directa de 200 a 400 grad.F de rango de ebullición, rinden 90% de gasolina de 10 lb de PVR mientras que los octanos se elevan, con TEL, de 63.2 a 96.7.

La tabla 3.20 de la siguiente hoja muestra los datos de rendimientos y producción de azufre cuando se carga una nafta craqueada térmicamente al 50%.

OPERACION DEL ABSORBEDOR.- Opera a una presión de 200 psig y está diseñado para recuperar todos los pentanos y componentes más pesados y alrededor del 90% de los butanos del gas de salida. Aunque este arreglo de recuperación necesita el reciclado de una pequeña cantidad de C_{4+} a través del sistema de reacción, se ha establecido que este diseño es más económico que un sistema independiente de absorción y separado.

TABLA 3.20

RENDIMIENTOS COMERCIALES DEL T.C.R.

TIPO DE CARGA: →	UNA COMBINACIÓN DE:	
	50% DE UNA NAFTA DE DESTAL. DIRECTA	50% DE UNA NAFTA CRAQUEADA
PROPIEDADES:		
Rango de ebullición, °F	200 - 400	250 - 400
Azufre, % peso.	0.22	1.43
RENDIMIENTOS:		
C ₄ , % vol.		3.4
REFORMADO LIGERO, % vol.		56.2
Nb. de Octanos (+3 cc TEL)		94.0
Azufre, % peso.		0.03
REFORMADO PESADO, % vol.		29.0
Nb. de Octanos (+3 cc TEL)		99.0
Azufre, % peso		0.05
POLÍMERO, % vol.		1.6
GASOLINA DE PVR = 10 lb, % vol.		93.6

FAC DE C QUIMICAS

UNAM

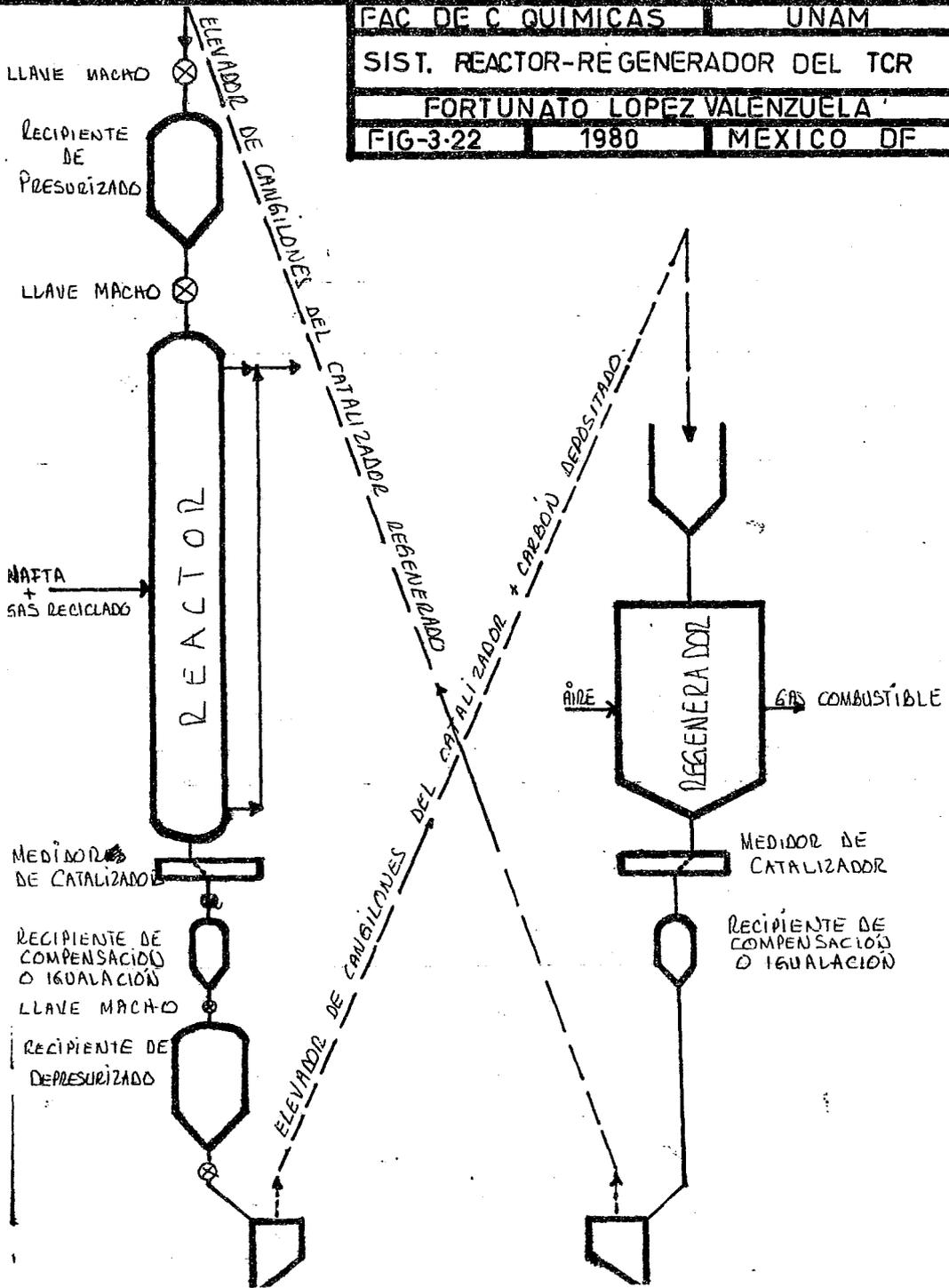
SIST. REACTOR-REGENERADOR DEL TCR

FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA

FIG-3-22

1980

MEXICO DF



HIPERFORMING
(U.O.P. OF CALIFORNIA)

APLICACION.- Se aplica para mejorar gasolinas de destilación directa o combinaciones de estas con gasolinas craqueadas para dar productos que sean estables, libres de nitrógeno y -- azufre, con elevado número de octanos y un punto de ebullición promedio reducido. Da altos rendimientos de líquidos -- totales.

CARGA.- La incorporación de equipo para la regeneración del catalizador permite una gran flexibilidad respecto a las fluctuaciones de calidad de alimentación y el nivel de octanos - deseado; así, pueden ser cargadas gasolinas con rango de ebullición de 150 a 400 gradF.

DESCRIPCION.- Ver fig.3.23. El proceso de Hiperforming es -- contínuo y regenerativo, y utiliza la técnica HIPERFLOW para manejo de sólidos. El catalizador es circulado a muy baja velocidad y virtualmente no hay impactos gracias al principio - de elevado hiperflow, que da pérdidas mínimas por desgaste. El reactor utiliza un lecho movable de tipo especial de molibdato de cobalto y se emplea una corriente reciclada de H_2 para ayudar a realizar las reacciones catalíticas. El reactor incorpora características de manejo de sólidos que dan un positivo control de moción del catalizador en todos los puntos. El catalizador se mueve hacia abajo a través del reactor por flujo por gravedad, y el retornado a su parte superior mediante un transportador de masa. Simultáneamente con esta -- elevación de catalizador se efectúa la regeneración en la -- línea de elevado. En unidades de gran capacidad se requieren altas severidades y puede ser usado un recipiente separado - para realizar la regeneración del catalizador.

La nafta cargada es calentada con el efluente del reactor y entonces introducida en la parte baja del reactor. La carga - de nafta vaporizada mezclada con el gas reciclado fluye hacia arriba a contracorriente con el catalizador. Hidrógeno --

caliente adicional es introducido al reactor en algunos puntos de intercalentamiento. La nafta procesada deja la parte superior del reactor como un producto refinado y pasa a través de cambiadores de calor para enfriarse. La separación -- del gas reciclado y el producto líquido a estabilizarse es -- entonces efectuada.

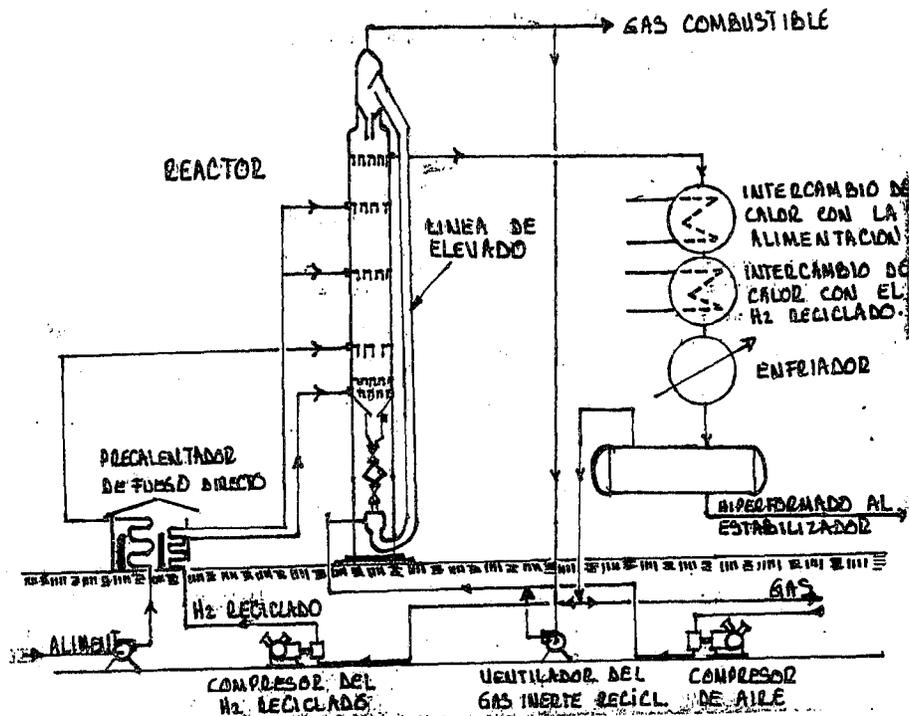
Una combinación de gasolina de destilación directa y un stock craqueado pueden ser refinados simultáneamente por Hiperforming. En el curso del mejoramiento, el hidrógeno liberado por la deshidrogenación de naftenos es usado para eliminar grandes cantidades de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en stocks de baja calidad, y las olefinas son bien saturadas -- sin adición de H_2 . Este intercambio de H_2 entre la gasolina de destilación directa y el stock de baja calidad permite el refinado de gasolina sin producción externa de H_2 .

Otras reacciones que ocurren en el Hiperforming aparte de las mencionadas son: La deshidrociclización de parafinas, que es la reacción principal cuando se procesan alimentaciones para génicas. Una cantidad sustancial de hidrocraqueo de los hidrocarburos de alto peso molecular ocurre junto con la isomerización de parafinas y naftenos.

La volatilidad mejorada del producto es una característica de la operación, lo que incrementa el volumen potencial de -- carga a la planta de réformado con un correspondiente incremento de producción de gasolina para una refinería dada.

CONDICIONES DE OPERACION. -- El Hiperforming es realizado a -- niveles de presión del orden de 400 psig y una temperatura -- de reactor de 800 a 900 grad. F. Se recicla H_2 y el espacio -- de velocidad se ajusta a las características particulares de la alimentación que se procesará.

RENDIMIENTOS. -- Procesando gasolina de destilación directa -- del crudo de la cuenca de Los Angeles más una pequeña cantidad de fragmentos destilados a presión, se obtiene un pro--- ducto dulce (con 0.003% de azufre comparado con el 0.20-0.30 % de azufre en la alimentación) y de 96 octanos (con TEL).



FAC DE QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE HIPERFORMING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-23	MEXICO DF

- 3) *TRANSALQUILACION DE ALQUILAROMATICOS Y*
- 4) *DESpropORCIONACION DE TOLUENO.*

Con el paso del tiempo los productores de aromáticos, y particularmente aquellos que producen xilenos, han confrontado el dilema a que conducen las variaciones de la oferta y la demanda de estos petroquímicos.

Normalmente se tiene abundancia de tolueno para satisfacer los requerimientos presentes y futuros para la producción de benceno y gasolinas, pero no se tienen suficientes xilenos para satisfacer los incrementos explosivos en la producción de orto- y para-xileno.

Por supuesto que el problema puede ser resuelto aumentando la capacidad de los reformadores y las existencias de nafta. Sin embargo el aumento de capacidad en los reformadores puede también exigir un incremento en la capacidad de extracción de aromáticos y de isomerización de xilenos. El resultado final sería un costo de capital muy expandido, aunque así el tolueno sería producido en gran abundancia.

En algunas situaciones los productores pueden comprar xilenos mezclados de otros proveedores para satisfacer temporalmente sus requerimientos y recuperar de los residuos xilénicos el orto- y el para-xileno.

Un enfoque más económico al problema de aumentar la producción de xilenos sería convertir lo más abundante (tolueno y aromáticos C_9 o más pesados) a xilenos por desproporción o transalquilación. El proceso Xilenos Plus de la Atlantic Richfield, ofrece la flexibilidad para operar a contracorriente o separadamente. Ahora, en operación completamente comercial, el proceso suministra una ruta de bajo costo para incrementar la producción de xilenos mediante la conversión de tolueno y aromáticos C_9 .

DESpropORCIONACION Y TRANSALQUILACION

La desproporción del tolueno es definida como la conversión de dos moles de tolueno a cantidades aproximadamente equimoleculares de benceno y xilenos. >

La transalquilación de tolueno está definida como la reacción de tolueno con aromáticos C_{9+} para producir mayores cantidades de xilenos que las producidas solo por desproporción de tolueno.

teóricamente, dos moles de tolueno pueden ser desproporcionados para producir una mol de benceno y una mol de xilenos, (fig. 3.24). La reacción se puede considerar como vía transferencia de un grupo metil de una a otra molécula de tolueno. La reacción de desproporción de tolueno difiere de la hidrotalquilación de tolueno en que hay pequeñas pérdidas de producto líquido debido a la demetanación. Lógicamente que si el tolueno puede ser desproporcionado a benceno y xilenos como ya se ilustró, entonces podría también ser posible producir grandes cantidades de xilenos reaccionando tolueno con aromáticos C_9 o más pesados ricos en metilos, como el trimetilbenceno mostrado en la fig. 3.24.

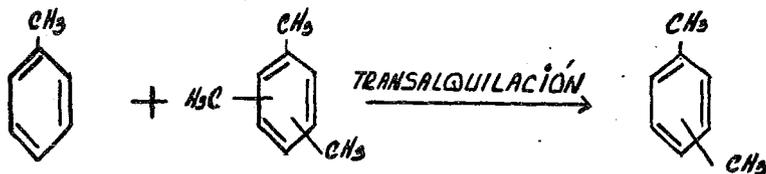


FIG. 3.24 DOS REACCIONES PARA OBTENER XILENOS

Un proceso con la flexibilidad para desproporcionar o transalquilar tolueno ofrecería numerosas ventajas para los productores de aromáticos puros. Por ejemplo, cuando hay demanda de benceno y los precios de este son altos, la operación de desproporción de tolueno sería realizada para obtener más benceno que xilenos. Por otro lado, cuando los precios del

benceno son bajos y la demanda de orto- y para-xileno es alta, el productor conduciría la reacción de transalquilación de tolueno para favorecer la producción de xilenos sobre C_6H_6 .

EL PROCESO.—La Atlantic Richfield realiza el reformado, la extracción de aromáticos y las operaciones de isomerización de xilenos para la producción de etilbenceno, orto-xileno y para-xileno de manera tal que elevó su producción económicamente para satisfacer plenamente los requerimientos de ventas futuras.

Puesto que el tolueno estuvo en abundante oferta, el mejoramiento del tolueno vía desproporción o transalquilación fué una selección lógica. La Atlantic Richfield arrancó el proceso en 1968 cuya característica más atractiva es su flexibilidad para conducir la desproporción o la transalquilación; no se requiere H_2 en ninguna parte del proceso ya sea arranque, operación continua o regeneración catalítica.

Así los costos de purificación y compresión del H_2 , los cuales son necesarios para la hidrodealquilación de tolueno, son eliminados. Otra ventaja del proceso "xilenos plus" es que produce de 95 a 97% en volumen de rendimiento de producto líquido, en contraste con la hidrodealquilación donde el rendimiento se limita al 82% en volumen debido a la pérdida de un grupo metil del tolueno.

El proceso "xilenos plus" usa un catalizador de metal no precioso, muy estable y de bajo costo. Otra característica del proceso es que el tolueno prácticamente no es convertido a etilbenceno durante la reacción.

Típicamente, los aromáticos C_8 producidos del tolueno vía el proceso "xilenos plus" tiene la siguiente distribución de isómeros: p-xileno = 26%; o-xileno = 24% y m-xileno = 50%.

La alta concentración de orto- y para-xileno en los xilenos mezclados ayuda a su fácil y económica separación.

El esquema básico de procesamiento involucrado en el complejo de la Atlantic Richfield se muestra en la fig. 3.25, donde puede verse a la unidad de "xilenos plus". Esta puede operarse conjuntamente con la unidad de isomerización de xile-

nos, permitiendo que los aromáticos C_9 o más pesados usados como alimentación para el transalquilado de tolueno durante los períodos en que se desee incrementar la producción de xilenos. Por otro lado, cuando se desea la máxima producción de benceno, los aromáticos C_9 o más pesados pueden ser apartados para gasolina y usar solamente el desproporcionado de tolueno para benceno y xilenos.

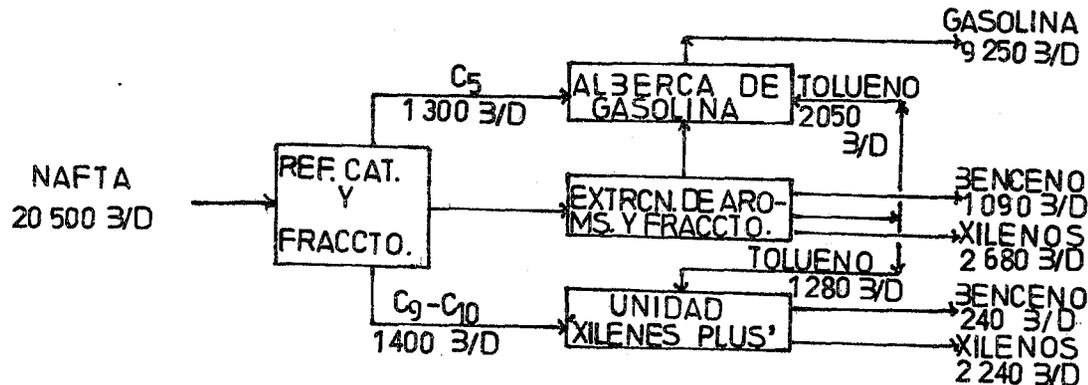
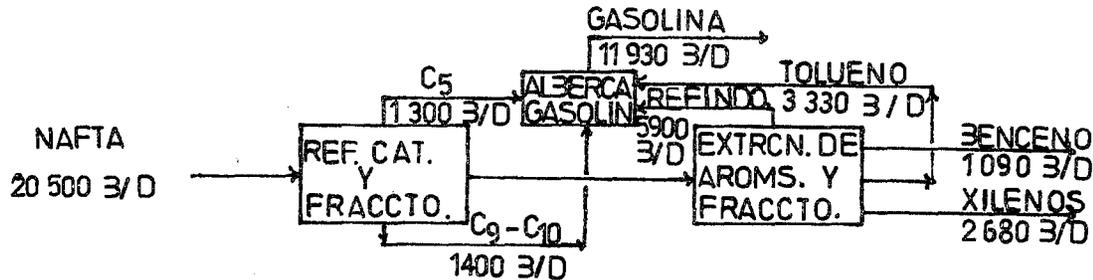


INVERSIÓN REDUCIDA.- La fig. 3.26 y la tabla 3.21 resumen el capital inicial invertido y muestran el producto de una planta de reformado típico y recuperación de aromáticos que procesa 20 500 b/d de nafta para producir 1090 b/d de benceno, 3330 b/d de tolueno, 2680 b/d de xilenos, 1400 b/d de aromáticos C_9 y otros productos relacionados. ✓

El capital inicial invertido "en sitio" para esta operación, como muestra la tabla 3.21 en la columna A, es de \$ 8100 000 (⊛) teniendo en cuenta la suposición de que las proyecciones de ventas requieren que la producción de xilenos pueda ser casi doblada y la de benceno pueda ser incrementada en aproximadamente 200 b/d.

Para satisfacer los requerimientos de la expansión de aromáticos arriba señalada, el proceso "xilenos plus" fue instalado como muestra la fig. 3.27, de modo que 1280 b/d de tolueno

(⊛) Las cantidades de la tabla 3.21 son de 1968. No se ha hecho ninguna corrección mediante índice inflacionario. Ver la tabla.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
ESQUEMA TÍPICO DE PRODUCCIÓN DE GASOLINA Y AROMÁTICOS	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-26	1980 MEXICO DF

FAC DE C QUIMICAS	UNAM
ESQUEMA MODIFICADO CON 'XILENOS PLUS'	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-27	1980 MEXICO DF

TABLA 3.21

COMPARACIÓN DE RUTAS PARA INCREMENTAR LOS XILENOS

	A	B	C			
	PLANTA DE AROMA- TICOS: OPERACIÓN INICIAL	PLANTA DE AROMA- TICOS CON UNIDAD "XILENES PLUS"	PLANTA DE AROMA- TICOS EXPANDIDA SIN UNIDAD "XILENES PLUS"			
NAFTA CARGADA b/sd	20 500	20 500	37 600			
PRODUCTOS:						
Gasolina (b/sd)	11 930	9 250	21 880			
Benceno (b/sd)	1 090	1 330	2 000			
Xilenos (b/sd)	2 680	4 920	4 920			
Subtotal de Prodn. B/X. (b/sd)	3 770	6 250	6 920			
Prodn. Total de líquidos (b/sd)	15 700	15 500	28 800			
CAPITAL INVERTIDO EN SITIO ESTIMADO (MM \$):	*	*	*			
Reformador catalítico	4.4	8.62	4.4	8.62	8.3	16.25
Extractores con solventes	2.4	4.70	2.4	4.70	4.5	8.91
Fraccionamiento	1.3	2.55	1.3	2.55	2.4	4.70
Instalación de "Xilenos Plus".	-	-	1.9	3.72	-	-
	8.1	15.87	10.0	19.59	15.2	29.76

* CORRECCIÓN HASTA EL 3^{er} CUARTO DE 1977 CON EL ÍNDICE DE MARSHALL & STEVENS.

y 1400 b/d de C_9 aromáticos serían alimentados al reactor - "xilenes plus"; el rendimiento, por último es de 4920 b/d de xilenos mezclados y 1330 b/d de benceno.

La tabla 3.21 columna B muestra que el incremento de los costos para esta expansión en la producción de xilenos y benceno sería de \$ 1 900 000. Así, la inversión total para la --- planta modificada como muestra la fig. 3.27 sería de ----- \$ 10 000 000. Los \$1.9 millones de inversión adicional incluyen el costo para una unidad "xilenes plus" y la capacidad requerida de fraccionamiento para su integración con las operaciones existentes en la planta de aromáticos.

Si el incremento en la capacidad de xilenos y benceno fuera satisfecho mediante el aumento de capacidad del reformador y de aromáticos, junto con los aumentos necesarios en la capacidad de destilación, el incremento de la inversión sería de \$ 7.1 millones y la inversión total de la planta sería de -- \$ 15.2 millones como muestra la columna C de la tabla 3.21. En esta situación particular la instalación del proceso "xilenes plus" parece satisfacer los requerimientos expandidos de aromáticos reduciendo considerablemente el capital invertido.

COSTOS TÍPICOS.- Puesto que el proceso "xilenes plus" tiene mucha flexibilidad, las operaciones pueden ser variadas día a día para ajustarse a los cambios en la alimentación y a las variaciones de la demanda en el mercado para benceno y xilenos. Los casos 1, 2 y 3 (tabla 3.22) muestran los costos típicos de operación e inversión para instalaciones construidas recientemente diseñadas para producir benceno y xilenos en varias relaciones de volumen.

CASO 1 : DESPROPORCIONACION

Este es un ejemplo típico del tipo de operación que la ---- Atlantic Richfield realiza cuando solo el tolueno es desproporcionado a benceno y xilenos (aquí los aromáticos C_9 no son alimentados al reactor "xilenes plus"). Esta operación es re-

sumida en la fig. 3.28 y en la tabla 3.22.

El capital incluye el costo del reactor, estabilizador, torres de benceno y tolueno, así como los costos de instalación, tubería, instrumentación, etc., y permiso para diseño, ingeniería y honorarios de contratistas. La inversión fuera de sitio, tal como tanquería, servicios de regeneración, etc., no están incluidos.

CASOS 2 Y 3: TRANSALQUILACION CON AROMATICOS C_9

Los casos 2 y 3 resumidos en la tabla 3.22 y la fig. 3.29, muestran cómo el proceso "xilenos plus" de la Atlantic Richfield opera cuando son usados los aromáticos C_9 (ricos en trimetilbenceno producidos como subproducto de una operación de xilenos) como alimentación para sustituir el tolueno por xilenos y benceno.

En el caso 2 la unidad es operada para convertir 2000 b/d de tolueno y 1000 b/d de aromáticos C_9 a 2505 b/d de xilenos y 375 b/d de benceno. En el caso 3 son procesados iguales cantidades de tolueno y aromáticos C_9 para producir 3490 b/d de xilenos y 345 b/d de benceno.

Los costos de inversión para los casos 2 y 3 son para todo el equipo necesario en sitio, que incluye reactor, estabilizador y las torres de benceno, tolueno y xilenos. También están incluidos los costos de instalación, tubería, instrumentación, etc., y los permisos para diseño, ingeniería y honorarios de contratistas. No se incluye la inversión fuera de sitio (tanquería, servicios de regeneración, etc.).

El proceso "xilenos plus" ofrece más flexibilidad en el diseño y operación que lo que puede captarse en el estudio de los dos casos anteriores. De hecho, la reacción de desproporción de tolueno puede realizarse bajo condiciones severas, (tales condiciones promueven más la dealquilación térmica del tolueno incrementándose grandemente la relación benceno/xilenos en el producto final.

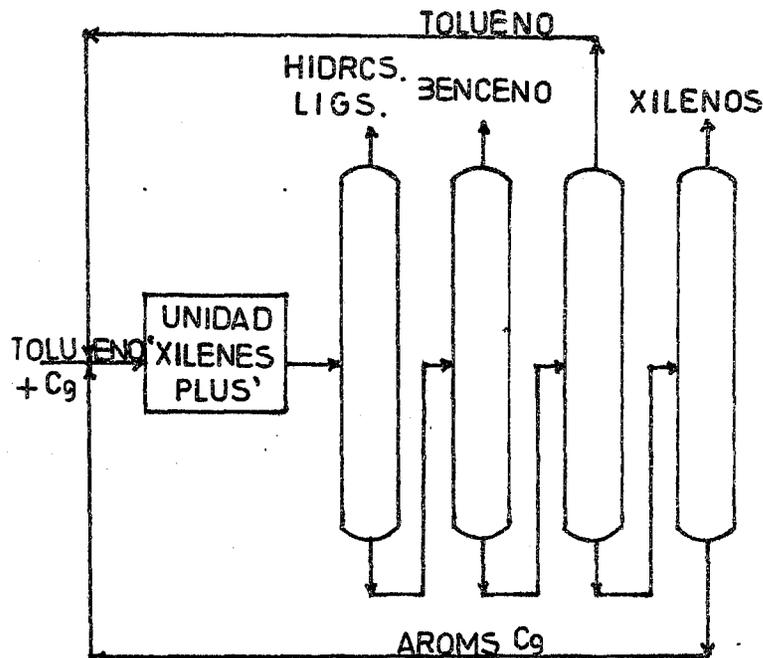
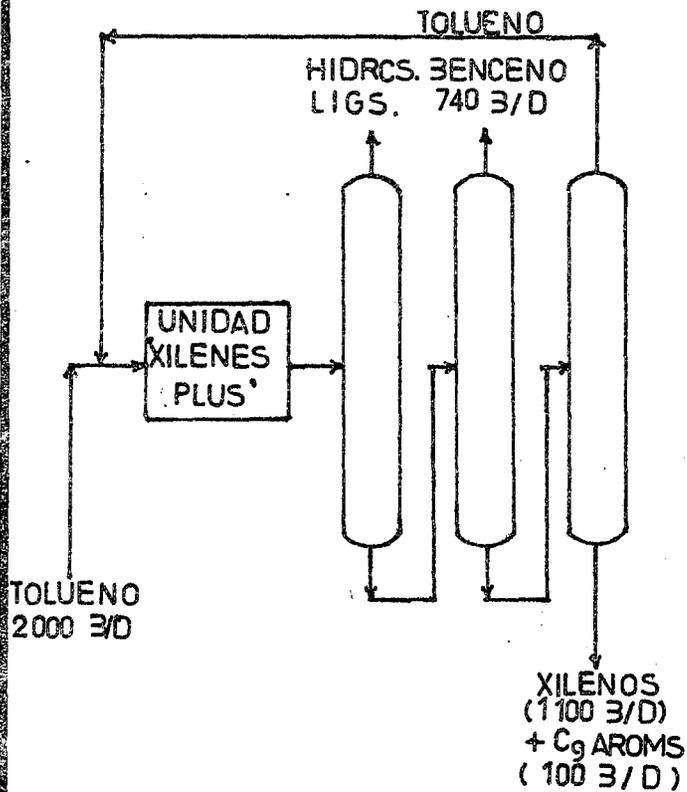
Por otra parte, pueden usarse mayores relaciones de Aromáti-

cos C_{9+} / tolueno en la alimentación que las ilustradas en -- los casos antedichos, de modo que el producto final contiene una relación xilenos/benceno de 20/1 o mayor.

También se mencionó que una variedad de aromáticos C_9 o más pesados puede ser usada para conducir las reacciones de ---- transalquilación de tolueno. Los aromáticos C_{9+} producidos como subproducto durante la operación de isomerización de -- xilenos son los que se prefieren puesto que son ricos en aro máticos metilsustituídos. Igualmente, los aromáticos C_{9+} pro ducidos por reformado son también útiles.

Si los aromáticos C_{9+} están altamente sustituidos con grupos etil, entonces se formará algo de etilbenceno además de orto, meta- y para-xileno. La cantidad de etilbenceno producida es una función de la concentración de aromáticos etilsustituídos en la alimentación de C_{9+} .

Cuando la alimentación de C_{9+} está enteramente compuesta de trimetilbencenos y tetrametilbencenos, entonces los xilenos producidos estarán libres de etilbenceno.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
CASO 1: DESPRNCN. DE TOLUENO	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-28	1980 MEXICO DF

FAC DE C QUIMICAS	UNAM
CASOS 2 Y 3	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-29	1980 MEXICO DF

TABLA 3-22

PRODUCCIÓN DE XILENOS CON VARIACIONES DE NUEVO PROCESO

	RENDIMIENTOS DE PROCESO (b/sd)		
	CASO 1	CASO 2	CASO 3
ALIMENTACIÓN FRESCA:			
Tolueno	2 000	2 000	2 000
Aroms. C ₉	—	1 000	2 000
PRODUCTOS:			
Parafinas ligeras + Olefinas*	77	155	155
Benceno	740	375	345
Xilenos †	1 100	2 505	3 490
Aroms. C ₉ y ligeros	100	—	—
<u>CAPITAL INVERTIDO ESTIMADO Y COSTOS DE OPERACIÓN</u>			
CAPITAL INVERTIDO, MM\$ (En Límts. de Bal.)	1.9	2.3	2.5
CARGA INICIAL DE CATALIZADOR \$	85 000	100 000	120 000
REQUERIMIENTOS DE OPERACIÓN:			
Combustible, MM BTU/h	80	90	115
Agua de Enfriamiento, gpm	5600	7350	8400
Potencia, kWh	780	880	965
Costo diario de catalizador	\$ 50	\$ 65	\$ 73
Trabajo (mano de obra).	UN HOMBRE POR TURNO		

* El valor del combustible es 23 000 BTU/lb, Densidad = 135 lb/bbl.

† Los xilenos producidos tienen la siguiente distribución de isómeros: 26% de paraxileno, 24% de ortoxileno y 50% de metaxileno.

NOTA: En esta tabla se decidió no hacer ninguna corrección en los costos de operación ni en el capital invertido, primero porque no se tiene información sobre el combustible que se quema (gas, líquido, gas/líquido, proporción); después la generación de electricidad es total o parcialmente nuestra, o si es totalmente comprada; tampoco se dice de la composición del catalizador. Por otro lado las cantidades anotadas permiten (aún en 1979) establecer una comparación objetiva de los tres casos analizados en 1968.

MAS SOBRE LA TRANSALQUILACION
(TOYO RAYON COMPANY, LTD.)

APLICACION.- Es un proceso para la transalquilación de alquil-aromáticos -- típicamente tolueno y/o aromáticos C₉, -- particularmente trimetilbencenos -- para producir benceno y xilenos. Las reacciones típicas son:

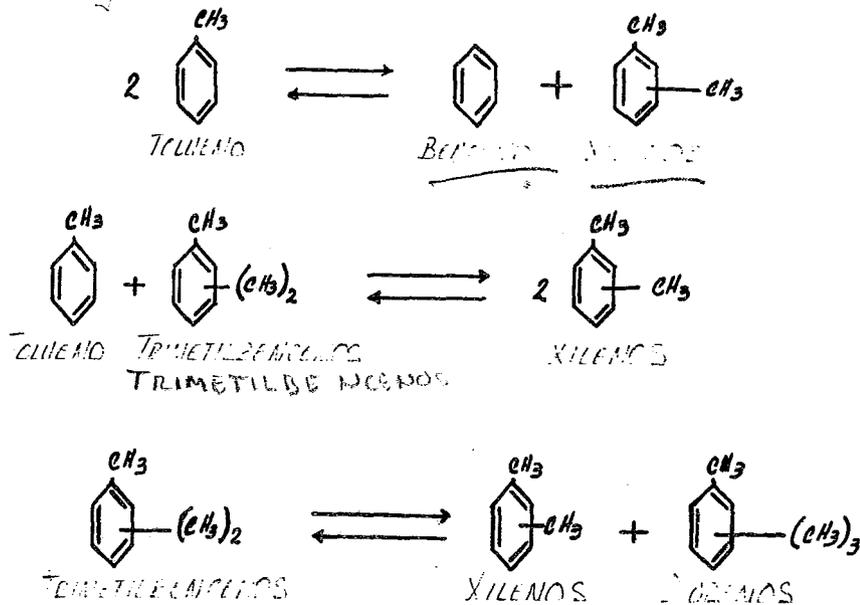


FIG. 3-30 REACCIONES TÍPICAS DE TRANSALQUILACION

DESCRIPCION.- El diagrama de flujo para la transalquilación se muestra en la fig. 3.31. El reactor tiene un lecho de catalizador fijo, sencillo y adiabático. Este sistema de catalizador permite una alta conversión por paso, tiene actividad estable, es totalmente regenerable y su vida es de aproximadamente 18 meses de duración. Con una operación optimizada la selectividad global es del 97% de la teórica y es fácilmente alcanzable con un consumo de hidrógeno menor a los 4 Kg/1000 Kg de alimentación fresca, (230 SCF/B de alimentación)

Las características del proceso son: (1) La relación molar - del producto de xileno a benceno es ajustable desde 0.70 hasta más de 10.0 mediante la variación de la composición de la alimentación. (2) Las condiciones de operación son mucho más ligeras que en un proceso de hidródealquilación convencional. La inversión y los servicios requeridos son moderados. (3) El consumo de hidrógeno es muy bajo. (4) Los productos están --- prácticamente libres de no aromáticos.

ECONOMIA.- Ver tabla 3.23 que está calculada en base a: 100 000 tons. métricas/año de tolueno alimentado; un pago de \$ 2 000 000 por localizar la planta en Japón menos ingeniería y derechos por regalías; una relación de producción de xilenos/benceno = 1.0 (con reciclado de C_9 's) por cada 1000 Kg - de tolueno alimentado.

TABLA 3.23

ALIMENTACIÓN:

Tolueno	1000 Kg
H ₂ de Compensación	4 Kg

PRODUCTOS:

Benceno	414 Kg
Xilenos	561 Kg
C ₉ + (Durenos + Pesados)	10 Kg
Gas de Salida.	19 Kg

SERVICIOS / TON. MÉTRICA DE ALIMENTACIÓN :

Potencia Eléctrica	73 KWH
Vapor	1.5 TONS
Agua de Enfriamiento ($\Delta T = 10^\circ C$)	2.6 TONS.
Combustible	0.7×10^8 KCAL.

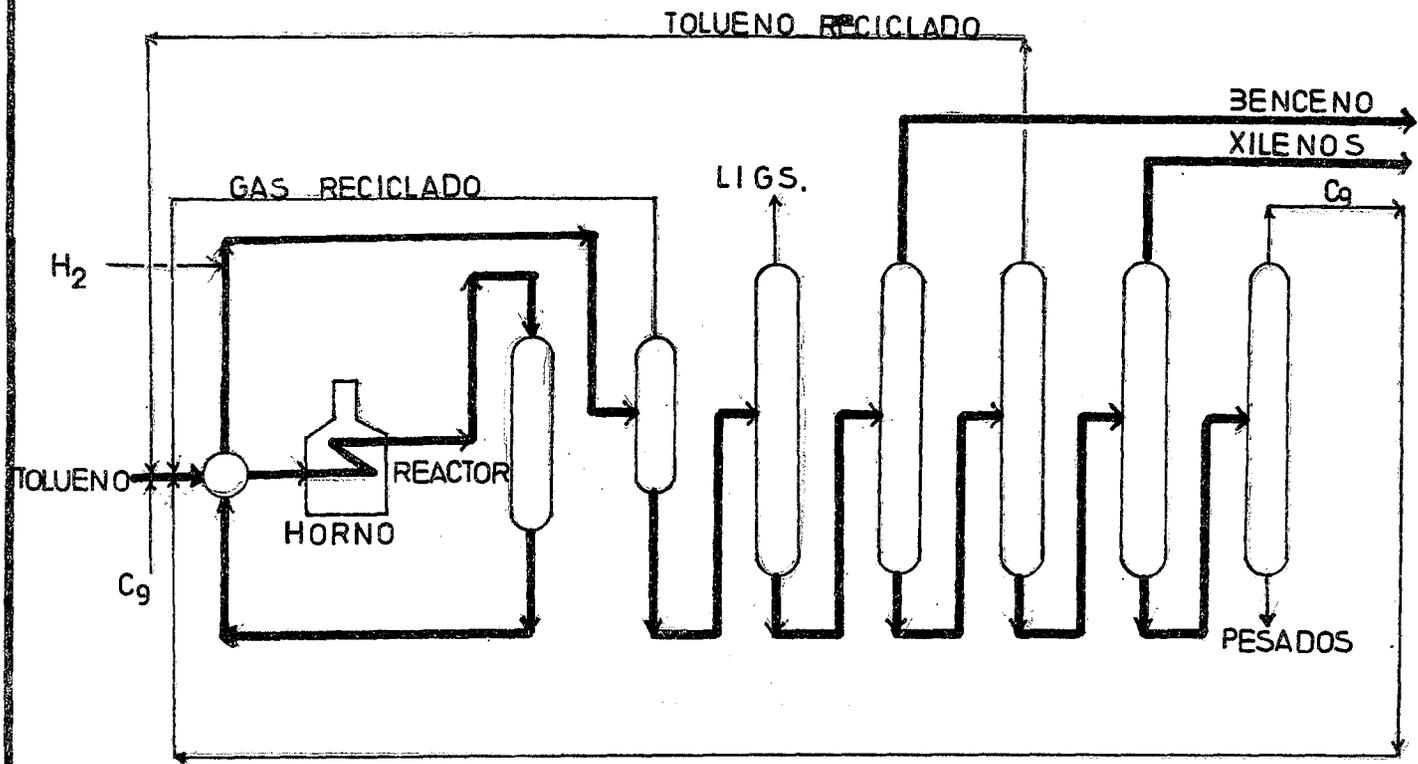
TRABAJO (MANDO DE OBRA).....

1 HOMBRE / TURNO

COSTOS DE CATALIZADOR

APROX. \$ 80 000 / AÑO (*)

(*) Dólares de 1968



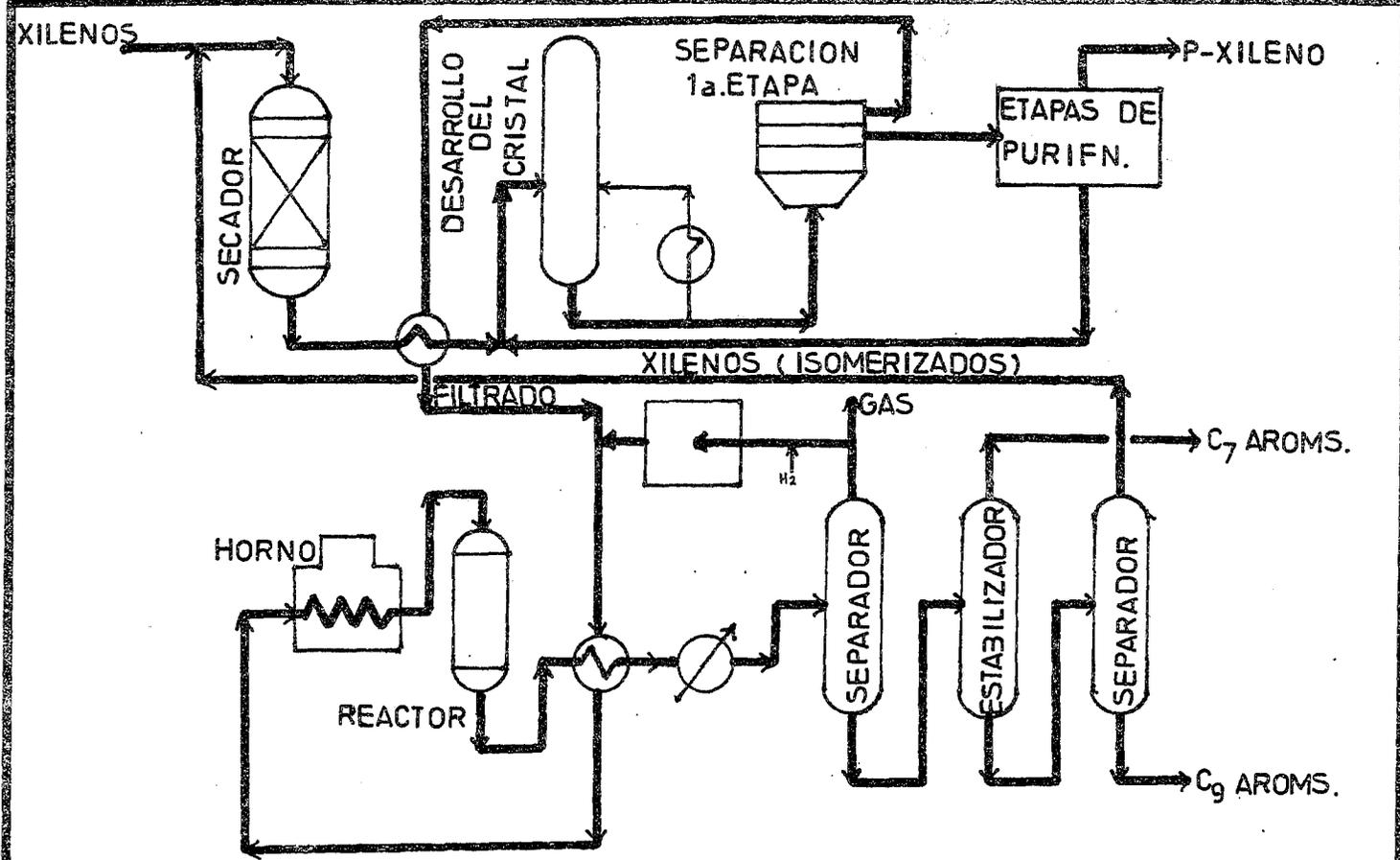
FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE TRANSALQUILACION DE TOLUENO/AROMS. C ₉	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-3-31	1980 MEXICO DF

5) ISOMERIZACION

Dentro de los procesos de obtención de xilenos la isomerización ocupa un lugar preponderante en cuanto a la producción del isómero para-. Normalmente el proceso de isomerización está conectado con el de cristalización pues aquel se alimenta con el filtrado procedente de la separación de cristales de para-xileno. Primeramente el meta-xileno y el orto-xileno -- son isomerizados para dar una mezcla de los tres isómeros -- esencialmente en equilibrio. En algunos casos el orto-xileno puede ser el principal producto junto con el para-xileno, si es así, el orto-isómero se recupera por destilación y el meta-xileno constituye el componente principal de la alimentación al proceso de isomerización.

Los procesos de isomerización son operaciones en fase vapor a temperaturas de 700 a 950 grad.F bajo presión arriba de la atmosférica y son realizadas en presencia de H_2 . Estas pueden ser clasificadas así: (1) Proceso catalítico con metal noble y (2) proceso catalítico con metal no noble. Por otro lado puede hacerse una clasificación de tipo comercial que incluye - al ISOFORMING y al OCTAFINING. Algunas características de estos procesos son:

ISOFORMING.- Ver fig. 3.32. Como para cualquier caso de procesos catalíticos las características principales del proceso se derivan de las del catalizador que emplea, así, empezaremos por decir que el catalizador es un metal no noble, barato, que da altos rendimientos de para-xileno a partir de alimentaciones ricas en orto-isómero que es el más difícil de convertir, que no convierte el etilbenceno pero tampoco se envenena con él, es muy activo y se regenera después de un año de operación, la regeneración se realiza bajo condiciones -- suaves. En la fig. 3.33 se muestra una gráfica comparativa del mantenimiento de la actividad de los catalizadores de -- metal de Isoforming (no noble) y noble para una alimentación de 85% de o-xileno y 15% de etilbenceno. Véase que el valor de K_{x+} se mantuvo en aproximadamente 23%. En el equilibrio



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCS ISOFORMING E ISOFINING	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG- 3-32	MEXICO DF

se tiene alrededor de 24% de p-xileno.

Por otro lado, produce muy pocos hidrocarburos no aromáticos y muy poco gas, (ver fig. 3.34).

Las condiciones de operación preferidas para el isoforming son: 700-850 grad.F; 200-500 psig; 0.50-3.0 V/h/V y de 3/1 a 8/1 de relación molar de H_2 /alimentación.

En la fig. 3.32 puede verse al isoforming conectado al isofining, que no es otra cosa que el proceso de cristalización a contracorriente por etapas para la separación y purificación de p-xileno a partir de una mezcla de isómeros.)

OCTAFINING.- Emplea un catalizador de metal noble. Generalmente los catalizadores de este tipo tienen un buen potencial de hidrogenación/deshidrogenación, y como consecuencia la temperatura de reacción puede ser mantenida a alrededor de 800-950 grad.F para evitar la hidrogenación excesiva de aromáticos. La isomerización de etilbenceno a xilenos ha sido postulada como dependiente de los intermediarios hidroge-

nados. En la tabla 3.24 se dan datos para el proceso de octa-
finado en los que se observa un alto grado de isomerización
de etilbenceno a xilenos. Esto puede ser relacionado con lo
postulado sobre la formación de intermediarios hidrogenados
para la isomerización de etilbenceno.

En la fig. 3.35 se muestra el diagrama de flujo de proceso -
del Octafining.

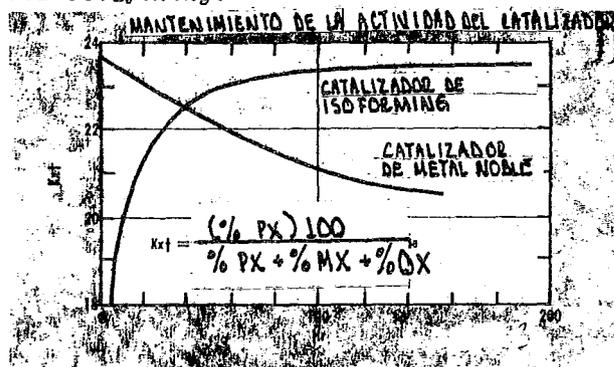


FIG. 3-33
COMPARACIÓN DE LA
ACTIVIDAD DE DOS
TIPOS DE CATALI-
ZADORES BAJO
UNA ALIMENTACIÓN
DE 85% DE O-XILENO
Y 15% DE ETIL-
BENCENO.

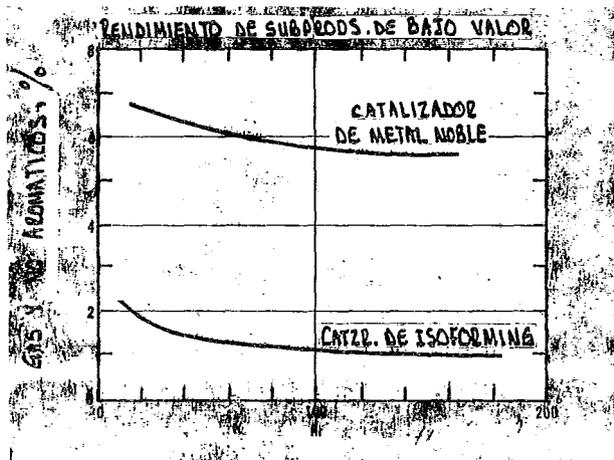
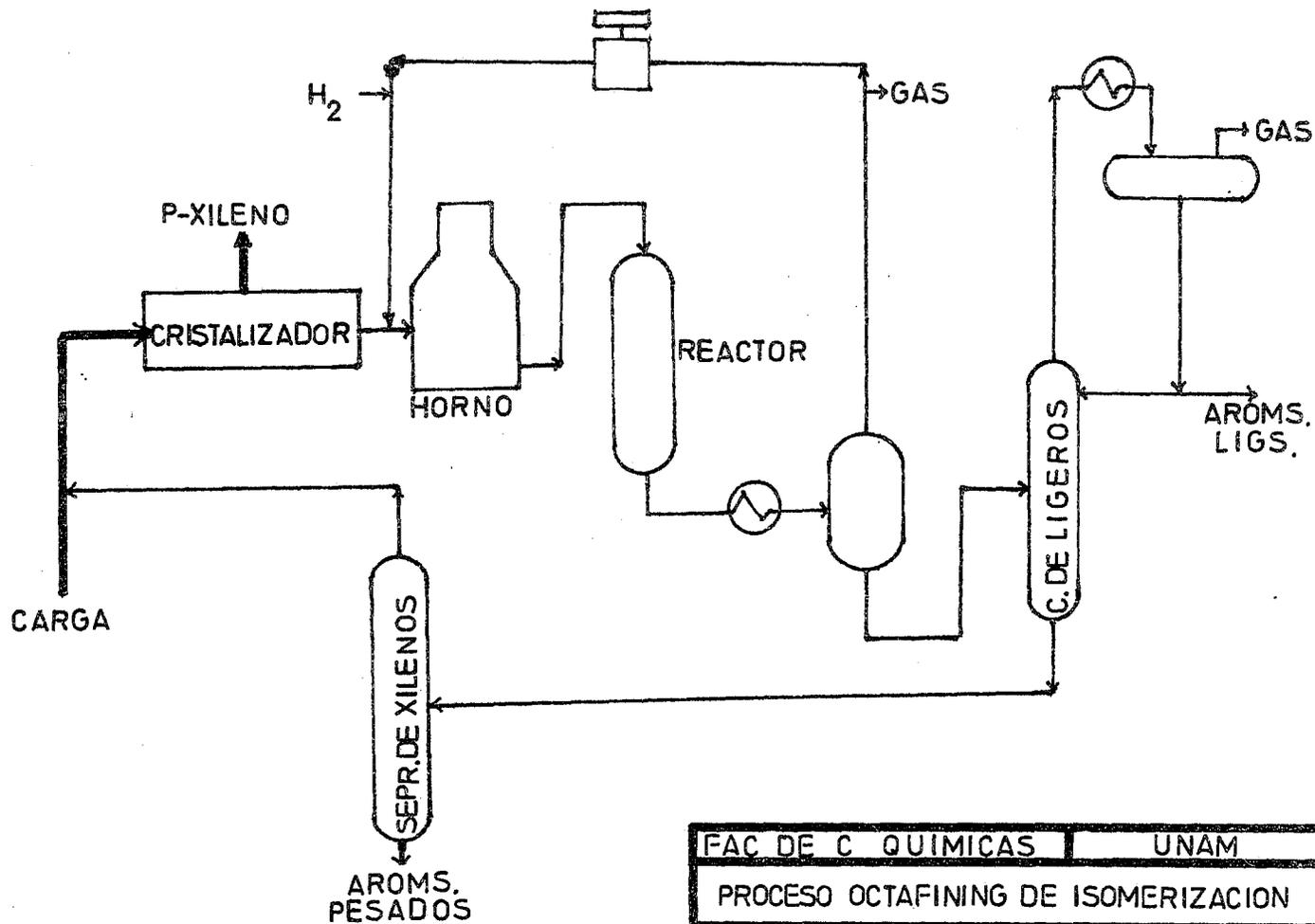


FIG. 3-34, COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO DE GAS Y
NO AROMÁTICOS PARA CATALIZADORES DE METAL NOBLE
Y NO NOBLE (ALIMENTACIÓN DE 85% DE O-XILENO Y 15%
DE ETILBENCENO).



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO OCTAFINING DE ISOMERIZACION	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-335	MEXICO DF

TABLA 3-24

ISOMERIZACIÓN (OCTAFININA) DE ETILBENCENO (99.9% PESO).

<i>ISÓMERO</i>	<i>COMPOSICIÓN DEL PROD., % PESO</i>
<i>Xilenos</i>	<i>67.1</i>
<i>Etilbenceno</i>	<i>16.3</i>
<i>Otros productos</i>	<i>16.6</i>
<i>% de etilbencina cerca del equilibrio</i>	<i>88.0</i>
<i>% de Selectividad hacia xilenos</i>	<i>80.2</i>

IV.- FACTORES LIMITANTES DE LOS PROCESOS

Un factor limitante para un proceso dado es una característica cualesquiera cuyo efecto sobre la eficiencia, estabilidad, flexibilidad de operación y demás aspectos tecnológicos y económicos sea negativo. También le llamaremos "cuello de botella".

Cada uno de los factores limitantes se localizó en base a la comparación hecha en el capítulo III, dejándose para el final lo relativo a la economía de los procesos (de obtención).

Inicialmente se hará un análisis comparativo de las características de los procesos de lecho fijo respecto a los procesos de lecho fluidizado (Hidroforming fluido) y a los de lecho móvil descendente (TCR e Hiperforming). Posteriormente se hace un análisis similar de proceso a proceso teniendo en cuenta que sean del mismo tipo de lecho.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS VENTAJAS Y DE LOS FACTORES LIMITANTES DE LOS PROCESOS:

DE LECHO FIJO

CARGA.--(1) Precisa de un pretratamiento para evitar el envenenamiento del catalizador por los altos niveles de azufre presentes. (2) Su naturaleza ha de ser nafténica en la mayoría de los casos, lo que hace necesario el prefraccionamiento. Los procesos que caen dentro de estas especificaciones son: Cicloverción, Platforming, Catforming, Houdriforming, Powerforming, Rerforming e Iso-plus Houdriforming. Solo el Ultraforming y en menor grado el SBK presentan características especiales que les hace diferentes tales como una regeneración cíclica que permite niveles más altos de azufre y un catalizador cuya actividad y selectividad son altas tanto para la

deshidrogenación de naftenos como para la deshidrociclización de parafinas.

Un caso que por representativo cabe mencionar es el de los procesos Platforming y Rexforming; ambos procesos son de la U.O.P. Co. y aunque emplean exactamente el mismo catalizador el Rexforming obtiene rendimientos de aromáticos mucho más elevados que el Platforming a partir de naftas netamente parafínicas.

SECCION DE REACCION.- (1) Debido a que se requieren altos niveles de conversión se usan por lo general dos o más reactores en serie con hornos de calentamiento antes de cada reactor. (2) El uso de varios reactores hace que sea necesario contar con mayores espacios. (3) Se requieren condiciones de operación que normalmente varían de moderadas a severas.

SECCION DE REGENERACION.- (1) Esta puede no existir en un proceso, lo que ocasiona el paro forzoso durante el cambio de catalizador. (2) Si existe, sucede que independientemente del tipo que sea (cíclica u ocasional), se retira un reactor para su regenerado mientras los restantes trabajan. (3) Su continuidad puede verse afectada cuando hay que cambiar el catalizador.

CATALIZADOR.- (1) Puesto que está en lecho fijo, el carbón depositado, aunque no lo envenena sí lo obstruye, disminuyendo su actividad y por ende su efectividad. Contiene platino por lo tanto es caro.

NOTA.- Véase que no se analizaron la sección de tratamiento del reformado ni lo referente a producto y rendimientos porque en todos los tipos de procesos son muy similares. Por otro lado, para hacer un análisis de estos temas, habría que considerar su dependencia de la naturaleza de la carga y las condiciones de operación. Para no incluir estos tres temas se partió de la base de la similitud de las secciones de tratamiento del reformado en todos los procesos y de la comparabilidad de los productos y rendimientos obtenidos a partir de un número dado de tipos de carga.

*DE LECHO FLUIDIZADO
(HIDROFORMING FLUIDO)*

CARGA.- (1) No precisa de pretratamiento pues aunque los niveles de azufre sean altos el paso de catalizador a través del reactor puede regularse para evitar su envenenamiento o una considerable disminución de su efectividad. (2) La naturaleza de la carga puede ir de parafínica a nafténica, lo que elimina la necesidad de prefraccionamiento.

SECCION DE REACCION.- (1) Con un solo reactor se pueden lograr los altos niveles de conversión alcanzados con los reactores de lecho fijo en serie. (2) Se eliminan los hornos que calientan la nafta antes de entrar a los reactores excepto el localizado antes del primer reactor, de forma tal que el calor necesario para contrarrestar el efecto endotérmico de la reacción de reformado se suministra mediante las diferentes corrientes que llegan al reactor. (3) El uso de un solo reactor disminuye el espacio requerido para la sección de reacción. (4) Las condiciones de operación van de bajas a moderadas.

SECCION DE REGENERACION.- (1) El sistema de regeneración cae dentro del tipo SEPARADO, lo que indica que la operación de reformado no se interrumpe ni disminuye al estar regenerando. (2) Su continuidad es total pues no se llega al paro forzoso cuando haya que retirar el catalizador deteriorado.

CATALIZADOR.- (1) Por estar en movimiento debe reunir características de alta resistencia al desgaste o deterioro por fricción o impacto, lo que aumenta su precio; no obstante es es más barato que el que contiene platino.

*DE LECHO MOVIL DESCENDENTE
(TCR E HIPERFORMING -----)*

CARGA.- (1) Normalmente no se requiere pretratamiento pues la circulación del catalizador a través del reactor es regulable, lo que permite cargas con cualquier nivel de azufre u

otros contaminantes. (2) La naturaleza de la carga sí es importante pues aunque los catalizadores empleados ----- Cr_2O_3/Al_2O_3 y $Co_2(MoO_4)_3$ si promuevan principalmente la formación de aromáticos, el %vol. de estos va de 33 a 45 para cargas diversas. Para elevar estos porcentajes sí se requieren cargas nafténicas. Por otro lado, la calidad de la carga o contenido de contaminantes puede fluctuar ampliamente, cualesquiera que sea su naturaleza.

SECCION DE REACCION.- (1) Se obtienen muy buenos resultados con un solo reactor de características especiales para una amplísima variedad de cargas. (2) El uso de un solo reactor elimina los hornos recalentadores y el calor se suministra mediante precalentamiento de la carga, la corriente de catalizador regenerado y el H_2 reciclado. Cada proceso lo hace empleando técnicas específicas. Además se requiere menos espacio. (3) Las condiciones de operación van de bajas a moderadas. Solo cuando se manejan altas capacidades estas son serenas, además de que la regeneración ocuparía una sección aparte.

SECCION DE REGENERACION.- (1) Para capacidades que no sean muy elevadas el sistema de regeneración funciona separadamente del reactor, es decir, no hay que parar la operación para regenerar el catalizador. Las técnicas de regeneración y elevación del catalizador son particulares de cada proceso.

(2) La continuidad del proceso estará en función de su flexibilidad para retirar el catalizador deteriorado.

CATALIZADOR.- (1) El catalizador del proceso TCR ha de ser de características tales que permitan el descenso por gravedad y/o mediante un sistema de chapa de presión (son pequeñas esferas) y que a la vez presenten resistencia al desgaste por fricción o impacto.

El catalizador del Hiperforming varía en la forma y en la composición respecto al del TCR, pero por circular en forma similar (aunque con técnica diferente) debe presentar características físicas similares de manejo, aunque bien podría no necesitarlas dada la mejor técnica de manejo de sólidos que emplea.

FACTORES LIMITANTES DE LOS PROCESOS REPRESENTATIVOS.

Enseguida se enlistarán los factores limitantes o cuellos de botella considerados como más importantes, de cada uno de los procesos agrupados por el tipo de lecho que emplean.

Para la búsqueda de dichos factores limitantes se tomó en cuenta: (I) Tipo de carga. (II) Pretratamiento. (III) Sección de reacción. (IV) Catalizador. (V) Sección de regeneración. (VI) Tratamiento del reformado o estabilización. (VII) Producto: Calidad y rendimiento y (VIII) Variables y condiciones de operación.

(I) PROCESOS DE REFORMADO CATALITICO DE LECHO FIJO:

Solo se hace la presentación de los cuellos de botella de los procesos considerados como representativos en el reformado catalítico; los que no caigan dentro de esta denominación se agrupan alrededor del proceso elegido para dar la explicación.

CICLOVERSION

Por ser el primer proceso comercial de reformado catalítico se dan, aparte de los factores limitantes encontrados, algunas explicaciones adicionales.

TIPO DE CARGA.—Para producir xilenos, (BTX), ha de ser de tipo nafténica.

PRETRATAMIENTO.— Si lo requiere para eliminar azufre y otros contaminantes.

SECCION DE REACCION.— Se trabaja con un solo reactor y el efecto endotérmico se contrarresta solo con el precalentamiento antes de la entrada al reactor en operación, lo que afecta directamente la capacidad y la calidad de la producción.

CATALIZADOR.— Es alúmina natural y requiere poca preparación lo que baja su costo. Esto puede ser una ventaja mal entendida si se toma en cuenta que produce reformados ya estabilizados de solo 52.2 a 68 octanos sin TEL, que aumentan a 73.3

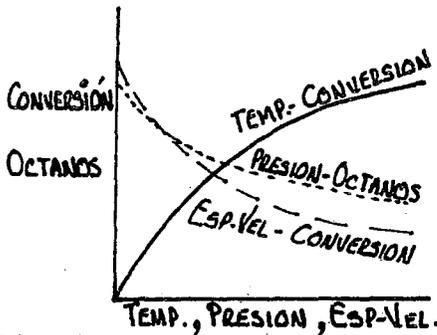
y 83.3 octanos con 3.0 c.c. de TEL/gal. Además es susceptible de envenenamiento por la presencia de azufre y otros contaminantes, esto es lo que hace necesario el pretratamiento. Su duración es de 50 000 a 100000 barriles por tonelada.

SECCION DE REGENERACION.- Uno de los dos reactores del proceso de Cicloverción se regenera mientras que el otro está en operación. La regeneración se efectúa inyectándole vapor sobrecalentado mezclado con aire que quema el carbón depositado sobre el catalizador. El equipo necesario puede apreciarse en la fig. 3.11.

ESTABILIZACION.- La estabilización del reformado se logra removiendo una fracción ligera, otra pesada o ambas. Consta de dos columnas, una fraccionadora que elimina los fondos y otra estabilizadora. Normalmente, el equipo de esta sección es de diseño convencional, es decir, se diseña de acuerdo a las necesidades específicas del proceso que se trate. Nótese que no hay tanque separador líquido-gas.

PRODUCTO.- En la tabla 3.3 se advierte que para una variación de 99 grad.F en la temperatura de entrada al reactor, (a espacio velocidad constante e igual a 1.0 y presión constante igual a 500 psig), se obtienen rendimientos de reformado debutanizado respecto a la carga, de 95.6% en volúmen a 875 grad.F y de 88.7% en volúmen a 974 grad.F. En la misma tabla se dan las características de calidad de ambos productos obtenidos.

VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACION.- Las principales variables de proceso son: Temperatura, presión y espacio velocidad. Las altas temperaturas incrementan el grado de conversión. Las bajas presiones incrementan la olefinidad de la gasolina obtenida, lo que eleva el nivel de ocyanos del producto. Incrementando el espacio velocidad a presión y temperatura constantes disminuye el grado de conversión.



En la figura 4.1 se muestra gráficamente y de forma generalizada la relación de las variables de proceso mencionadas líneas arriba.

FIG 4-1 EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPAI. SOBRE LA CONVERSION Y EL OCTANAJE. PLATFORMING

Este proceso marcó el inicio del avance tecnológico en los procesos de reformado catalítico de lecho fijo pues aunque involucra algunas limitaciones, es notable la eliminación de otras muy importantes que hicieron del Platforming el proceso a seguir. Veamos sus limitaciones y algo de información adicional.

TIPO DE CARGA.— Para producir xilenos, (BTX), ha de ser de naturaleza nafténica.

PRETRATAMIENTO.— Si lo requiere. Normalmente este se da mediante el proceso de Unifining, que se acopla perfectamente al diseño del Platforming.

SECCION DE REACCION.— Se trabaja con tres o más reactores en serie y el efecto endotérmico del reformado se contrarresta con calentamiento previo a la entrada de cada reactor. Esto eleva la capacidad y la calidad de la producción.

CATALIZADOR.— Es Pt/Al_2O_3 y su costo (en 1952) se estimó en 10 centavos dólar por barril alimentado. Su duración varía de 12.9 a 50.3 barriles por libra de catalizador. Su selectividad es marcadamente alta para la deshidrogenación de naftenos y la deshidrociclización de parafinas.

SECCION DE REGENERACION.— No tiene.

ESTABILIZACION.— En esta sección se incluye un separador líquido-gas y es de aquí de donde nace una nueva variable de proceso: La Velocidad de Reciclado de Gas H_2 . Además del separador está la columna estabilizadora, un compresor para reciclar el H_2 y un estabilizador para el H_2 .

PRODUCTO.— En la tabla 3.5 pueden verse los datos de rendimiento

to y calidad de productos para una misma carga a condiciones de operación leves (platformado 1), moderadas (platformado 2) y severas (platformado 3). Vea como al aumentar la severidad aumenta también el octanaje (o contenido de aromáticos) de los productos obtenidos disminuyendo el rendimiento.

VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACION.- Las variables son: Temperatura, presión, espacio velocidad y velocidad de reciclado de H₂. En las tablas de la 4.1 a la 4.4 se puede ver el efecto de las variables sobre rendimiento y calidad. Los efectos de presión y temperatura se estudiaron sobre una nafta de -- destilación directa con IBP=350 grad.F extraída de una mezcla de crudos parafínico y nafténico. Los efectos del espacio velocidad sobre una mid-continent con rango de 230 a 395 grad.F.

TABLA 4.1 - EFECTO DE LA TEMPERATURA

CORRIDA No. —	CARGA	1	2	3	4
TEMPERATURA PROM. DEL CAT. (°F)	—	813	843	873	903
RENDIM. DE CA + LIQ. (% VOL. DE CARGA)	100.0	98.0	96.8	95.0	91.6
R. V. P.	5.5	6.0	6.7	8.3	11.4
OCTANOS SIN TEL. (F-1)	60.8	67.5	74.0	80.5	89.0
OCTANOS CON 3CC DE TEL. (F-1)	80.2	85.0	88.0	92.5	98.5
OCTANOS (F-2) SIN TEL.	60.7	65.0	70.0	75.5	82.0
OCTANOS (F-2) CON 3CC. DE TEL.	80.0	82.0	85.0	88.0	91.5
% DE AROMÁTICOS EN EL PRODUCTO	9	19	27	35	45
% ARRIBA DE 212°F	31	34	36	41	46
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO (G.F./bbf.)	—	166	318	420	466

TABLA 4.2 - EFECTO DE LA PRESIÓN DE OPERACIÓN

CORRIDA No. —	CARGA	1	2	3
PRESIÓN (PSIG)	—	500	700	900
RENDIMTO. (% VOL. DE CARGA):				
CA + PLATFORMADO	—	92.6	92.9	93.2
CS + PLATFORMADO	—	86.5	86.1	83.5
PLATFORMADO DE 10 LB. DE R.V.P.	—	97.3	96.4	92.4
Nº. DE OCTANOS DEL PLATFDO. DE 10 LB.:				
(F-1) SIN TEL	90.6	85.1	84.1	84.8
(F-1) + 3 CC DE TEL.	52.8	95.2	94.3	94.9
% DE AROMS. EN BASE A LA CARGA.	7.1	53.9	47.9	45.4
% ARRIBA DE 212°F + PÉRDIDAS	0	12.7	18.9	22.7
PRODUCCIÓN DE H ₂ CF/bbf	—	685	488.	287.

TABLA 43- EFECTO DEL ESPACIO VELOCIDAD - CATAL. "A"

PRUEBA No. _____	CARGA	1	2	3	4
L. H. S. V. (ESPACIO-VELOCIDAD)	—	4.9	3.9	3.0	1.9
C4 + RENDIMIENTO, (% VOL.)	—	95.6	95.4	95.1	94.1
R. V. P.	—	4.5	5.2	6.4	6.9
OCTANOS F-I (SIN TEL.)	35	70	74	76.5	82
OCTANOS F-I CON 300 DE TEL.	59.5	86	89	90.5	93
% DE AROMÁTICOS EN EL PROD.	7	37	39	39.5	41
% ARRIBA DE 212°F + PÉRDIDAS	—	8.3	13.5	16	24
PRODUCCIÓN DE H ₂ (C.F./661)	—	495	475	470	430

TABLA 44- EFECTO DEL ESPACIO VELOCIDAD - CATAL. "B"

PRUEBA No. _____	CARGA	1	2	3
L. H. S. V. (ESPACIO-VELOCIDAD)	—	2.0	3.0	4.0
C4 + RENDIMIENTO, (% VOL.)	—	91.8	93.9	95.1
R. V. P.	—	12	10	6.9
OCTANOS F-I SIN TEL.	35	85	81	76
OCTANOS F-I CON 300 DE TEL.	59.5	95	93	90
% DE AROMÁTICOS EN EL PRODUCTO.	7	43	40.5	38
% ARRIBA DE 212°F + PÉRDIDAS	—	32	25	17

NOTA.- Cabe explicar que después de la sección de estabilización se emplea el proceso UDEX de extracción por solventes - que permite separar la fracción aromática (BTX) con un 25% de xilenos de los cuales se recupera alrededor del 80%.

PLATFORMING - REFORMING

Ambos procesos son de la U.O.P. Co. y el Reforming no es otra cosa que un Platforming modificado.

Si comparamos los procesos en cuanto a sus factores limitantes veremos que la diferencia básica se localiza en los tipos de nafta que uno y otro pueden procesar. El pretratamiento para eliminar azufre y otros contaminantes, la sección de reacción, el catalizador, la sección de regeneración, las variables de proceso, las condiciones de operación y los pro-

ductos obtenidos son todos similares; inclusive la sección de estabilización.

La modificación hecha al Platforming para llegar al Rexforming hace que podamos cargar naftas nafténicas, altamente parafínicas o intermedias obteniendo elevados rendimientos de producto reformado con alto contenido de aromáticos (comparar las últimas columnas de las tablas 3.5 y 3.18).

PLATFORMING - CATFORMING - HOUDRIFORMING

Los procesos de Catforming y Houdriforming, como puede verse en la descripción hecha en el capítulo III, son tan parecidos al Platforming que no existen diferencias básicas en el análisis de factores limitantes, a no ser que se considera un sistema de regeneración en el Catforming que se usa ocasionalmente, (lo que aumenta al doble la vida del catalizador de Pt/Al_2O_3 respecto al Platforming), se diría que estos tres procesos son iguales, ya que el Houdriforming difiere solo en que su catalizador no tiene alúmina. Esto puede comprobarse al comparar los tres diagramas de flujo de proceso.

ULTRAFORMING - SBK - POWERFORMING

Observando los diagramas de flujo de los tres procesos se advierte que las únicas diferencias consisten en que el diseño de las diferentes secciones de proceso es convencional. Los tres procesos presentan una sección de pretratamiento, secciones similares de reacción y regeneración y de estabilización del reformado. Visto así, estos procesos son representativos de la conjunción de la Cicloverción y del Platforming, que aportan, respectivamente, el sistema de regeneración mediante el reactor de balance y el catalizador de Pt más el reciclado de H_2 como una variable de proceso.

De los tres se considera mejor al Ultraforming desde el punto de vista de características del catalizador, pues este presenta alta selectividad tanto para la deshidrogenación de nafta

nos como para la deshidrociclización de parafinas, lo que le da mayor flexibilidad en cuanto a la naturaleza de las naftas que puede cargar. El proceso SBK también emplea un catalizador de Pt/Al_2O_3 con propiedades similares pero de menor alcance. Esto puede comprobarse mediante las tablas 3.10, 2a. columna y 3.13 y 3.14, donde a partir del mismo tipo de nafta se obtienen mejores resultados para el Ultraforming.

HOUDRIFORMING -- ISO-PLUS HOUDRIFORMING

Ambos son de la Houdry Process Corp., y la relación que existe entre ellos puede explicarse en términos similares a los empleados en Platforming/Rexforming de la U.O.P. Co. y que consisten básicamente en el aprovechamiento de las propiedades del catalizador empleado para aumentar la flexibilidad del proceso original de reformado.

Ambos usan catalizador de Pt con la más alta selectividad orientada hacia la reacción de deshidrogenación de naftenos, y con otra selectividad si no tan alta sí muy importante, orientada hacia la deshidrociclización de parafinas. Hay otras reacciones como la isomerización de parafinas, que son muy importantes en la producción de gasolinas de alto octano, pero no lo son en la producción de aromáticos y especialmente en la producción de xilenos.

Estas propiedades de los catalizadores usados son las que hicieron posible la derivación de tres diferentes rutas de Houdriforming: Ruta 1.- Iso-plus Houdriforming con Houdriforming separado para el refinado parafínico. Ruta 2.- Iso-plus Houdriforming con reciclado del refinado parafínico. Ruta 3.- Iso-plus Houdriforming con reformado térmico del houdriformado. Observando la tabla 3, 8, 2a. columna, y comparándola con las tablas 4.5 y 4.6 incluidas líneas abajo, podemos ver que las naftas tratadas mediante Houdriforming y por las tres rutas de Iso-plus Houdriforming son parafínicas con alto contenido de naftenos, lo que permite hacer una comparación válida de los productos obtenidos. De la comparación puede verse que la

TABLA 4.5

CARACTERÍSTICAS DE LA CARGA AL REFORMADOR
DE BUALESQUIER RUTA DE 150 PLUS HOUDRIFORMING

Grav. Esp., °API	51.0
Destilación, °F	
IBP	200
10 %	230
50 %	295
90 %	365
EBP	394
Azufre, % peso	0.125
Octanos F.I., sin TEL.	54.1
Composición % vol.	
Parafinas	46
Olefinas	0
Naftenos	37
Aromáticos.	17

TABLA 4.6

RENDIMIENTOS COMPARATIVOS Y CORRIENTES DE PROCESO
DE LAS RUTAS DE ISO-PLUS HOUDRIFORMING

	HOUDRIFORMING MAS EXTRACCIÓN DE AROMÁTICOS		HOUDRIF. MAS REFORMADO TÉRMICO	
	RUTA 1	RUTA 2	RUTA 3	
ALIMENT. AL PRETRATADOR, (BPSD)	6600	6600	6600	
REFINADO REICLADO (PARAFINAS)	—	3531	—	
ALIMENTACIÓN TOTAL AL REFORMADOR	6600	10131	6600	
RENDIMIENTOS DE REFORMADO:	BPSD	%	BPSD	%
Reformado C ₅ +	5003	75.8	8753	86.4
Butanos	271		574	271
Gas combustible, (F.O.E.)	422		818	422
Octanos reformados F-1 sin TEL.	87		83	87
Carga al debutanizador	—		9327	6171
CARGA AL DESENTANIZADOR	6171		7068	—
CORRIENTE DE BY-PASS AL DCS.	—		1685	—
CARGA AL ABSORBEDOR DE AROMÁTOS.	5603		6545	—
CONCENTRADO DE AROMÁTICOS.	3174		3014	—
REFINADO, (PARAFINAS)	2429		3531	
RENDIMIENTO DEL 2º PASO DE REFORMADO.	HOUDRIFORMING DEL REFINADO PARAFÍNICO	BPSD	%	REF. TÉRMICO DEL REFORMADO CATALÍTICO
Reformado, C ₅ +	1932	79.54	—	4807
Polímero pesado	—		—	33
Butanos	246		—	143
Butanos recup. para polimén. cat.	—		—	273
Propanos.	—		—	183
Gas combustible, (F.O.E.)	293		—	491
Octanos reformados F-1, sin TEL.	81		—	99.6
Gasolina de Polim. catalítica	—		—	328
RENDIMIENTOS GLOBALES	BPSD	%	BPSD	%
GASOLINA LIBRE DE BUTANOS	5403		5222	5135
BUTANOS ADIC. PARA PVR=10 lb.	590		529	536
TOTAL DE GASOLINA DE PVR=10 lb.	5993		5751	5671
EXCESO DE BUTANOS	*73		45	*122
GAS COMBUSTIBLE, (F.O.E.)	715		818	913
OCTANOS F-1 SIN TEL PARA GASOLINA DE PVR=10 lb.	100		100	100

* BUTANOS EXTERNOS REQUERIDOS

nafta cargada a las tres rutas Iso-plus es de menos calidad que la otra, aún así, los rendimientos y el nivel de octanos obtenidos fueron mejores para las rutas Iso-plus.

Estos resultados son de mucha importancia para la producción de gasolinas de alto octano, y aunque los niveles de octanos tienen mucho que ver con el contenido de BTX no hay una relación directa que indique que dos gasolinas del mismo nivel de octanos obtenidos de naftas de diferente naturaleza tengan el mismo porcentaje de aromáticos. Esto hace que sea necesario asegurar cargas nafténicas para obtener el máximo rendimiento posible de aromáticos, sin que esto quiera decir -- que no puedan usarse cargas parafínicas para obtener altos rendimientos de BTX.

De las tres rutas Iso-plus podemos hacer la comparación de las dos primeras (principalmente la segunda) con el Rexforming en el sentido de que la característica importante consiste en una corriente reciclada para su nueva reformación.

De las ocho partes estudiadas para buscar los factores limitantes de mayor importancia en cada proceso, se conservan -- dos al pasar del Houdriforming al Iso-plus, y son:

PRETRATAMIENTO. -- Losigue requiriendo para eliminar azufre y otros contaminantes.

SECCION DE REGENERACION. -- No se muestra en los diagramas, lo que puede considerarse un indicio de la poca importancia que se le da tanto en el Houdriforming como en el Iso-plus. Esta poca importancia se debe a que el catalizador mismo no precisa, según sus fabricantes, de regeneración. Ni siquiera se mencionan los posibles trastornos operacionales, que entre otras cosas, podrían depositar cantidades excesivas de carbón, obstruyendo al catalizador.

Considerando todos los factores limitantes posibles, sin duda hay que analizar lo que en un momento dado podría ser determinante: La Inversión Inicial. Basta ver el aumento en la

cantidad de equipo y sus consecuencias operativas para entenderlo. Dentro de lo caro que podrían resultar estas tres rutas, es la tercera de ellas la que más se practica y se debe a que las refinerías con equipo disponible de reformado térmico disminuyeron considerablemente su inversión empleándolo en la etapa posterior al Houdriforming.

En la tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos mediante el reformado térmico de dos diferentes houdriformados.

TABLA 4.7

ISO-PLUS NONREFORMING
LUTA-2

RENDIMIENTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL REFORMADO TERMICO DE DOS REFORMADOS CATALITICOS.

CARGA:

REF. CAT. DE 84 OCTS: REF. CAT. DE 89 OCTS:
SIN TEL OBTENIDO DE SIN TEL OBTENIDO DE
NAFTA EAST TEXAS NAFTA EAST TEXAS
(260-385°F) ASTM (260-385°F) ASTM

	% PESO	% VOL.	% PESO	% VOL.
RENDIMIENTOS:				
Reformado, Cst	74.5	71.8	81.0	78.6
Alquitran	5.6	4.5	3.9	3.2
Gas seco, C ₃ y ligeros	13.8	—	10.1	—
Pentenos	2.4	2.9	2.5	3.1
Hexanos	2.0	2.6	2.1	2.7
Butenos	3.6	4.8	3.1	4.1
Butanos	2.5	3.5	1.9	2.7
Propeno	2.8	—	2.5	—
Polimeriz. cat. potencial, (calculada), (*)	5.0	5.4	4.3	4.7
CARACTERÍSTICAS:				
Grav Esp. 9APJ	Cst 39.2	POLIMERO PESADO 8.5	Cst 39.2	POLIMERO PESADO 9.6
Destilación ASTM, °F.				
IBP	130	465	134	492
10 %	205	516	208	520
50 %	298	592	296	587
90 %	364	—	364	700
EBP	426	—	420	—
RVP	3.5	—	3.2	—
Octanos:				
F-I, sin TEL, de Cst	99.6	—	100	—
F-I, sin TEL de Cst y Polim. cat.; (calc.)	100	—	100.3	—
COMPOSICIÓN DEL DET. Cst LIBRE DE POLIM. PESADO:				
Parafinas, % vol.	12.2	—	13.1	—
Olefinas, % vol.	5.6	—	4.5	—
Naftenos, % vol.	2.8	—	1.9	—
Aromáticos (alquilbencenos) % vol.	76.3	—	77.4	—
— alquienil % vol.	3.1	—	3.1	—

(*) SE SUPONEN RECUPERACIONES DE 95% PARA BUTENOS, DE 75% PARA PROPENO Y UNA CONVERSIÓN A POLIMERO DEL 90%.

(II) PROCESOS DE REFORMADO CATALITICO DE LECHO FLUIDIZADO:

HIDROFORMING FLUIDO

Más que presentar los factores limitantes de este proceso se hará una relación de los factores limitantes que se eliminan al pasar del diseño de un reactor de lecho fijo a otro de lecho fluidizado. Esto puede verse ya muy claramente desde el - Análisis Comparativo de las ventajas y factores limitantes - de los procesos de lecho fijo, lecho fluidizado y lecho móvil descendente hecho con anterioridad. Enseguida se dan algunas ventajas más de este proceso aclarando que es en el capítulo VI donde se hace la comparación final de los tres tipos de - procesos citados.

Definitivamente, la técnica de manejo de sólidos fluidizados y el catalizador mejorado de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ hicieron posible la completa continuidad del proceso y su gran flexibilidad en - cuanto a los tipos de carga que puede procesar. Consecuencia de ambas cosas son también el mejor control de presión y temperatura.

HIDROFORMADORES FLUIDIZADOS.- El Hidroforming fluido también experimentó cambios que mejoraron su funcionamiento. Inicialmente operó bajo condiciones tales que se superó la eficacia de los procesos existentes entonces, y posteriormente vino la modificación (modelo II) que aumentó aún más la eficiencia del proceso.

MODELO I.- El primer hidroformador fluido fue el que se empleó en Destrehan La., en la refinería de la Pan-Am Southern Corp. (fig. 4.2). Sus características de proceso, catalizador, y otras, se dan en las tablas de la 4.8 a la 4.14.

MODELO II.- La diferencia básica entre los modelos I y II -- del hidroformador fluido se localiza en la forma de contra-- rrestar el efecto endotérmico de la reacción de reformado. El funcionamiento de ambos modelos es prácticamente igual, lo -- que hace suponer que la diferencia es leve, sin embargo se -- obtienen ventajas considerables al pasar del modelo I al II; esto puede verse en las tablas comparativas 4.15 y 4.16 que se explican líneas abajo.

Los datos incluidos en las tablas 4.15 y 4.16 para el modelo I se refieren a diseños posteriores y mejorados respecto al de Destrehan La. Ver figs. 3.20 y 4.2.

aquí cabe aclarar que el modelo II incorpora un material inerte llamado "SHOT" que circula junto con el catalizador y que hace posible transportar económicamente, casi todo el calor de regeneración hacia el reactor. La selección se hizo -- considerando que el material más obvio para circular debería ser una sustancia inerte, similar en tamaño de partícula al -- catalizador mismo y que no presentase problemas al flujo de catalizador ni al proceso. El shot se seleccionó de tal ma--

TABLA 4.8

CONDICIONES DE DISEÑO DEL PROCESO HIDROF. FLUIDO	
CONDICIONES DE REACCIÓN:	
Temperatura de hidroformado, (°F)	930
Pre calentamiento de la nafta, (°F)	940
Pre calentamiento máximo del gas reciclado, (°F)	1300
Presión, (psig)	250
Espacio - vel., (lb de Nafta/h / lb de cat. en el reactor)	0.45
Relación Catalizador - Aceite, (lb de cat. circulado / lb de nafta)	0.35
Velocidad de gas reciclado, (scf / barril de nafta)	6000
Contenido de H ₂ en el gas reciclado, (% mol)	60
CONDICIONES DE REGENERACIÓN	
Temperatura de regeneración, (°F)	1100
Presión, (psig)	260

TABLA 4.9

DISTRIBUCIÓN INICIAL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE CATALIZADOR
PARA HIDROFORMING FLUIDO.

	%
MÁS FINOS QUE 20 MICRONES	5 - 10
DE 20 A 40 MICRONES	> 20
MÁS GROSOS QUE 80 MICRONES	< 30

TABLA 4.10 (HIDROFORMING FLUIDO)

OPERACIÓN A BAJA SEVERIDAD: RENDIMIENTOS DE GASOLINA PARA
MOTOR Y NÚMERO DE OCTANOS.

(BASE: GASOLINA CON R.V.P. = 10 lb. Y UN EBP = 400°F)

No. DE OCTANOS F-1 (sin TEL) →	95	85
ALIMENTACIÓN:		
Velocidad de alimentación de nafta, (barriles/día)	2000	2750
Gravedad específica (°API)	53	53
Octanos F-1 (sin TEL)	60	60
IBP, (°F)	220	220
EBP, (°F)	335	335
PRODUCTOS:		
Rendimiento de gasolina, (% vol.)	87.2	101
Butanos incluidos, (% vol.)	3.2	10
Gasolina, (barriles/día)	1744	2777
Gas seco, (lb/h)	2730	1890
Catalizador depositado, (lb/h)	110	110
NO. DE OCTANOS PARA GASOLINA PARA MOTOR:		
F-1, sin TEL	95	85
F-1, con 3 cc de TEL/Gal.	101	96
F-2, sin TEL	84	76
F-2, con 3 cc de TEL/Gal.	90	85

TABLA 4-11

ALTA SEVERIDAD: RENDIMIENTOS DE GASOLINA PARA AVIACIÓN
Y NÚMERO DE OCTANOS. (HIDROFORMING FLUIDO)

PENTANOS + FRACCIÓN DE EBP = 335°F :

Rendimiento, (% vol.)	74
No. de octanos mezclados F-3, (con 4.6 ml TEL/Gal.)	97
No. índice de mezclado F-4, (con 4.6 ml TEL/Gal.)	165

GASOLINA DE PVD = 716 Y EBP = 335°F :

Rendimiento, incluyendo isopentano, (% vol.)	94.6
--	------

TABLA 4-12

DIMENSIONES DE RECIPIENTES PARA UNA UNIDAD
DE HIDROF. FLUIDO DE 2000 B/D.

	DIAMETRO INTERNO (PIES)	LONGITUD (PULGADAS)	LONGITUD (PIES)
REACTOR	7.0	84.0	70
TOLVA DE CATALIZADOR AGOTADO	2.3	27.6	31
REGENERADOR	3.0	36.0	30
FRACCIONADOR	4.0	48.0	35
ESTABILIZADOR	3.0	36.0	58
TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE CATALIZADOR	6.0	72.0	41
TANQUE DE TRANSFERENCIA DE CATALIZADOR	4.5	54.0	12

TABLA 4-13

SERVICIOS NORMALES REQUERIDOS PARA PRODUCIR UNA GASOLINA CON RVP = 10 lb,
EBP = 400°F Y 95 OCTANOS F-1 SIN TEL. POR HIDROF. FLUIDO

VAPOR CONSUMIDO:

400 psig, (lb/h) 4 400

125 psig, (lb/h) 2 650

VAPOR PRODUCIDO:

250 psig, de 98% de calidad, (lb/h) 3 250

30 psig, (lb/h) 2 650

AGUA DE ENFRÍAMIENTO :

de 90°F (ΔT = 30°F ⇒ T₂ = 120°F), (Gal/min) 1 680

AGUA ALIMENTADA AL HERVIDOR, (Gal/min) 7

POTENCIA :

Impulsión y alumbrado, (KW) 130

GAS COMBUSTIBLE (EQUIVALENTE A ACEITE COMBUSTIBLE):

Hornos, (barriles/día) 160

Compresores de aire y gas, (barriles/día) 20 110

TABLA 4.14

COSTOS ESTIMADOS DE OPERACIÓN PARA PRODUCCIÓN GASOLINA CON $RVP = 10$ lb. Y UN $EBP = 400^\circ F$. A PARTIR DE LA ALIMENTACIÓN DADA EN LA TABLA 4.10 MEDIANTE HIDROFLUIDO

No. de OCTAVOS F-3 SIN TEL →	95	85
VELOCIDAD DE ALIMENTACIÓN DE NAFTA, (barriles/día)	2000	2750
COSTOS DE OPERACIÓN, (\$) (cálculo a 75¢/barril alimentado)		
Servicios	15	12
Catalizador	5	4
Trabajo (Mano de obra)	8	6
Mantenimiento y otros.	12	8
	40	30
Credito por gas combustible.	15	8
Neto.	25	22

nera que al añadirlo en la corriente de sólidos fluidizados como diluyente las dimensiones del sistema de manejo del catalizador no aumentasen en la proporción de la masa del shot adicionado para evitar diseños de costos excesivos. Las líneas no son gran problema, pero doblar o triplicar el tamaño de un recipiente sería muy caro. Este problema se resolvió al emplear un material inerte más denso y de mayor tamaño que el catalizador.

VENTAJAS DEL USO DEL SHOT.-(1) El shot se asentará a través de un lecho fluido de catalizador a velocidad relativamente alta, lo que hace que la velocidad de transporte de calor del regenerador al reactor sea mayor. Esto es determinante para que el costo del reactor se afecte solo levemente respecto al modelo I. (2) Es posible controlar independientemente la velocidad de retiro o suministro de shot y de catalizador en el reactor.

El hecho de que el shot y el catalizador puedan transportar juntos todo el calor de regeneración disponible hacia el

reactor es una reducción considerable en el calor requerido de la corriente de gas reciclado. Ahorra inversiones en compresión, hornos, cambiadores de calor, agua de enfriamiento y energía eléctrica. Además, una baja temperatura de precalentamiento de gas reciclado permite combinarlo con la nafta -- alimentada de modo que todo el precalentamiento pueda ser realizado en un tren simple de cambiadores. Otra característica del uso del shot es que incrementa la flexibilidad del ya antes flexible proceso fluidizado. Esto se ve en la facilidad con que una unidad modelo II puede manejar las variaciones -- posibles y normales que ocurren en la deposición de carbón -- por cambios en la alimentación, así, si se alimenta una nafta que da un rendimiento de carbón mayor al de diseño entonces la velocidad del catalizador es reducida abajo del valor de diseño para así compensar la baja calidad de la alimentación, mientras que la velocidad de circulación del shot es incrementada para mantener constante el transporte de calor -- hacia el reactor, que opera isotérmicamente.

Veamoslo por partes:

TIPO DE CARGA.-(1) Es importante aclarar que el Hidroforming fluido puede tratar cualquier tipo de carga obteniéndose buen rendimiento y alta calidad de producto, es decir, con alto nivel de octanos, el cual está dado por el contenido de aromáticos; parafinas isomerizadas, deshidrogenadas y deshidrociclizadas; olefinas, etc.; esta versatilidad se debe exclusivamente a las propiedades del catalizador empleado.

PRETRATAMIENTO.-(1) No lo requiere en absoluto debido a la completa continuidad que dan la técnica de manejo de sólidos fluidizados y el sistema de regeneración separada.

SECCION DE REACCION.-(1) Se emplea un solo reactor, lo que disminuye el área de proceso requerida. (2) Se eliminan los hornos recalentadores al suministrar el calor necesario para la reacción mediante la nafta y el gas reciclado precalentados, el catalizador regenerado y el shot (en el modelo II).

(3) Es absolutamente continuo. El reactor está diseñado para retirar el catalizador agotado y/o adicionar catalizador ---

TABLA 4.15

HIDROFORMING DE UNA NAFTA VIRGEN WEST TEXAS (250-325°F)
PARA PRODUCIR G3+ GASOLINA DE 92 OCTANOS SIN TEL (MÉTODO DE
INVESTIGACIÓN ASTM D 908) EMPLEANDO AMBOS HIDROFORMADORES.

	MODELO I	MODELO II
REACTOR:		
Presión, (psig)	200	200
Temperatura, (°F)	895	900
Gas Reciclado - velocidad, (c.f./bbl)	4700	2000
Temp. de precalentamiento, (°F)	1200	1000
Nafta - Temp. de precalentamiento, (°F)	1000	1000
SÓLIDOS EN CIRCULACIÓN, (lb/lb de nafta alimentada)		
Catalizadores, (relación catalizadores - aceite)	1.0	0.6
Shot, (relación shot - aceite)	-	3.1
REGENERADOR:		
Presión, (psig)	200	200
Temperatura, (°F)	1125	1125
Servicio del Serpentin de enfriamiento, (BTU/lb de Alim.)	100	-
Aire normal, (c.f./bbl de Alimentación)	541	685

TABLA 4.16 MODELOS I Y II DE HIDROF. FLUIDO:

COMPARACIÓN DEL EQUIPO PRINCIPAL Y SERVICIOS

DISEÑO	MODELO I	MODELO II
COMPRESOR, (Potencia al freno, HP):		
Aire	3 100	3 900
Reciclado	2 400	800
Total	5 500	4700
HORINDS, (valor total absorbido 106 BTU/h)	125	75
TRANSF. DE CALOR, Superficie, (ft²)	50 000	32 000
ÁREAS DEL REACTOR, (lb)	620 000	380 000
SERVICIOS - SECC. DE REFORMADO:		
Potencia, KW	4 900	3 200
Agua de enfriamiento, GPM	5 900	5 100
Vapor, (lb netas/hora)	1 500	5 100

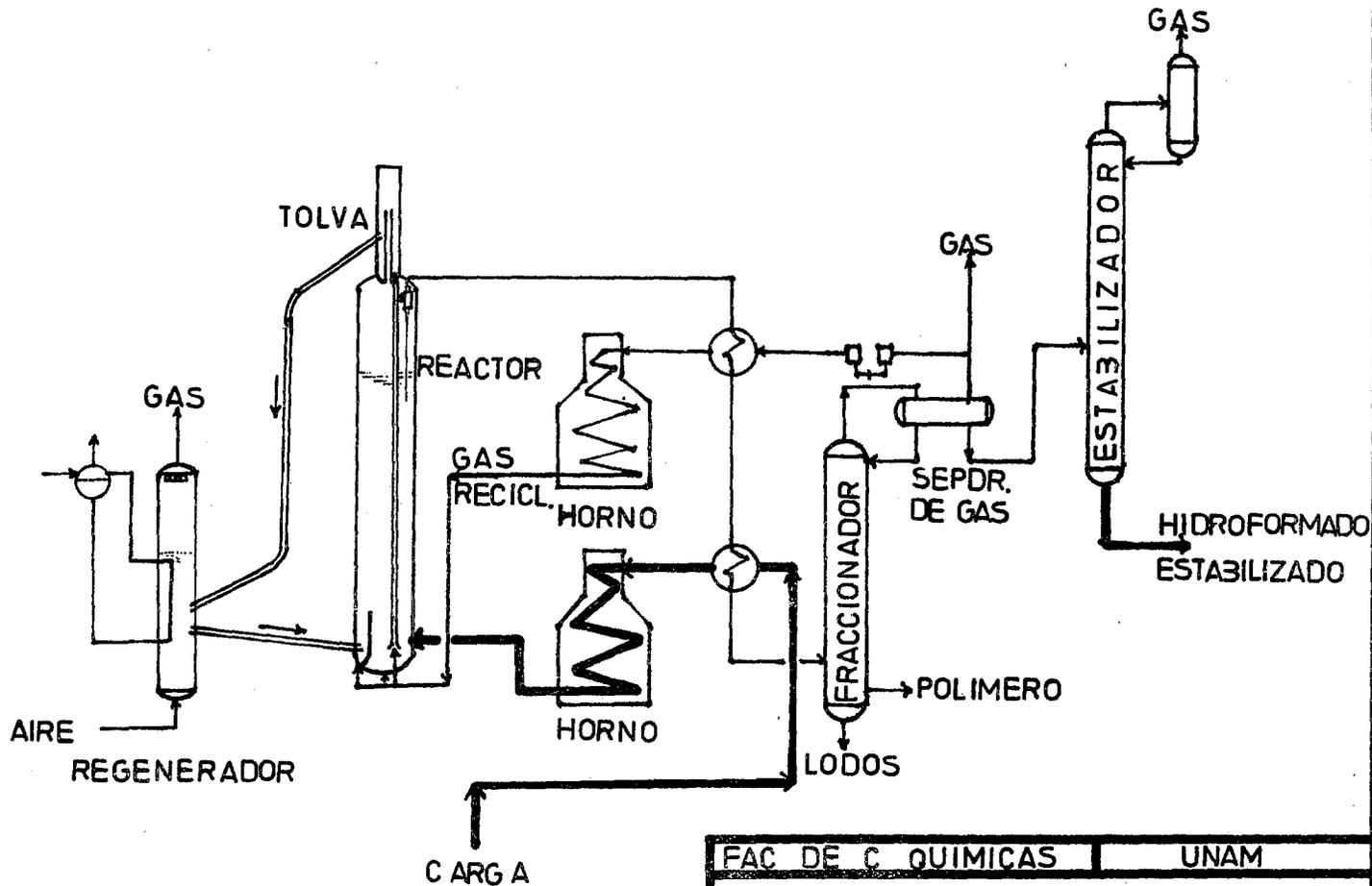
fresco (y/o shot en el modelo II) sin interrumpir la operación. (4) En el modelo II la nafta y el gas reciclado se precalientan juntos en un solo horno.

CATALIZADOR.- (1) Es de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ con aproximadamente 10% de MoO_3 ; su distribución inicial de tamaño de partícula se da en la tabla 4.9. (2) Es muy resistente al desgaste por fricción o colisión. (3) Su desgaste o costo varía con la severidad de operación, es decir, con el nivel de octanos deseado. (4) Su velocidad de flujo se controla mediante una llave macho y la inyección de gas empleadas en el tubo elevador de catalizador agotado. (5) El nivel de lecho fluidizado se controla con válvulas corredizas (correderas o distribuidores).

En el regenerador del modelo I la temperatura es controlada mediante la variación del nivel del lecho de catalizador, esto hace variar la altura de los tubos del generador de vapor sumergida en el lecho, y por lo tanto también el área de transferencia. (6) La técnica de sólidos fluidizados precisa de un tanque de almacenamiento y un tanque con sistema educador de catalizador fresco para asegurar la continuidad del proceso. (7) No se envenena con azufre ni con agua.

SECCION DE REGENERACION.- (1) Es del tipo separada y también funciona bajo la técnica de sólidos fluidizados. (2) El diseño del regenerador varía con el modelo; en el modelo I se le inserta un generador de vapor de tubos verticales sumergidos total o parcialmente en el lecho para aprovechar el calor de regeneración que no puede transportarse al reactor. En el modelo II el generador de vapor se elimina debido a que no hay excedente de calor.

SECCION DE TRATAMIENTO DEL REFORMADO, (ESTABILIZACION).-En la fig. 4.2 podemos ver que es similar a las descritas con anterioridad. Incluye un fraccionador del que se hace la última separación de catalizador de reformado y cuyo acumulador de reflujo viene a ser el separador de las corrientes líquida y gaseosa. Un compresor de gas reciclado y la columna estabilizadora.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
UNIDAD DE HIDROFORMING-MODELO I	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-4.2	MEXICO DF

PRODUCTO.- Un hidroformador fluido puede trabajar a severidad des altas o bajas, dando productos necesariamente diferentes como se ve en las tablas 4.10 y 4.11, para una misma alimentación. En la tabla 4.17 se dan rendimientos típicos para el modelo II.

VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACION.- Estas son: Temperatura, presión, espacio velocidad y velocidad de gas reciclado. Sus valores se dan en las tablas 4.8 y 4.15 .

TABLA 4-17

ALIMENTACIÓN Y RENDIMIENTOS TÍPICOS DEL MODELO II DE HIDROFORMADOR FLUIDO.

ALIMENTACIÓN :

Tipo, (Procedencia)	NAFTA SOUTH LOUISIAN
Grav. Específica, (°API)	54.4
Rango de ebullición, (°F)	210 - 375

RENDIMIENTOS EN LA PRODUCCIÓN DE C₅+GASOLINA DE 95 OCTANOS (MÉT. DE INVESTIGACIÓN ASTM D 908), EN PTJE. DE LA ALIMENTACIÓN

C ₅ +, (% volumen)	80.6
C ₄ , (% volumen)	5.8
Gas Seco, (% peso)	9.5
Carbón . (% peso)	1.1

(III) PROCESOS DE REFORMADO CATALITICO DE LECHO MOVIL
DESCENDENTE.

Se toman como procesos representativos al TCR y al hiperforming, los cuales se detallarán un poco más para complementar la descripción hecha en el capítulo III.

REFORMADO CATALITICO TERMOFOR - TCR

PRETRATAMIENTO.- No lo requiere pues los contaminantes son eliminados continuamente gracias al sistema separado de regeneración del catalizador. Lo único que se hace a la nafta alimentada es quitarle los hidrocarburos ligeros mediante un absorbedor.

SECCION DE REGENERACION.- (1) Requiere un solo reactor, lo que elimina equipo auxiliar. (2) El efecto endotérmico se contrarresta suministrando calor mediante las corrientes que llegan al reactor. (3) No usa shot, lo que hace necesario elevar la temperatura de precalentamiento de la nafta y gas reciclado hasta 900 y 1150 grads.F respectivamente. (4) Para una unidad de 15 000 b/d el reactor tendrá aproximadamente un diámetro de 11.0 ft.

CATALIZADOR.- (1) La gel sintética de MoO_3/Al_2O_3 circula bajo un sistema presurizado formando un lecho compacto. (2) Opera con baja presión parcial de H_2 , lo que ayuda a disminuir la velocidad de reciclado de gas. (3) La rapidez de regeneración es ajustable a las necesidades. (4) Promueve excelentemente la desulfurización. (5) Posee alta resistencia física para soportar la técnica empleada de manejo de sólidos. (6) La presencia de agua disminuye considerablemente los rendimientos, por lo tanto hay que eliminarla del gas reciclado después de remover el H_2S en los absorbedores.

SECCION DE REGENERACION.- En el subtítulo -- FLUJO DE CATALIZADOR -- en la sección del TCR del capítulo III, se dan algunos datos de la sección de regeneración y aquí se complementa: (1) La continuidad del TCR se basa en el sistema separa-

do de regeneración. El sistema reactor-regenerador debe tener entre su equipo auxiliar un depósito de almacenamiento para el catalizador caliente en caso de paro; un depósito para almacenar el catalizador fresco y un elutriador para retirar los finos de la corriente de catalizador. (2) Se instala un generador de vapor de serpentín en el horno de regeneración para aprovechar el calor excedente. (3) Para una capacidad de 15 000 b/d el horno quema 2000 lb/h de coque al pasar 25 tons/h de catalizador. (4) La temperatura se controla regulando el contenido de O_2 en la mezcla combustible e intercalando serpentines de enfriamiento entre las zonas de quemado.

ESTABILIZACION.— El estabilizador de producto es un depropanizador cuya cabeza es gas combustible y sus fondos son C_{4+} reformado. El diagrama original incluye dos torres de redestilado para obtener gasolina para motor de alto octano y polímero; en la fig. 3.21 estas no se incluyen debido a que en la operación para producir aromáticos el reformado estabilizado iría a un sistema de extracción selectiva (como el UDEX, ver Platforming figs. 3.12 a/b ó Generalidades fig. 2.2).

PRODUCTO.— La tabla 4.18 complementa a la 3.20. En ellas se pueden ver las características de cinco diferentes cargas y sus respectivos productos.

VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACION.— Se detallan ampliamente en TCR, capítulo III.

TABLA 4-18

CARACTERÍSTICAS DE CINCO ALIMENTACIONES Y SUS RENDI-
MIENTOS PARA EL PROCESO TCR.

ALIMENTACIONES:	TIGÜ-PETROLIO NAFTA PARAFI- NICA DE COLOMBIA.	NAFTAS MEZ- CLADAS DE TEXAS.	NAFTA WEST TEXAS DE- PELTANIZA- DA.	NAFTA CALI- FORNIA (WILMING- TON).	NAFTAS COMBI- NADAS: 54% DE DESTA. DIRECTA + 46% DE COMB. DE COND. DE WIL- MINGTON).
GRAU. ESP. 99AP	54.6	56.8	57.6	45.9	46.3
No. de bromos - (Norwood)	0.9	3.0	1.7	1.0	36.7
Olefinas, % vol.	0.7	2.2	1.1	0.8	30.3
Aromáticas, % vol.	11.3	8.8	15.9	16.0	14.7
Azufre, % peso	0.032	0.084	0.17	0.15	0.59
No. DE OCTANOS F-1:					
sin TEL.	33.0	50.8	61.2	55.0	65.2
+ 3 cc TEL / gal.	60.6	68.4	75.2	71.5	75.4
DESTILACIÓN ASTM, °F.					
IBP	177	128	166	166	225
10 %	265	198	189	264	266
50 %	298	268	212	338	314
90 %	337	338	257	380	368
EBP	380	384	295	401	400
RENDIMIENTOS:					
COND. DE REFORMADO:					
Presión (psig)	175	175	175	175	175
Esp.-Vel. (Vol. de Nafta / vol. de cat.)	0.88	0.72	0.70	0.50	0.80
Temperatura promedio en el reactor (°F)	986	982	969	985	955
Relación Gas Reciclado / Nafta	6.0	9.4	6.4	9.0	5.9
H ₂ en el gas reciclado, (% mol)	50	60	67	49	50
Temp. de Gas Recic. (°F) <small>A LA SALIDA DEL HORNO</small>	1090	1070	1070	1050	987
Temp. de la Nafta (°F) <small>A LA SALIDA DEL HORNO</small>	1030	1019	1013	1050	987
RENDIMIENTO EN BASE A LA CARGA:					
Reformado de AVR=10/16, (% vol.)	82.0	87.2	96.11	85.4	94.0
C ₄ externo recuperado, (% vol.)	-1.0	0.6	6.4	2.7	6.1
C ₄ + reformado, (% vol.)	83.0	86.6	89.7	82.7	87.9
Total de C ₃ , (% vol.)	8.6	7.9	4.6	4.8	3.6

.....CONTINUA TABLA 4-18

Total de C ₄ , (% vol.)	8.4	7.5	3.9	6.5	4.7
C ₃ y ligeros, (% peso)	16.1	12.1	8.6	14.5	10.0
Coque, (% peso)	0.7	0.3	0.2	1.5	1.4
Producción de H ₂ , (ft ³ /baril)	376	414	365	430	247

PROPIEDADES DEL REFORMADO C₄+

Grav. Esp. (°API)	53.2	55.4	55.4	44.4	46.6
No. de bromos, (Norwood)	9.5	9.8	8.2	17.4	13.5
Aromáticos, (% vol.)	44.0	34.6	35.6	45.5	33.1
Azufre, (% peso)	0.007	—	0.01	0.08	0.015

No. DE OCTANOS F-I PARA REFORMADO DE PIR = 10 lb:

sin TEL	91.1	87.0	85.4	94.9	89.3
+ 3 cc TEL/gal.	99.1	97.1	96.4	101.4	97.9

HIPERFORMING

El Hiperforming, como todos los procesos de reformado catalítico descritos a lo largo de este trabajo, se creó para producir gasolinas de alto octano pero es perfectamente adaptable a la producción de aromáticos.

TIPO DE CARGA.- Para producir aromáticos ha de ser de tipo nafténico, o sea que la nafta alimentada será, muy posiblemente, una corriente lateral de destilación directa, lo que hace necesario el prefraccionamiento (como en la fig. 3.12a).

PRETRATAMIENTO.- No es necesario.

SECCION DE REACCION.- (1) El diseño del reactor es más completo que en el caso del TCR lo que eleva su eficiencia. (2) Los sistemas de reacción y regeneración se localizan en el mismo cuerpo. (3) El sistema de regeneración se localiza en la línea de elevado de catalizador que emplea la técnica "HIPERFLOW" de manejo de sólidos (se explica líneas abajo), facilitando la operación, evitando pérdidas de catalizador y abaratando considerablemente la construcción y el mantenimiento de la planta. (4) La regeneración se realiza en el lecho, que se mueve continuamente, con gas reciclado que contiene menos del 2% de O_2 . La combinación del lecho móvil en el regenerador junto con el control del contenido de O_2 en el gas combustible reciclado asegura el control de temperatura en el quemado del coque depositado. (5) Como en TCR, también el Hiperforming emplea un elutriador para eliminar los finos del catalizador evitando que sean arrastrados por la corriente de proceso; por otro lado, los hidrocarburos arrastrados por el catalizador son separados (y parcialmente hidrogenados) mediante una corriente de H_2 en el fondo del reactor. El catalizador regenerado es reducido a su entrada al reactor mediante una corriente de H_2 . (6) Se utilizan calentadores internos en el reactor que mejoran considerablemente el control de temperatura (figs. 3.23 y 4.3). El calentamiento se hace con H_2 reciclado precalentado, que junto con la nafta alimentada precalentada más la corriente de ca-

talizador regenerado suministran el calor necesario para con-
 trarrestar el efecto endotérmico de la reacción de reformado.

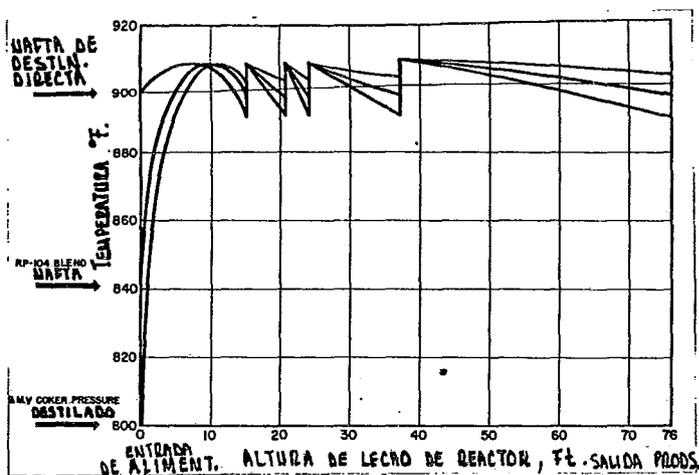


FIG. 4.3 PERFILES DE TEMPERATURAS
 DEL REACTOR DE HIPERFORMING

TECNICA HIPERFLOW DE MANEJO DE SOLIDOS:

Los aspectos básicos de la técnica hiperflow se ilustran me-
 diante la fig. 4.4 y las tablas 4.19 y 4.20 que -
 aparecen enseguida.

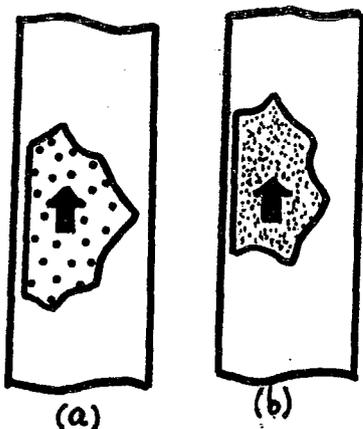


FIG. 4.4
 (a) ELEVADO CONVENCIONAL
 EN FASE DILUIDA.
 (b) ELEVADO MEDIANTE EL
 PRINCIPIO HIPERFLOW.

TABLA 4.19

DIFERENCIA EN LA NATURALEZA DEL TRANSPORTE DE SÓLIDOS.

FLUJO MÁSICO EN FASE DILUIDA	- HIPERFLOW -
1.- Los sólidos están suspendidos en la corriente de gas. La densidad de la corriente fluidizada es mucho menor que la del flujo de masa Hiperflow.	1.- Se tiene un flujo compacto, no fluidizado. La densidad de la corriente es substancialmente la misma que la de un lecho de sólidos que se mueven hacia abajo.
2.- Se tiene alta velocidad de gases y sólidos.	2.- Se tiene baja velocidad de gases y sólidos.
3.- Se requiere baja diferencial de presión	3.- Se requiere alta diferencial de presión.
4.- Se requieren grandes cantidades de gas de elevador.	4.- Se requieren pequeñas cantidades de gas de elevador.

TABLA 4.20

VENTAJAS DE LA TÉCNICA "HIPERFLOW".

- 1.- Mínima rotura o deterioro de los sólidos.
- 2.- Altas velocidades de transporte de sólidos en equipo de menores dimensiones.
- 3.- Barato de construir e instalar.
- 4.- Bajos costos de operación y mantenimiento.
- 5.- Rapidamente adaptable a las condiciones de alta presión y/o alta temperatura.

Como se ve, la tabla 4.19 es una comparación de las características básicas del transporte de sólidos por dos técnicas diferentes: la convencional de sólidos fluidizados y el hiperflow. Cada una tiene ventajas sobre la otra, pero para cuando se requiere alta velocidad de transporte en equipo pequeño, o cuando se requieren flujos mínimos encaminados a la eco

nomía de gas reciclado en los procesos de reformado catalítico, opera mejor el hiperflow, pues sucede que en la operación de una unidad de reformado para reformar naftas craqueadas y/o de destilación directa, la economía del H_2 es una consideración importante. Cuando se usa un catalizador tipo óxido; como el molibdato de cobalto, es deseable que la circulación del catalizador sea sostenida en un mínimo de modo que los requerimientos de H_2 para la reducción del catalizador regenerado sean bajos. También es importante que las velocidades de desgaste del catalizador sean llevadas a un mínimo y esto también ordena que el movimiento del catalizador sea lento. La deposición de coque sobre el catalizador de reformado es minimizada incrementando la presión parcial del H_2 ; respecto a esto, y considerando lo explicado unas líneas arriba, se seleccionó una presión del orden de 400 psi como óptima para una mínima deposición de coque en relación con las otras variables de proceso.

Enseguida se da una serie de tablas y gráficas que describen las características de las naftas alimentadas y de los productos obtenidos, la relación RENDIMIENTO-NO. DE OCTANOS, los requerimientos de servicios auxiliares y la distribución de productos para una capacidad dada. Al final se dan las principales reacciones presentes en el Hiperforming.

TABLA 4.21
CARACTERÍSTICAS DE UNA ALIMENTACIÓN PARAFÍNICA

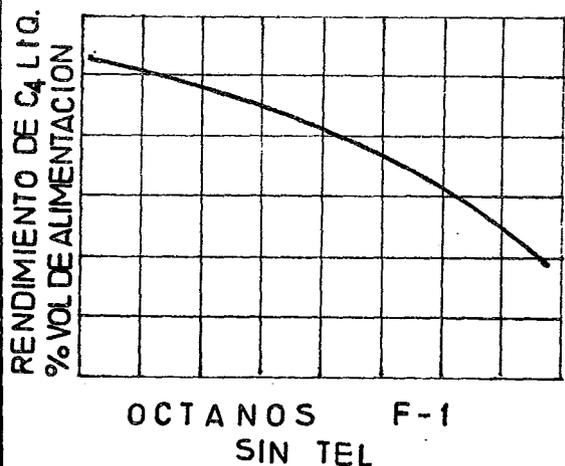
GRAVEDAD Esp., (°API)	51.8
DESTILACIÓN ENGLER, (°F)	
IBP	256
10 %	270
20 %	274
30 %	280
40 %	286
50 %	292
60 %	300
70 %	311

80 %	321
90 %	340
95 %	354
MAXIMO	382
POR CIENTO DE RECUPERACION	98.5
AZUFRE, (% PESO)	0.05
NITROGENO, (% PESO)	0.01
NIVELES DE OCTANOS:	
F-1 (SIN TEL)	40
F-1 + 3 cc TEL	63
F-2 (SIN TEL)	40
F-2 + 3 cc TEL.	62.5
ANALISIS DE HIDROCARBUROS:	
Parafinas	53
Olefinas	1
Naftenos	27
Aromaticos	19

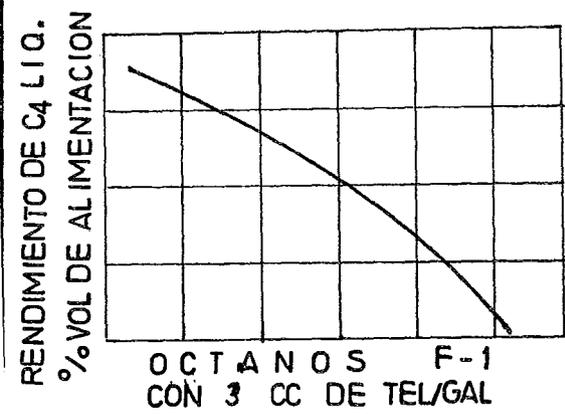
TABLA 4-22

CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO DEL HIPERFORMING

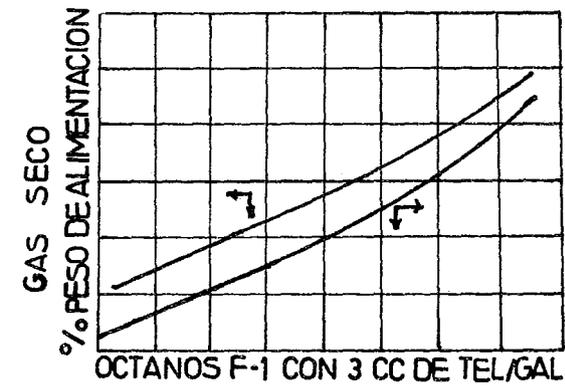
	CORRIDA A	CORRIDA B	CORRIDA C	CORRIDA D
REND. DE LIQ, % VOL, C4+	93.9	92.1	91.0	88.4
NIVELES DE OCTANO, C4+ :				
F-1 (sin TEL)	84.2	90.1	93.6	96.1
F-1 + 3 cc TEL.	94.9	98.0	100.0	101.7
F-2 (sin TEL)	75.2	79.4	83.5	86.7
F-2 + 3 cc TEL	85.8	87.5	91.0	92.2
GRAS SECO ALIMENTADO, SCT/100lb ^{GRASA}	300	391	396	423
BUTANOS, % VOL. DE LA ALIM.	4.6	6.0	-	8.3
GRAVEDAD ESP., °API, C4+	52.2	52.4	53.3	52.8
DESTILACION ENLEER, (°F)				
10 %	209	175	163	158
50 %	280	275	271	270
90 %	335	346	347	349



FAC DE C QUIMICAS UNAM
CURVA RENDIMIENTO-OCTANOS
(SIN TEL) PARA EL HIPERFOR-
MADO DE UNA NAFTA DE
DESTILACION DIRECTA
F LOPEZ V
FIG-45 1980 MEXICO DE



FAC DE C QUIMICAS UNAM
CURVA RENDIMIENTO-OCTANOS
(+ 3 CC TEL/GAL) PARA EL HIPER
FORMADO DE UNA NAFTA DE
DESTLN. DIRECTA
F LOPEZ V
FIG-46 1980 MEXICO DE



FAC DE C QUIMICAS UNAM
RENDIMIENTO-OCTANOS
F LOPEZ V
FIG-47 1980 MEXICO DE

TABLA 4.23

BALANCE DE MATERIA Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS PARA UN HIPERFORMADOR DE 10 000 B/D.

	Bbl/SD	MSCF/D	°API	M. W.	Lbs./Hr.	REND. DE LIQS. % VOL.
NAFTA	10 000	—	51.6	—	—	100
PRODUCTOS:						
Gasolina Ligera	7 500	—	60.0	—	80 790	75.0
Gasolina Pesada	1 890	—	36.0	—	23 670	19.9
Gas Seco	—	2 502	—	27.4	7 500	—
Hidrogeno	—	2 400	—	2.0	540	—
	—	—	—	—	112 500	93.9

TABLA 4.24

REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS PARA UN HIPERFORMADOR DE 10 000 B/D (DE NAFTA DE DESTILACION DIRECTA).

1. Gas combustible para calentadores de fuego, etc.	77.8 Mm ³ /h
2. Vapor —	
Generado por el exceso de calor en el regenerador, (400 psig)	3 920 lb/h
Recuperado de la línea de elevado, (400 psig)	2 550 lb/h
Producción total de la planta, (400 psig)	6 470 lb/h
Producción neta de vapor de 400 psig.	600 lb/h
3. Velocidad de circulación de agua de enfriamiento	3 292 gpm
4. Electricidad para alambreado e instrumentos	50 kw

TABLA 4.25

DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS Y BALANCE DE MATERIA PARA EL HIPERFORMADO DE 10 000 B/D DE LA MEZCLA 70% DE GASOLINA CRAQUEADA "SANTA MARIA" Y 30% DE NAFTA DE DESTILACIÓN DIRECTA.

ALIMENTACIÓN:	B/D	MSCF/D	°API	M. W.	lb/h	REND. DE LIQS. % VOL.
NAFTA	10 000	—	50.3	—	113 500	100
PRODUCTOS:						
Gasolina Ligera	8 140	—	63.6	—	86 010	81.3
Gasolina Pesada	1 345	—	36.3	—	16 510	13.44
Gas Seco	—	2 415	—	30.8	8 170	—
COQUE	—	—	—	—	819	—
H ₂ S y NH ₃	—	—	—	—	2 040	—
	—	—	—	—	113 500	94.74

V.- PROCESOS DE PURIFICACION

A pesar de que el p-xileno es el isómero de mayor importancia económica no hay que olvidar que el orto- y el meta-xileno - con el paso del tiempo han adquirido importancia al abrir un mercado propio como isómeros puros, de ahí que se haya considerado la descripción de procesos relativos a su separación, ya de mezclas complejas, ya de mezclas binarias.

Para empezar de dan algunas propiedades de los xilenos y del etilbenceno en las tablas de la 5.1 a la 5.10 .

TABLA 5-1 PROPIEDADES FÍSICAS

	ETILBENCENO	P- XILENO	M- XILENO	O- XILENO
Densidad, g/ml				
a 20°C	0.86702	0.86105	0.86417	0.88020
a 25°C	0.86264	0.85669	0.85990	0.87596
Pto. de ebullición, 760 mm, °C	136.186	138.351	139.103	144.411
dt/dp, °C/mm Hg	0.04898	0.04917	0.04903	0.04969
Pto. de congelamiento, °C	-94.975	13.263	-47.872	-25.182
Indice Refractivo:				
n_D^{20}	1.49588	1.49582	1.49722	1.50545
n_D^{25}	1.49320	1.49325	1.49464	1.50295

TABLA 5-2 PROPIEDADES CRÍTICAS

Temp. Crítica, °C	346.64	345.0	346.0	359.0
Presión Crítica, atm	37	34	35	36
Densidad Crítica, g/ml	0.29	0.29	0.27	0.28
PV/RT crítica,	0.26	0.25	0.27	0.26

TABLA 5.3

CONSTANTES CRISOSCÓPICAS EN

	ETIL BENCENO	P-XILENO	M-XILENO	O-XILENO
A	0.03471	0.02509	0.02741	0.02659
B	0.0029	0.0028	0.0027	0.0030

NOTA: Para el cálculo de la pureza, p, en % mol:

$\log p = 2.00000 - (A/2.30259)(T_i - T)[1 + B(T_i - T)]$, donde T_i es el pto. de congelamiento en °K del componente puro, y T es el pto. de congelamiento de la muestra real.

TABLA 5.4 PRESIONES DE VAPOR.

Presión, mmHg

TEMPERATURAS, °C

10	25.880	27.320	28.240	32.140
20	38.600	40.150	41.070	45.130
30	46.690	48.310	49.230	53.380
40	52.750	54.420	55.330	59.560
50	57.657	59.363	60.269	64.558
60	61.789	63.535	64.437	68.778
80	68.596	70.383	71.277	75.704
100	74.105	75.931	76.818	81.314
150	84.687	86.583	87.454	92.085
200	92.680	94.626	95.483	100.217
250	99.182	101.167	102.011	106.829
300	104.703	106.719	107.551	112.441
400	113.823	115.887	116.699	121.708
500	121.266	123.366	124.159	129.267
600	127.603	129.732	130.508	135.700
700	133.152	135.304	136.065	141.332
800	138.106	140.278	141.025	146.359
900	142.595	144.787	145.517	150.912
1000	146.710	148.910	149.630	155.080
1200	154.060	156.290	156.980	162.530
1500	163.470	165.730	166.390	172.070

CONSTANTES DE LA ECU DE ANTOINE

A	6.95719	6.99052	7.00978	6.99891
B	1424.255	1453.430	1462.266	1474.679
C	213.206	215.307	215.105	213.686

Ecn. de Antoine: $\log P = A - B/(C + T)$

TABLA 5-5 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

ISÓMERO	COEF. DE ACT. A DILUCIÓN INFINITA	RELACIÓN DE PRESIÓN AL PTO. DE EBULLICIÓN A PRESIÓN ATMOSF. DE VAPOR A PRES. ATM.
Etilbenzeno/p-xileno	1.0072	1.060
Etilbenzeno/m-xileno	1.0083	1.081
Etilbenzeno/o-xileno	1.0081	1.241
p-xileno/m-xileno	1.0007	1.020
p-xileno/o-xileno	1.0034	1.173
m-xileno/o-xileno	1.0049	1.151

TABLA 5-6

AZEOTROPOS DE ETILBENCENO $T_{eb} = 136.2^{\circ}\text{C}$

COMPONENTE	Pto. de Eb. del componente, $^{\circ}\text{C}$	— AZEOTROPO — TEMP. DE EB. $^{\circ}\text{C}$	% PESO DE ETILBENCENO
Agua	100.0	33.5 ← a P=60 mmHg	67
Acido Fórmico	100.75	≈ 94.0	32
Acido Acético	118.5	114.65	34
Acido Propiónico	140.9	131.1	72
Acido Butírico	164.0	135.8	96
Acido Isobutírico	154.6	134.3	—
Alcohol Butílico	117.8	114.8	33
Alcohol Isobutílico	108.0	107.2	20
2- etoxietanol	135.3	127.8	52
Alcohol Isoamílico	131.9	125.9	51
n- octano	125.75	< 125.6	< 12

TABLA 5-7

AZEOTROPOS DE p-XILENO $T_{eb} = 138.4^{\circ}\text{C}$

COMPONENTE	Pto. de Eb. del componente, $^{\circ}\text{C}$	— AZEOTROPO — TEMP. DE EB. $^{\circ}\text{C}$	% PESO DE p-XILENO
Acido Fórmico	100.75	≈ 95.0	30
Acético	118.5	115.25	28
Propiónico	140.9	132.5	66
Butírico	164.0	137.8	94.5
Isobutírico	154.6	136.4	87
Alcohol butílico	117.8	115.7	32
Isobutílico	108.0	≈ 107.5	≈ 17
2- etoxietanol	135.3	128.6	50
Alcohol Isoamílico	131.9	125-126	42
Hexílico	157.8	≈ 137.7	87

TABLA 5-8

AZEOTROPAS DE M-XILENO

TEMP. DE EB. = 139°C

COMPONENTE	PTO. DE EB. DEL COMPONENTE, °C	— AZEOTROPO — TEMP. DE EB. °C	% PESO DE M-XILENO.
Aguo	100.0	92.0	64.2
Ac. Fórmico	100.75	92.8	28.2
- Acético	118.5	115.35	27.5
- Propiónico	140.9	132.65	64.5
- Butírico	164.0	138.5	94
- Isobutírico	154.6	136.9	85
Alcohol butílico	117.8	116.5	28.5
- Isobutílico.	108.0	107.78	14.5
2-etoxi etanol	135.3	128.85	49
Alcohol Isoamílico.	131.9	125-126	48
- Hexílico.	157.8	138.3	85

TABLA 5-9

AZEOTROPAS DE O-XILENO

TEMP. DE EB. = 143.6°C

COMPONENTE	PTO. DE EB. DEL COMP. °C	— AZEOTROPO — TEMP. DE EB. °C	% PESO DE O-XILENO
Ac. Fórmico	100.75	95.5	26
- Acético	118.5	116.0	24
- Propiónico	140.9	135.4	57
- Butírico	164.0	143.0	90
- Isobutírico	154.6	141.0	78
Alcohol Butílico.	117.8	116.8	25
- Isobutílico.	108.0	NO HAY AZEOTROPO	
2-etoxi etanol	135.3	130.8	45
Alcohol Isoamílico	131.9	127.0	< 48
- Hexílico.	157.8	142.3	≈ 82

TABLA 5-10 SEPARACIONES AZEOTROPICAS

PAR BINARIO	AGENTE DE AZEOTROPIA	VOLATILIDAD RELATIVA
Etil benzeno/p-xileno	Ninguno	1.037
	2-metil-(1?)-butanol	1.079
	4-metil-2-pentanol	1.074
	n-hexilamina	1.073
p-xileno/m-xileno	Ninguno	1.020
	2-metil-(1?)-butanol	1.029
m-xileno/o-xileno	3-metil-(1?)-butanol	1.026
	Ninguno	1.105
	Ac. fórmico	1.154
	4-metil-2-pentanol	1.150

En la fig. 2.3 se da un esquema general de la secuencia comúnmente seguida para producir xilenos. Una vez que se tiene la mezcla de isómeros xilénicos, la secuencia de purificación deberá adaptarse según nuestras necesidades.

Actualmente la mayoría de las plantas obtienen orto- y para-xileno, el primero por fraccionamiento y el segundo por cristalización. La fuente principal de p-xileno es el isómero meta, el cual por el proceso de isomerización (Isoforming) produce para- y orto-xileno.

Enseguida se describen brevemente los métodos más usados para obtener los isómeros puros; se incluyen algunos métodos de laboratorio que en el futuro podrían competir económicamente con los convencionales.

EXTRACCION SELECTIVA DE AROMATICOS.— Para explicar esta operación se hechó mano del proceso UDEX de extracción selectiva por solvente que se alimenta directamente de la sección de estabilización de un proceso de reformado catalítico.

El proceso UDEX emplea una mezcla glicol-agua para la separación por extracción de aromáticos de alta pureza a partir de la mezcla compleja de hidrocarburos reformados. La alimentación puede variar en un rango de ebullición tan amplio como sea necesario para asegurar la inclusión de todos los aromáticos potenciales sin interferir en la pureza del producto y buscando evitar las dificultades del fraccionamiento de mezclas no ideales de hidrocarburos. El fraccionamiento para obtener benceno, tolueno y xilenos mezclados, cada uno de alta pureza, es mucho más fácil cuando la separación de los compuestos individuales es hecha después de remover los no aromáticos.

En la fig. 3.12b se muestra el diagrama de flujo de una unidad UDEX. El proceso emplea una eficiente columna de extracción multietapa, a contracorriente. El solvente es alimentado por la parte superior, los hidrocarburos en un punto intermedio de la torre y el reflujo de hidrocarburos en los fondos. El solvente rico es pasado a un separador donde los

aromáticos disueltos son separados del solvente y este es reciculado a la columna de extracción. Los vapores del separador son condensados y separados en dos fases líquidas. La fase acuosa es usada en parte para lavar las trazas de glicol disuelto del refinado; el resto de esta fase es devuelto al separador. La fase de hidrocarburos del tanque receptor (separador), es una mezcla de aromáticos (BTX) todos de alta pureza y son separables por destilación. Puesto que la temperatura y presión son bajas y el sistema es no corrosivo se usa equipo de acero al carbón.

El solvente usado en el proceso UDEX posee un número de propiedades que lo sitúan muy particularmente para este propósito. Tiene una alta selectividad para aromáticos combinada con una buena selectividad. Su elevado punto de ebullición hace posible destilar los aromáticos disueltos a partir de él, y no lo inverso; reduce grandemente los requerimientos para todo. El uso de un solvente de dos componentes permite el ajuste de la solubilidad y la selectividad para mejorar la correspondencia a las condiciones de operación deseables y proporciona la volatilidad necesaria para permitir el separado a temperaturas moderadas y presión atmosférica.

La baja solubilidad del glicol en hidrocarburos no aromáticos y su alta solubilidad en agua permiten una limpia separación del solvente a partir del refinado sin destilación.

Puesto que un componente del solvente es agua el secado será necesario solo para cuando el proceso UDEX se adapte a procesos con catalizadores susceptibles de envenenamiento por este compuesto.

El glicol, que es la mayor parte del solvente, abunda en el mercado, no es corrosivo, ni tóxico, estable a las condiciones de operación, relativamente no viscoso a la temperatura normal de operación, posee una buena diferencia de densidad respecto a los hidrocarburos y su costo es moderado.

En el descubrimiento y desarrollo del proceso se dió mayor énfasis a la realización de las operaciones con consumo mínimo de servicios. Algunas nuevas características incorpora--

das al diseño ayudaron a completarlo; dos de ellas son: La -
operación esencialmente isotérmica de la columna de extracción
y del separador y la ampliación de cualquier destilación de la
cual serían tomados el refinado y/o el glicol como producto -
de domo.

Para ilustrar la recuperación y pureza de producto que puede
obtenerse por extracción UDEX se dan en la tabla 5.11 los re-
sultados obtenidos de un platformado de pentanizado con aproxi-
madamente 55% de aromáticos.

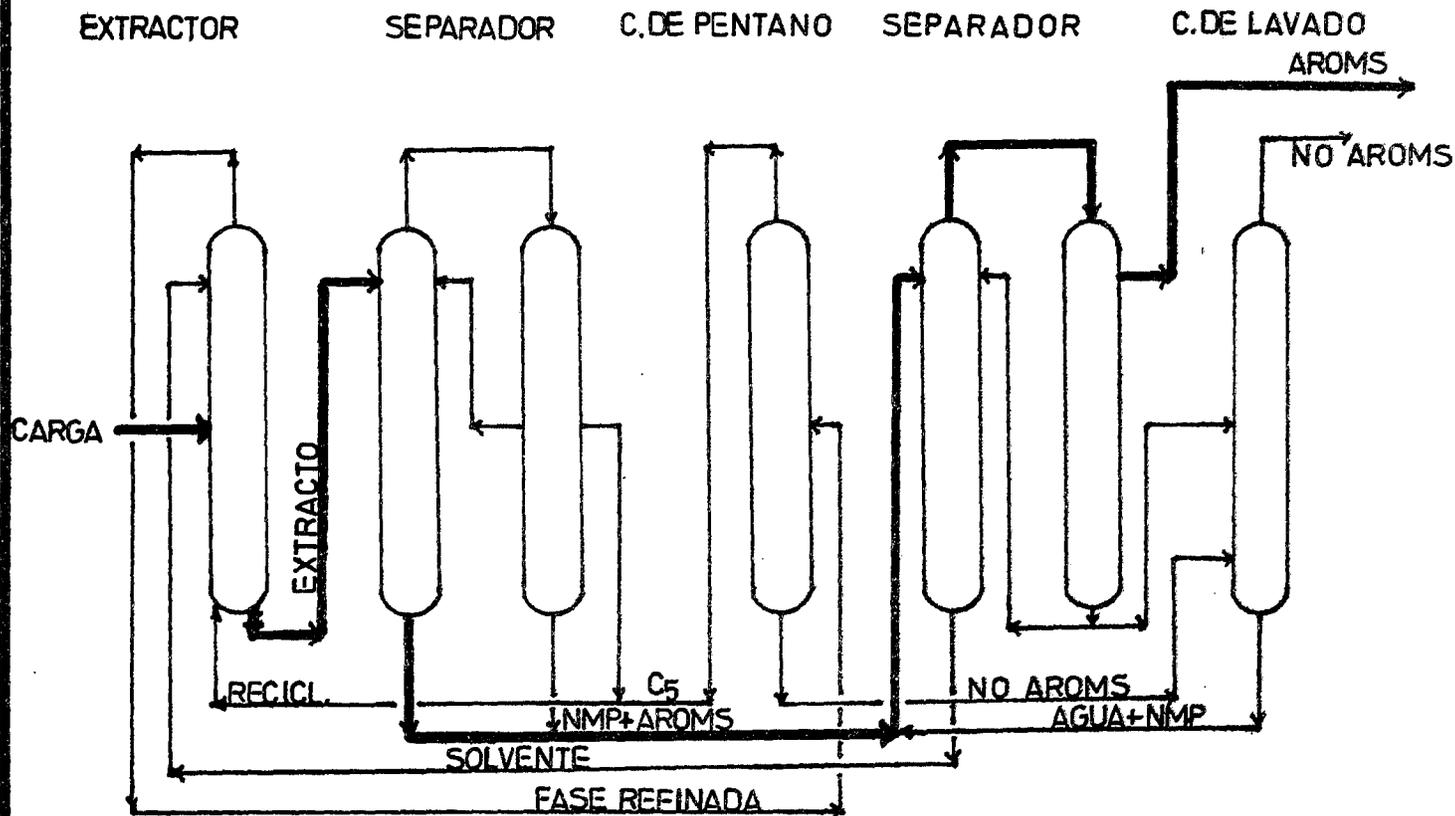
El tratamiento posterior o fraccionamiento del extracto UDEX
se ilustra en la tabla 5.12.

Además del proceso UDEX, que es el representativo de los pro-
cesos de extracción por solventes, existen otros procesos para
extraer aromáticos cuyas características se dan enseguida:

PROCESO AROSOLVAN .- El diagrama de flujo aparece en la figu-
ra 5.1 . Se aplica en la recuperación de aromáticos de alta -
pureza a partir de mezclas de hidrocarburos cargadas. Los pro-
ductos obtenidos son Benceno, Tolueno y Xilenos.

DESCRIPCION DEL PROCESO: Los aromáticos son extraídos conti-
nuamente de la alimentación mediante una solución acuosa de -
N-metilpirrolidona (NMP) en una torre a contracorriente de es-
tapas múltiples tipo extractor (mezclador-asentador) a tempe-
ratura próxima a la ambiente (77-95 grad. F) y a presión esen-
cialmente atmosférica.

La alimentación rica en aromáticos es introducida a la mitad
del extractor a contracorriente, mientras que el solvente es
cargado en la parte superior. Un reciclado que contiene pen-
tanos y benceno entra por el fondo del extractor. El solvente,
siendo la fase pesada fluye hacia abajo a contracorriente con
la fase líquida ascendente. Las dos fases son mezcladas en --
mezcladores externos y separadas alternativamente en asentade-
res. Los aromáticos y parte de los no aromáticos de bajo pun-
to de ebullición junto con los de alto punto de ebullición y
las olefinas pasan a un extractor de fase en donde se separan



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO AROSOLVAN	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG - 5-1	1980 MEXICO DF

TABLA 5-11

RENDIMIENTOS Y PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS DE LA EXTRACCION UDEX SOBRE UN PLATFORMADO.

RENDIMIENTO EN % VOL DE LA CARGA AL EXTRACTOR:

Refinado	44.2
Extracto	55.8
Total	100.0

PROPIEDADES DE CARGA Y PROD.:	CARGA AL EXTRACTOR	REFINADO	EXTRACTO.
Gravedad, °API	46.5	63.7	31.1
Grav. Esp.	0.7949	0.7249	0.8702
CONTENIDO DE AROMATICOS:			
Benceno, % vol.	4.5	0.1	Ver Tabla
Tolueno, % vol.	25.0	2.7	5.12
Xilenos + Etilbenceno, % vol.	24.8	9.2	
Aromaticos C ₉ +	—	—	—
Aromaticos Totales	—	—	—
PVR, lbs.	1.8	3.0	—
OCTANOS I-3 SIN TEL	95.7	66.4	—
✓ ✓ +3 CC TEL / GAL.	150 C ₈ + C ₁₀ B	85.3	—
DESTILN. ASTM D-86-46 : °F			
1AP	173	152	—
50%	230	210	—
END	358	394	—

TABLA 5.12

FRACCIONAMIENTO DEL EXTRACTO UDEX

				% VOL. DE EXTRACTO				% VOL. DE LA CARGA AL PROC. UDEX				
RENDIMIENTOS:												
PREBENCENO (CORTE 1)				0.2				0.1				
BENCENO (CORTE 2)				8.1				4.5				
TOLUENO (CORTE 3)				43.0				24.0				
XILENOS Y ETILBENCENO (CORTE DEL 4 AL 12)				37.2				20.8				
AROMÁTICOS C ₉ + (FONDOS)				11.5				6.4				
TOTAL				100.0				55.8				
PROPS. DE PRODUCTOS.												
	PREBENC.	BENCENO	TOLUENO	XILENOS Y				ETILBENCENO				
CORTE No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% VOL. DEL EXTRACTO	0.2	8.1	43.0	-	0.4	12.6	9.0	5.4	6.1	1.4	1.8	0.5
RANGO DE EQUILIBRIO, °C	99-78	78-95	95-120	120-136	136-137	137-138.5	138.5-139.5	139.5-140	140-140.5	140.5-143.5	143.5-144	144-145
BENCENO % PESO		99.9										
TOLUENO % PESO			99.8									
ETILBENCENO % PESO					82.0	59.7	28.2	3.7				
P-XILENO % PESO					7.8	17.3	25.2	29.6	16.2	8.0		
M-XILENO % PESO					7.7	20.6	45.2	70.3	82.7	66.4	25.2	16.5
O-XILENO % PESO					2.5	2.4	1.4	2.4	1.1	25.6	74.8	89.5

Los dos primeros y el resto se extrae como refinado por la parte superior del extractor.

La fase extraída es procesada en dos etapas. En el primer separador solo los pentanos y algo de benceno son removidos y suministrados como parte del reciclado al plato más bajo del extractor. El producto de fondo de ese separador libre de no aromáticos entra al segundo separador para una separación adicional que consiste en el destilado de aromáticos puros y agua y un producto de fondo que contiene **solvente**: libre de aromáticos que es regresado a la parte superior del extractor. El destilado es separado en aromáticos y agua en un separador, el agua es suministrada parcialmente a la parte superior del segundo separador y parcialmente a la parte superior del separador de refinado.

La fase refinada pasa de la parte superior del extractor a la columna de pentanos donde es fraccionada bajo presión moderada. El pentano es removido como producto de fondo y suministrado — junto con los productos de fondo del primer separador como un reciclado mezclado al plato inferior del extractor. El producto de fondo de la columna de pentano contiene los no aromáticos de la alimentación y la NMP disuelta en la fase ligera. La NMP es removida en el separador de refinado por lavado con agua, y el agua de lavado con la NMP es regresada al segundo separador.

RENDIMIENTO Y PURICIA: Ver la tabla siguiente.

	BENCENO	TOLUENO	XILENOS
RENDIMIENTO, %	>99.5	>98.0	>95.0
COLOR	limpio	limpio	limpio
Sp. Grav. a 15°C	0.884	0.871	0.86-0.87
INDICE REFRACTIVO	1.501	1.4965	-----
PUNTO DE SOLIDIFICACION ...	5.5°C	-----	-----
INTERVALO DE EBULLICION, °C.	0.1-0.4	0.4	3 a 10
COLOR DE LAVADO ACIDO.....	< 2	< 2	< 6

PROCESO DE EXTRACCION DMSO .-- Ver diagrama de flujo en la fig. 5.2 . Tiene la misma aplicación que el proceso Arosolvan con - la variante de que produce también aromáticos pesados al car-- gar reformados catalíticos o vapores de gasolinas craqueadas. Los productos obtenidos son aromáticos para combinarlos en com bustibles para motor o para usos petroquímicos. El benceno pro ducido tiene un punto de congelación de 5.5 grad. C.

DESCRIPCION DEL PROCESO: Está basado en la utilización de un - solvente comercialmente disponible; el Dimetil-sulfóxido (DMSO), algunas de sus propiedades típicas son:

Sp. Grav.	1.1
Viscosidad (25°C) puro, cp	2.3
+ 10% de agua, cp	2.7
Pto. de ebullición (140 mm de Hg), °C	170
Pto. de congelamiento, puro, °C	18.4
+ 10% de agua, °C	- 1
Calor específico, (20°C) Kcal/Kg, °C	0.49

Además, existen las siguientes condiciones de proceso:

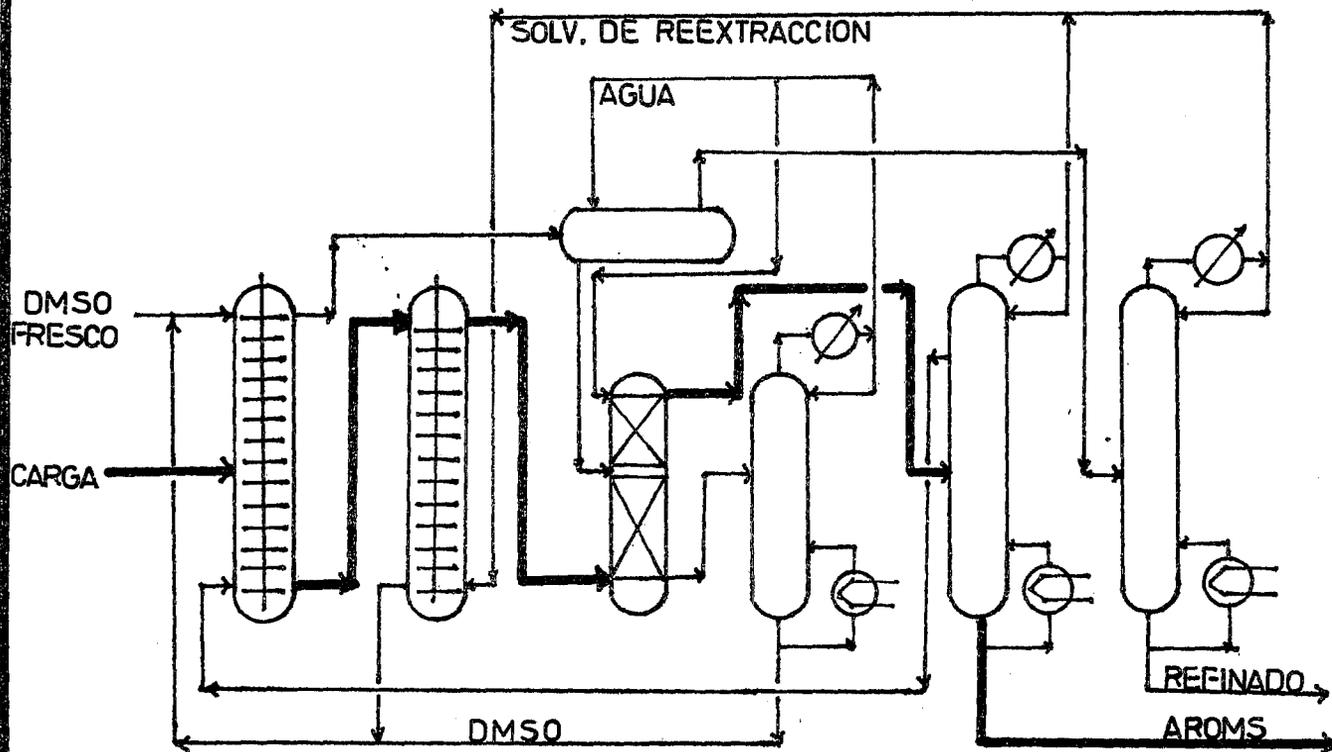
- 1.- La corrosión del acero al carbón es despreciable a la temperatura de extracción.
- 2.- El DMSO presenta buena estabilidad química y calorífica.

EXTRACN.

REEXTRACN.

LAVADO

EXTRACN.DE AROMS.Y DESTILS.



FAC DE C QUIMICAS

UNAM

PROCESO DE EXTRA CCION DMSO

FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA

FIG - 5.2

1980

MEXICO DF

El DMSO es un buen solvente de aromáticos: es altamente selectivo ante cualquier otra familia de hidrocarburos (parafinas, naftenos, olefinas, etc.

El esquema de proceso es algo diferente a otros procesos de extracción líquido-líquido. Los hidrocarburos son cargados a contracorriente con la fase solvente (DMSO con pequeñas adiciones de agua) en el primer extractor a temperatura ambiente. La fase extraída rica en aromáticos obtenida del fondo de este primer extractor es entonces tratada a contracorriente en un segundo extractor, siempre a temperatura ambiente, con un hidrocarburo parafínico que disuelve a los aromáticos.

El DMSO regenerado es rápidamente reusado mientras que el solvente parafínico es separado de los aromáticos mediante destilación convencional y reciclado al segundo extractor.

El refinado y el extracto son respectivamente lavados con agua para extraer las pequeñas cantidades de DMSO disueltas, - que suman alrededor del 1% del DMSO alimentado.

El contenido de agua en la fase solvente y las velocidades de reflujo y de lavado a contracorriente se seleccionan en base a la composición de la alimentación y a la pureza requerida de los aromáticos.

RENDIMIENTOS: Para una carga consistente en un reformado catalítico con 10% de benceno, 27% de tolueno y 18% de xilenos las siguientes recuperaciones son de interés comercial:

BENCENO ... 99.9% ; TOLUENO ... 98.5% ; XILENOS ... 95.0% .

Este proceso es licenciado por el INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE.

PROCESO SULFOLANO .- Este proceso de extracción líquido-líquido, posterior al de etilenglicol (UDEK), superó a este en forma clara en flexibilidad y economía.

DESCRIPCION DEL PROCESO: El sulfolano, como el dietilenglicol (DEG) es aplicado a la producción de aromáticos de alta pureza y/o al mejoramiento del número de octanos de las gasolinas. Se describirá el primer caso con ayuda de la fig. 5.5

El sulfolano se fabrica haciendo reaccionar una molécula de SO_2 con una molécula de butadieno; en la fig. 5.3 se muestra su estructura. Por otro lado, de la comparación del sulfolano con el DEG obtenemos que:

- a) El sulfolano es más selectivo.
- b) Los sistemas sulfolano-hidrocarburos tienen un punto de plegamiento.
- c) Los hidrocarburos son mucho más solubles en sulfolano.
- d) Los hidrocarburos tienen una mayor presión parcial sobre el DEG, aunque las volatilidades relativas hidrocarburo/solvente son casi iguales para cada uno.
- e) El sulfolano tiene una presión parcial mucho menor a bajas concentraciones en los componentes extraídos.
- f) El sulfolano es más estable al calor y a la oxidación que el DEG y tiene una menor capacidad calorífica.
- g) El coeficiente de distribución para el solvente entre agua e hidrocarburo es mucho mayor para el DEG.
- h) El sulfolano tiene mayor punto de fusión que el DEG.

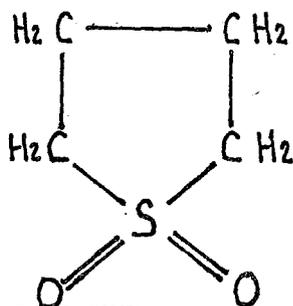


FIG. 5.3 ESTRUCTURA DEL SULFOLANO.

EXTRACCION DE AROMATICOS A PARTIR DE UN RECORREDO CATALITICO:

Sea la carga de una composición como la dada en la tabla 5.13. La extracción y el lavado a contracorriente se realizan en contactores centrífugos separados. Para esta operación se usa primero un solvente parafínico de peso molecular 460 como agente para obtener extracto de alta pureza, posteriormente fue usado otro solvente de un promedio de 6 átomos de carbono con un estrecho rango de ebullición, así la cantidad de solvente necesario disminuyó a la mitad.

En la fig. 5.4 se dan resultados típicos de estas operaciones usando sulfolano con 1.3% de agua y a 212°F. La correlación de estos datos indica que un extracto de 99% de aromáticos puede ser obtenido con una recuperación del 95% empleando una relación en peso solvente/alimentación de 6.8 y una relación en peso contrasolvente/alimentación de 1.0. Una pequeña relación en peso lavado(a contracorriente)/alimentación sería usada con -- contrasolventes de menor peso molecular puesto que la pureza -

está determinado (por una velocidad de flujo de solvente) por los moles de solución de lavado a contracorriente por mol de alimentación.

Tabla 5.3: COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN (SERIE DE PRUEBAS)

Número	Porcentaje en peso de aromas	Porcentaje en peso de solvente	Total
C ₅	1.6	1.6	1.6
C ₆	6.4	7.3	13.7
C ₇	15.7	20.0	35.7
C ₈	14.8	25.2	40.0
C ₉	5.5	3.5	9.0
TOTAL	44.0	56.0	100.0

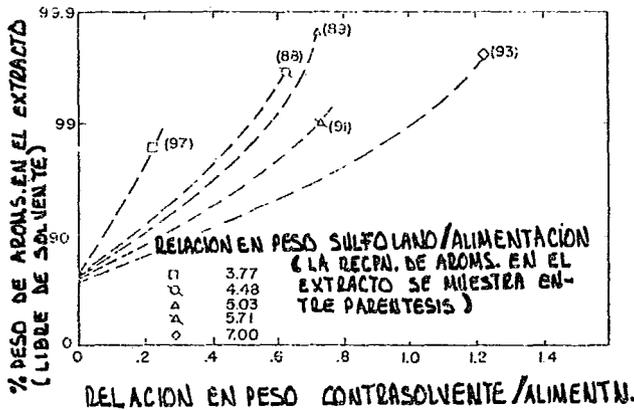
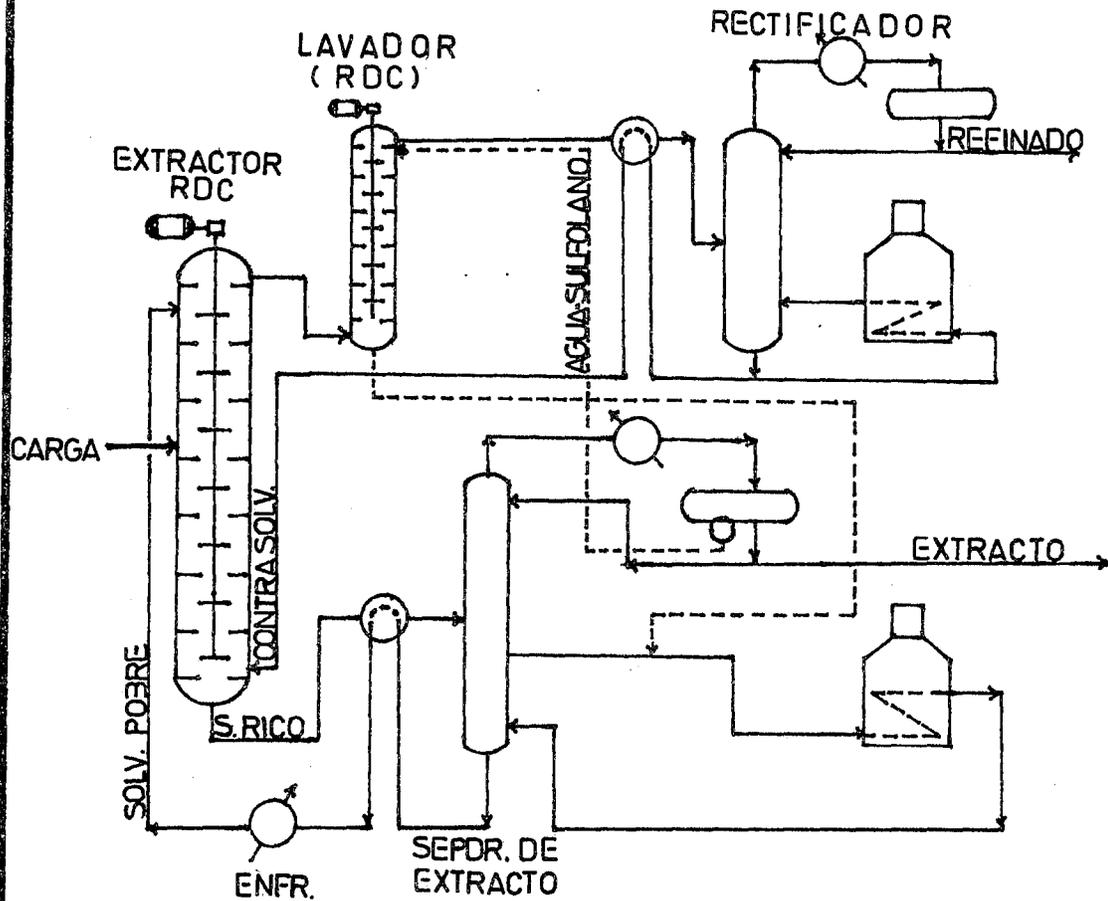


FIG. 5.4 CORRELACION DE LA RELACION EN PESO CONTRASOLVENTE/ALIMENTACION Y LOS AROMAS EN LOS PRODUCTOS.

En la Fig. 5.5 se muestra el Diagrama de Flujo de un proceso Sulfolano diseñado para recuperar el 95% de los aromáticos alimentados con 99% de pureza de un reformado con la composición de la Tabla 1 usando un contrasolvente de una fracción parafínica con estrecho rango de ebullición para obtener alta pureza de extracto.



FAC DE C QUIMICAS

UNAM

PROCESO SULFOLANO

FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA

FIG - 5.5

1980

MEXICO DF

La alimentación entra a un contactor de discos rotatorios que tiene una sección de extracción, una de lavado a contracorriente y otra de decantadores de fondo y domo.

El solvente graso de la sección de extracción que contiene los aromáticos y una parte de los saturados, fluye hacia abajo en la sección de lavado donde el contacto a contracorriente con el contrasolvente pesado remueve los componentes saturados. El solvente graso de la sección de lavado que ahora contiene 1% de saturados en base a los hidrocarburos totales, pasa a través de un tanque igualador y un intercambiador solvente graso / Solvente pobre hasta el separador de extracto.

El extracto es recuperado del solvente graso como producto de domo (92.9% de aromáticos). El refinado es agua lavada y separada del contrasolvente como producto de domo.

CONDICIONES DE OPERACION .- Ver la Tabla 5.14.

TABLA 5.14 CONDICIONES DE OPERACION DEL PROCESO SULFOLANO.

RELACION EN PESO SOLVENTE/ALIMENTACION	6.8
" " " CONTRASOLV/ALIMENTACION	0.5
" " " VAP DE SEPARADO/ALIMENT	0.13
TEMP. DE FONDO DEL SEPARADOR, °F	375
TEMP. DEL DOMO DEL EXTRACTOR, °F	212
PRESION DEL EXTRACTOR, psig	15
TEMP. DE LA ALIMENTACION, °F	240
CONTENIDO DE AGUA DEL SOLVENTE POBRE, % peso	1.3

DESTILACION .- Muchas de las propiedades de los isómeros aromáticos C_8 son muy similares. Una consecuencia de esto es la dificultad de producir los isómeros individuales de alta -- pureza por destilación. Puesto que la mayor demanda es para el p-xileno muchos esfuerzos han sido dirigidos para reali--zar estas separaciones. El estudio y evaluación de los proce--sos físicos y químicos para este proceso ha sido, en varios aspectos, más profundos que para muchos compuestos orgánicos. De gran importancia práctica son las características de des--tilación de esos isómeros, (tablas 5.1, 5.2 y 5.4). Mientras el o-xileno puede ser separado rápidamente del m-xileno por des--tilación, es solo con dificultad que el etilbenceno pueda -- ser destilado, en forma pura, a partir de p-xileno. No es --- práctico separar p-xileno de m-xileno por destilación y esto puede observarse en la tabla 5.12.

Bajo estas circunstancias, las suposiciones de soluciones -- "ideales" cuando se realizan los cálculos de destilación pue--den no ser válidas. De los estudios sobre la no idealidad de los isómeros xilénicos se calcularon los coeficientes de ac--tividad a dilución infinita y se dan en la tabla 5.5 con las correspondientes presiones de vapor.

Puesto que las desviaciones de la idealidad de estos sistemas son simétricas, el coeficiente de actividad para el p-xileno

a dilución infinita en etilbenceno es igual al valor para etilbenceno a dilución infinita en p-xileno. Especialmente en el caso etilbenceno-paraxileno la no idealidad puede tener un efecto significativo sobre la volatilidad relativa. La volatilidad relativa es igual al producto de la relación de coeficientes de actividad por la relación de presiones de vapor. Puesto que el número de etapas teóricas es una función exponencial de la volatilidad relativa, la pequeña no idealidad que existe tiene una significancia práctica.

El orto-xileno es el de mayor punto de ebullición de los homólogos C_8 . Hay bastante diferencia entre los puntos de ebullición de los isómeros meta- y orto- para hacer a la destilación económicamente aplicable. Esta destilación es comúnmente realizada en dos etapas; en el primer paso el m-xileno el p-xileno y los materiales ligeros son destilados como cabeza; en el segundo paso, el o-xileno es recuperado como producto de domo y los C_{9+} son retirados del fondo de la torre. Para producir un material de más de 95% de pureza a partir de un reformado típico, se requerirá una columna de destilación con 100 etapas teóricas para remover los materiales ligeros. Pueden emplearse menos etapas si se incrementa el reflujo, sin embargo, para remover el o-xileno de algún porcentaje de material pesado requeriremos solamente 30 etapas; con columnas de este tamaño y con la relación de reflujo apropiada la recuperación de o-xileno se aproximará a 95%.

En suma, la separación de los isómeros xilénicos puros por destilación requiere del llamado superfraccionamiento, el cual sin tener una definición exacta, se le reconoce que identifica a las separaciones que requieren treinta o más etapas teóricas a reflujo total cuando la volatilidad relativa es menor de 1.5 y la pureza de al menos uno de los productos es de 99%.

En el proceso Phillips (fig. 6.5), para separación de xilenos emplea un total de 750 platos combinados con un proceso de cristalización para separar los cuatro isómeros con alta pureza: orto-xileno (98%), etilbenceno (99%), para-xileno (98.5%) y meta-xileno (95%).

DESTILACION EXTRACTIVA.- En la figura 5.6 se ilustra el proceso de destilación extractiva de la Shell Development Co. empleado para producir benceno, tolueno y xilenos grado nitración a partir de fracciones de petróleo apropiadas, con purzas de 98 a 99%, aunque puede ser necesario el tratamiento ácido y la redestilación para alcanzar las especificaciones del grado nitración.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- La separación de aromáticos de no aromáticos es alcanzada por destilación de una fracción de petróleo en presencia de un solvente extractivo que tiene solvencia selectiva para los aromáticos y así reduce la volatilidad relativa para los componentes no aromáticos. El solvente común para este proceso es el fenol, pero en casos especiales pueden preferirse otros solventes tales como ácidos cresílicos o sulfolanos.

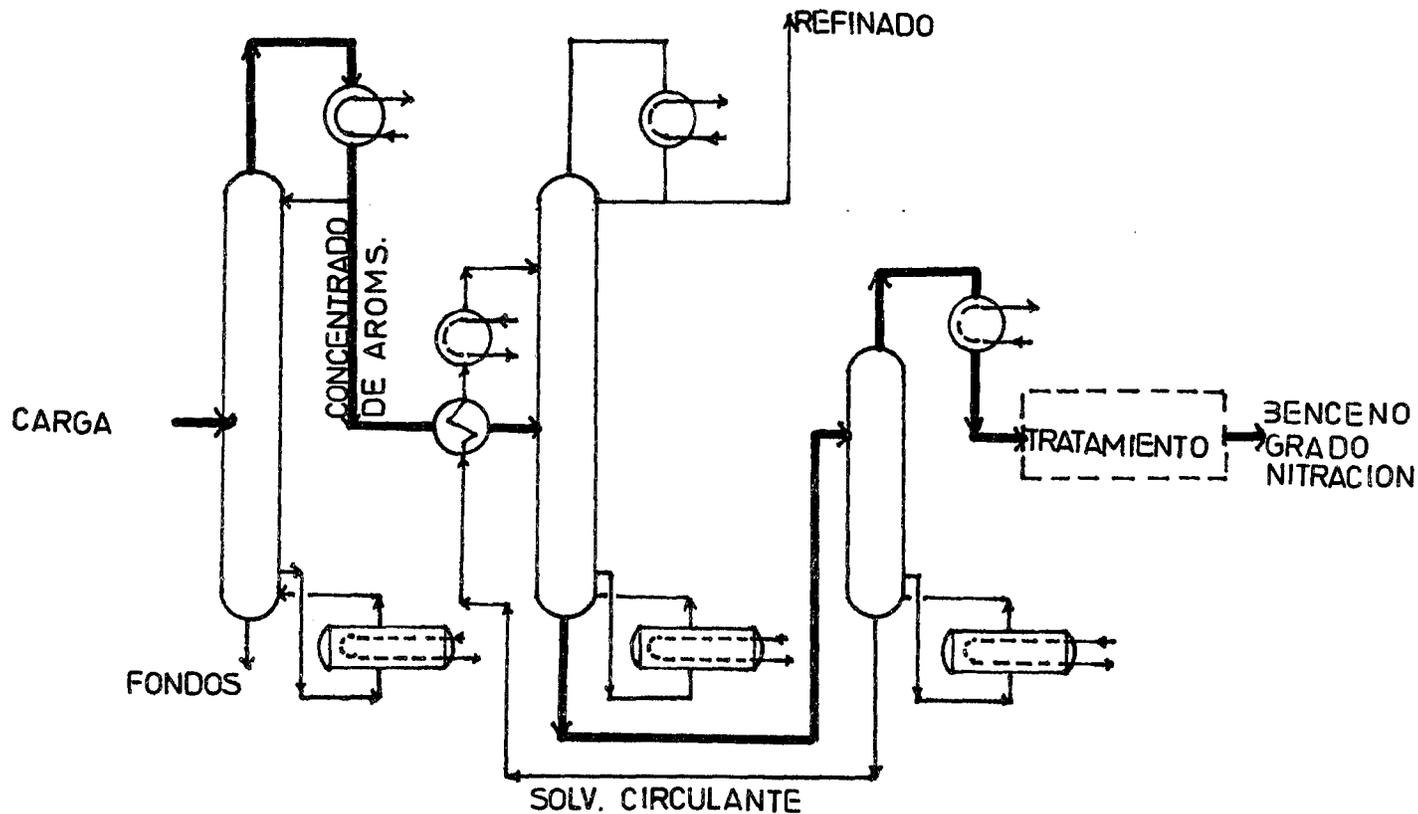
El diagrama de flujo ilustra la aplicación del proceso a la producción de benceno grado nitración a partir de un reformado depentanizado. La carga original es primero fraccionada para preparar un concentrado aromático.

La columna de destilación extractiva consiste de una sección de reciclado (knock-back) y una sección de extracción. El concentrado aromático es cargado en un punto próximo a la mitad de la sección de extracción, y como en el fraccionamiento ordinario el calor de vaporización es suministrado por un rehervidor, y los vapores del domo, después de su condensación son parcialmente regresados a la columna como reflujo. El producto de domo contiene a todos los no aromáticos (incluyendo olefinas, diolefinas y trazas de solvente). El producto de fon-

PREFRACNDR.

C.DE DESTLN. EXTVA.

SEPR.DE SOLV.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO DE DESTILACION EXTRACTIVA	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-5.6	1980 MEXICO DF

do es una mezcla de aromáticos y solvente. Los constituyentes son separados en una columna separadora de solvente; los aromáticos se obtienen por el domo y el solvente es reciclado a la columna de destilación extractiva.

La pérdida de aromáticos en el refinado es menor de 1.0%. La pérdida de solvente es pequeña y se debe más que nada a fugas mecánicas.

RENDIMIENTOS.- La tabla 5.15 muestra el balance de materia (en base al solvente libre) para producir benceno grado nitración a partir de una nafta catalíticamente reformada (depentanizada).

TABLA 5.15

DESTILACION EXTRACTIVA. BALANCE DE MATERIA.

	ALIMENTACION		PROD. DOMO		PROD. FONDO	
	B/D	%v Benc.	B/D	%v Benc.	B/D	%v Benc.
Concn. de benceno	2214	45.9	2004	50.5	210	2.0
Destilzn. Extractiva	2004	50.5	994	1.0	1010	99.2
Solvente separado	1010	99.2	1010	99.2	solvente	
Redestilación#	1010	99.2	1000	99.5	10	----

Después del tratamiento ácido y el lavado cáustico.

TAMBIEN LA DESTILACION AZEOTROPICA SELECTIVA ha sido estudiada para separar isómeros aromáticos puros. Atendiendo al hecho de que un azeótropo es una mezcla de dos o más componentes líquidos que a presión constante tiene un punto de ebullición y una composición constantes, las investigaciones se orientaron hacia la búsqueda de agentes desplazadores de los azeótropos que forman entre sí los isómeros xilénicos, principalmente meta- y para-xileno.

En la tabla 5.10 se dan las volatilidades relativas logradas al adicionar el agente desplazador a diferentes azeótropos. Considerando que la volatilidad relativa es una medida directa de la facilidad con que dos componentes pueden separarse

en un proceso de destilación, hay que pensar que al aumentar la, resulta más fácil la separación y la consecuencia es una disminución del número de etapas teóricas requeridas.

En general los mejores arrastradores encontrados fueron líquidos que forman ligaduras de hidrógeno tales como *n*-propilamina, acetona, etanol y muchas más, especialmente alcoholes y ácidos orgánicos. El diseñador de un sistema de destilación azeotrópica necesitará conocer otros factores adicionales tales como costo y estabilidad del arrastrador, facilidad de recuperación y cantidad requerida de arrastrador por cada parte separada de hidrocarburo.

En la tabla 5.16 se da la relación de etapas teóricas que resulta de la comparación de los casos en que se usa y cuando no se emplea arrastrador para llevar a cabo una separación del 95% de etilbenceno y *p*-xileno. En la tabla 5.17 se dan datos similares para una separación de 99% de *m*-xileno y orto-xileno.

No obstante los extensos estudios realizados no se ha logrado hacer a la destilación extractiva económicamente competitiva con otros procesos comerciales de separación de isómeros xilénicos. Así, la destilación se usa solo en su modalidad simple (fraccionamiento) para separar comercialmente el *o*-xileno.

La ejemplificación del fraccionamiento azeotrópico se hace con el proceso de la Union Oil Co. en su aplicación para producir tolueno, haciendo la aclaración de que igualmente puede producirse benceno y xilenos de alta pureza. La carga es un destilado de rango de ebullición apropiado que contenga BTX. Puede ser una nafta virgen o craqueada o el producto de un reformador catalítico; que previamente es separada en concentrados de benceno, tolueno y xilenos que son la alimentación al proceso. Los xilenos así producidos tienen 95% de pureza.

TABLA 5-16

RELACION DE PLATOS TEÓRICOS REQUERIDOS USANDO ARRASTRADOR A PLATOS TEÓRICOS REQUERIDOS SIN USAR ARRASTRADOR PARA UNA SEPARACIÓN DE 95% DE ETILBENCENO Y PARA-XILENO.

ARRASTRADOR	RELACION
2-metilbutanol	0.48
4-metil-2-pentanol	0.50
n-hexilamina	0.51
n-butanol	0.54
Acetato de amilo	0.56
5-hexen-2-ona	0.57
2-pentanol	0.58
1-nitropropano	0.59
Metil isocamilcetona	0.62
2-etilbutanol	0.63
2-metilpentanol	0.63
2-nitropropano	0.63
3-pentanol	0.65
Cloroacetato de metilo	0.65
Dimetil amino propilamina	0.67
2,6-dimetil morfina	0.69

TABLA 5-17

RELACION DE NO. DE PLATOS TEÓRICOS REQUERIDOS PARA DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA RESPECTO A LOS REQUERIDOS PARA DESTILACIÓN SIMPLE (SIN ARRASTRADOR) PARA UNA SEPARACIÓN DEL 99% DE META- Y ORTO-XILENO.

ARRASTRADOR	PLATOS TEÓRICOS	RELACION
Ninguno	97.2	1.00
Acido fórmico	67.5	0.70
4-metil-2-pentanol	69.2	0.71
Acetilacetona	69.7	0.72
Agua	74.0	0.76
Alcohol amílico	75.6	0.78
3-metilbutanol	78.7	0.81

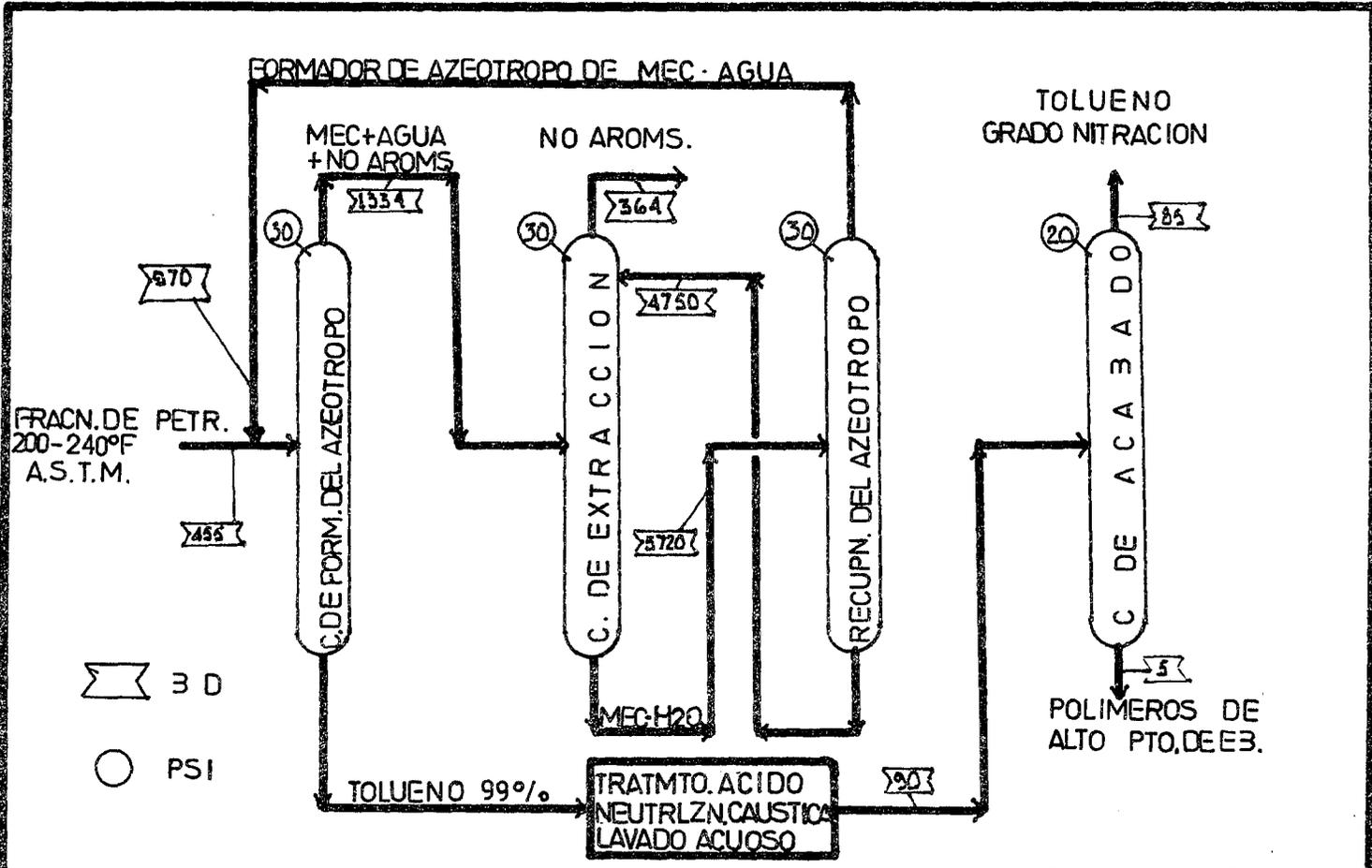
NOTA: El meta-xileno y el orto-xileno salen por cabeza y fondo respectivamente, ambos con 99% de pureza.

DESCRIPCION DEL PROCESO.- El principio de la destilación azeotrópica es usado para separar materiales que tienen puntos de ebullición similares. Un formador azeotrópico es usado para -- cambiar el punto de ebullición de una porción de la mezcla original; así, puede efectuarse una separación entre dos porciones de una mezcla por fraccionamiento simple. Esto se ilustra en el diagrama de flujo.

En este caso una mezcla de metil etil cetona y agua se usa como formador de azeótropo, el cual se agrega a la columna de -- destilación azeotrópica con la fracción que contiene la parte a separarse. Una mezcla de punto de ebullición constante de hidrocarburos no aromáticos, agua y metiletilcetona pasa al domo obteniéndose un fondo de tolueno puro. Para alcanzar las especificaciones del tolueno grado nitración se emplea un tratamiento suave con ácido. El tolueno es entonces neutralizado y lavado con agua antes de alimentarse a la columna de acabado. El domo de la columna azeotrópica contiene los no aromáticos, agua y metiletilcetona y se alimenta a la columna de extracción. Los no aromáticos son removidos mientras que la metiletilcetona es extraída con agua y salen por el fondo. Esta corriente es alimentada a la columna de recuperación de azeótropo, donde la mezcla agua-metiletilcetona usada como formador azeotrópico es recuperada y reciclada a la columna de destilación azeotrópica. El agua de la columna recuperadora (fondo) es reciclada directamente a la columna de extracción.

CONDICIONES DE OPERACION.- La relación metiletilcetona/no aromáticos es de 2.5 a 1.0 al cargarse a la columna de destilación azeotrópica. Otras condiciones se dan en el diagrama de -- flujo de la figura 5.7.

Las recuperaciones van de 95 a 98%.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO DE DESTILACION AZEOTROPICA	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-5-7	MEXICO DF

CRISTALIZACION.- En párrafos anteriores se mencionó ya la importancia de la cristalización como proceso de separación del isómero para-. Aquí se dan los principios básicos del proceso de separación de isómeros xilénicos por cristalización.

La factibilidad de separación por cristalización hace que los datos de solubilidad de los isómeros individuales en xilenos mezclados sean de gran importancia. Hay tres ecuaciones principales mediante las cuales la solubilidad de los isómeros individuales puede ser calculada:

$$(1) \quad -\ln N_1 = (H_f/R) (T'-T)/T'T$$

$$(2) \quad -\ln N_1 = A(T'-T) + B(T'-T) \dots\dots\dots$$

$$(3) \quad -\ln A_1 = (H_f/R) (T'-T)/T'T + C_p/R (T'-T)/T + (C_p/R) \ln(T'/T)$$

donde:

N_1 = Fracción mol de componente.

A_1 = Actividad del componente puro.

H_f = Calor de fusión del componente puro.

T' = Temperatura de congelación del componente puro.

T = Temperatura de congelación de la mezcla.

R = Constante general del estado gaseoso.

C_p = Capacidad calorífica de la fase líquida menos la capacidad calorífica de la fase sólida.

A y B = Constantes crioscópicas.

Para xilenos, la ecuación (2) da resultados más aproximados a los experimentales que la ecuación (1). La ecuación (3) es una forma modificada de la ecuación (2) y puede usarse para sistemas ideales o no ideales. Para cálculos que involucren sistemas no ideales las actividades pueden ser usadas en lugar de las fracciones mol. En el caso de los xilenos las soluciones son esencialmente ideales por lo que en cuanto a los cálculos de solubilidad no hay una ventaja particular de la ecuación (3) sobre la ecuación (2).

La fig. 5.8 presenta una gráfica mostrando las solubilidades calculadas con la ecuación (2). Los valores determinados experimentalmente para el p-xileno son acordes, excepto para la región de baja temperatura en que hay leves desviaciones. Desafortunadamente esta es la zona de interés comercial.

Los xilenos mezclados al enfriarse forman primero sólidos puros; continuando el enfriamiento producen entonces mezclas eutécticas, así pues, un isómero puro puede ser recuperado

mediante una etapa simple de cristalización y el producto -- solo estará contaminado con las aguas madres asociadas. Debido a la formación eutéctica, la recuperación de un isómero puro está limitada. De la gráfica de solubilidad puede ser -- obtenida la composición aproximada de las tres mezclas binarias eutécticas de xilenos mediante isotermas convenientemente dibujadas.

EUTECTICOS DE LOS XILENOS			TEMP. APROX.
% P-XILENO	% O-XILENO	% M-XILENO	Grados F
25	75	---	- 32
14	--	86	- 62
--	33	67	- 77
9	30	61	- 82

Estudios sobre el efecto de numerosos aditivos sobre las composiciones eutécticas de meta- y para-xileno muestran que la adición de un poco menos del 3% mol de los llamados "inhibidores eutécticos" permite la recuperación de una cantidad mucho mayor de p-xileno. Por ejemplo, trabajando con un eutéctico de para- y meta-xileno, con 0.4% en peso de metilal, --- $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ---, añadido enfriando a -140 grados F y filtrando alrededor del 80% del m-xileno alimentado fue recuperado como una corriente de aguas madres de 95% de concentración, y los cristales recuperados tuvieron el 70% del p-xileno cargado. Los inhibidores eutécticos son compuestos orgánicos que contienen, al menos, un átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno, é fósforo, silicio, boro o halógeno y son por lo menos suavemente solubles en los xilenos.

También se han estudiado las características a baja temperatura del sistema cuaternario de los C_8 aromáticos, el cual -- se aproxima al tipo termodinámicamente ideal. La composición eutéctica cuaternaria fue aproximadamente de 2% de p-xileno, 5% de o-xileno, 15% de m-xileno y 78% de etilbenceno con un punto de fusión de -101 a -102 grados C.

PARA-XILENO POR CRISTALIZACION.— Las propiedades de los C_8 aromáticos son tales que la cristalización es prácticamente — la única técnica comercial empleada para producir p-xileno. La concentración normal de p-xileno en las alimentaciones a plantas de cristalización es de aproximadamente de 20% aunque con frecuencia es menor. La formación de cristales de p-xileno empieza a alrededor de -40 grados F, y la separación sólido-líquido se realiza de -80 a -100 grados F.

Las separaciones sólido-líquido son marcadamente afectadas — por el tamaño de los cristales, las variables de proceso que gobiernan los procesos de nucleación y crecimiento son de — gran importancia. Estas incluyen: sobreenfriamiento, temperatura, grado de agitación, viscosidad de la solución, etc. . En suma, la formación y crecimiento del cristal y la separación sólido-líquido son afectados por la temperatura. Este efecto es primeramente relativo a los cambios de viscosidad de la — fase líquida. La viscosidad afecta la velocidad de drenado — del licor madre del sólido, y esto tiene un efecto muy impor— tante sobre la pureza del producto por los fenómenos de oclu— sión presentes.

La baja temperatura para la primera etapa de cristalización es generalmente gobernada por la formación del eutéctico pa— ra-xileno-meta-xileno. Bajo las condiciones normalmente em— pleadas un 60-65% del p-xileno alimentado puede ser recupera— do como producto puro; las condiciones de operación en esta etapa de separación controlan el porcentaje de recuperación — de p-xileno. El producto que sale de esta primera etapa con— siste en cristales de p-xileno que contienen licor madre oc— cluido con 35-85% de p-xileno, dependiendo de la técnica de separación empleada; se tienen pérdidas por cristales finos que pasan al filtrado.

Los pasos adicionales de separación sólido-líquido depende— rán del grado de pureza deseado. Las purezas de p-xileno co— mercial están arriba de 99%, en la mayoría de los casos se re— quieren purezas de 99.5%.

Industrialmente han sido empleadas muchas técnicas para en---

fríar los xilenos alimentados hasta la temperatura de la prima etapa de cristalización. Para enfriar la alimentación -- hasta una temperatura un poco arriba del punto de cristalización del líquido se emplean cambiadores de calor; desde aquí el material es refrigerado en una o más etapas utilizando -- las más de las veces cambiadores de superficie pulida junto con tanques de retención o cristalizadores de tanque agitado. Generalmente el refrigerante es etileno aunque en algunos casos ha sido empleado como autorefrigerante directo; esto elimina la transferencia de calor a través de las paredes y los problemas que provienen de la deposición del cristal sobre -- las paredes frías del cambiador de calor.

La separación de las fases sólida y líquida ha sido realizada con filtros rotatorios; centrífugas de disco, de cesto, de criba de tazón, de tazón sólido; combinación de centrífugas de tazón sólido-criba; centrífugas de empuje recíprocante y columnas pulsadas. En todos los casos se requieren dos o más pasos para producir el producto de pureza deseada.

La fig. 5.9 muestra un diagrama de flujo de un proceso que -- emplea cristalizadores de tanque agitado. Hay un paso de enfriamiento en la primera etapa para la alimentación que contiene alrededor de 20% de p-xileno y pasa a través de un cambiador de calor que es enfriado por el filtrado frío que viene del filtro micrometálico. El filtrado de las centrífugas de la primera y segunda etapas puede ser mezclado con la solución enfriada libre de cristales y pasados por el tambor 1, y entonces al tambor 2 de la primera etapa del cristizador. Los tambores cristalizadores son tanques agitados provistos de chaqueta para el sistema de refrigeración con etileno. El tiempo de retención en cada tanque es de tres horas (6 horas en total). La pasta aguada o lechada fría (de solución -- de aromáticos C_8 más los cristales de p-xileno) es sacada -- por el fondo del tambor 1 y algo de ella es reciclada al fondo del mismo recipiente para fluidizar los finos en la pasta aguada, esto asegura la obtención de una pasta de cristales grandes. Otra porción del material es enviada al domo del --

tambor para asegurar el enfriamiento hasta la temperatura de seada. El flujo neto de alimentación enfriada pasa del tambor 1 al 2; el filtrado es removido por la parte baja del tambor 2 a través de un filtro micrometálico y deja el sistema como producto filtrado. El flujo neto de pasta aguada enfriada pasa del tambor 2 a la primera etapa de cristalización a la primera centrífuga; el filtrado de esta centrífuga se regresa al tambor 1 de la primera etapa de cristalización y es mezclado con la alimentación fresca.

La torta de la centrífuga de la primera etapa es derretida y pasada a la segunda etapa del cristizador junto con el filtrado de la segunda etapa. Después de enfriar hasta la temperatura deseada, el flujo neto de pasta aguada del cristizador va a la centrífuga de la segunda etapa. El filtrado producido allí es dividido; una parte regresa a la segunda etapa y la otra a la primera etapa del cristizador. El volumen de filtrado regresado a la segunda etapa del cristizador es ajustado para dar una pasta de concentración óptima de cristales. El p-xileno de la centrífuga de la segunda etapa constituye el p-xileno de alta pureza, y después de fundido

va a almacenamiento.

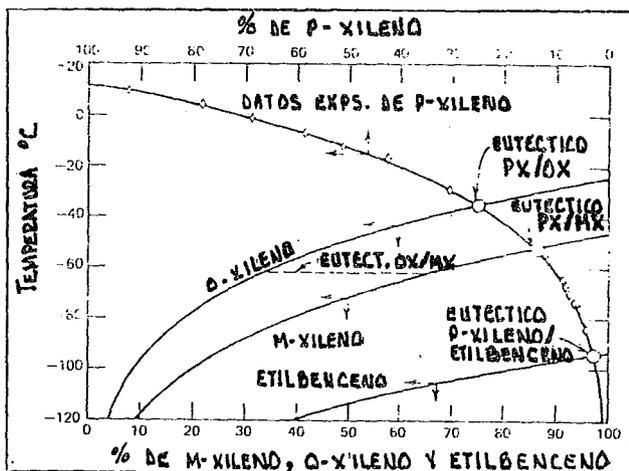
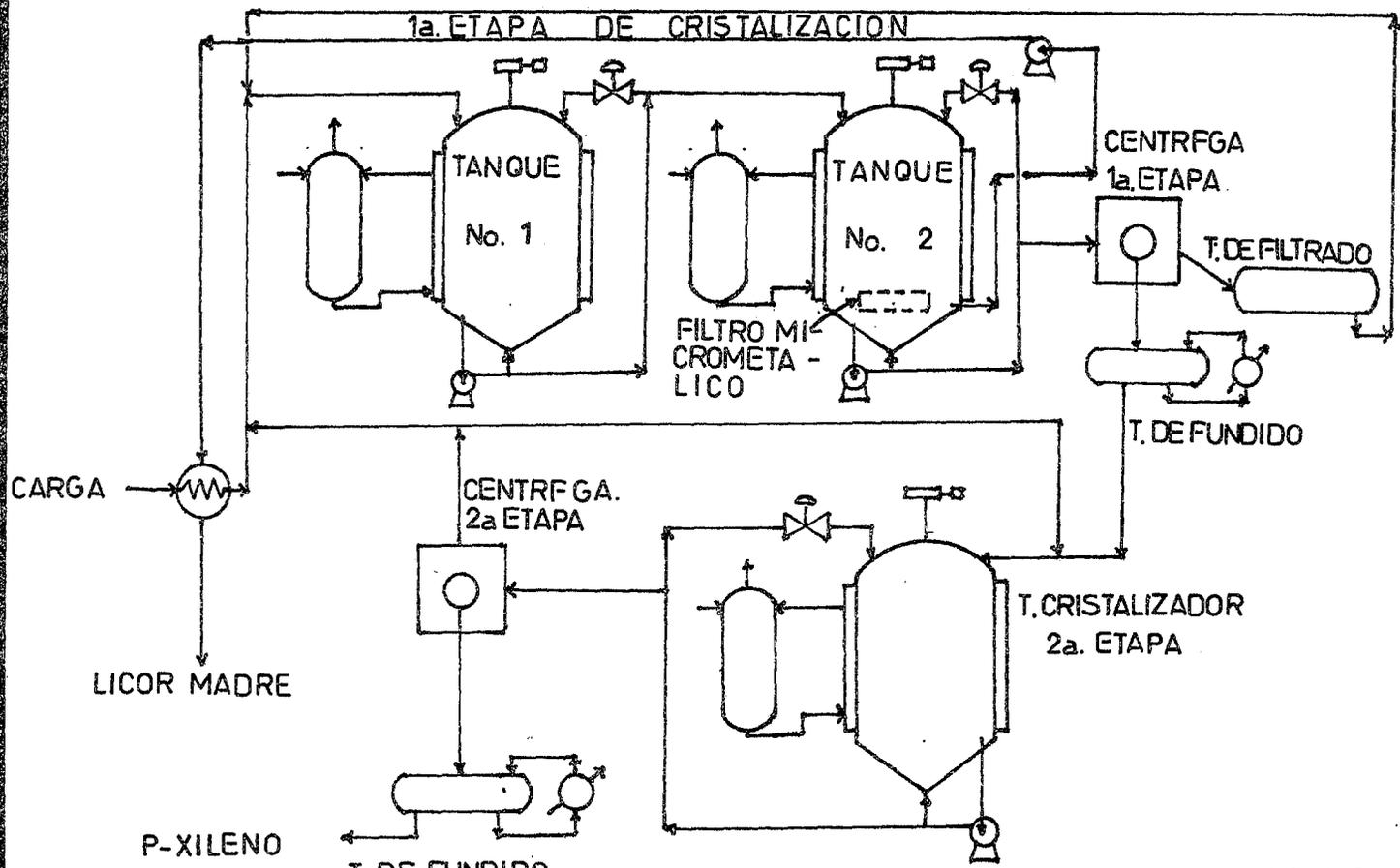


FIG. 5-B SOLUBILIDAD CALCULADA DE C6 AROMATICOS



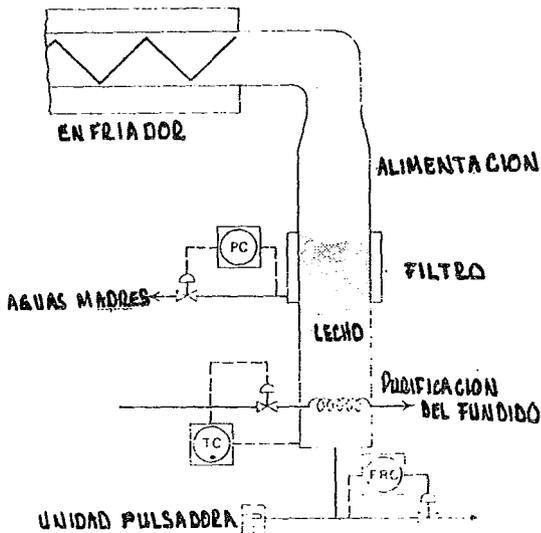
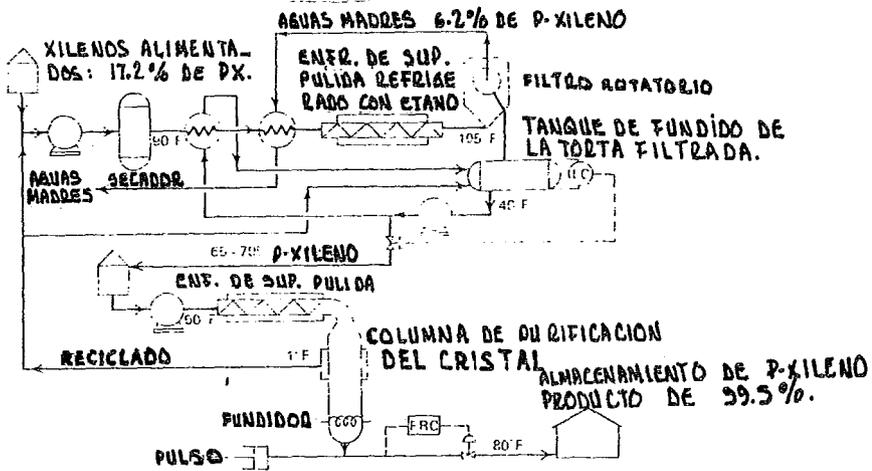
FAC DE C QUIMICAS	UNAM
CRISTALIZACION CON TANQUES AGITADOS	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-5.9	1980 MEXICO DF

Además del proceso de cristalización simple existe el de --- cristalización fraccionada que emplea una columna para purificar los cristales. Ésta puede ser de pistón o pulsada y su funcionamiento se basa en el equilibrio de las fases sólida-líquida de los sistemas eutécticos.

Mucho se ha escrito de la purificación de p-xileno por cristalización, por tal motivo solo se incluye el diagrama de flujo correspondiente y un esquema de la columna pulsada (fig. 5/10). Los xilenos alimentados de un tanque de almacenamiento son secados y enfriados en un cambiador de calor con aguas madres que vienen del filtro rotatorio hasta justo arriba del punto de cristalización. Después los xilenos son enfriados hasta la temperatura de filtración (alrededor de -100 grados F) en un cambiador de calor de superficie pulida.

La filtración produce un filtrado de bajo contenido de p-xileno (6.2%) y una torta de 65-70% de p-xileno, la cual va al tanque de fundido. Una porción del filtrado de la columna se incluye como parte de la carga a este tanque. Esta mezcla pasa a través de un pequeño recipiente de almacenamiento y entonces es bombeado hasta un segundo cambiador de superficie pulida que se opera a aproximadamente cero grados F. La pasta enfriada que contiene un 40% de los cristales pasa a la parte superior de la columna de purificación de cristales. Los cristales de p-xileno son fundidos en el fondo de esta columna y retirados a una velocidad uniforme mediante control de flujo, estos son el producto de la etapa de purificación. El desplazamiento de líquido mediante el pulsado lo fuerza hacia arriba a través de el lecho y provee el reflujo para los cristales que descienden. El filtro de la columna se encuentra en su parte superior. La presión de pulso fuerza al filtrado hacia afuera a través de este filtro; algo de este filtrado es regresado al tanque de fundido, como antes se mencionó, para controlar el nivel de dicho tanque. El resto del filtrado se recicla hasta la corriente de entrada al proceso.

Las técnicas de refrigeración más empleadas emplean CO₂ o etileno como refrigerantes directos o indirectos. El enfriamiento por contacto directo elimina los intercambiadores de calor pero requiere de equipo para remover el refrigerante de los productos; el enfriamiento sin contacto directo es el caso opuesto. Existe la alternativa de emplear enfriamiento directo mediante el uso de un refrigerante inmiscible, así, este solo tendría que separarse de las aguas madres por algún método sencillo y barato.



FAC DE QUIMICAS	UNAM
PROCESO DE CRISTALIZACION FRACCIONADA	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-5-10	MEXICO DF

MÉTODOS QUÍMICOS

Estos métodos involucran al menos una reacción química, frecuentemente para formar un complejo, y el método de separación se basa en ella para purificar alguno de los isómeros xilénicos.

LA SULFONACION SELECTIVA emplea alimentaciones de meta- y para-xileno. Esta mezcla es parcialmente sulfonada a temperaturas arriba de 150 grados F con H_2SO_4 al 96%. Se hace una dilución con agua antes de liberar con vapor el meta-xileno de alta pureza. La sulfonación selectiva se lleva a cabo en dos etapas. En la primera, un volumen de alimentación es mezclado con diez volúmenes de un reciclado que contiene meta-xileno, ácido sulfónico y ácido sulfúrico. El efluente de la primera etapa pasa a la segunda junto con algo de H_2SO_4 concentrado, esta mezcla es introducida a un sistema de reactores. Las corrientes de hidrocarburos y la reciclada son retiradas y la parte restante es hidrolizada para recuperar el meta-xileno puro.

Se obtuvo cierta mejoría al añadir al sistema un solvente paraafínico antes de realizar la hidrólisis del ácido metaxileno sulfónico. En la hidrólisis, el m-xileno es extraído por el lavado del aceite paraafínico.

Una de las cosas que eleva considerablemente el costo del m-xileno es el nivel de corrosión de los materiales presentes pues se requieren materiales especiales de construcción.

Actualmente este proceso está prácticamente en desuso.

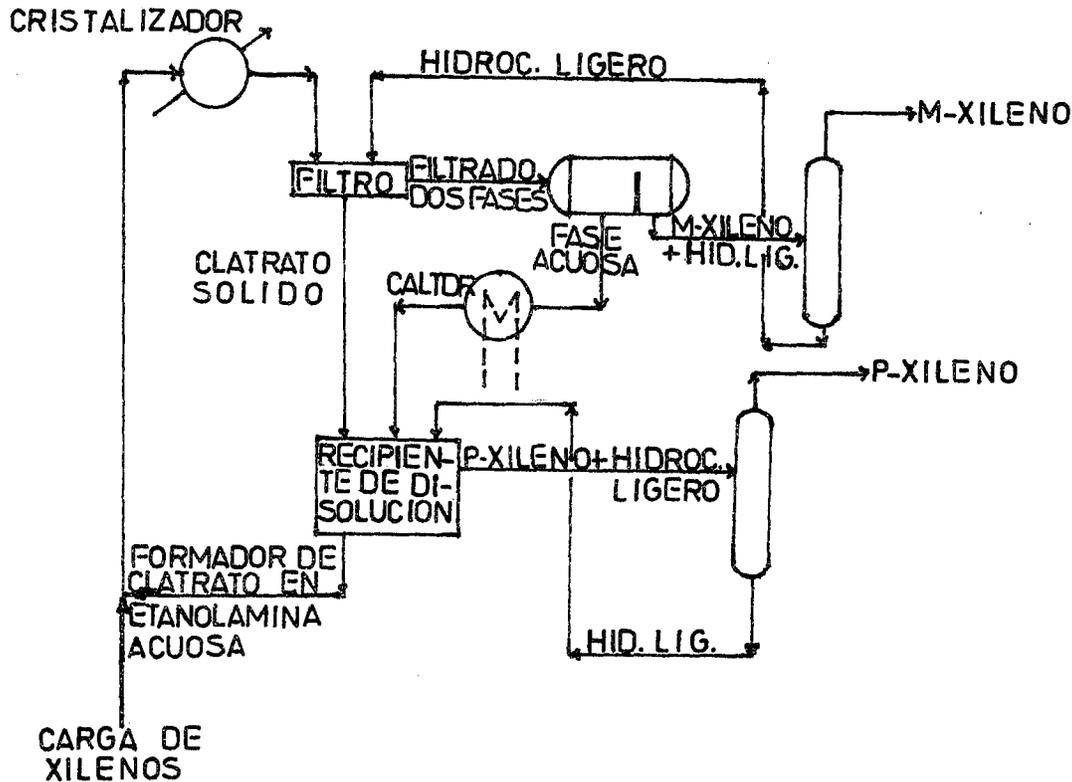
LA CLORACION SELECTIVA, como medio para producir m-xileno, no ha sido empleada muy extensamente. En este proceso el m-xileno es clorado selectivamente en un solvente de ácido fórmico. El producto clorado es recuperado por destilación y es hidrogenado para convertir el derivado en el m-xileno original. Este proceso se emplea mucho a nivel de laboratorio.

CLATRACION.- Sirve para separar los isómeros meta- y para- . Se basa en la habilidad selectiva que presentan una serie de compuestos para formar complejos llamados clatratos. En la tabla 5.10 puede verse el comportamiento de los diferentes -agentes clatrantes del tipo $Ni(SCN)_2(R_2-C_6H_4-CH(-R_1)-NH_2)_4$ sobre los isómeros xilénicos. Estos agentes de clatrado son insolubles en agua e insolubles o suavemente solubles en hidrocarburos, por otro lado es importante saber sobre la estabilidad térmica de los clatratos formados pues hay que considerar que la recuperación del isómero clatrado ha de llevarse a cabo sin destruir el complejo tetramino, cosa que sucede cuando los clatratos son muy estables.

En la fig. 5.11 se muestra el diagrama de flujo para el proceso de clatración en el cual una solución del formador de clatratos en solvente caliente (etanolamina acuosa) se pone en contacto con los xilenos alimentados (para- y meta-) y la mezcla resultante de dos fases es enfriada en un cristalizador de superficie pulida. La relación típica de formador de clatrato a para-xileno es de 12 a 1 y la temperatura es de 180 grados F para el solvente caliente y 40 grados F para la lechada fría.

Enfriando el sistema se producen tres fases, una sólida de clatrato que contiene el p-xileno, una líquida de hidrocarburos rica en m-xileno y otra líquida de solvente acuoso. Esta mezcla se filtra y los cristales de clatrato pueden ser lavados sobre el filtro con un hidrocarburo ligero, inerte y de punto de ebullición lo más alto posible. El filtrado de dos fases pasa a un separador de fases donde el m-xileno es retirado. El concentrado es entonces destilado para separar m-xileno de 95-97% por el domo y por el fondo el hidrocarburo ligero.

La fase de solvente acuoso obtenida obtenida del separador de fases es calentada y pasada a un recipiente de solución. La combinación de estos materiales a alta temperatura produce la disolución del sólido y el p-xileno clatrado se separa como una segunda fase líquida.



FAC DE QUIMICAS	UNAM
PROCESO DE CLATRACION	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA'	
FIG-5-11	MEXICO DE

TABLA 5-18

CLATRACION DE XILENOS USANDO COMPLEJOS DEL TIPO $[Ni(SCN)_2(R_2-C_6H_4-CH(-R_1)-NH_2)_4]$

No.	AMINA		% PESO COMPOSICION DE XILENOS EN:						CONT. DE HIDROG. EN CLATRATO % PESO	SELECTIVIDAD
	R ₁	R ₂	ALIMENTACION ORTO-	ALIMENTACION META-	ALIMENTACION PARA-	CLATRATO ORTO-	CLATRATO META-	CLATRATO PARA-		
1	Me	H	37.1	31.1	31.8	61.9	19.5	18.6	18.2	o
2	Et	H	37.1	31.1	31.8	12.3	25.8	61.9	17.8	p
3	Pr	H	37.1	31.1	31.8	22.9	7.5	69.6	11.3	p
4	But	H	34.2	31.2	34.6	83.8	13.6	2.6	10.8	o
5	i-But	H	33.6	31.9	34.5	72.2	19.4	8.4	17.5	o
6	Am	H	33.9	31.7	34.4	4.6	70.9	24.5	8.9	m
7	Hex	H	33.9	31.7	34.4	12.4	79.4	8.2	8.9	m
8	Oct	H	33.6	31.9	34.5	11.3	71.6	17.1	4.0	m
9	Me	p-Me	34.2	30.1	35.7	60.0	11.2	28.8	13.8	o
10	Me	o-Me	0	19.4	80.6	0	2.4	97.6	12.4	p
11	Me	p-Et	37.1	31.1	31.8	78.1	18.4	3.5	9.3	o
12	Me	p-Isoprop	37.1	31.1	31.8	89.4	7.6	3.0	12.3	o
13	Me	p-terbut	37.1	31.1	31.8	83.2	13.1	3.7	6.8	o
14	Me	p-OCH ₃	34.2	30.1	35.7	50.7	36.3	13.0	15.6	o>m
15	Me	p-F	35.8	31.4	32.8	33.3	27.2	39.5	11.1	p
16	Me	p-Cl	34.2	30.1	35.7	26.4	26.4	47.2	12.7	p
17	Me	o-Cl	35.8	31.4	32.8	36.5	20.0	43.8	9.3	p
18	Me	p-Br	34.2	30.1	35.7	4.8	27.3	67.9	9.8	p
19	Me	m-Br	34.1	31.9	34.0	9.1	8.6	82.3	7.5	p
20	Me	p-I	35.8	31.4	32.8	37.9	22.9	39.2	15.3	p>o
21	Me	m-NO ₂	35.8	31.4	32.8	21.9	14.0	64.1	9.1	p
22	Prop	p-Me	33.9	31.7	34.4	57.3	31.3	11.4	8.9	o
23	Prop	p-Br	34.8	31.5	33.7	63.2	28.5	8.3	7.7	o
24	i-But	p-Br	33.9	31.7	34.4	85.5	11.1	3.4	8.7	o

NOTA: LA CLATRACION PARA ETILBENCENO CON $[Ni(SCN)_2(\alpha\text{-METILBENCILAMINA})_4]$ DIO LOS SIGUIENTES RESULTADOS.

	COMPOSICION, % MOL		CONT. DE HIDROG. EN EL CLATRATO (% peso)
	ALIMENTACION	CLATRATO	
ETILBENCENO	50.3	37.6	19.7

La extracción de p-xileno se realiza con un hidrocarburo ligero y el concentrado de p-xileno es sacado del recipiente de disolución y destilado para separar el p-xileno concentrado como domo y el hidrocarburo ligero como fondo.

RENDIMIENTOS Y PUREZAS.- Enseguida se dan para una clatración de etapa simple de xilenos mezclados, en % en volúmen.

ISOMERO	ALIMENTACION	CLATRADO	FILTRADO
m-xileno	81.2	34.4	96.5
p-xileno	14.8	59.3	0.8
O-xileno	0.6	0.3	0.8
Etilbenceno	3.4	6.0	1.9

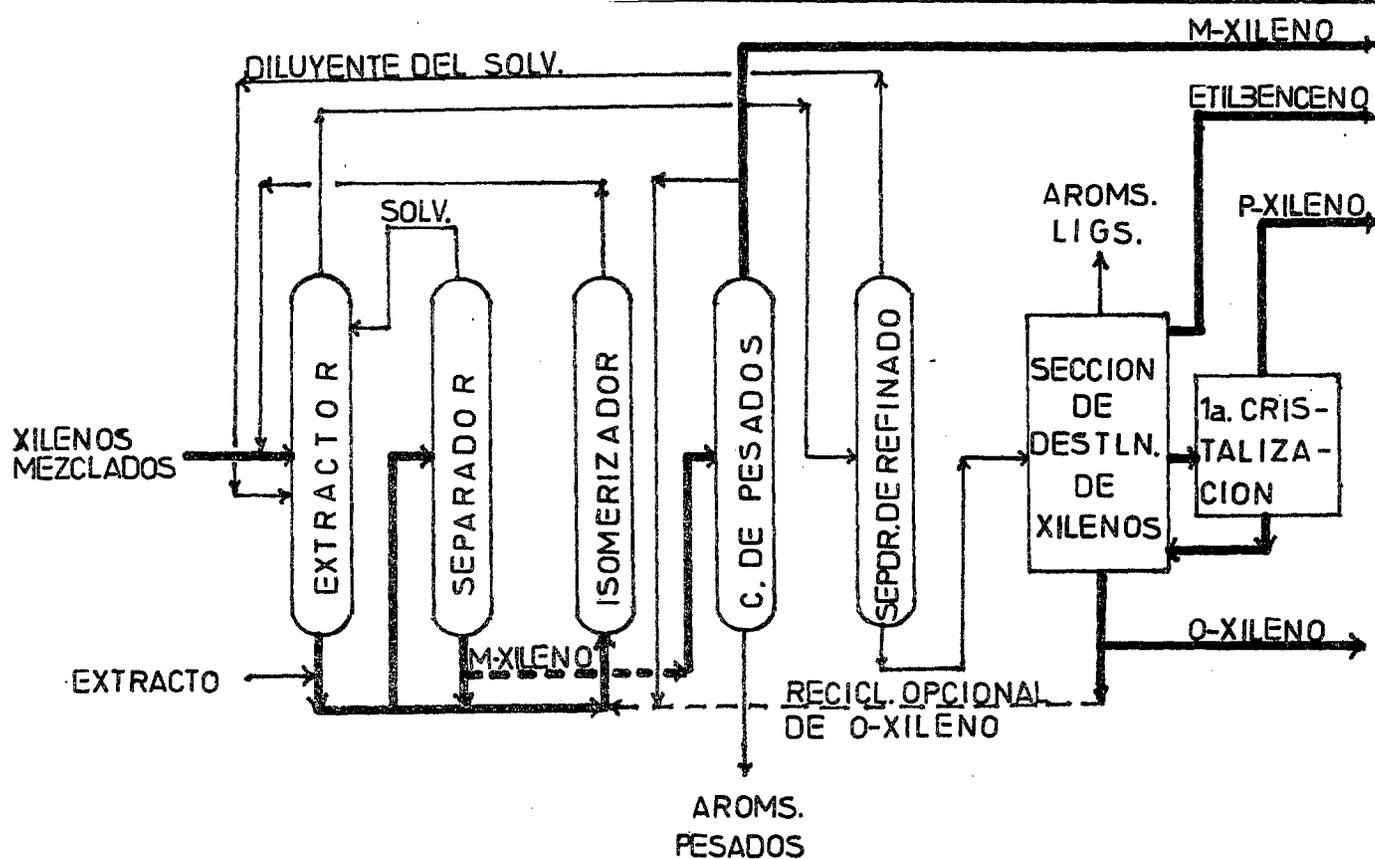
RENDIMIENTOS.- m-xileno (alta pureza) 90.4%
 p-xileno (concentrado) 95.7%

EL PROCESO EN QUE SE FORMA EL COMPLEJO M-XILENO-ACIDO FLUOR HIDRICO-TRIFLUORURO DE BORO, $(MXH)^+(BF_4)^-$, puede verse en la fig. 5.12. Este es un proceso comercial en que en que la alimentación de xilenos mezclados se carga en la parte inferior de la torre de extracción donde es tratada a contracorriente con un solvente de BF_3 y un exceso de HF. Se usa n-hexano como diluyente.

El complejo $(MXH)^+(BF_4)^-$ se forma selectivamente y permanece en la fase solvente la cual pasa a una torre de destilación y luego al descomponedor donde el HF y BF_3 son liberados del complejo y retirados por la parte superior. Los fondos de m-xileno pueden cargarse a un isomerizador para aumentar la producción de orto- y para-xileno, también el m-xileno puede cargarse a una segunda torre de destilación para producir m-xileno puro al remover las pequeñas cantidades de material de alto punto de ebullición.

El refinado del extractor original es separado del solvente hexano y este es regresado a la zona de extracción.

Los C_8 aromáticos son destilados para producir etilbenceno y orto-xileno de alta pureza. El para-xileno de esta destilación compleja es 95-98% puro y puede purificarse hasta el 99.5% por cristalización simple.



FAC DE QUIMICAS	UNAM
M-XILENO POR FORMACION DEL COM- PLEJO (MXH) ⁺ (3F ₄) ⁻	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG- 5-12	MEXICO DF

TERBUTILACION SELECTIVA.- Este proceso da muy buenos rendimientos y mayores purezas respecto a la sulfonación y la clatración, pero el gran problema es que el agente terbutilante se polimeriza o se convierte en otros productos de degradación y no puede ser recuperado y reciclado, de ahí su inoperancia comercial.

Este proceso separa mezclas de meta- y para-xileno mediante la terbutilación selectiva del m-xileno seguida de una destilación. La reacción de p-xileno con agentes terbutilantes es extremadamente lenta debido a factores estéricos, pero el m-xileno reacciona rápidamente para formar 1,3-dimetil-5-terbutilbenceno. El m-xileno se recupera rompiendo el grupo terbutil sobre un catalizador persilíceo o por transalquilación. El hecho de que el método permita la recuperación de ambos isómeros con alto rendimiento y pureza se ve opacado por la degradación del agente terbutilante.

El objetivo de este proceso fue producir p-xileno de 98% -- con relaciones relativamente bajas de agente terbutilante a m-xileno, para lo cual se requiere la conversión casi completa de m-xileno. Así, si alimentamos la mezcla de 70% de m-xileno y 30% de para-xileno deberemos lograr una conversión de 99.1% de m-xileno para obtener p-xileno de 98%, que es el que requiere la industria.

Después de ver que es el grado de conversión del m-xileno lo que determina la pureza del producto p-xileno, se analizaron los efectos de las variables de proceso sobre dicha conversión. Los resultados se dan en las tablas 5-19 y 5-20. Es probable que sí pueda obtenerse un p-xileno de pureza mayor de 98% a relaciones económicamente permitidas de terbutil/m-xileno, (de 1 a 1 ó 1 a 2) mediante el tiempo adecuado de remoción de alquilado o el uso de más de los etapas.

TABLA 5-19

EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONVERSIÓN DE M-XILENO.

CARGA: 68% meta-
32% para-

CONDICIONES:

Relación en peso Hidrocarburo/catalizador = 2.93

Relación molar Terbutil/m-xileno = 1.16

Tiempo de reacción = 60 min

Corrida No.	TEMP. °C	XILENOS SIN REACCIÓN		CONVERSIÓN		RENDIMIENTO DE 1,3-DI-METIL-5-TERBUTIL BENCENO.	
		PARA- %	META- %	PARA- % MOL	META- % MOL	(% MOL)	
1	0	48.3	51.7	6.6	49.4	89.0	
2	25	93.6	6.4	9.6	96.8	91.8	
3	50	84.4	15.6	15.7	92.1	82.3	
4	75	56.0	44.0	34.4	73.8	80.8	

Se suponen dos grupos terbutilos por mol de diisobutileno.

Basado en el m-xileno convertido.

TABLA 5-20

EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN SOBRE LA CONVERSIÓN DE M-XILENO.

CARGA: 68% m-xileno
32% p-xileno

CONDICIONES:

Relación en peso Hidroc/catalizador = 0.7

Relación molar Terbutil/m-xileno = 1.00-1.13

Temperatura = 250°C

Corrida No.	TIEMPO MIN.	XILENOS SIN REACCIÓN		CONVERSIÓN		RENDIMIENTO DE 1,3-DI-METIL-5-TERBUTIL BENCENO.	
		PARA- %	META- %	PARA- % MOL	META- % MOL	(% MOL)	
5	5	56.3	43.7	2.8	65.8	78.9	
6	10	61.4	38.6	9.3	73.8	79.5	
7	20	63.9	36.1	6.6	75.7	78.6	
8▲	60	82.8	17.2	11.3	91.4	90.4	
9▲	120	87.0	13.0	11.2	93.8	88.5	

Se suponen dos grupos terbutilos por mol de diisobutileno

Basado en el m-xileno convertido.

Relación en peso de hidrocarburo/catalizador = 1.5

METODOS FISICOS

PROCESOS DE PURIFICACION POR ADSORCION EN UN LECHO FIJO.

PROCESO AROSORB: (SUN OIL CO.). Este proceso carga un corte de 250-400°F de un reformado catalítico, aunque puede procesar corrientes de refinería de 150-700°F:

Los productos incluyen solventes aromáticos o parafínicos de rangos de ebullición variables; componentes para gasolinas de alto octano y combustibles diesel de alto número de cetanos. El proceso produce BTX de alta pureza en combinación con la destilación fraccionada.

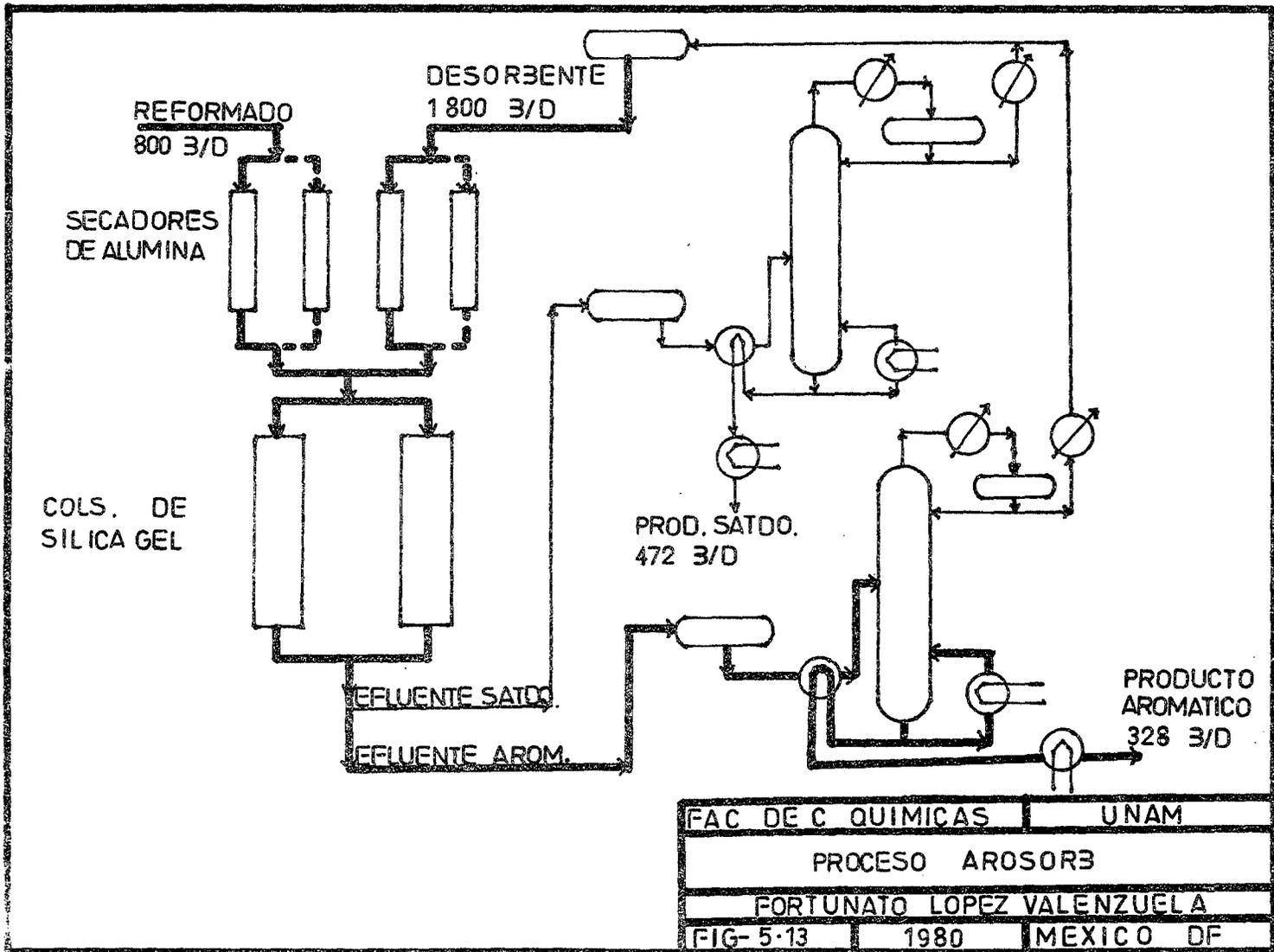
DESCRIPCION DEL PROCESO.- El proceso ilustrado procesa 800 B/D de reformado catalítico. El desorbente consiste de benceno diluido con aproximadamente 40% de una fracción saturada de 160-190°F. La carga y el desorbente son pasados sobre secadores de alúmina activada que el agua y otras geles venenosas. Después del pretratamiento la carga fluye a través de dos columnas de gel donde los aromáticos cargados son absorbidos tomando el lugar del desorbente de aromáticos proveniente del ciclo previo. El desorbente continúa entonces desorbiendo los aromáticos para completar el ciclo.

El efluente de cada ciclo es separado en dos partes. La primera que contiene los saturados va al fraccionador T-1 donde el producto saturado es removido como fondo y el desorbente se destila como domo. La segunda porción, que contiene los aromáticos cargados, fluye al T-2 donde los aromáticos (producto) son retirados como fondos y el desorbente como domo.

Las corrientes de desorbente son retiradas y combinadas para su reuso.

Modificaciones en el proceso incluyen el uso de un desorbente de punto de ebullición mayor que el de la carga, dilución de cargas viscosas y el reciclado de una parte del efluente para una operación a alta pureza.

CONDICIONES DE OPERACION.- Las columnas de absorción son operadas usualmente a una atmósfera de presión; sin embargo, si se desea una reducción de la viscosidad la columna se operará a temperatura mayor de 150°F. Las columnas son diseñadas para -



una presión de 150 psi.

RENDIMIENTOS.- EN la tabla 5.21 se dan datos típicos de la alimentación y de los rendimientos de los productos obtenidos mediante el proceso descrito e ilustrado en la figura 5.13.

TABLA 5.21

DATOS TÍPICOS DE ALIMENTACION Y RENDIMIENTOS PARA EL PROC. AROSORB.

ALIMENTACION: REFORMADO CATALITICO DE 250-400°F:

	CARGA	CONC. AROMATICO	CONC. SATURADO
Rendimiento	100	59	41
Aromáticos, % vol	63	93	19
Saturados, % vol	37	7	81

	CARGA	CONC. AROMATICO	CONC. SATURADO
Rendimiento	100	16	84
Aromáticos, % vol	16	91	1
Saturados, % vol	84	9	99
G. Esp., °API/60°F	43.3	24.4	47.0

PROCESOS DE PURIFICACION POR ADSORCION MEDIANTE EL USO DE ZEOLITAS CRISTALINAS COMO MALLAS MOLECULARES.

La purificación de isómeros xilénicos mediante mallas moleculares adsorbentes es un método muy prometedor que desde hace años se emplea comercialmente.

Los adsorbentes han de fabricarse para adsorber selectivamente uno o más constituyentes de una mezcla dada ya sea para mejorar octanos o para separar los isómeros xilénicos puros. **ALGUNOS CICLOS DEL PROCESO.**- Se tomará el ejemplo de la separación de n-parafinas de sus isómeros y de hidrocarburos cíclicos por adsorción de las primeras.

Hay un número de formas en que la criba molecular puede ser usada en lecho fijo, y la selección de una de ellas dependerá de la alimentación y del esquema global de proceso en que la etapa de separación esté integrada. Puesto que la desorción es usualmente la etapa más ineficiente en el ciclo, los ciclos de los procesos difieren primeramente en la forma en que la desorción es realizada.

Los principales ciclos de separación son:

CICLO DE OSCILACION TERMICA.- Este se define como cualquier ciclo que emplea diferentes niveles de temperatura para adsorción y desorción. La temperatura de desorción es siempre mayor que para la adsorción.

Una característica importante de un ciclo térmico es que pueden tenerse altas cargas en el adsorbente.

Hay dos métodos para transferir el calor requerido para elevar o bajar la temperatura del adsorbente y son: (1) calentamiento directo y (2) calentamiento indirecto. Un ejemplo del primero es el paso de gas caliente a través del lecho adsorbente. En el calentamiento indirecto el fluido que transfiere el calor no está en contacto con el sólido adsorbente. El uso de serpentines de calentamiento dentro del lecho es un ejemplo del método indirecto.

Desde el punto de vista de proceso los procesos difieren en la cantidad y tipo de purga usada y esto afecta al tipo y tamaño del equipo auxiliar requerido.

CICLOS DE OSCILACION DE PRESION.- Se realiza a temperatura constante. El nivel de presión de operación de la adsorción deberá ser suficientemente alta para que la desorción pueda efectuarse con una moderada disminución la presión total. Este proceso no involucra pasos de calentamiento ni de enfriamiento y cualquier requerimiento de calor para mantener la temperatura de operación se suministra en la corriente alimentada al adsorbedor.

Este ciclo de presión es más rápido que el térmico por no necesitar tiempos de calentamiento o enfriamiento. La rapidez de ciclado está limitada entre otros factores por la disponibilidad de válvulas de cerrado rápido. Un ciclo rápido reduce las dimensiones del adsorbedor y los inventarios de malla molecular. Además de las ventajas de un ciclo rápido, el ciclo de presión tiene las siguientes características:

1) Producción directa de un producto de n-parafina de alta pureza. 2) La habilidad para utilizar la compresión de gas como principal fuente de energía para el proceso de separación.

CICLO DE SEPARADO DE PURGA DE GAS. Purgando un lecho de criba o malla molecular con un gas inerte a la adsorción se reducirá la presión parcial del componente adsorbido y hará que la desorción ocurra. El mecanismo es similar a la reducción de la presión total.

La purga de gas puede ser condensable o no condensable; en cualquier caso, el término "purga de gas" aquí empleado se refiere a un fluido no adsorbido para distinguirlo de los fluidos adsorbidos usados en el desplazamiento de ciclos de adsorción.

La desorción de n-parafinas por lavado con gas está seguida de un paso para separar el desorbido del gas de purga, y si este va a ser reciclado debe estar suficientemente libre de n-parafinas para evitar la readsorción en las mallas moleculares.

El separado por purga de gas es más eficiente en la medida en que la temperatura de operación es incrementada y la presión de operación es disminuida. Debido a que el separado de gas trabaja mejor a bajas presiones el paso de desorción será regu

lizado a presiones tan bajas como sea económicamente posible. Para incrementar la carga de diseño el paso de adsorción puede ser realizado a mayores presiones o a menores temperaturas que la desorción.

Una aplicación específica de un separado de gas no condensable en la posible utilización de H_2 reciclado donde la mezcla donde la mezcla resultante de n-parafina e hidrógeno puede ser alimentada directamente al proceso de conversión.

El uso de un gas condensable para lavar los lechos adsorbentes, es ventajoso por las siguientes razones:

(1) Los requerimientos de potencia para la circulación del fluido son reducidos apreciablemente cuando se usa una bomba para líquidos en lugar de un ventilador de gas o compresor para circular el fluido a través del horno, cambiadores de calor y adsorbentes.

(2) La corriente de efluente puede ser condensada y el material desorbido separado del fluido de purga por destilación simple. La contaminación del fluido circulante por el desorbido puede ser controlada rápidamente.

CICLOS DE DESPLAZAMIENTO.- Las camas de malla molecular pueden ser desorbidas por la introducción de otro fluido adsorbible que desplazará total o parcialmente al material previamente adsorbido. Frecuentemente en este tipo de proceso el fluido de desplazamiento puede ser separado de n-parafinas como de iso-parafinas y cíclicos. En esos casos particulares el fluido debe ser rápidamente separable de las corrientes de proceso.

Una manera significativa de clasificar los fluidos desplazantes es por sus adsorptividades relativas respecto al material que está siendo desorbido. Así, un fluido desplazante puede ser clasificado como (1) una purga más fuertemente adsorbida o (2) una purga menos fuertemente adsorbida. En cualquier caso la desorción es dependiente de la adsorptividades relativas de los componentes involucrados.

Cuando un fluido más fuertemente adsorbido es usado como agente desplazante, este será inmediatamente adsorbido sobre la malla molecular y así desplaza al material menos fuertemente adsorbi-

do que estaba en el desorbente. Durante el separado hay un pequeño cambio de presión parcial, o no lo hay. Cuando se usa el caso (2) la desorción que ocurre se debe al desplazamiento y a la presión parcial de separado. Generalmente el uso de un agente desplazante más fuertemente adsorbido introduce el problema de su remoción posterior de la malla molecular. Si el lecho es cambiado a la fase de adsorción sin primero desorber el agente fuertemente adsorbido, solo una pequeña parte del agente de desplazamiento será removida y la capacidad de uso del lecho se reducirá bruscamente.

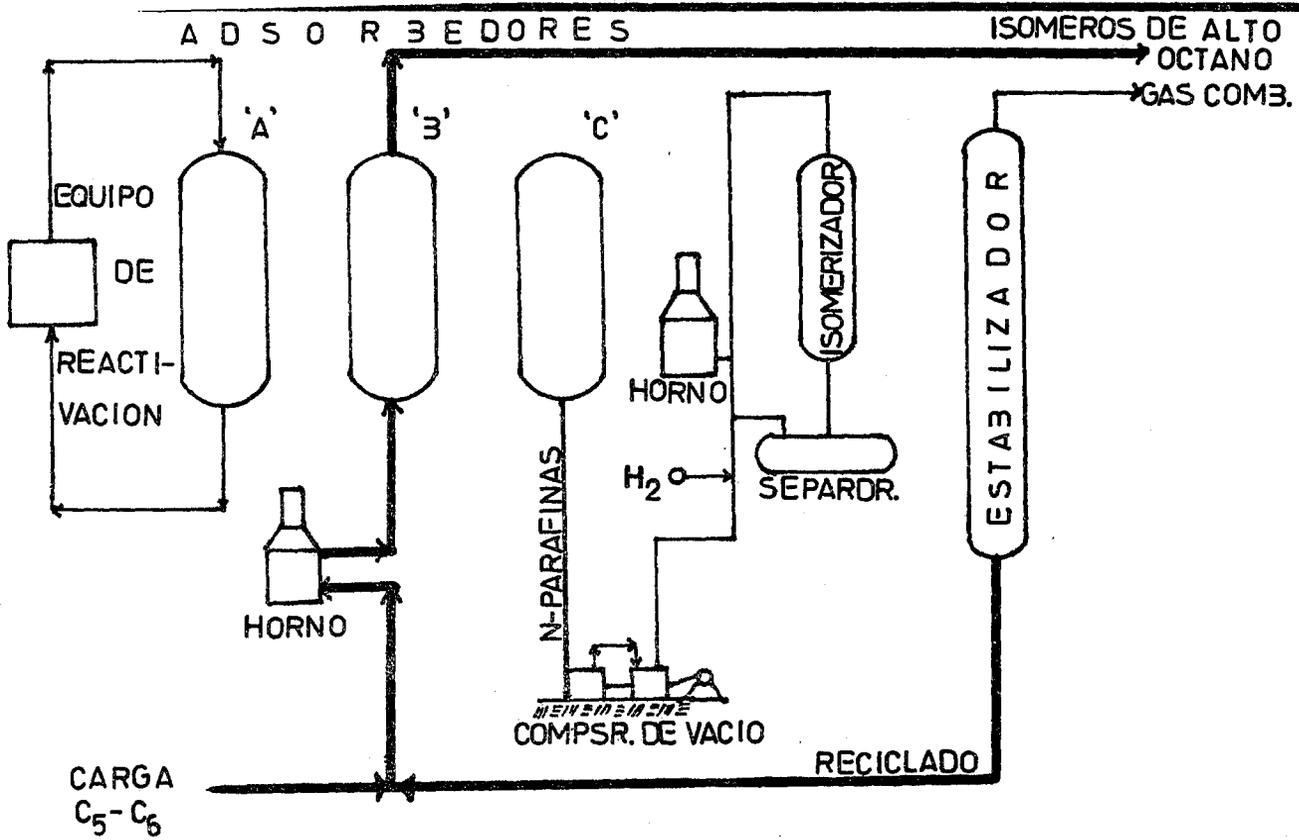
Hay algunas ventajas en el uso del ciclo de purga más fuertemente adsorbido: (1) Si es operado apropiadamente solo se necesitará una operación de limpieza relativamente pequeña para remover el fluido desplazante de las corrientes de producto. y (2) el ciclo puede ser usado para alimentaciones de corrientes pesadas puesto que el fluido de desplazamiento puede ser seleccionado de modo que las n-parafinas de alto punto de ebullición sean removidas a temperaturas relativamente bajas para evitar el cracking. Agentes desplazantes tales como el agua líquida o amoníaco pueden ser usados para lograr los objetivos antedichos.

Aunque el uso de un gas como fluido de desplazamiento menos fuertemente adsorbido involucra una mayor recirculación de gas de desplazamiento que el requerido cuando es un gas más fuertemente adsorbido una ventaja resulta de eso. La remoción del agente desplazante puede usualmente estar acompañada por desplazamiento con las n-parafinas de la alimentación durante la fase de adsorción del ciclo.

UN TIPICO PROCESO AL VACIO

Para ilustrar completamente una aplicación posible de un adsorbente selectivo en el proceso de mejoramiento de octanos fue seleccionado un ciclo de un proceso específico para mostrar un diseño y un análisis económico preliminares. Se seleccionó un proceso de adsorción por malla molecular al vacío.

Este proceso fue incorporado a una planta de hidroisomerización de C5-C6 de 4000 b/d con reciclado para el agotamiento de C5-C6. Ver las etapas básicas en la figura 5.14. La alimentación es una nafta ligera típica con 45% vol. de n-parafinas.



FAC DE QUIMICAS	UNAM
ADSORCION SELECTIVA AL VACIO SOBRE MALLAS MOLECULARES	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG-5.14	1980 MEXICO DF

El proceso de separación está basado en un ciclo adiabático de lecho fijo con desorción al vacío. La adsorción se conduce bajo presión y a una temperatura suficientemente alta para que la desorción posterior pueda ser realizada por reducción de la presión total. En la Tabla 5.22 se da un balance de materia.

ADSORCION.— La alimentación fresca es bombeada a un precalentador donde intercambia calor con la corriente no adsorbida; después es combinada con el reciclado líquido proveniente del estabilizador de la sección de isomerización y alimentada al calentador de adsorción. La alimentación combinada al adsorbedor es completamente vaporizada en el horno y calentada hasta 600°F a una presión de 70 psig; los vapores son alimentados al recipiente de adsorción a 60 psig donde el n-C5 y el n-C6 son adsorbidos selectivamente de los hidrocarburos iso- y cíclicos. Durante la adsorción de las n-parafinas la temperatura del lecho adsorbedor se eleva de 575 a 625°F debido al calor de adsorción. Los constituyentes iso- y cíclicos no adsorbidos dejan el adsorbedor y son condensados por intercambio de calor con la alimentación fresca y con agua de enfriamiento.

La adsorción debe continuar hasta que se elimine el n-C5 del efluente del adsorbedor; esto se detecta por cambio de temperatura en el lecho adsorbedor o mediante un analizador continuo de la corriente.

Debido a que la malla molecular exhibe una mayor adsortividad para n-C6 que para n-C5, todo el n-C6 es adsorbido próximo al punto de alimentación en el recipiente. En la eliminación del n-C5, por lo tanto, virtualmente no hay n-C6 en el producto isómero como muestra el balance de materia. Cuando ocurre la eliminación del n-C5, el recipiente es desviado a la fase de desorción. Los dos adsorbedores que están en operación (con otro en reactivación) hacen que la operación sea esencialmente continua.

DESORCION.— Se efectúa por disminución de la presión de 60 psig hasta una atmósfera a través de una línea controlada mediante una válvula de acción lenta. Cuando la presión en el adsorbedor es de 3 psig la válvula de purga es cerrada y el gas es llevado a través de un compresor de desorción vía un enfriador de vapor

y un tanque deshidratador. El compresor de desorción comienza entonces a evacuar el adsorbedor. Las n-parafinas son continuamente desorbidas en la medida en que la presión total es reducida. Durante el período de evacuación la temperatura del lecho cae hasta 575^oF debido a los calores de desorción. Cuando la presión total en el adsorbedor tiene un valor de 1.0 psia, la cual corresponde a una presión de succión de 0.68 psia en el compresor la desorción termina cerrando las válvulas apropiadas. En este punto, una pequeña cantidad de producto isómero sale del adsorbedor adyacente que está en fase de adsorción y se inyecta al recipiente evacuado para presurizarlo. La etapa de desorción, incluyendo entrada de alimentación, evacuación, represurización y cerrado de válvulas, dura cinco minutos.

Enseguida se da una relación de la duración de las etapas:

ETAPA	MINUTOS	SEGUNDOS
Adsorción -----	5	0
Desorción :		
Evacuación -----	0	20
Cambio de válvulas -----	0	6
Desorción al vacío -----	4	18
Cambios de válvulas -----	0	6
Represurización -----	0	10
Desorción total -----	5	0

TABLA 5.22

BALANCE DE MATERIA PARA EL PROCESO DE ADSORCION AL VACIO CON
HIDROISOMERIZACION.

COMPONENTE	lb mol/hora de						H ₂ DE RESPN.
	ALIMTN. FRESCA	CORRTE. RECICL.	ALIMTN. TOTAL A ADSORB	PRODCTO. TOTAL A ISOMERO	CORRTE. n-PARA	GAS COMB	
Hidrógeno	---	---	---	---	---	5.73	14.26
metano	---	---	---	---	---	3.62	1.34
Etano	---	---	---	---	---	1.89	0.67
Propano	---	0.01	0.01	0.01	---	8.41	0.51
t-butano	---	0.05	0.05	0.05	---	0.30	---
n-butano	0.58	0.32	0.90	0.80	0.10	0.31	---
i-pentano	54.58	132.60	187.18	167.17	20.01	0.86	---
n-pentano	122.01	94.34	216.35	8.20	208.15	0.09	---
Ciclopentano	---	1.77	1.77	1.58	0.19	---	---
2,2-dimetilbutano...	1.32	12.04	13.36	11.93	1.43	---	---
2,3-dimetilbutano...	---	10.48	10.48	9.36	1.12	---	---
2-metilpentano	56.14	48.72	104.86	93.66	11.20	---	---
3-metilpentano	39.42	35.51	74.93	66.93	8.00	---	---
n-hexano	95.33	39.15	134.48	---	134.48	---	---
Metilciclopentano...	64.27	13.60	77.87	69.56	8.31	---	---
Ciclohexano	24.45	2.28	26.73	23.88	2.85	---	---
Benceno	6.61	0.07	6.68	5.97	0.71	---	---
2,4-dimetilpentano..	4.34	0.54	4.48	4.34	0.54	---	---
2-metilhexano	5.92	0.70	6.62	5.92	0.70	---	---
Otros	7.11	0.84	7.95	7.11	0.84	---	---
TOTAL	482.08	393.02	875.10	476.47	398.63	21.21	16.78
Libras por hora	39.16	230.653	69.815	38.656	31.159	601	95
BPSD	4000	3245	7241	3949	3291	---	---

REACTIVACION.- Básicamente, el procedimiento de reactivación usado - en este diseño es similar al empleado para la reactivación de catalizadores de platino. Algunas precauciones se tomaron en el diseño del equipo de reactivación para evitar la destrucción del cristal de la malla molecular. Estas incluyen mantenimiento a la mínima presión parcial de vapor de agua sobre el lecho a la temperatura de reactivación y la prevención de temperaturas que excedan de los 1000°F.

El proceso de reactivación involucra tres pasos:

- 1.- Calentamiento del adsorbente hasta la temperatura inicial de reactivación de 750°F por medio de circulación de gas inerte caliente.*
- 2.- Quemado de la materia carbonosa mediante adición controlada de oxígeno.*
- 3.- Enfriamiento del adsorbente hasta la temperatura inicial de adsorción de 575°F mediante circulación de gas inerte.*

PROCESO PAREX.- En este proceso, fig. 5.15, se obtiene p-xileno por adsorción: en un solo paso, en fase líquida a 250--350 grados F y a presiones moderadas. El adsorbente está en un lecho simple, fijo e isotérmico. El p-xileno adsorbido es desorbido mediante una corriente de hidrocarburos. El p-xileno es separado del hidrocarburo de desorbido (el cual es reciclado) por destilación.

La alimentación al proceso es una fracción de xilenos mezclados de una unidad de extracción por solventes (UDEX por ejemplo) de una refinería y la recuperación y pureza del p-xileno separado son comparables con los de cristalización, con la ventaja de una operación más simple. En la cristalización fraccionada se recupera aproximadamente el 60% del p-xileno alimentado, la mezcla alimentada se enfría hasta --100 grados F para precipitar el p-xileno teniendo una limitación eutéctica que no permite recuperaciones mayores del 65%.

El proceso PAREX es particularmente ventajoso cuando una u-

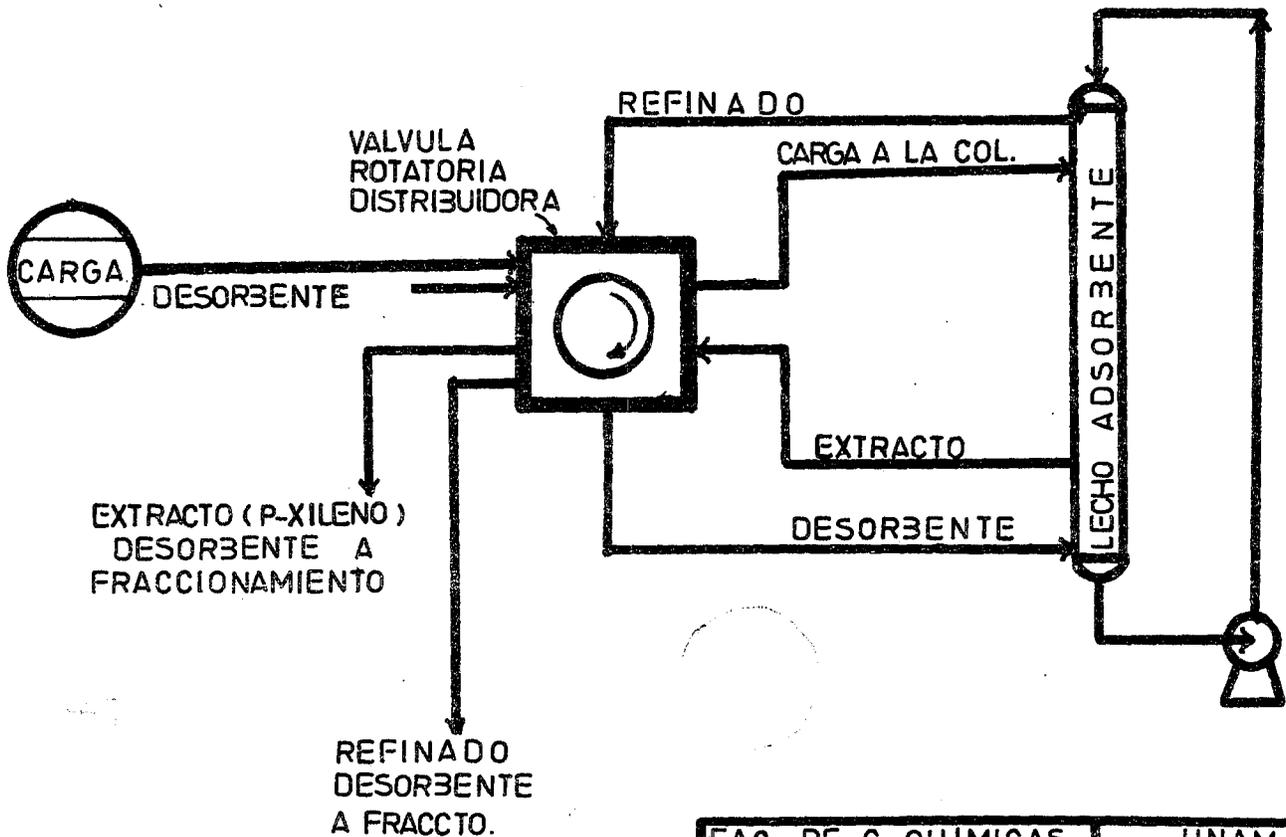
nidad de isomerización se incluye en el proceso porque se reducen considerablemente las corrientes recicladas respecto al proceso de cristalización. La unidad de isomerización incrementa el rendimiento de p-xileno al convertir parte de los otros tres isómeros.

Los subproductos del proceso PAREX son ya fraccionables por destilación fraccionada.

El objetivo del proceso Parex es desplazar a la cristalización como método principal para producir p-xileno comercial, y esto es posible si consideramos que se obtienen purezas * de 99.5% y eficiencias de extracción de 95% sin requerir -- transporte de sólidos pues el arreglo de proceso simula flujo a contracorriente de lecho adsorbente y líquido sin movimiento real de sólido. El flujo de alimentación y productos hacia el lecho y desde el lecho, es continuo.

PROCESO QUE USA MEMBRANA DE PERMEABILIDAD SELECTIVA.- La habilidad de las membranas poliméricas para mostrar una selectiva permeabilidad para algunos gases y vapores ya ha sido comprobada e inclusive comparada económicamente con otros -- procesos comerciales. La permeabilidad selectiva ha sido estudiada también para la separación de azeótropos. Las diferencias en las velocidades de transmisión de los penetrantes dependen de la solubilidad de estos en el polímero, y de la difusividad y tamaño o configuración del penetrante.

En cuanto a xilenos, se ha podido incrementar la velocidad de permeación del p-xileno respecto a la del m-xileno a través de una membrana de polietileno expandida y cocida a alta temperatura. Los cambios de permeabilidad y selectividad son altamente dependientes del expandido, la temperatura de tratamiento, la cristalinidad del polímero y del compuesto tratado. La alteración de la estructura cristalina del polímero es la responsable de los efectos observados. Este es -- un método de separación que ofrece buenas perspectivas para separar mezclas.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO PAREX	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA'	
FIG-5.15	MEXICO DF

DESCRIPCION DEL PROCESO DE PERMEACION.- El proceso de permeación de dos fluidos a través de polímeros se compone de etapas independientes:

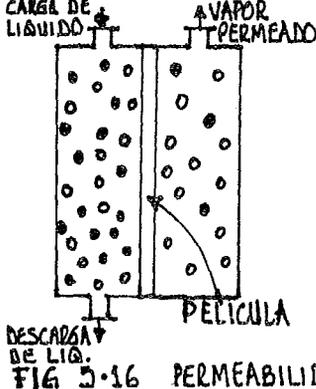
- (1) Solución de las moléculas permentes en uno de los lados de la membrana.
- (2) Difusión de esas moléculas a través de la membrana.
- (3) Evaporación de esas moléculas por el otro laao de la membrana.

En términos generales, el proceso se ilustra en la figura 5.16, donde se muestra una unidad de permeación dividida en dos compartimientos divididos por una película o membrana, a la que se carga una alimentación líquida de 50% del componente A (círculos negros) y 50% del componente B (círculos blancos). La alimentación entra al compartimiento izquierdo y es mantenida en fase líquida durante la permeación. El permeado pasa a través de la membrana y se vaporiza; la selectividad de la membrana hacia el componente B se observa al encontrar 80% de B y 20% de A en el lado derecho. La facilidad de separación de mezclas por permeación puede ser expresada en términos de un factor de separación FS definido como la relación de concentración de B/A en el permeado dividido por la relación de B/A en la fase líquida, o sea

$$FS = \frac{y_B/y_A}{x_B/x_A} = (x_A/x_B)(y_B/y_A) \dots\dots\dots (1)$$

donde x_B = concentración de B en el líquido
 y_B = concentración de B en el permeado.

En el caso ilustrado en la figura 5.16 y suponiendo que la cantidad permeada fue lo suficiente



mente baja en relación a la cantidad alimentada de modo que la composición de la carga permanezca prácticamente constante, entonces $x_B=50, x_A=50, y_B=80, y_A=20$; así entonces

$$FS = (50/50)(80/20) = 4.0$$

El estudio de este proceso se realizó básicamente bajo el análisis de dos variables obteniéndose dos tipos de resultados. En un tipo FS es una constante para un amplio rango de concentraciones de líquido. En el otro, la composición del permeado, y por lo tanto la relación y_B/y_A , permanece constante. En la Tabla 5.23 se explican los resultados.

TABLA 5.23

EFFECTO DE LA SELECTIVIDAD SOBRE LA COMPOSICION DEL PERMEADO

FACTOR DE SEPARACION CTE. COMPOSICION DE PERMEADO CTE.
(Composición de permeado (Factor) de separación va---
variante) (Plante)

x_A	FS	y_A	y_A	FS
0.1 ...	4	0.027	---	---
0.2 ...	4	0.059	0.20	1.0*
0.3 ...	4	0.097	0.20	1.7
0.4 ...	4	0.143	0.20	2.7
0.5**...	4	0.200	0.20	4.0
0.7 ...	4	0.370	0.20	9.3
0.9 ...	4	0.690	0.20	36.0
1.0 ...	4	1.000	0.20	infinito

* Se toma como referencia un FS = 1.0 para $y_A = 0.20$

** Caso descrito en la figura 5.16.

Cuando deseamos separar B puro en el caso de una recuperación a composición de permeado constante esta debe ser acompañada por algo más que la permeación pues cuando se iguala el %B en el permeado y en la mezcla a ser recuperada no se efectúa ninguna separación adicional. Por otro lado, en el caso de un FS constante, el permeado puede ser sucesivamente repasado y por último puede obtenerse una mezcla que es B esencialmente puro.

FACTORES QUE AFECTAN LA PERMEACION.- Para una película dada, el alcanzar la velocidad de permeación y la selectividad máximas depende de: (1) La temperatura de permeación. (2) El espesor de la película y (3) las propiedades de las moléculas permeables.

Están orientadas y divididas de forma tal, que se pretende englobar en la medida que sea posible todos los datos importantes incluidos en este trabajo. La división mencionada se refiere a la separación de los procesos de obtención y purificación, y en cada caso, la orientación de las conclusiones se trazó en función de la disponibilidad de datos.

En el capítulo IV se hace un estudio comparativo de los procesos de obtención de xilenos en base al tipo de cama catalítica que emplean; es posible que no sea esta la mejor forma de clasificarlos para su estudio, pero permite al menos tener otro punto de vista que es perfectamente compatible con el objetivo de esta -- parte final del trabajo.

Los datos vaciados en los capítulos III y IV, independientemente de la clasificación hecha, sirven de base para la emisión de las conclusiones sobre los procesos de obtención.

La relación existente entre los procesos clasificados según el tipo de lecho y según el tipo de catalizador queda aclarada así: --- Los procesos de LECHO FIJO presentados usan CATALIZADOR DE PLATINO (excepto la Cicloverción) con y/o sin regeneración; y los procesos de LECHOS FLUIDIZADO Y MOVIL DESCENDENTE usan CATALIZADORES QUE NO SON DE PLATINO y tienen un sistema separado de regeneración.

Después de estas aclaraciones consideradas pertinentes, se presentan las conclusiones sobre procesos de obtención y posteriormente de purificación bajo el comentario de que fue inevitable la no -- consideración del aspecto económico como tema determinante de este trabajo.

PROCESOS DE OBTENCION

El efecto último y determinante de una innovación tecnológica se deja sentir en la economía de un proceso, y las ventajas o desventajas que existen de un proceso respecto a otros, para un caso dado, se dejan sentir en la calidad y rendimientos de los productos, en el monto de la inversión inicial y muy marcadamente en los costos de producción. No está de más decir que son estos los factores que determinan la rentabilidad de un proyecto y por lo tanto permiten ver su atractivo económico.

En esta parte de conclusiones, como en la mayor parte del trabajo, se tiende a dar al reformado catalítico la importancia que tiene como el mejor método comercial para producir aromáticos, y xilenos en especial, a partir del crudo del petróleo. Viendo las tablas 2.1 y 2.2 nos daremos cuenta de la idea; no hay mucho que discutir respecto al predominio del reformado catalítico sobre los de más procesos.

La selección del proceso de reformado catalítico adecuado deberá basarse en los factores que determinan su economía, tales como: (1) características de la alimentación, (2) rendimiento, (3) potencial de octanos, (4) costo de producción y (5) monto de la inversión inicial. Hay otros factores de menor importancia que pueden influir en la selección, entre estos están los costos de materia prima y productos, impuestos, etc.

Por otro lado, se tomarán los procesos representativos de ^{los} incluidos en el trabajo para permitirnos un análisis más objetivo. Los procesos representativos serán: (1) PROCESO NO REGENERATIVO DE CATALIZADOR DE PLATINO, (PNRP). (2) PROCESO DE LECHO FLUIDIZADO; O DE MOLIBDENO FLUIDIZADO, (PMF). (3) PROCESO REGENERATIVO DE CATALIZADOR DE PLATINO, (PRP); este último es específicamente el Ultraforming operado a baja presión (300 psi).

De acuerdo con las anotaciones del capítulo III enseguida se resumen las características de cada uno de los procesos escogidos.

PNRP.— Dentro de esta clasificación caen los procesos de Platforming, Catforming, Houdriforming, Rexforming y el Iso-Plus Houdriforming (Tabla 3.1), y como puede verse emplean una alta presión -- parcial de H_2 para así mantener la actividad del catalizador de platino. La presión de reacción va normalmente de 500 a 700 psi; el catalizador se cambia cuando no tiene el adecuado funciona--- miento y su vida depende de las características de la alimenta--- ción y de la severidad de operación; normalmente es de tres me--- ses o más.

En el reformado no regenerativo con platino la nafta y el gas re--- ciclado rico en H_2 son precalentados y pasados a través de tres o más reactores de lecho fijo en serie. La temperatura cae a tra--- vés de cada reactor y la corriente es recalentada antes del si--- guiente reactor. El efluente del último reactor es separado en - gas y en reformado no estabilizado.

PMF.— Los procesos de lecho fluido usan catalizadores de óxido - de molibdeno, cobalto o cromo. La presión de reacción va de 100 a 300 psi y la actividad del catalizador debe ser restaurada des--- pués de unas pocas horas de operación debido a la alta deposición de coque, para eso, el catalizador es recirculado a través de un regenerador separado. La mayoría de las unidades que no emplean platino usan esta técnica.

En el PMF, la nafta y el gas reciclado rico en H_2 son precalenta--- dos y cargados a un reactor que contiene catalizador fluidizado. La operación es isotérmica y todo el calor es suministrado por - las corrientes entrantes. El catalizador es regenerado quemando con aire el coque depuesto en un regenerador separado de lecho - fluido.

PRP.— Los procesos regenerativos con platino pueden ser operados a menor presión que los no regenerativos debido a que la activi--- dad del catalizador es mantenida por regeneración. La presión de reacción va normalmente de 200 a 300 psi.

El catalizador es regenerado en su lugar a intervalos que van de días a meses. En el PRP el flujo de nafta y el H_2 es igual que en el PNRP. La regeneración se hace con aire y gas inerte y se ha--- ce durante paros programados o forzados, o con un reactor de ba--- lance.

ANÁLISIS DE LOS FACTORES DE SELECCIÓN

CARACTERÍSTICAS DE LA ALIMENTACIÓN: Estas influyen en la selección de un proceso de reformado en varias formas. La composición afecta las diferencias de rendimientos entre procesos, las cuales son mayores en la medida en que la alimentación contiene más o menos naftenos o parafinas.

Para procesos sin platino el contenido de azufre no es importante, pero para PNRP y PRP sí lo es, al grado de necesitarse la desulfurización, sobretodo para el PNRP.

La tendencia a la formación de coque de la alimentación es mayor para las naftas craqueadas o de alto punto de ebullición. El coque tampoco es una limitante para los procesos sin platino, pero sí lo es para PNRP y PRP, sobretodo para PNRP. Como se ve, los PNRP requieren de una alimentación de mayor calidad que los PRP y PMF para optimizar su operación.

En la tabla 6.1 se dan las características de las alimentaciones seleccionadas como típicas para cubrir el rango de variación de la composición. En el capítulo III en las tablas 3.2, 3.5, 3.10, 3.13, 3.14 y 3.15 aparecen las características de diferentes naftas "Mid-continent" y los rendimientos obtenidos para cada una de ellas. Dada la variedad de datos, este análisis comparativo final se basará en la próxima tabla.

RENDIMIENTO: Las diferencias en el rendimiento son muy importantes en la selección de un proceso. Entendiendo que la calidad de las gasolinas (octanaje) es una medida representativa del contenido de BTX, se encontró que el rendimiento es mayor con catalizadores de platino, y aún mayores a baja presión; solo que al disminuir la severidad de operación el octanaje decrece.

Las diferencias en el rendimiento son significativas cuando el reformado se efectúa a 80-85 octanos y se acentúan a mayores niveles de octanos. En la figura 6.1 se muestra la gráfica de la relación RENDIMIENTO (de reformado C_{5+}) - OCTANOS para las naftas "Mid-continent" y "Gulf Coast"; (no se incluyó la gráfica para la mezcla de naftas porque resultó casi idéntica a la "Mid-continent" para los tres procesos), y en ella puede verse, por ejemplo,

que para una operación a 93 octanos el PRP produce 4% más de reformado debutanizado que el PNRP y 6% más que el PMF.

En las figuras ^{6.1}6.2, 6.3 y 6.4 se dan respectivamente la relación de rendimiento de butanos, la presión de vapor Reid (PVR) y el rendimiento de reformado debutanizado de PVR = 10 psi respecto al nivel de octanos para los procesos representativos. Los rendimientos de reformado C₅₊ de PVR = 10 psi dependen de las presiones de vapor de los componentes y se basan en la combinación de reformado debutanizado con el butano producido en el proceso más el n-butano requerido para elevar la PVR hasta 10 psi.

Por otro lado, el rendimiento de H₂ es importante en muchos casos para usos en desulfurización o en la producción de NH₃ y otros productos. A una operación de 93 octanos con alimentación "Mid-continent" el PRP produce 1100 PC/Barril alimentado, el PNRP 900 PC/Barril alimentado y el PMF 700 PC/Barril alimentado.

TABLA 6.1 CARACTERÍSTICAS DE ALIMENTACIÓN

Alimentación (NAFTA)	MID-CONTINENT	GULF COAST	MEZCLADAS*
Densidad, °API	55.5	48.1	52.2
Azufre, % peso.	0.03	0.02	0.20
Octanos, ASTM, sin TEL	44.5	59.4	46.1
Destilación, ASTM, °F			
IBP	206	202	202
10 %	237	250	244
50 %	274	305	287
90 %	324	356	363
EBP	361	394	400
Composición, % vol.			
Parafinas	50.0	26.0	44.5
Olefinas	0.0	0.0	4.0
Naftenos	41.5	55.5	37.5
Aromáticos	8.5	18.5	14.0

* NAFTAS: VIRGEN MID-CONTINENT, VIRGEN CON ALTO CONT. DE AZUFRE Y DE DESTILACIÓN DE COQUE.

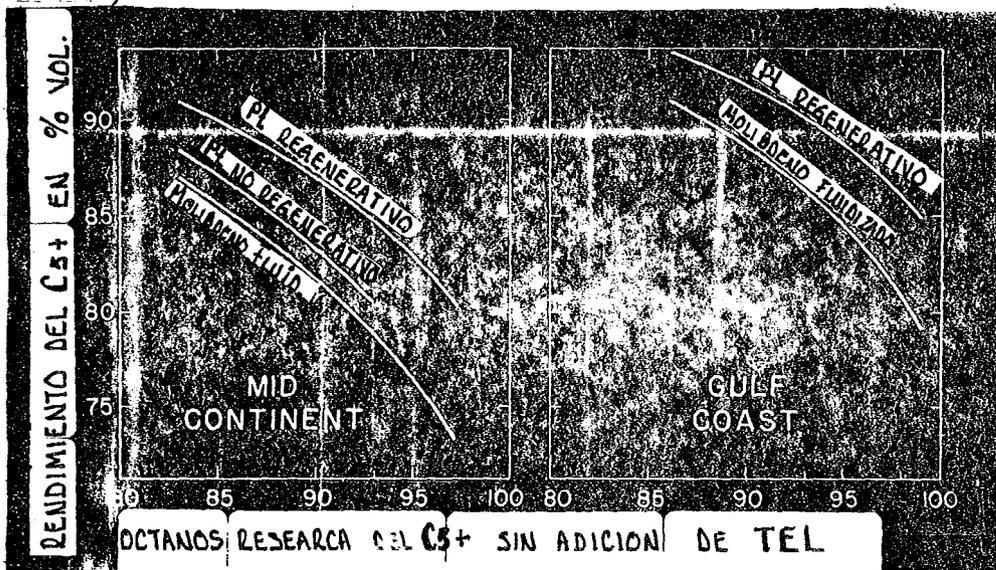


FIG. 6-1 RENDIMIENTOS DE REFORMADO DEBUINIZADO A PARTIR DE DOS NAFTAS BAJO TRES DIFERENTES PROCESOS.
 NOTA: No se incluye la mezcla de naftas por dar resultados casi idénticos a la mid-continent. Para el caso de la nafta Gulf-Coast no se incluye el PNRP por su bajo potencial de octanos.

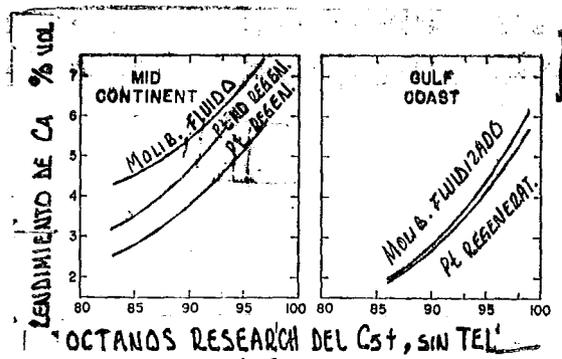


FIG 6-2 RENDIMIENTO DE BUTANOS.

POTENCIAL DE OCTANOS: Las relaciones de compresión cada vez mayores que emplea la ingeniería automotriz ha hecho necesario el -- crecimiento continuo del número de octanos en las gasolinas. El aumento de los requerimientos de octanos será satisfecho por un proceso dado siempre y cuando su potencial de octanos sea también alto. El potencial de octanos está determinado por los requerimientos de catalizador respecto a un nivel de octanos y de rendimiento dados.

El PNRP requiere cantidades excesivas de catalizador para poder alcanzar un alto número de octanos. El PMF y el PRP pueden alcanzar ese número de octanos sin excesivos requerimientos de catalizador debido a la regeneración.

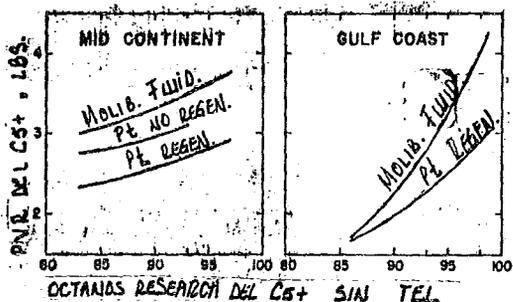


FIG. 6.3 RELACION DE LA PVR Y EL NIVEL DE OCTANOS.

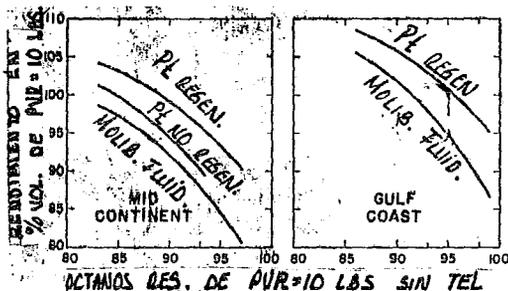


FIG. 6.4 RELACION DEL RENDIMIENTO DE REFORMADO C⁵⁺ DE PVR DE 10 PSI Y EL NIVEL DE OCTANOS.

Los rendimientos a partir del PRP son mayores que para el PMF - con la mayoría de las alimentaciones y esto es mucho más significativo a altos niveles de octanos debido precisamente a su mayor potencial de octanos. El PRP tiene mayor potencial de octanos, el PNRP el menor.

El número de octanos económicamente obtenible depende de la composición de la alimentación tanto como del proceso de reformado. Con un proceso de alto potencial de octanos las alimentaciones altas en naftenos y bajas en parafinas pueden reformarse hasta 100 octanos sin tetraetilo de plomo (TEL) y aún más; y las alimentaciones bajas en naftenos y altas en parafinas podrán reformarse solo hasta 90-95 octanos. Así, el alto potencial de octanos del PRP da a este ventajas con alimentaciones bajas en naftenos y altas en parafinas.

COSTO DE PRODUCCION: Consiste, en su mayoría, de la reposición de catalizador, mano de obra, mantenimiento y servicios. Los servicios se discutirán solo respecto al proceso en sí de reformado catalítico, no se incluirán en casos de procesamiento auxiliar tales como la desulfurización, por lo tanto, hay que considerar que los costos se incrementarán si un proceso involucra una unidad de desulfurización.

El costo de reposición del catalizador es frecuentemente la partida que muestra la máxima variación entre los procesos. En los procesos con platino la reposición es necesaria cuando el catalizador pierde efectividad, así, cuando se produce un reformado de 93 octanos, sin TEL, la vida del catalizador de platino va de 15 a 23 barriles de alimentación por libra de catalizador para procesos no regenerativos, y por lo menos el doble para procesos regenerativos. A bajo nivel de octanos la vida del catalizador para ambos procesos es mucho más larga. En el PMF el reemplazo de catalizador se produce, en la mayoría de los casos, por pérdidas mecánicas. La velocidad de reposición para el PMF es de aproximadamente 0.20 libras por barril alimentado.

La reposición cuesta aproximadamente \$30/lb para el catalizador de platino y ~~mucho menos~~ para molibdeno fluidizado.

Los costos de mano de obra, mantenimiento y servicios difieren en los tres procesos. Para PNRP el costo de mano de obra es menor debido a la simplicidad del equipo. Este es cercanamente seguido por el PMF y para el PRP es mayor. También el PNRP tiene el más bajo costo de mantenimiento pero las diferencias entre --

los tres procesos son pequeñas. Los tres tienen aproximadamente los mismos costos de servicios.

INVERSION: Varía para los tres procesos de acuerdo con el equipo que emplean en el reformado, en operaciones auxiliares y por el inventario necesario de catalizador. Hay otros factores independientes del proceso que afectan las diferencias en el costo de e quipo y por lo tanto a los costos totales.

El costo de equipo es menor para el PNRP y respecto a este, el del PRP es de 10 a 25% mayor y para el PMF aumenta aún más (ver tabla 6.3) aunque tiende a disminuir para unidades de gran capacidad.

El PNRP cuenta normalmente con equipo para desulfurización y pre fraccionamiento de la alimentación, mientras que el PRP requiere esas operaciones con menos frecuencia y el PMF no las requiere.

El costo del catalizador de reformado depende del inventario y del precio. El inventario de catalizador debe ser determinado es pecíficamente para cada caso porque está afectado por las características de la alimentación, y el requerimiento de octanos, además de la efectividad del catalizador y del diseño de la ini-dad. El precio del catalizador de platino va de \$ 25 a \$ 30 /lb, y una vez agotado es de \$ 7 /lb. El catalizador de molibdeno --- cuesta ~~considerablemente~~ menos /lb, así en la comparación de los - procesos, hay una compensación entre el alto precio del catalizador de platino y el alto costo del equipo para el PMF.

OTROS FACTORES QUE AFECTAN LA SELECCION DE UN PROCESO: Dentro de estos hay que incluir el costo de la materia prima y de los productos, el efecto de los trastornos y su frecuencia (estabilidad de operación) sobre el proceso, tasas de impuestos y los gastos de desarrollo y comercialización.

Los valores de la alimentación y los productos dependen de la situación individual de la refinería, aunque de forma generalizada puede preverse una variación mediante un análisis como el presentado al inicio del capítulo III (ver figuras 3.6, 3.7, 3.8 y -- 3.9). Los bajos precios para el gas combustible y el butano enfa

tizan la ventaja de tener altos rendimientos de reformado. Los trastornos en la operación pueden deberse a factores no relativos al proceso (cambios en la alimentación, falla de servicios u otros que afectan por igual a todos los procesos) y a factores relativos al proceso tales como fallas del equipo o error de operación. La posibilidad de trastornos debidos a factores relativos al proceso se incrementa en la medida de la complejidad del equipo. Durante los trastornos ocurre una excesiva deposición de coque que no afecta al PRP ni al PMF pero sí al PNRP. Las tarifas de impuestos dependen del proyecto particular que se considere y es un factor que siempre hay que considerar.

COMPARACION ECONOMICA DE LOS PROCESOS REPRESENTATIVOS: En la selección de un proceso es necesaria una comparación económica -- que combine los factores de proceso con los factores económicos particulares y peculiares de una refinería. Aunque la situación de cada refinería es diferente puede hacerse una comparación económica válida cubriendo los rangos de variación en lo que se refiere a características de la alimentación, tamaño del reformador, etc.. En la tabla 6.2 se dan los rendimientos que para las tres diferentes alimentaciones se obtienen mediante los tres procesos representativos del reformado catalítico. Véase que se emplea un reformado catalítico de 93 a 98 octanos para mostrar la situación y se supone que la alimentación de 380 a 400^oF está -- disponible para todos los casos.

Los costos de reposición de catalizador están basados en un requerimiento de 0.20 libras por barril de alimentación para PMF, y en que la vida del catalizador es de aproximadamente 20 barriles por libra para el PNRP y de 40 barriles por libra para PRP, esto a un nivel de 93 octanos.

Las inversiones están basadas en la suposición de costos promedios para construcción, diseño y demás. En la inversión para el PRP se incluye el costo de un reactor de balance para permitir un reformado continuo. La inversión total incluye la carga inicial de catalizador y el inventario de catalizador de repuesto.

TABLA 6.2
DATOS DE RENDIMIENTO Y CALIDAD.

	ALIM. MID CONTINENT			ALIM. GULF COAST		ALIM. MEZCLADA*		
	PNRP	PMF	PRP	PMF	PRP	PNRP	PMF	PRP
RENDIMIENTOS DE REF.:								
Gas Seco, % peso.	11.4	11.7	7.5	10.7	6.1	12.6	12.3	8.7
Butano, % vol.	5.6	6.2	4.5	5.6	5.2	5.5	6.1	4.4
Reformado C5+, % vol.	80.2	79.0	84.7	80.5	86.0	79.6	78.4	84.1
Carbon, % peso.	0.0	0.5	0.0	0.7	0.0	0.0	1.0	0.0
PROPIEDADES DEL REF. C5+:								
Gravedad, °API		46		40		44		
Octanos ASTM sin TEL		93		98		93		
** Incremento de PVR, psi	2.0	2.4	1.6	3.3	2.2	1.1	1.6	0.7

* Naftas: Virgen Mid Continent + Virgen con alto azufre + de coque.

** Diferencia entre la PVR del Reformado C5+ y la PVR de la alimentación al reformador.

ANALISIS DEL PRIMER CASO: ALIMENTACION MID-CONTINENT

Aquí se comparan los tres procesos en el reformado catalítico de 5000 B/D de nafta mid-continent hasta 93 octanos (sin TEL). El análisis económico comparativo se muestra en la tabla 6.3.

El costo total de producción cubre materiales, procesamiento, catalizador y ajuste del número de octanos. Esta combinación muestra que el PNRP cuesta \$240 000 más, por año, que el PMF y \$810 000 más que el PRP.* Las diferencias resultan de los mayores costos de catalizador y ajustes de octanos para el PNRP y del mejor rendimiento y bajo costo de materiales para el PRP.

En inversión total, el PNRP cuesta \$400 000 menos que el PMF y \$200 000 menos que el PRP.

* Costos anuales de operación de 1954. Ver la corrección a Sept. de 1977 hecha en la tabla 6.3.

TABLA 6.3

ECONOMÍA DEL REFORMADO DE 5000 B/D DE ALIMENTACIÓN MID-CONTINENT A 93 OCTANOS ASTM. SIN TEL.
(CIFRAS EN MILES DE DÓLARES POR AÑO)

	PNRP	PMF		PRP		
		Conversión (1977)	Conversión (1977)	Conversión (1977)	Conversión (1977)	
COSTOS DE OPERACIÓN ANUAL:						
<i>Materiales:</i>						
Gasolina, (12.0 \$/gal)	2390	7099	8580	7664	1860	5525
Butano, (3.5 \$/gal)	-920	951	-360	-1069	-250	-743
Gas Combustible, (2 \$/gal FOE)*	-160	475	-170	-505	-100	-297
Tetra etilo de Plomo, (TE)	-90	267	-100	-297	-70	-208
SUBTOTAL -	1820	5406	1950	5793	1440	4277
PROCESADO (EXCEPTO CATALIZADOR):						
Mano de obra y otros	220	654	220	653	260	772
Mantenimiento	30	89	60	178	40	119
Servicios	230	683	230	653	240	713
SUBTOTAL -	480	1426	510	1514	540	1604
Catalizador	970	1099	220	653	180	535
Ajuste de Octanos	300	892	50	149	0	0
COSTO TOTAL DE OPERACIÓN	2970	8823	2730	8109	2160	6416
COSTO DE LA INVERSIÓN:						
Equipo de proceso	1100	3268	2000	5941	1300	3862
Catalizador inicial	600	1782	100	297	600	1782
INVERSIÓN TOTAL	1700	5050	2100	6238	1900	5644

* FOE = Fuel Oil Equivalent. 1 Galón FOE = 150 000 BTU

NOTA: Se corrigió la inversión en equipo de proceso (incluyendo el est. inicial) hasta sept. de 1977 y se conservaron los % respecto a la inversión fija sugeridas por PETERS Y TIMMERHAUS en "PLANT DESIGN AND ECONOMICS FOR CHEM. ENG." 2^a Ed. 1968.

Este caso muestra una ventaja en la inversión para el PNRP, sin embargo, esta puede ser una ventaja mal entendida pues el PRP tiene la ventaja en los costos de operación que a la postre son de mayor importancia.

ANÁLISIS DEL SEGUNDO CASO: ALIMENTACION GULF COAST

Este análisis se basó en el reformado de 10000 B/D de nafta ---- Gulf-Coast hasta 98 octanos, sin TEL. Debido al elevado contenido de naftenos en la alimentación este nivel de octanos sin TEL está al alcance del PMF y del PRP, pero no para el PNRP por su bajo potencial de octanos previamente uescrito; esta es la razón - por la que no se incluyó la economía del PNRP en el análisis com parativo de la tabla 6.4.

TABLA 6.4

ECONOMÍA DEL REFORMADO DE 10000 B/D DE ALIMENTACIÓN GULF COAST HASTA 98 OCTANOS ASTM SIN TEL.
(CIFRAS EN MILES DE DÓLARES)

	PMF		PRP	
COSTOS DE OPA. ANUAL:		Corrección (1977)		Corrección (1977)
MATERIALES:				
Gasolina, (11.5 ¢/gal.)	4840		3480	
Butano, (4.5 ¢/gal.)	-940		-760	
Gas Combustible, (2 ¢/gal FOE)	-310		-170	
Tetraetilo de Plomo (TEL)	-190		-140	
SUBTOTAL	3400	10 099	2410	7 159
PROCESAMIENTO (EXCEPTO CATALIZADOR):				
Mano de obra y otras	260		300	
Mantenimiento	100		70	
Servicios	200		210	
SUBTOTAL	560	1663	580	1723
Catalizador	440	1307	420	1247
Ajuste de Octanos	130	387	0	0
COSTO TOTAL DE OPA.	4530	13 456	3410	10 129
COSTO DE LA INVERSIÓN :				
Equipo de proceso	3300		2500	
Catalizador inicial	200		1100	
INVERSIÓN TOTAL	3500	10 397	3600	10 693

Aquí el PRP tiene una clara ventaja pues ahorra \$3,327,000 /año sobre el PMF casi enteramente como un resultado del mejor rendimiento. Además solo requiere \$ 296,000 más de inversión.

ANALISIS DEL TERCER CASO: ALIMENTACION DE NAFTAS MEZCLADAS

Se basa en los resultados obtenidos en el reformado de 20 000 barriles por día hasta 93 octanos sin TEL. La alimentación es una mezcla de nafta virgen mid-continent nafta virgen de alto contenido de azufre y nafta de destilador de coque con alto contenido de azufre. Esta alimentación requiere un pretratamiento de desulfurización para los procesos que emplean catalizador de platino, pero no para el PMF. El análisis comparativo se da en la tabla 6.5.

TABLA 6.5

ECONOMÍA DEL REFORMADO DE 20 000 B/D DE ALIMENTACIÓN DE NAFTAS MEZCLADAS HASTA 93 OCTANOS ASTM SIN TEL.
(CIFRAS EN MILES DE DOLÁRES)

	PNRP		PMF		PRP	
		Corrección (1977)		Corrección (1977)		Corrección (1977)
COSTOS DE OPN. ANUAL:						
MATERIALES:						
Gasoline, (13.5 ¢/gal.)	10 440		11 300		8 080	
Butano, (6.8 ¢/gal.)	-2 150		2 460		-1 670	
Gas lomb. (6 ¢/gal TOE)	-2 120		-2 110		-1 490	
Tetraetilo de Plomo (TEL)	-360		380		-270	
SUBTOTAL	5 810	17 258	6 350	18 862	46 50	13 812
PROCESADO (EXCEPTO CATALIZADOR):						
Mano de obra y otras	300		270		340	
Mantenimiento	110		130		130	
Servicios	1 740		1 380		1 790	
SUBTOTAL	2 150	6 386	1 780	5 287	2 260	6 713
Catalizadores	1 510	44 85	880	2 614	780	23 17
Ajuste de Octanos	900	2 673	200	594	0	0
COSTO TOTAL DE OPN.	10 370	30 802	9 210	27 537	7 690	22 842
COSTO DE LA INVERSIÓN						
Equipo de proceso	3 600	10 693	4 200	12 476	4 300	12 773
Catalizador inicial	1 800	5 347	300	891	1 800	5 347
INVERSIÓN TOTAL:	5 400	16 040	4 500	13 367	6 100	18 120

En costos de operación, el PRP ahorra \$7,960,000 /año sobre el -
PRP y \$4,695,000 /año sobre el PMF.

Como en el caso mid-continent las diferencias se deben al mejor rendimiento y al bajo costo de materiales en el PRP.

En inversión total el PNRP y el PRP son mayores que el PMF debido a la necesidad del equipo de desulfurización y al alto costo inicial de catalizador.

En este caso, el PNRP no es económicamente atractivo comparado con el PMF porque la inversión y los costos de operación del --- PNRP son mayores. Por otro lado, el PMF es \$ 4,753,000 más barato que el PRP en inversión, pero el PRP ahorra \$ 4,695,000/año en costos de operación, lo que lo hace más atractivo.

En una situación dada, debe hacerse un estudio económico cuidadoso antes de la toma de decisión, sobretodo si se ve involucrada alguna concesión respecto efecto del impuesto sobre las utilidades.

Como muestran los casos analizados, el rendimiento es el factor más importante en la selección de un proceso de reformado catalítico. El rendimiento de gasolina depende del rendimiento de reformado debutanizado (C_{5+}) y de la PVR. En estos casos, un incremento del 1.0% en el rendimiento de reformado C_{5+} equivale a -- 3.4 - 4.5 centavos de dólar de ganancia por barril alimentado, mientras que una disminución de 1.0 psi en la PVR equivale a una pérdida de 2.5 a 3.3 centavos de dólar por barril alimentado (1954).

A niveles menores de octanos el PNRP puede ser una selección razonable en algunas situaciones pues su inversión es menor que para los otros procesos y pueden alcanzarse niveles aceptables de octanos. Por otro lado, el PMF es el que mejor se adapta para -- grandes unidades de reformado y para procesar alimentaciones con alto contenido de azufre, ya que bajo tales situaciones su inversión es menor que para los otros procesos.

El PRP tiene la importantísima ventaja de sus altos rendimientos sobre los demás procesos, particularmente a altos niveles de octanos.

PROCESOS DE PURIFICACION

Aunque puede asegurarse que el diagrama de la figura 2.3 o alguna de sus derivaciones, es el más empleado comercialmente, no hay que relegar la importancia que han adquirido otros procesos de purificación aplicados a la separación de isómeros xilénicos, especialmente los métodos de adsorción y de membranas permeables. En esta segunda parte de conclusiones se dará énfasis a los procesos recientes tanto como a los tradicionales.

En los procesos de purificación presentados en el capítulo anterior se observa una característica común que consiste en que ninguno de ellos es capaz de separar todos los C_8 aromáticos hasta un grado de pureza comercial. Esto trajo como consecuencia que los procesos comerciales de purificación hayan sido diseñados como una combinación de procesos individuales.

Asegurar en forma absoluta que un proceso comercial es mejor que otro es definitivamente erróneo si no se especifica bajo qué situación se hace la comparación. Así, bajo la realidad económica y tecnológica de los procesos actuales de purificación de xilenos, puede afirmarse que el proceso comercial que mejor opera en la separación de los C_8 aromáticos es el ilustrado de forma generalizada en la figura 2.3. Ahora, si el objetivo es obtener la máxima producción posible del isómero de mayor valor, p-xileno, entonces la sección de fraccionamiento para obtener o-xileno y etilbenceno puede eliminarse con el fin de isomerizar a p-xileno al orto- y meta-xileno y al etilbenceno. En algunos casos se elimina al etilbenceno de la alimentación al isomerizador debido a que hay catalizadores que no lo transforman en p-xileno. Otros catalizadores sí lo transforman a p-xileno aprovechando que a la salida de un reactor de reformado se tiene una composición típica de 20% de etilbenceno, 19% de p-xileno, 40% de m-xileno y 21% de o-xileno.

Antes de la aparición del proceso combinado fraccionamiento-cristalización, (proceso Phillips), la sulfonación selectiva era el -

mejor método comercial de purificación de p-xileno y parte de la mezcla de los isómeros meta- y para- ; ahora, al incluirse el proceso de isomerización la flexibilidad de los procesos es tal, que la producción puede orientarse hacia cualesquiera de los isómeros.

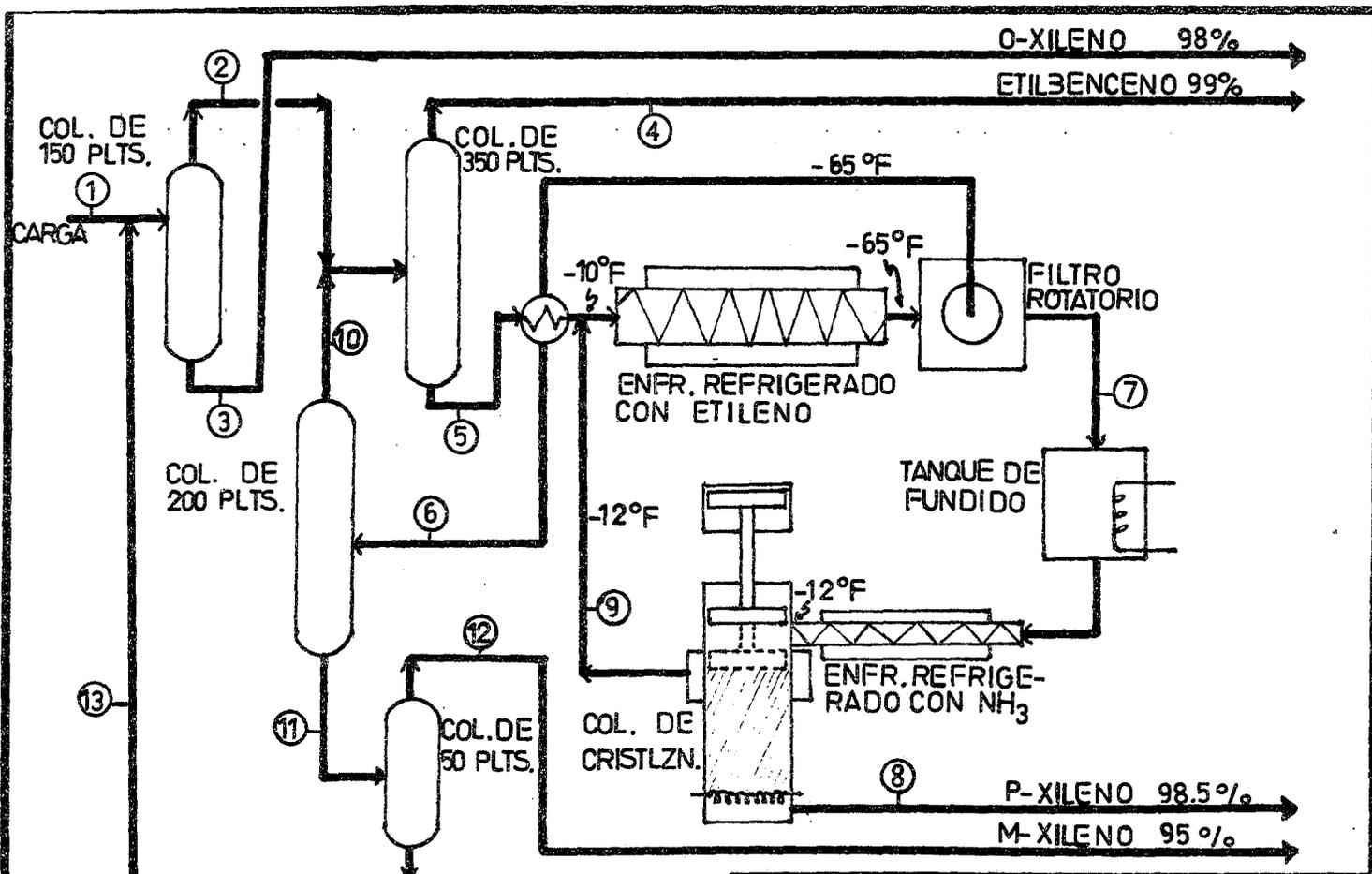
El proceso Phillips descrito enseguida fue diseñado para separar con alto grado de pureza los cuatro C_8 aromáticos sin emplear la isomerización. Este proceso es rígido, y prácticamente solo --- ajustable a la variación de la composición en la alimentación, pero tiene la enorme ventaja de que puede adaptársele un proceso de isomerización de forma tal que pueden lograrse recuperaciones y purezas mucho mayores, además de la posibilidad de la orientación de la producción hacia uno u otro de los isómeros.

PROCESO PHILLIPS, (PHILLIPS PETROLEUM CO.): Este proceso no incluye a la isomerización y separa con alta pureza los cuatro isómeros xilénicos empleando solamente la destilación fraccionada y la cristalización. No emplea solventes raros ni formadores de complejos de ningún tipo. Para simplificar la explicación se supone que en la alimentación no hay tolueno ni C_9 aromáticos. Ver la figura 6.5 .

Remoción del o-xileno.- Una torre de destilación de o-xileno requiere de 125 a 150 platos y una relación de reflujo moderadamente alta para dar un fondo de 98% de pureza de o-xileno. El avance en el diseño de platos ha reducido continuamente la inversión en superfraccionadores de este tipo. Una práctica común es construir dos columnas operando en serie.

Remoción de etilbenceno.- El producto de domo de la columna de o-xileno, junto con una corriente reciclada, fluye hacia la columna de etilbenceno cuyo diseño típico requiere de 350 a 400 platos y una alta relación de reflujo. La Phillips Petroleum Co. construyó esta unidad como cuatro columnas montadas en serie. El producto de domo es etilbenceno de 99% de pureza, propio para la fabricación de estireno.

El producto de fondo es una mezcla de m-xileno y p-xileno apropiada para alimentarse a un proceso de cristalización.



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO PHILLIPS	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG- 6-5	1980 MEXICO DF

Purificación del p-xileno.- El fondo del fraccionador de etilbenzeno es enfriado hasta aproximadamente $-10^{\circ}F$ junto con el material reciclado desde una etapa final de proceso, y fluye a través de congeladores en los que la temperatura es bajada hasta -- unos cuantos grados antes de llegar al punto eutéctico de la alimentación. Durante este paso alrededor del 65% del p-xileno alimentado es congelado. Como se explicó en el capítulo III (cristalización), esta es la máxima cantidad de p-xileno que puede ser cristalizada sin también cristalizar el m-xileno en una mezcla eutéctica. La temperatura en este punto es de $-60^{\circ}F$. La pasta aguada de cristales de p-xileno se alimenta a la sección de filtrado para producir una torta de cristales con alrededor de 70% de p-xileno y aguas madres con un 13.5% de p-xileno que sirve para enfriar la corriente de alimentación.

La torta del filtro es jundida, recristalizada a $-12^{\circ}F$ y entonces alimentada a una columna de cristalización continua a contra corriente, igual a la descrita en la figura 5.4, donde se purifica el p-xileno hasta un 98%, o 99.5% si se disminuye el gasto a través de la columna.

Purificación del m-xileno.- Las aguas madres de los filtros de proceso de cristalización contienen un 80% de m-xileno.

Definitivamente el fraccionamiento es considerado como antieconómico en la separación de los isómeros meta- y para-, y se apoya en los resultados obtenidos con una torre de 200 platos que produjo un fondo de 90% de pureza y un domo de 64% de m-xileno.

Aunque esto está muy lejos de ser una separación completa de los dos isómeros, es suficiente para permitir la recuperación adicional de p-xileno por cristalización a partir del domo. En otras palabras, el fraccionador de m-xileno es usado -

solo para desviar el eutéctico entre el meta- y el para-xileno y así, en conjunción con el proceso de cristalización, realizar la separación completa de los isómeros. Puesto que el m-xileno reciclado contiene un 8% de etilbenceno, puede ser devuelto al fraccionador de etilbenceno para evitar su acumulación en la planta de cristalización. Si se desea un m-xileno de 95% de pureza es necesario remover el o-xileno en un fraccionador final de aproximadamente 50 platos.

Sucede que en la actualidad se requiere primordialmente del isómero para-, y en menor cantidad, respectivamente, de orto- y meta-xileno, de ahí que la isomerización haya cobrado importancia capital en los procesos comerciales. Enseguida se dan las características importantes de los procesos de isomerización de algunas compañías. Tales características determinan, muchas veces, la diferencia entre un proceso de purificación y otro.

Universal Oil Products Co. .- La característica importante de su proceso de isomerización consiste en que no hay que eliminar el etilbenceno de la alimentación al isomerizador, transformándolo a o-xileno. La conveniencia del método estriba en que el precio del etilbenceno es de \$0.04/lb, y el del o-xileno es de \$0.037/lb. Esso Research & Engineering Co. .- Su proceso de isomerización emplea un catalizador de metal no noble que opera con alta efectividad en un amplio rango de condiciones de operación y de alimentación. Algunas propiedades de este tipo de catalizador se dan en las figuras 3.33 y 3.34 .

Chevron Research Co. .- Su proceso transforma orto- y meta-xileno en p-xileno y es del tipo de Octajining descrito en la figura 3.35 . Es similar al de la Engelhard Process Co..

NOTA.- La Chevron Research Co. licenció su proceso de cristalización a Petroleos Mexicanos para producir 80 millones de libras anuales de p-xileno en Minatitlán Ver. Es la misma unidad emplea el proceso Engelhard de isomerización.

Sinclair Reforming Co. .- Su proceso de isomerización usa un catalizador no precioso que no requiere atmósfera de H_2 debido a que debe eliminarse el etilbenceno de la corriente alimentada al isomerizador.

ANÁLISIS ECONÓMICO Y SELECCIÓN DE LOS PROCESOS DE PURIFICACION:

La selección óptima será relativa a nuestras necesidades y disponibilidad de recursos.

Los factores de selección que se analizan al inicio de este capítulo son aplicables, desde luego, a este tipo de procesos tomando en cuenta sus particularidades. Por otro lado considerando importante complementar la idea de un análisis para la selección de un proceso de purificación, se dan enseguida datos económicos en tablas comparativas que permiten, en un momento dado, la toma de decisión.

DATOS ECONÓMICOS DE LOS PROCESOS DE PURIFICACION DE C_8 AROMATICOS

(A) PROCESOS DE EXTRACCION POR SOLVENTES:

UDEX.— La economía del proceso se ilustra en la Tabla 6.6. Cabe aclarar que esa tabla está referida a la inclusión del proceso UDEX en el esquema de producción mostrado en la figura 6.6a; y al final se da una referencia al esquema de producción de la fig. 6.6b.

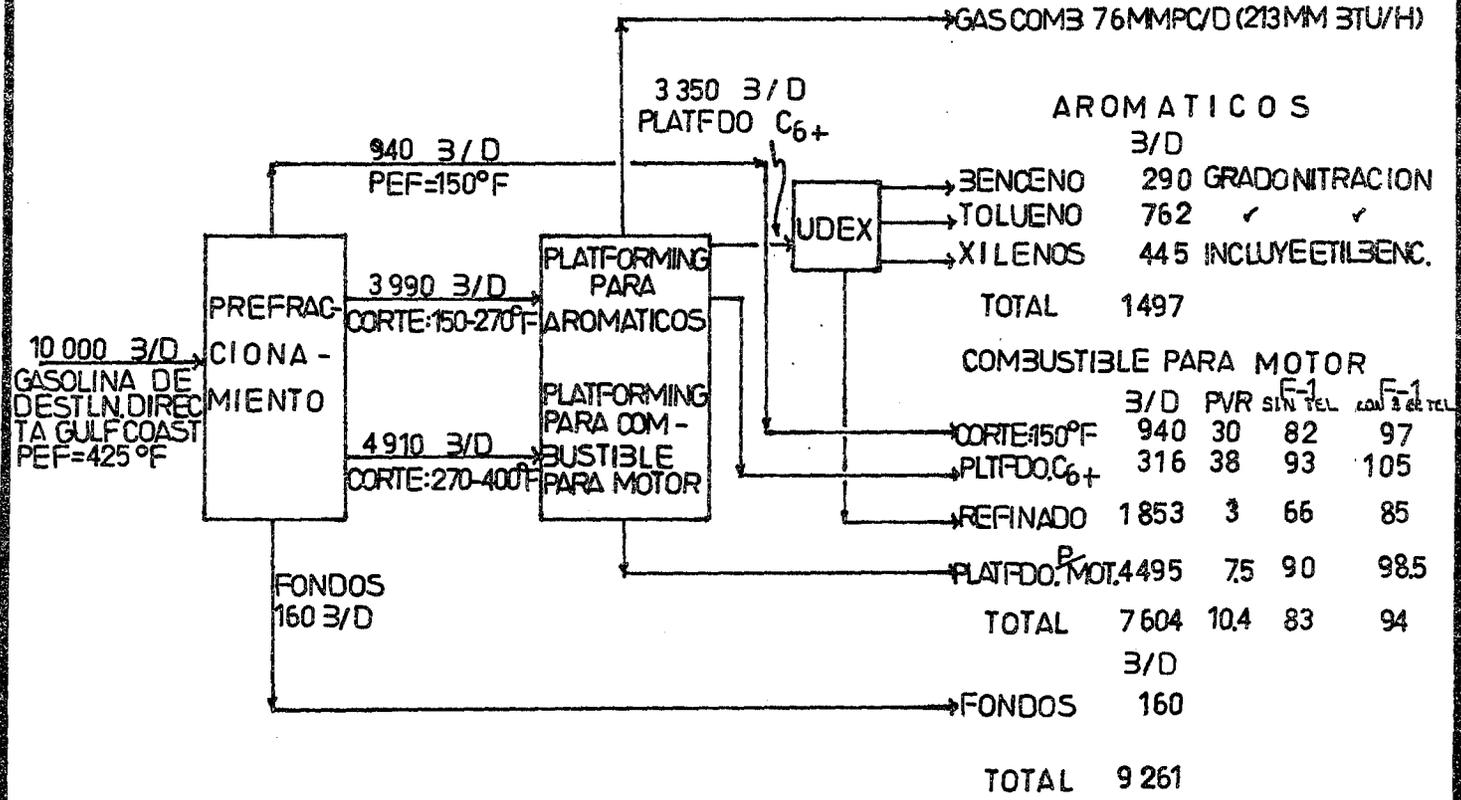
AROSOLVAN .— De este proceso de extracción por solventes se dan los consumos de servicios para lograr la recuperación de más del 99.5% de benceno, más del 98% de tolueno y más del 95% de xilenos a partir de una alimentación con 26 - 60% de benceno, 14-22% de tolueno y de 15- 5% de xilenos

SERVICIO	CONSUMO/BARRIL ALIMENTADO
Potencia	2.5 KWH
Agua de Enfriamiento	930 - 1500 galones U.S.
Vapor de 150 a 450 psig	300 - 370 libras, o el calor equivalente en forma de aceite o gas combustible.

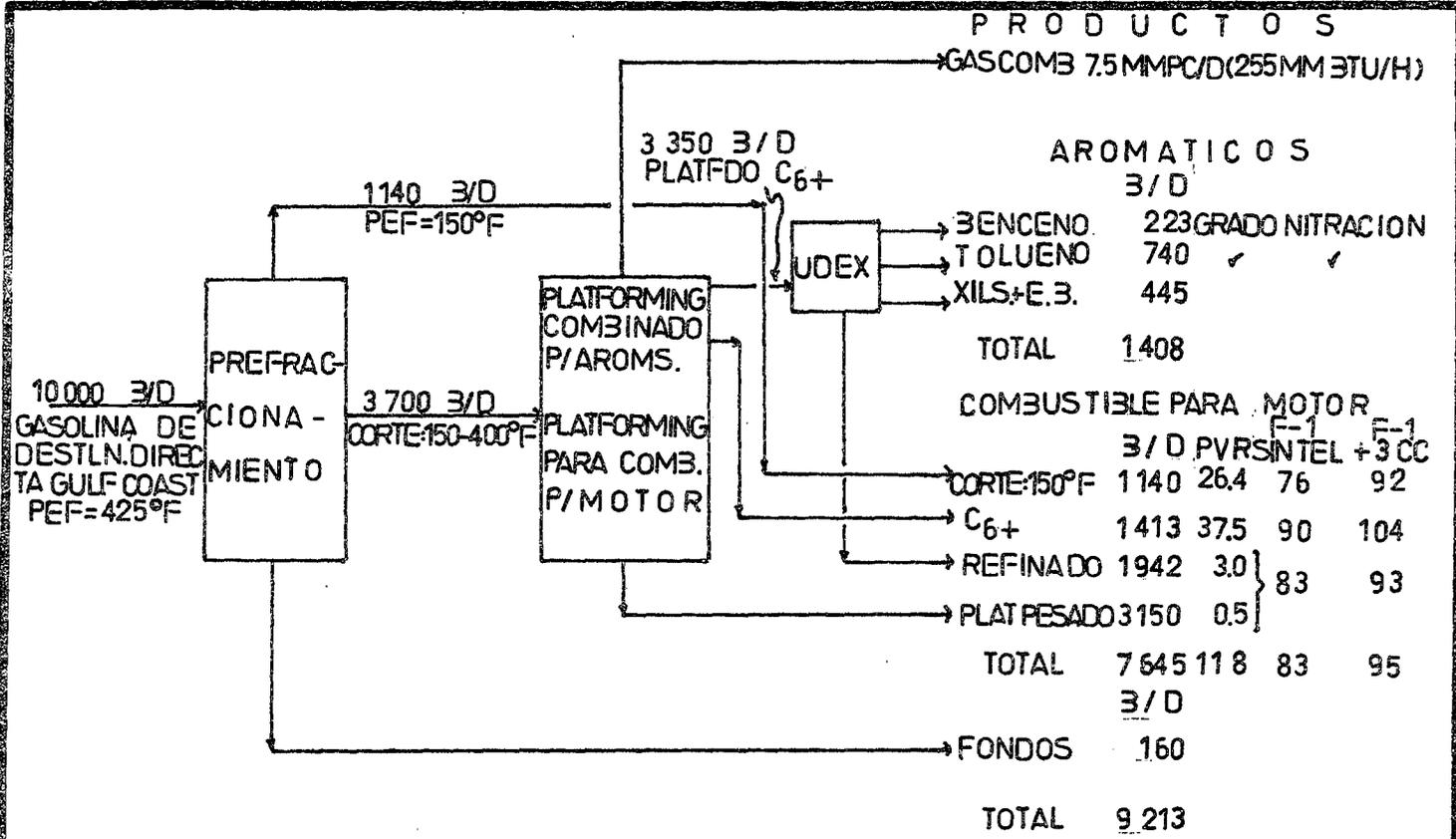
SULFOLANO .— En la tabla 6.7 se hace la comparación de las condiciones de operación y requerimientos de servicios para los procesos de extracción con sulfolano y con dietilenglicol (DEG). No se incluyen los costos y requerimientos para tratamiento con arcilla ni fraccionamiento pues son similares para todos los procesos de extracción.

Los requerimientos de servicios para el proceso sulfolano son considerablemente menores que para el proceso de DEG y se debe prin

PRODUCTOS



FAC DE QUIMICAS	UNAM
PROCESO UDEX EN EL ESQUEMA I	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG- 6-6a	1980 MEXICO DF



FAC DE C QUIMICAS	UNAM
PROCESO UDEX EN EL ESQUEMA II	
FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA	
FIG- 6-6b	1980 MEXICO DF

TABLA 6.6

COSTOS DE INVERSIÓN Y OPERACIÓN ESTIMADOS PARA
EL PROCESO UDEX INTEGRADO AL ESQUEMA DE PRODUCCIÓN DE LA FIG. 6.6a

COSTOS DE INVERSIÓN:

EQUIPO DE PROCESO INCLUYENDO TRATAMIENTO
Y FRACCIONAMIENTO POSTERIOR -----
CARGA INICIAL DE SOLVENTE -----

\$/D \$/BARRIL DE CARGA

COSTOS DE OPERACIÓN

SUPERVISIÓN DE OPN: (*)

1/3 DE HOMBRE/TURNO A \$0.51/HORA ----- 12.2 0.36

MANO DE OBRRA: (*)

1 OPERADOR/TURNO A \$5.14/HORA ----- 123.4 3.68

1 AYDTE./TURNO A \$5.14/HORA ----- 123.4 3.68

SERVICIOS:

GAS COMBUSTIBLE A (1.80 \$/MM BTU)(2 MMBTU/HORA) 86.4 2.58

ELECTRICIDAD A (2.5 \$/KWH)(10 KW) ----- 6.0 0.18

AGUA DE ENFR. A (5.0 \$/M GALS.)(4000 GPM) ----- 200.0 8.60

VAPOR A (2.4 \$/M LBS.)(85000 LBS/HORA) ----- 4896.0 146.15

TOTAL DE SERVICIOS ----- **5335.4 165.23**

QUÍMICOS:

SOLVENTE ----- (CONSIDERAR EL 10% DEL -----
ARCILLA ----- TOTAL DE SERVICIOS) 533.5 16.52

REGALÍAS:

290 B/D DE C₆H₆ x(42)(23.4 \$/GAL) x 2% ----- 57.0 1.70

762 B/D DE C₇H₈ x(42)(16.6 \$/GAL) x 2% ----- 110.2 3.29

445 B/D DE XILENOS x(42)(44 \$/GAL) x 2% ----- 53.9 1.61

IMPUESTOS, SEGUROS Y OTROS:

ESTIMADOS EN 2.5% ANUAL DE LA INVERSIÓN 272.2 8.12

MANTENIMIENTO:

ESTIMADO EN 3% ANUAL DE LA INV. (EN EQUIPO). 326.7 9.75

TOTAL ----- **6908.9 206.22**

NOTAS: (1) COSTO DE AROMATICOS = COSTO DE OPN/GALONES PRODUCIDOS

(2) PARA EL ESQUEMA DE PRODN. DE LA FIG. 6.6b LOS COSTOS DE OPN.
SON LIGERAMENTE MENORES (APROX. 2.8%). (*) VALORES PROMEDIO

principalmente a la menor velocidad requerida de solvente para el proceso sulfolano que para el de DEG, (alrededor del 35% menos), que junto con la baja capacidad calorífica del sulfolano permite la operación de separado del extracto a una temperatura mayor para así reducir el contenido de agua en el solvente pobre. Asimismo permite la operación del extractor a baja temperatura para maximizar la selectividad del solvente.

Vea la importante diferencia en el capital total para ambos procesos reportada en la tabla 6.8 .

TABLA 6.7

COMPARACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION ENTRE SULFOLANO Y DEG.

	DEG	SULFILANO
CONDICIONES DE OPERACION:		
Relación(peso) solvente/alimentación	20	6.8
" " contrasolvente/alimentación.	1.1	0.5
" " vap. de separado/alimentación..	0.6	0.13
Temperatura del fondo del separador, °F, ...	290	375
" " domo " extractor, °F, ...	290	212
Presión del extractor, psig,	110	15
Temperatura de la alimentación, °F,	240	240
Contenido de agua del solvente pobre, %peso.	7.5	1.3

TABLA 6.8

COMPARACION DE REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS/BARRIL ALIMENTADO PARA LOS PROCESOS SULFOLANO Y DEG.

	DEG	SULFOLANO
Vapor, libras,	400	2.5
Combustible, miles de BTU,	---	190
Agua de enfriamiento, galones,	1200	530
Electricidad, KWH,	1.3	0.8
Servicio total de calor para el proceso... (en miles de BTU/barril alimentado)..	370	130
Capital Total respecto al DEG(*).....	1.0	0.75

(*) Se basa en una capacidad de 1650 R/D e incluye el costo de los servicios(equipo).

COMPARACION SULFOLANO-DEG EN LA OPERACION DE MEJORAMIENTO DE OCTANOS.- Puesto que nuestro objetivo se refiere a la separación - de la fracción BTX para producción de xilenos, aquí solo se darán las tablas comparativas de temperaturas óptimas de operación y otras condiciones de operación además de los requerimientos de servicios específicamente para el proceso de mejoramiento de octanos.

TABLA 6.9

TEMPERATURAS OPTIMAS DE OPERACION PARA DEG Y SULFOLANO, (EN °F).		
LOCALIZACION	DEG	SULFOLANO
Entrada del solvente pobre.....	375	260
Entrada del reformado alimentado.....	230	230
Entrada del contrasolvente.....	250	150
Rehervidor de la columna de separación.	375	375

TABLA 6.10

COMPARACION DEL SULFOLANO Y DEG EN EL MEJORAMIENTO DE OCTANOS.		
	DEG	SULFOLANO
CONDICIONES DE OPN.:		
Relación(peso) solvente/alimentación....	5.5	2.1
" " contrasolw/alimentación....	0.07	0.07
Temperatura del rehervidor del separador.	375	375
Presión " " " " "	24.7	6.6
Temperatura del solvente pobre, °F,	375	260
Presión del extractor, psig,	225	100
Contenido de agua en el solvente pobre, %p.	2.3	0.6
REQUERIMIENTOS DE SERVICIOS/BARRIL ALIMENTADO:		
Combustible, miles de BTU,.....	124	113
Agua de enfriamiento, galones,.....	480	430
Vapor, libras,	2.5	1.1
Electricidad, KWH,	0.8	0.4
Servicio total de calor para el proceso en miles de BTU/barril alimentado....	84	78
Costo Total de Capital respecto al pro- ceso DEG (*).	1.0	0.85

(*). Incluye el costo de equipo de servicios .Está basado en una capacidad de 17000 B/D.

(B) PROCESOS DE SEPARACION POR ADSORCION SELECTIVA.

PROCESO DE ADSORCION SELECTIVA SOBRE MALLAS MOLECULARES DE ZEOLITAS CRISTALINAS COMPARADO CON UN PROCESO DE FRACCIONAMIENTO RESPECTO A LA SEPARACION DE C₅ Y C₆. Aunque no se especifica que la aplicación sea específicamente para obtener xilenos, la presentación del ejemplo es tal que esto es perfectamente a ese caso y por lo tanto el análisis económico es válido desde el punto de vista de nuestros objetivos relacionados con la selección de un proceso de purificación de xilenos, ya que los datos que se dan son el resultado de el sometimiento de ambos procesos a las mismas circunstancias.

CAPITAL ESTIMADO.- De la tabla 6.11 puede verse que la inversión requerida para el proceso de adsorción es menor, y esta diferencia descansa en las secciones de separación de los respectivos procesos.

TABLA 6.11

COMPARACION DEL CAPITAL INVERTIDO ESTIMADO PARA UNA PLANTA DE DEHIDROGENACION DE 4000 B/D EN LA QUE LA SECCION DE ISOMERIZACION PUEDE COMBINARSE CON LA SEPARACION POR ADSORCION O POR FRACCIONAMIENTO.

SECCION DE LA PLANTA:	ISOMERIZACION CON:	
	ADSORCION	FRACCIONAMIENTO
Separación	\$ 1 477 300	\$ 2 002 300
Isomerización	842 700	842 700
INVERSION EN LA PLANTA..	\$ 2 320 000 *	\$ 2 845 000 *
Inventario de adsorbente...	\$ 237 800	-----
Inventario de catzdr.Isomzn.	75 000	75 000
INVERSION TOTAL	\$ 2 632 800	\$ 2 920 000

* Sin incluir equipo de servicios.

Costos de 1960.

GASTOS DE MANUFACTURA.- La Tabla 6.12 contiene la comparación del gasto estimado de manufactura para cada proceso y se advierte un ahorro considerablemente mayor para el proceso de separación por adsorción.

TABLA 6.12

COMPARACION DE GASTOS DE MANUFACTURA PARA PLANTAS DE DEHIDROISOMERIZACION DE 4000 B/D LOCALIZADAS EN LA COSTA DEL GOLFO. (1977).

SERVICIOS:	UNIDAD	\$/UNIDAD	ADSORCION		FRACCIONAMIENTO	
			CONSUMO/DIA ⁽¹⁾	\$/DIA ⁽¹⁾	CONSUMO/DIA ⁽¹⁾	\$/DIA ⁽¹⁾
Gas por combustible	M BTU	2.40	124	297.6	2100	5040.0
Electricidad	MM BTU	1.80	752	1353.6	289	518.4
Agua de enfriamiento	KWA	0.025	14000	350.0	8290	207.0
AÑO DE OBRA:	M GAL.	0.05	4200	210.0	9849	492.5
operadores/furno	HORA-HOMBRE	5.14	48	246.7	48	246.7
supervisores/furno	HORA-HOMBRE	0.51	24	12.2	24	12.2
POSICIÓN DE CATZDR. DE ISOM. (2)	LB.	8.33	30	250.0	31	258.3
ADSORBENTE (3)	LB.	2.25	326	733.5	—	—
DRÓGENO DE REPUESTO	MM BTU	0.60	106	63.6	89	53.4
DEPRECIACIÓN (4)	—	—	—	1031.2	—	1147.2
MANTENIMIENTO (5)	—	—	—	626.4	—	619.5
GASTOS E IMPUESTOS AL 3% ANUAL SOBRE LA INVERSIÓN EN PLANTA	—	—	—	464.0	—	516.3
GASTOS AL 3.25% ANUAL SOBRE LA INVERSIÓN TOTAL	—	—	—	502.7	—	559.3
GASTOS GENERALES AL 3% ANUAL SOBRE LA INVERSIÓN EN PLANTA	—	—	—	464.0	—	516.3
GALIAS (6), (ISOMERIZACIÓN)	—	—	—	94.7	—	94.7
GASTO TOTAL DE MANUFACTURA	—	—	—	6700.2	—	10281.8

-) Al 70% de eficiencia.
-) 100 barriles de alimentación al reactor por libra de catalizador.
-) Dos años de vida.
-) Basada en un nivel promedio de 10.15% anual para los primeros 5 años de un cálculo de depreciación a 15 años.
-) 4.5% anual y 4% anual sobre la inversión en planta, respectivamente para adsorbente y fracc.to.
-) A 6.0 \$/barril de producto convertido.
-) Inversión en pta. con adsorción: \$ 5,081,304.
-) " " " " fraccionamiento: \$ 5,652,970.

COMPARACION DE COSTOS.- Los resultados del estudio económico mos-
trado en la tabla 6.13 claramente favorecen a la separación por
adsorbente, la cual produce una calidad de producto de aproxima-
damente 2.0 puntos de octano mayor que el fraccionamiento a un -
costo significativamente menor.

TABLA 6.13

COMPARACION DE COSTO PARA PLANTAS DE HIDROISOMERIZACION DE 4000 B/D
LOCALIZADAS EN LA COSTA DEL GOLFO.

ISOMERIZACION CON:

	ADSORCION 4000	FRACCIONAMIENTO 4000
Capacidad, B/D,	4000	4000
No. de Octanos F-1 (con 3 cc de TEL) en la alimentación....	88.5	88.5
PRODUCTO:		
Rendimiento sobre la carga, %vol.	99.0	98.8
No. de Octs. Research(+3 cc TEL).	99.5	97.6
Inversión total, \$, (*).....	1.0	1.1125
Gastos de manufactura, \$ (**).	1.0	1.25
Pago(después de impuestos), años, .	3.6	9.5
Recuperación sobre la inversión - total después de imptos., %,	24.2	7.6
Costo del mejoramiento de octa--- nos, \$/octano-barril.....	8.6	12.7

(*), (**) Se toma como referencia al proceso de adsorción en am--
bos casos y los valores son, respectivamente, \$ 2,632,800
y \$ 2,672. (1960).

(C) PROCESOS DE MEMBRANAS DE PERMEABILIDAD SELECTIVA.- Además - de los factores usuales que afectan el costo de cualquier proceso tales como mano de obra y servicios, los factores que gobiernan la economía de la permeación por membrana incluyen la velocidad de permeación y la selectividad. Lo anterior se refleja principalmente en el capital invertido, en general para una producción dada, la rapidez de permeación y el área superficial de la membrana determinan el costo de capital. Por otro lado, la selectividad gobierna el balance de materia del proceso y asimismo afecta al capital invertido (vía área superficial de la membrana) y a los costos de operación.

Si para cada W libras de producto no permeado hay V libras permeadas, entonces por cada libra de producto no permeado el permeado será V/W libras y la alimentación será $(V+W)/W$ libras. Si la velocidad de permeación es de R lb/h-ft² entonces se requieren V/WR ft² de membrana (superficie) por libra de producto no permeado por hora.

Tomando en cuenta que la alimentación solo es calentada y que el permeado es vaporizado; que el proceso es continuo y que su carga es la celda de permeación, la economía puede calcularse así: Mano de obra.- Es razonable emplear de 1 a 4 horas-hombre por cada 1000 ft² de superficie de membrana. En términos generales, a una mano de obra de D \$/h tenemos:

$$\$ (2.5 \times 10^{-4}) DV / WR \text{ por libra de producto}$$

Ejemplo: Sean $D = \$3/h$; $R = 0.4$ lb/h-ft²; $W = 1000$ lb/h;

$$V = 400 \text{ lb/h y } V/W = 0.40$$

entonces la mano de obra será de $\$ (2.5 \times 10^{-4}) (3) (400) / (1000) (0.4)$

$$\text{Mano de obra} = \$ 0.00075/\text{lb.}$$

Supervisión.- 1/8 de supervisor es suficiente. A E \$/h esta es de $(0.125)(E/W)$ \$/lb. Así, si la supervisión está a $\$4.50/h$ y $W = 1000$ lb/h entonces da $\$ 0.00056/\text{lb.}$

Laboratorio y otros.- Cada compañía tiene su propia forma de hacer sus cuantificaciones.

Suministros y Mantenimiento.- Los suministros consistirán en membranas que periódicamente serán reemplazadas. El costo de las membranas es de solo unos cuantos centavos por ft^2 , con una vida estimada de 5000 horas (7 meses) de operación continua. Por otro lado, hay que considerar la degradación de su selectividad; considerando una vida de 2000 horas con alto grado de selectividad el mantenimiento consistirá esencialmente en desensamblar y reensamblar el equipo para instalar la membrana. Si estimamos que esto se lleva una hora-hombre por cada 2000 horas de operación por $10 ft^2$ de membrana, entonces:

1 hora-hombre/ $10 ft^2$ -2000h a una tasa de mantenimiento de G \$/h da $(5 \times 10^{-5}) GV/WR$ \$/lb de prod.

Ejemplo: Sean $G = \$3/h$; $R = 0.4 lb/h-ft^2$; y $V/W = 0.4$; entonces el costo de mantenimiento es $\$(5 \times 10^{-5})(3) = \$0.00015/lb$.

Cabe aclarar que este es un estimado tentativo de los costos de mantenimiento a los que hay que agregar los de mantenimiento de tubería, cambiadores de calor, bombas, etc. Para esto, debe decirse que la practicabilidad del proceso no se ve afectada ni aún incrementando diez veces el resultado obtenido en el ejemplo anterior. Note también que el costo de la película puede ser ignorado pues to que a un costo de 10 centavos/ ft^2 se adicionarían $\$0.000005/lb$.

Vapor para la evaporación del permeado.- Sea L_v = Calor latente promedio del permeado; S = costo del vapor en $\$/10^6$ BTU.

Por libra de producto no permeado producido, V/W libras de permeado son vaporizadas, así:

Costo de opn. = $(5 \times 10^{-6})(L_v)(V/W)$ \$/lb de prod.. Si suponemos que una libra de vapor rinde 833 BTU útiles entonces la expresión anterior puede también ser escrita como:

Requerimientos de evaporación = $(1.2 \times 10^{-3})(L_v)(V/W)$ lbs de vapor por libra de producto.

Vapor para el precalentamiento de la alimentación.- Aunque algo de vapor puede requerirse para precalentar la alimentación, el intercambio de calor puede ser efectuado con el líquido no permeado o con el permeado, o con ambos. Consecuentemente, el requeri---

miento de vapor de precalentamiento es despreciable. Asimismo, aunque habrá ocasiones donde el permeado será vaporizado bajo presión reducida, el costo del eyector de vapor no será un factor de importancia.

Otros servicios.- Menos de 10 HP serán requeridos para mover el material a través de la celda de 1000 ft^2 de membrana.

Típicamente, cada celda puede producir 1000 lb/h de producto; consecuentemente, los requerimientos eléctricos son despreciables - en base a una libra. Igualmente, los requerimientos de agua de enfriamiento son ignorados.

La figura 6.7 muestra la durabilidad de una membrana con alta selectividad, y la figura 6.8 muestra el costo de operación proyectado como una función de la velocidad de permeación para diferentes relaciones de permeado/producto. Se ve que en general es más importante, desde el punto de vista de costos, mejorar el factor de separación que esforzarse por incrementar la velocidad de permeación, aunque esto también es importante.

Se anticipa que el costo de la instalación comercial va de \$ 50 a \$ 100 por ft^2 de superficie de membrana*, dependiendo, entre otros factores del material de construcción y los requerimientos específicos de diseño. La figura 6.9 muestra la inversión en la celda en Centavos/lb-año (gráfica construida en 1960 y que requiere de actualización) como una función de la velocidad de permeación para relaciones variantes de permeado/producto.

La mayoría de las velocidades de permeación para separaciones de interés comercial se han encontrado entre 0.20 y 2.0 lb/h-ft^2 -- con relaciones permeado/producto menores o iguales que 0.40.

Para el costo de capital proyectado de la figura 6.9 debe ser adicionado el costo del equipo auxiliar (precalentadores, recalentadores, condensadores, bombas, tubería, instrumentación, aislamiento, instalación, etc.).

Para producciones de 1000 a 10,000 lb/h el costo ascenderá a aproximadamente 0.10 - 0.20 centavos (de 1960) por libra por año. Así, para el ejemplo citado donde la relación permeado/producto

* COSTOS DE 1960 QUE CORREGIDOS HASTA SEPT-77 SON APROX. DE \$ 104/ ft^2 A \$ 208/ ft^2 .

fue de 0.40 y la velocidad de permeación igual a 0.40 lb/h-ft², la planta completamente instalada costará aproximadamente ----- 1.0 centavos (de 1960) por libra por año.

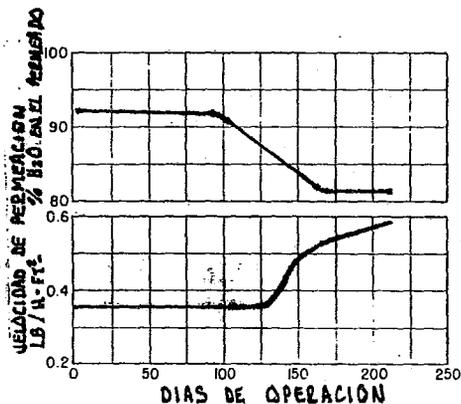


FIG. 6.7 VIDA DE UNA MEMBRANA RESPECTO A LA VELOCIDAD DE PERMEACION.

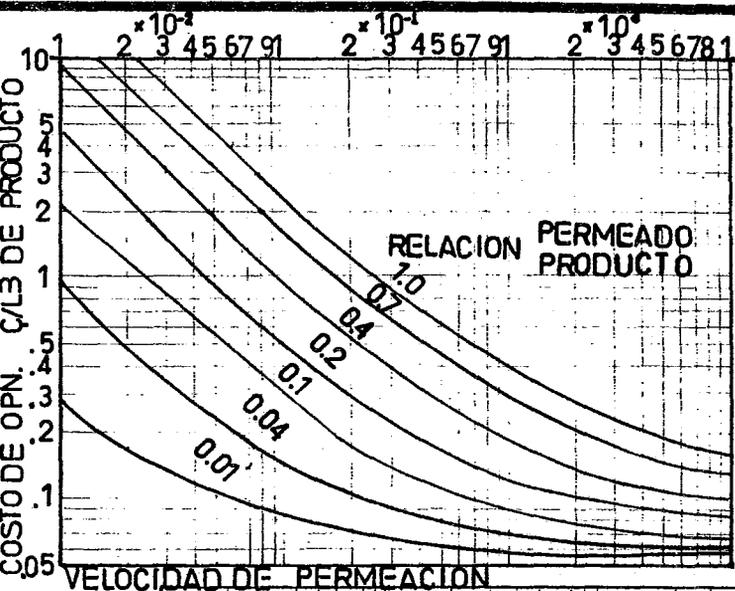
FIG. 6.8 LOS COSTOS DE OPERACION COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE PERMEACION Y DE LA RELACION PERMEADO/PRODUCTO.

(BASE: Mano de obra, \$3/h; laboratorio, - 50% de la mano de obra directa; gastos generales--fábrica y nómina--, 120% de la mano de obra directa; supervisión, \$4.5/h; mantenimiento, \$3/h; costo de vapor, \$0.75/1000 lbs.; y vida de la membrana, 2000 hrs)

NOTA: Estos son datos de 1960.

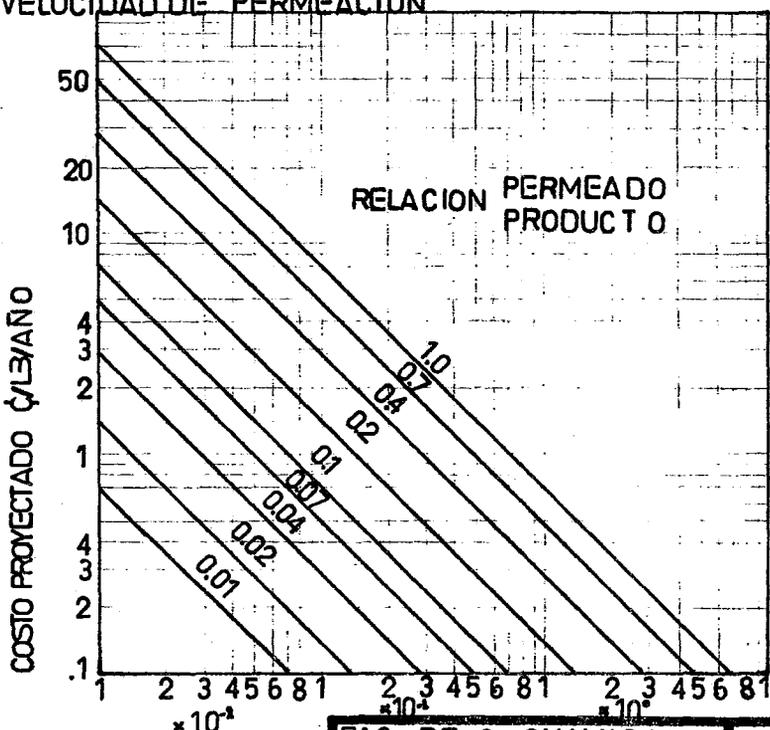
FIG. 6.9 LOS COSTOS DE LA CELDA INSTALADA COMO UNA FUNCION DE LA VELOCIDAD DE PERMEADO Y DE LA RELACION PERMEADO/PRODUCTO.

(BASE: Costo de planta de \$50 por Ft² de --membrana).



FAC. DE C QUIMICAS
 COSTO DE OPN. EN
 FUNCION DE VEL.
 DE PERMEADO Y LA
 RELCN. PERM/PROD.

UNAM
 F LOPEZ V
 FIG-6-8 MEX. DF



FAC DE C QUIMICAS UNAM
 COSTO DE CELDA INSTALADA-VEL. DE PERMEADO-RELACION PERMDO./PROD.
 FORTUNATO LOPEZ VALENZUELA
 FIG- 6-9 1980 MEXICO DF

B I B L I O G R A F I A

CHEMICAL ENGINEERING

March 17, 1975, pag. 61	Ernest E. Ludwig
Aug. 29, 1977, pag. 95	Jack Goyette
Aug. 16, 1976, pag. 30	Sección Ed. "Chementator"
Nov. 22, 1976, pag. 79	Sección Ed. "New Flashes"
June 6, 1977, pags. 139-141	Eugene J. Debreczeni
April 4, 1975, pags. 52, 53	Jhon Grebbell
May 24, 1976, pags. 141-143	George M. Hoerner Jr.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS

March 10, 1969, pag. 47	Logan & Neuzil
-------------------------	----------------

CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS

59(2), 60-65, 1963	Marwil-Kolner
--------------------	---------------

HYDROCARBON PROCESSING

44(11), 181, 1965	Lurgi Corp.
45(9), 223, 1966	Institut Francais du Pétrole
48(11), 155-254, 1969	Toyo Rayon Co. LTD.
	ESSO Research & Eng. Co.
	UOP Co.
	ICI, LTD.
	Japan Gas-Chemical Co.

OIL & GAS JOURNAL

March 30, 1950, pags. 82-119	Dr. Vladimir Haensel
May 17, 1954, pags. 122-127	Haensel-Tyson & otros.
March 21, 1955, pags. 148-176	Phillips Petroleum Co.
	UOP, Co.
	Atlantic Refining Co.
	Houdry Process Co.
	The M.W. Kellogg Co. - ESSO Res.
	Socony Mobil Oil Co.
	Union Oil Co.

.....OIL & GAS JOURNAL

April 4, 1955, pags. 233-239	H. W. Grote-V. Haensel-M. J. Sterba
Nov. 27, 1967, pags. 49-54	Leo R. Aalund
July 15, 1968, pags. 102-103	Leo R. Aalund
June 9, 1969, pags. 63-66	Sección "Technology"

PETROLEUM PROCESSING

Febrero de 1953, pags. 236-239 Dr. V. Haensel

PETROLEUM REFINER

22(11), 107-108, 1943	Prickett-Newton
31(5), 97-103 y 114-123	UOP, Co.
	Seebold-Bertetti-Snuggs-Bock.
	Payne-Evans-Bergstrom-Bowles.
31(12), 131-136, 1952	Union Oil Co.
33(5), 163-171, 1954	Tyson-Gornowski-Nicholson.
	Steel-Bock-Hertwig.
34(9), 135-137 y 145-147 y 169-173, 1955	Henry D. Noll.
	W. K. Hunter.
	Nevison-Milner-Logan.
35(5), 171-177 y 216-217	White-Jhonston-Montgomery.
	C. F. Gerald.
35(9), 205-225, 1956	Atlantic Refining Co.
	Phillips Petroleum Co.
	The M. W. Kellogg Co.
	ESSO Research & Eng. Co.
	Sinclair-Baker-Kellogg Co.
	Socony Mobil Oil Co.
	Standard Oil Co. Indiana.
	Houdry Process Corp.
	UOP, Co.
35(10), 138-140, 1956	UOP, Co.
36(11), 292, 293, 299, 1957	Sun Oil Co.
37(11), 195-200, 1958	Weedman-Findlay.
38(9), 185-192, 1959	Deal-Evans-Oliver-Papadopoulos.
39(6), 125-138, 1960	Griesmer-Rhodes-Kiyonaga.
	Sanders-Choo.

ADVANCES IN CHEMICAL SERIES

Vol. 83, Cap. 3 ; "CHEMICAL MARKETING: THE CHALLENGES OF THE
70's".(1970)

Vol. 97, Cap. 8 ; "REFINING PETROLEUM FOR CHEMICALS".(1970)

Vol.103, Cap. 5 ; ORIGIN AND REFINING OF PETROLEUM". (1971)

CHEMICAL ENGINEERING KINETICS

2a. edición, 1970 Mc Graw Hill - Kogakusha

J. M. Smith

CHEMICAL AND PROCESS TECHNOLOGY ENCYCLOPEDIA

Mc Graw Hill New York 1974

Douglas M. Considine (pags. 262-271)

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY / KIRK-OTHMER

1a. edición en español: Vol 4,pags 821-843/W.O.KELLING-F.W.JUNG

2a. edición en Inglés : Vol.15,pags 186-194/ESSO RESEARCH & ENG.
MAURY LAPEYROUSE.

Vol.22,pags.467-507/ESSO RESEARCH & ENG.
HARRY E. CIER

MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO / PERRY

3a. edicion (español): Tomo I DESTILACION, Sec. 9, pags. 863-
1024.

EXTRACCION POR DISOLVENTE,Sec.11
pags. 1105-1169.

Tomo II CRISTALIZACION,Sec.15,pags. --
1640-1673.

NOTAS