

300618

19
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE QUIMICA
UNIVERSIDAD LA SALLE



ESTUDIO DEL PROCESO DE REFORMACION DE
NAFTAS EN LOS SISTEMAS SEMI-CONTINUO
Y CONTINUO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

MARTHA VAZQUEZ CASTELLANOS



Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



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 está 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.

I N D I C E

1.- INTRODUCCION.

- . Historia e importancia del Procesamiento del Petróleo.

2.- ESQUEMA DE REFINACION DEL PETROLEO.

- . Descripción del esquema de Refinación del Petróleo.

3.- REFORMACION DE NAFTAS.

- . Reformación Térmica.
- . Reformación Catalítica.
- . Reacciones Catalíticas.
- . Variables de Operación.

4.- EL CATALIZADOR DE REFORMACION DE NAFTAS.

- . Aspectos Teóricos.

5.- DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION CATALITICA EN SISTEMA SEMI-CONTINUO.

- .Descripción del Sistema de Reacción.
- .Descripción de la Regeneración del Catalizador en lecho fijo.
- .Comportamiento Industrial.

6.- DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION CATALITICA EN SISTEMA CON REGENERACION CONTINUA.

- .Descripción del Sistema de Reacción.
- .Descripción del Sistema de Regeneración.
- .Comportamiento Industrial.

7.- ESTUDIO ECONOMICO COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS DE REFORMACION
CON REGENERACION SEMI-CONTINUA Y CONTINUA.

8.- CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES.

9.- A P E N D I C E

10.- BIBLIOGRAFIA.

C A P I T U L O 1

I N T R O D U C C I O N

HISTORIA E IMPORTANCIA DEL PROCESAMIENTO DEL PETRÓLEO

Se sabe que el petróleo fue conocido por el hombre desde hace miles de años. Empleado por los persas 4000 años A.C., en Babilonia, Mesopotamia, Egipto y mencionado en la Biblia como medio de alumbrado, calefacción y construcción.

Sin embargo, el empleo del petróleo en forma industrial surgió mucho después. En 1850, James Young desarrolló el proceso de destilación de esquistos bituminosos, y que más tarde (1855) fue utilizado en varias fábricas de los E.U. para obtener aceite para lámparas.

En 1859, Drake perforó el primer pozo para obtener específicamente crudo, y lo encontró a 69.5 pies de profundidad en Pennsylvania, y este hecho marcó el comienzo de la industria petrolera moderna, aunque anteriormente se produjeron pequeñas cantidades de crudo en Rusia (1856) y en Rumania (1857). Hacia 1900, la producción mundial fue de 400,000 barriles por día. En esa época, el producto más importante era la kerosina, utilizada para iluminación, por lo que el principal objetivo de la refinación de crudo era obtener la mayor cantidad posible de ésta. Los lubricantes y el fuel-oil también se presentaban sólidos; la gasolina era quemada como producto indeseable, y los productos bituminosos eran inútiles y solo causaban molestias.

Después de 1900, surgió una expansión más rápida: México llegó a ser un país productor en 1901, seguido por Argentina (1907), y Trinidad (1908).

En 1910, la producción mundial había llegado a ser de 900,000 barriles por día. El Medio Oriente entró al cuadro productor con Irán, que exportó hacia 1911. La producción comenzó en Borneo Británica en 1911, y en Venezuela en 1914.

La máquina de combustión interna dió uso a las gasolinas, que ahora han llegado a ser el producto de mayor demanda, y la Primera Guerra Mundial causó un gran incremento en la demanda de todos los tipos de aceites.

Hacia los años 20's y 30's la demanda de derivados del petróleo fue creciendo, especialmente la de las gasolinas, que fueron ya difíciles de cubrir, por lo que surgieron innovaciones en los métodos de refinación, y con ellos, la introducción del cracking.

La gran demanda de derivados del petróleo causó que muchos países desarrollaran gran capacidad para autoabastecerse y aún para exportar, entre ellos se encuentran: E.U., Rusia, Venezuela, Iraq, Arabia Saudita (1939).

La industria química también tuvo un gran desarrollo y surgió aproximadamente en los años 30's (en E.U.). Pero, debido a la Segunda Guerra Mundial, la demanda de productos del petróleo fue mayor a lo producido por E.U., que tuvo que importar del Caribe. El Medio Oriente (Iraq y Arabia), se convirtieron en los principales proveedores de Europa. Esta deficiencia en la cantidad de producción de crudo, fue la base para el surgimiento de nuevos métodos de refinación, así también como el surgimiento de la industria química en gran escala.

C A P I T U L O 2

ESQUEMA DE REFINACION DEL PETROLEO

DESCRIPCION DEL ESQUEMA DE REFINACION DEL PETROLEO

El Petróleo como tal, no resulta comercialmente útil para aplicación alguna, su alta importancia radica en los productos contenidos en él y en la transformación de algunos otros, hasta obtener los productos finales de alto valor comercial, que a su vez pueden ser empleados como materias primas en subsecuentes procesos o para venta al público. Existen diferentes esquemas industriales para la refinación del petróleo, básicamente son los mismos; sin embargo, dependiendo de las necesidades y del tipo de los crudos empleados se modifican ligeramente.

A continuación se describe un esquema de refinación del petróleo con la finalidad de ilustrar en forma breve la secuencia que sigue el petróleo para su transformación industrial.

El esquema base es el contenido en el Anexo No.1.(Página Núm. 107).

El petróleo se obtiene de pozos de diferentes profundidades y es despuntado para eliminar los gases ligeros y facilitar su transporte a los centros de transformación o refinerías.

Normalmente, se usan ductos subterráneos o buques-tanques en su transporte hasta los tanques de almacenamiento de las refinerías. Es allí donde propiamente se inicia su transformación.

Previamente desalado el petróleo, se eleva su temperatura y es enviado a las torres de destilación, donde aprovechando las diferentes temperaturas de ebullición de los compuestos que lo forman se va separando mediante la condensación en los platos que tiene a diferente altura la torre. De esta etapa se obtienen gases, gasolinas, kerosina, diesel y residuo.

Las fracciones ligeras gaseosas obtenidas en la parte superior de la torre son enviadas principalmente a la corriente de gas combustible, y a la planta de Desintegración de gasoleos.

Las gasolinas se envían a la Repasadora de Naftas en donde se ajusta el corte de gasolina ligera por fraccionamiento, separando un corte más pesado que se envía a las corrientes de petróleo diáfano y turbosina.

De los cortes de gasolina, la ligera va a tanques y la pesada se envía a una Unidad Hidrotratadora donde usando un medio catalítico se disminuye el azufre e hidrogena la corriente.

La gasolina se hidrotrata principalmente para disminuir el azufre, a concentraciones tales que no resulten un veneno para el catalizador (elaborado a base de Pt-Re o Pt-Sn) de la siguiente etapa, o Proceso de Reformación de Naftas. En la Unidad Reformadora se transforma químicamente la gasolina con el fin de obtener un producto rico en compuestos de alto octano; este producto sirve como base para preparar las gasolinas comerciales que constituyen uno de los productos más importantes de cualquier refinería.

La Kerosina de la destilación primaria se envía a una Unidad Hidrotratadora en donde se disminuye principalmente el azufre y se mejora la calidad del corte, para terminar con otras corrientes como petróleo diáfano de venta al público.

El corte de Diesel obtenido de los platos inferiores de la torre de destilación se envía a Hidrotratamiento, igualmente para reducir el azufre y mejorar la calidad, para enviarse a venta al público.

Al finalizar la etapa de destilación primaria, los fondos de la torre se envían a las plantas preparadoras de carga y destilación al vacío. Continuando con el esquema, el residuo de la primaria, conjuntamente con la corriente de gasoleo de la destilación al vacío, pasan a la planta preparadora de carga donde mediante un proceso físico de fraccionamiento se obtiene querosina, gasoleos y residuo. El gasoleo es enviado como carga a la planta de Desintegración Catalítica, la cual, usando un Catalizador en lecho fluidizado, transforma

quimicamente la carga a gases, gasolina de alto octano, aceites cíclicos y residuo.

La planta de Alto Vacío recibe también el residuo de primaria y mediante la destilación a vacío obtiene gasolina, kerosina, gasoleo, aceites y asfaltos, enviando cada corte a las corrientes comunes.

Los residuos de la planta a vacío se alimentan a la Unidad de Desasfaltado con propano, en donde se separan los asfaltos por extracción líquida con propano, obteniéndose aceite y asfalto.

El producto del desasfaltado se alimenta al refinado con furfural, en donde por extracción líquido-líquido se separan los contaminantes del aceite purificándolo, para así hacerlo pasar a la Hidrotratadora de aceites en donde por uso de un medio catalítico se disminuye el azufre y se mejora la calidad de los aceites. Posterior a esta etapa, se continúa con el Desparafinado, en donde usando mezclas selectivas de metil-etil-cetona y bajas temperaturas se separan las parafinas de alto peso molecular del aceite, permitiendo que el producto tenga bajos puntos de congelamiento. Los productos son enviados directamente a mezcla de aceites para venta o en el caso de aceites especiales, se les da tratamiento con arcilla para mejorar sus propiedades eléctricas y remoción de algunos contaminantes. Las parafinas se envían a la Unidad Percoladora en la cual se mejora el color y eliminan resinas, quedando el producto listo para venta.

La planta de Desintegración térmica procesa las corrientes de residuo de la planta de Desintegración Catalítica y la del refinado en furfural, para obtener gas, gasolina y diesel.

La planta de Hidrodesintegración procesa los combustibles y residuos mediante condiciones severas en un medio catalítico; se obtienen gases, gasolina, diesel, gasoleo y residuo.

Finalmente, en la planta de Tratamiento de gases se tratan los gases amarqos y se obtienen gas seco, gas ácido y gas combustible.

C A P I T U L O 3

REFORMACION DE NAFTAS

REFORMACION DE NAFTAS PARA LA PRODUCCION DE GASOLINAS DE ALTO NUMERO DE OCTANO

El objetivo del proceso de Reformación de naftas es producir aromáticos a partir de las parafinas y naftenos de que consta la nafta utilizada como carga al proceso, con objeto de utilizarse como combustible en motores por su alto índice de octano, o como fuente de compuestos aromáticos específicos. Para lograr estos dos objetivos, se seleccionan diferentes tipos de cargas:

- Para producir combustible para motores, la nafta contiene hidrocarburos de seis carbonos (C6) hasta hidrocarburos de once carbonos (C11).
- Para producir aromáticos específicos, la nafta contiene un rango más selecto de hidrocarburos (C6; C6-C7; C6-C8; C7-C8).

La Reformación de Naftas originalmente se realizaba como un proceso térmico, posteriormente se ha aplicado la Reformación Catalítica, debido a que proporciona mayores volúmenes de gasolina y de mejor calidad, con lo que su creciente demanda se ha cubierto.

REFORMACION TERMICA.

Las reacciones químicas de la Reformación Térmica comprenden lo siguiente: las parafinas de cadena larga se transforman en olefinas y parafinas de puntos de ebullición menor. Los naftenos son deshidrogenados, o pueden perder sus cadenas laterales, tal como los aromáticos lo hacen. Los productos formados pueden combinarse en cierto grado con los demás dando como resultado gasolinas de intervalo de ebullición mayor y mejor calidad de ignición de aquellas que sirvieron como alimentación.

Debido a que las moléculas más pequeñas de hidrocarburos de todos los tipos son más estables térmicamente en las alimentaciones a las reformadoras, que las moléculas grandes para las cargas al craqueo, la reformación térmica requiere temperaturas mayores y tiempos de reacción más largos que los que requiere el craqueo térmico. Con objeto de evitar que las reacciones se extiendan demasiado, dando como resultado la formación excesiva de gas y baja concentración de gasolina, los productos calientes que salen del horno se enfrían inmediatamente.

La Unidad completa consta esencialmente de un calentador, dentro del que se llevan a cabo las reacciones de reformación, y una columna de fraccionamiento para la separación de los productos. Ver figura No. 3.19. El calentador tiene dos secciones: en la primera se lleva la alimentación a la temperatura de reacción requerida y en la segunda se mantiene aproximadamente al mismo nivel para dar tiempo a que las reacciones procedan en la extensión deseada. La reformación se lleva a cabo a temperaturas alrededor de los 550°C. y a presiones de 85 a 100 Kg/cm². El resto de la Unidad consiste del equipo usual para la recuperación de gas y estabilización de la gasolina reformada.

REFORMACION CATALITICA.

La reformación catalítica ha incrementado al mismo tiempo la calidad y cantidad de las gasolinas de reformación.

En la reformación catalítica, la carga se introduce junto con una corriente de hidrógeno que convierte las olefinas en compuestos saturados. El producto final será rico en compuestos aromáticos e

isoparafinas y pobre en naftenos y parafinas de cadena lineal. El proceso se muestra en la figura No. 3.28. La carga se destila primero en la sección de preparación para ajustar los puntos iniciales y finales de ebullición y eliminar el oxígeno y agua disueltos. Una fracción con intervalo entre 40-180°C. se remueve de la columna, mezclada con hidrógeno y pasada a través de intercambiadores de calor en contracorriente con el producto caliente de los reactores. Entonces es elevada a la temperatura del reactor en un calentador. La alimentación vaporizada ahora pasa en sucesión a través de una serie de tres o cuatro reactores que consisten de recipientes llenos con el catalizador a través de los cuales se realizan paulatinamente las reacciones involucradas en la Reformación de naftas. La naturaleza predominantemente endotérmica de las reacciones hace necesario que a la salida de cada uno de ellos, la carga pase hasta un calentador donde se le eleva la temperatura hasta aquella que se halla establecido como promedio de operación.

El efluente del último reactor pasa a un separador de gases y después a la sección de fraccionamiento de producto. Aquí, los hidrocarburos ligeros se remueven y el producto forjado constará de hidrocarburos de cinco átomos de carbono en adelante.

El gas del efluente del reactor contiene hidrógeno liberado por las reacciones de reformación; éste se recicla después.

El proceso en el reactor se realiza en una atmósfera de hidrógeno que disminuye el depósito de carbón sobre el catalizador y por tanto conserva su actividad. Las temperaturas en el reactor son de aproximadamente 450°C. a 530°C. y presiones entre 10 a 35 Kg/cm².

El catalizador puede regenerarse realizando un quemado del carbón depositado. Esto se recomienda cuando su actividad cae por debajo del mínimo económica aceptado.

Ninguna nafta utilizada como carga al proceso será igual de un lugar a otro, éstas varían en cuanto a su facilidad para ser reformadas por la cantidad de los diferentes tipos de hidrocarburos que contengan (parafinas, naftenos y aromáticos). Los hidrocarburos aromáticos pasan por la reformadora básicamente inalterados. La mayoría de los naftenos reacciona rápida y eficientemente formando compuestos aromáticos, lo que constituye la reacción básica de la Reformación. Las parafinas son los compuestos más difíciles de convertir; de hecho, solo una pequeña cantidad de éstas se convierte a aromáticos. Por ejemplo, considerando dos tipos diferentes de nafta, una pobre (bajo contenido de naftenos y alto de parafinas), y una rica (alto contenido de naftenos y bajo de parafinas), y operando a condiciones moderadas, se podrán esperar resultados aproximados a los siguientes:

Composición, % peso

Nafta pobre:	Parafinas	64.63	Productos:	Parafinas	26.83
	Naftenos	25.61		Naftenos	18.29
	Aromáticos	9.76		Aromáticos	38.49
				Pérdidas	24.39
Nafta rica:	Parafinas	45.12	Productos:	Parafinas	29.27
	Naftenos	45.12		Naftenos	9.76
	Aromáticos	9.76		Aromáticos	45.12
				Pérdidas	15.85

Como subproductos del proceso de Reformación tenemos Hidrógeno de alta pureza, el cual se emplea en el Hidrotratamiento de diferentes cortes de hidrocarburo, incluyendo la carga a la planta; gas metano y etano (C1-C2) empleado como combustible, y gas propano y butano, utilizado como gas L.P.

Los datos anteriores representan en forma general el cambio que sufre la nafta al ser sometida al proceso de Reformación.

A continuación se detallarán las reacciones principales que ocurren en este proceso, y que dependen de la severidad de la operación, la calidad de la carga y el tipo de catalizador utilizado:

1.- DESHIDROGENACION DE NAFTENOS.

Esta reacción es rápida, porque es fácil promover la deshidrogenación del nafteno para producir hidrógeno y aromáticos. Es una reacción endotérmica y la promueve la función metálica del catalizador. Se favorece por una temperatura de operación alta y presión baja,

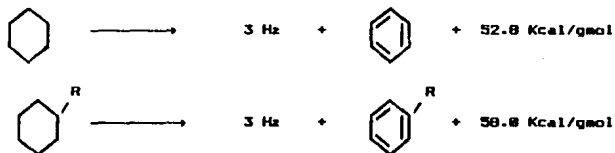


FIGURA No. 3.1

2.- ISOMERIZACION DE PARAFINAS Y NAFTENOS.

La isomerización de naftenos incluye un reordenamiento del anillo y la probabilidad de que éste se abra para formar una parafina es muy alta.

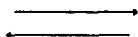


Figura No. 3.2

- 3.8 Kcal/gmol

La isomerización de parafinas ocurre fácilmente a las condiciones de operación de Reformación convencional:

Presión= 10-40 Kg/cm²

Temperatura= 450-520 oC.

LHSV= 0.5-3.0 hr⁻¹

Relación H₂/Hc= 3.0-8.0 mol/mol

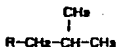
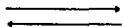


Figura No. 3.3

NOTA: En la figura No. 3.6 se muestran datos experimentales correspondientes a la isomerización de algunas parafinas y naftenos.

La temperatura no afecta considerablemente a esta reacción, ya que solo es ligeramente exotérmica:

N Co \longrightarrow 2 METIL PENTANO - 1.4 Kcal/gmol

N Co \longrightarrow 3 METIL PENTANO - 1.1 Kcal/gmol

Figura No. 3.4

La reacción se ve favorecida por el incremento en el peso molecular de las parafinas, y son resultado de las reacciones intermedias de los

iones carbonilo; la función Ácida del catalizador promueve estas reacciones y no dependen de la presión de operación.

3.- DESHIDROCICLIZACION DE PARAFINAS.



Esta reacción es la más difícil de promover, y consiste en un reordenamiento molecular sumamente difícil de una parafina a un nafteno. La ciclización de las parafinas se facilita más conforme aumenta el peso molecular de éstas, debido a que hay una mayor probabilidad estadística de formación de nafteno; sin embargo, hay al mismo tiempo una mayor posibilidad de que las parafinas más pesadas se hidrodésintegren. La baja presión y las altas temperaturas favorecen la deshidrociclización. Se utilizan las funciones Ácidas y metálicas del catalizador para que estas reacciones procedan. La reacción es moderadamente endotérmica:

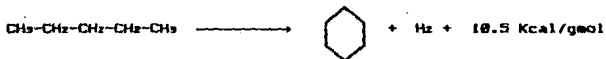


Figura No. 3.7

4.- HIDRODESINTEGRACION DE PARAFINAS.



Figura No. 3.8

ISOMERIZACION DE PARAFINAS Y NAFTENOS

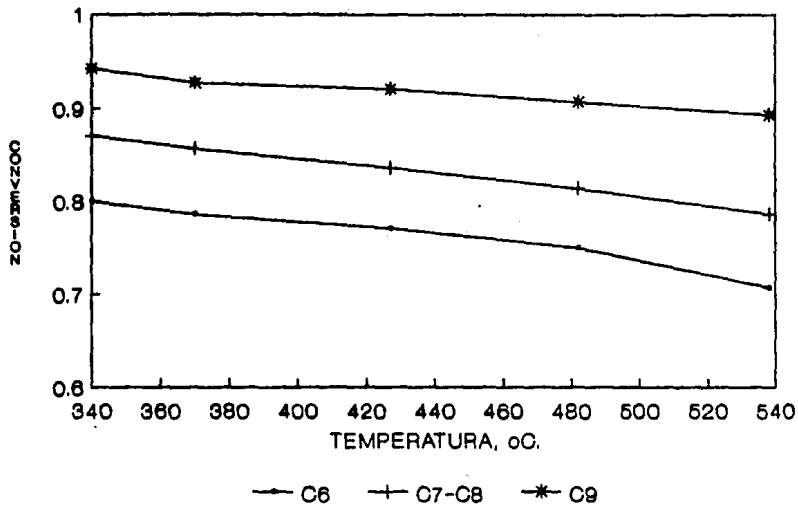


FIGURA No. 3.6

Esta es una reacción relativamente rápida y fomentada por la presión y temperatura altas, dando un incremento en la producción de compuestos ligeros (metano a butano). La desaparición de las parafinas dentro del límite de ebullición de la gasolina por medio de la hidrodésintegración concentra a los aromáticos en el producto y, por lo tanto, contribuye a una mejora en el octanaje; la reacción consume hidrógeno y da un rendimiento reducido del reformado. La reacción es exotérmica:



Figura No. 3.9

Nota: La figura No. 3.11 muestra el efecto de la presión en los rendimientos de reformado, de gas hidrógeno y de gas producto.

5.- DESMETILACION.

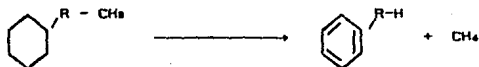
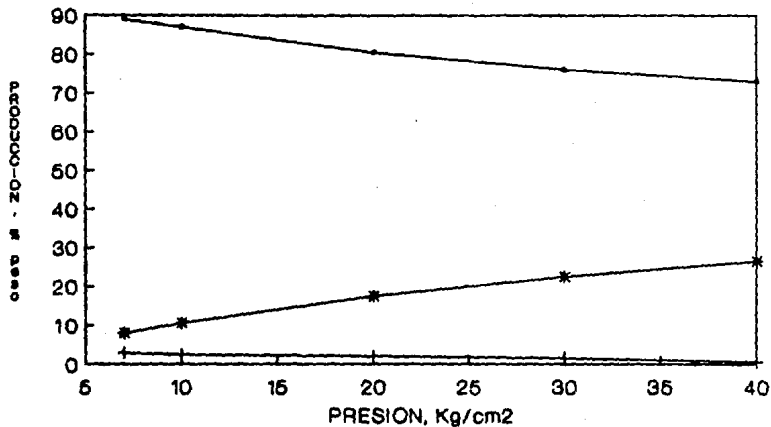


Figura No. 3.10

Estas reacciones solo ocurren cuando se opera bajo condiciones muy severas (alta temperatura y alta presión). La reacción se cataliza por el metal, por lo que puede inhibirse atenuando esta función agregando azufre en cantidades moderadas o un segundo metal, como en el caso de algunos catalizadores bimetalicos.

REACCION DE HIDRODESINTEGRACION



—●— REFORMADO C6+ -+ - HIDROGENO *— C1-C4

FIGURA No. 3.11

6.- DESALQUILACION DE AROMATICOS.

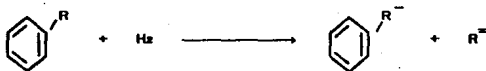


Figura No. 3.12

Esta reacción se ve favorecida por alta temperatura y presión.

Es similar a la desmetilación en lo referente a proceso, pero difiere en cuanto al tamaño del alquilo eliminado. Se ve catalizada por la función ácida del catalizador.

GRADO DE CONVERSION SEGUN EL AVANCE DE LA CARGA EN LOS REACTORES

Una unidad reformadora semiregenerativa consta de un sistema de tres o cuatro reactores colocados en serie a través de los cuales pasa la carga y es transformada gradualmente a productos según el tipo de hidrocarburo que se trate.

La figura No.3.14 muestra el rendimiento de los diferentes tipos de hidrocarburos, expresados como moles del tipo de hidrocarburo específico, por 100 moles de carga a través de un sistema de 4 reactores.

De esta figura se puede observar que la formación de aromáticos es de 21.8, 18.8, 5.9, y 5.9 moles por 100 moles de carga respectivamente en los reactores 1, 2, 3 y 4.

Así también, debido a su rápido índice de reacción, el 95% de los ciclohexanos de la carga desaparecen en el primer reactor. Los ciclo-pentanos de reacción más lenta desaparecen a índices de 4.1, 4.6, 1.2, y 1.4 moles por 100 moles de carga a través de los reactores 1 al 4. La desaparición de las parafinas es de 4.1, 4.1, 7.3, y 5.5 moles por 100 moles de carga.

Grado de Conversión de la Carga

: Conversión de parafinas y naftenos por reactor :					
: Reactor No. :	1	2	3	4	: Conv.Total :
: Conversión de tipo de hidrocarburo de la carga, % :					
: Ciclohexanos :	95	3	0	1	: 99 :
: Ciclopentanos :	39	35	9	4	: 87 :
: Parafinas :	7	7	13	12	: 39 :

Tabla No. 3.13

CONVERSION DE DIFERENTES TIPOS DE HIDROCARBUROS

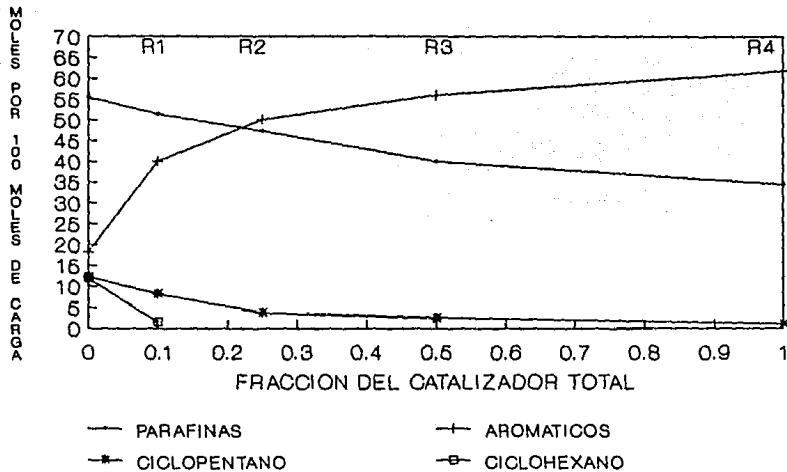


FIGURA No. 3.14

La tabla anterior, muestra los resultados de un estudio experimental sobre la magnitud de la conversión de tres de los principales componentes de la carga al proceso de Reformación de naftas (parafinas, naftenos y aromáticos).

Nota: La rápida conversión de las parafinas más pesadas se ocasiona debido a una mayor facilidad de formación del anillo (Deshidrociclización), y a un mayor índice de hidrodésintegración.

Otra reacción importante en la Reformación de naftas es la Isomerización de Parafinas de seis a ocho carbonos. Este proceso ayuda al mejoramiento del octanaje de la fracción parafínica restante. La figura No.3.15 muestra los datos correspondientes a la isomerización de algunas parafinas.

La formación de Aromáticos es de gran importancia. Su transformación a lo largo del lecho catalítico, y en base a las características de la carga se muestra en la figura No.3.16.

Si se analizan las figuras anteriores, se observa que una parte mínima de la producción de aromáticos de siete a nueve carbonos puede atribuirse en los reactores 3 y 4 a la conversión de naftenos, ya que la mayoría de éstos se convierten en los reactores 1 y 2.

Esta producción de aromáticos debe entonces atribuirse a la deshidrociclización de las parafinas y a la desalquilación de aromáticos más pesados.

ISOMERIZACION DE LAS PARAFINAS

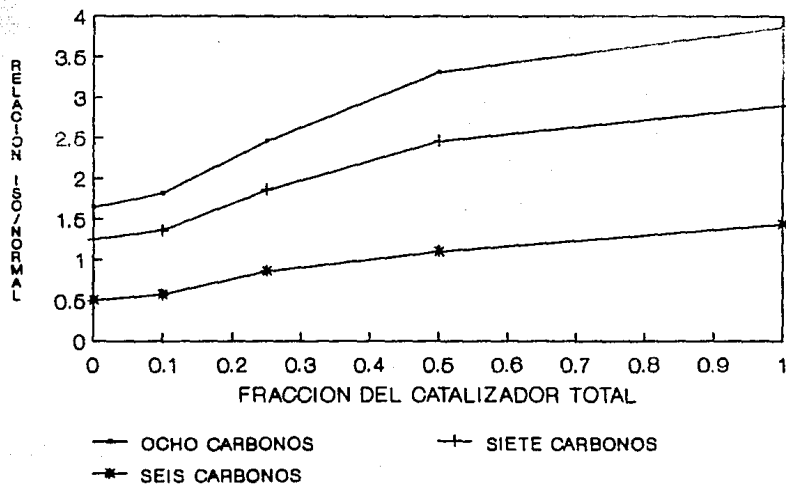


FIGURA No. 3.15

FORMACION DE AROMATICOS A TRAVES DEL LECHO CATALITICO

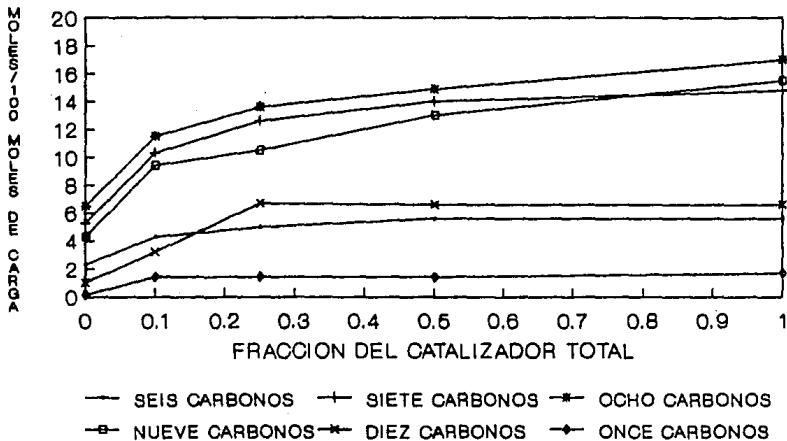


FIGURA No. 3.16

La figura No. 3.17 muestra el aumento de octano a través de los reactores. La producción de aromáticos aumenta con mayor rapidez en los primeros reactores, como resultado de la amplia conversión de naftenos. El mejoramiento de octanaje en los últimos reactores resulta de una Isomerización, Hidrodesintegración y Deshidrociclización más lentas.

Otro concepto de gran importancia en Reformación, es la variación de la temperatura a lo largo de los reactores. Esta variación será reflejada en una variación de temperatura negativa, ya que las reacciones en su mayoría son endotérmicas. En la figura No. 3.18 se grafican las variaciones de temperatura en un lecho catalítico de Reformación.

AUMENTO DEL OCTANO COMO FUNCION DE LOS COMPUESTOS C5+

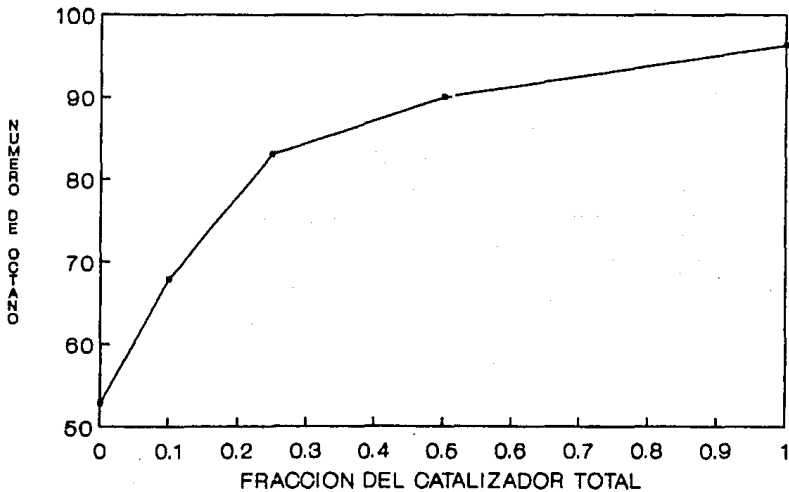
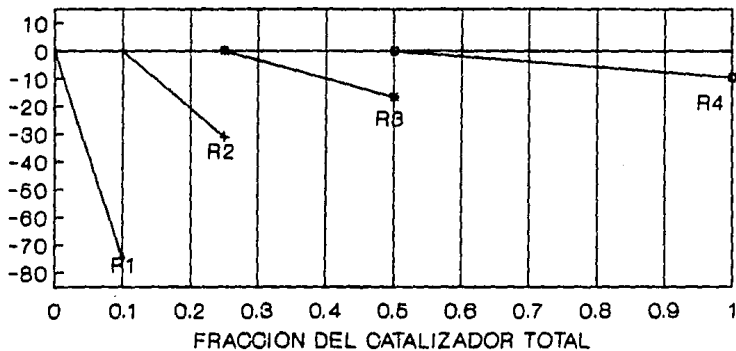


FIGURA No. 3.17

VARIACIONES DE TEMPERATURA EN LOS REACTORES DE REFORMACION

VARIACIONES DE TEMPERATURA . °C .



— REACTOR 1

—+ REACTOR 2

—* REACTOR 3

—□ REACTOR 4

R =REACTOR

Figura No.3.18

PROCESO DE REFORMACION TERMICA

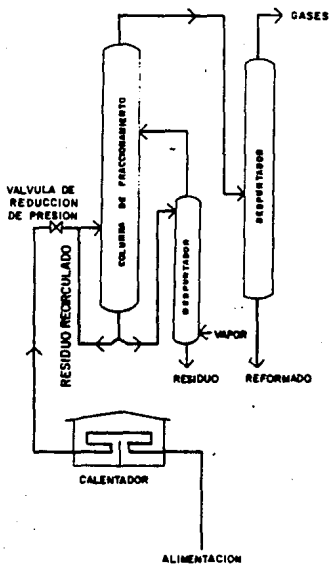


FIGURA No. 3.19

PROCESO CATALITICO DE REFORMACION

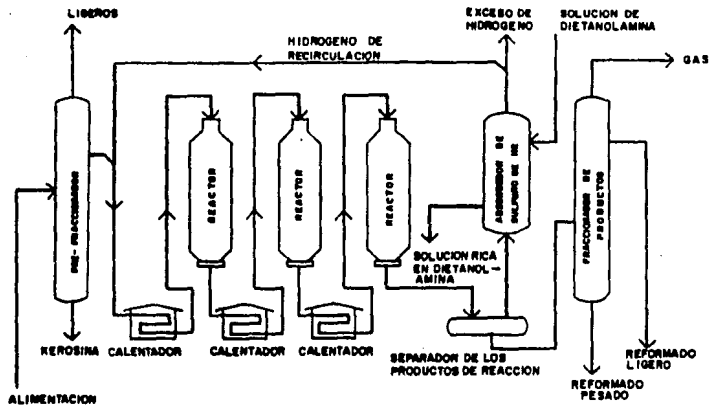


FIGURA No. 3.20

LA REFORMACION DE NAFTAS Y LAS VARIABLES DE PROCESO.

Como todo proceso químico, la Reformación de naftas depende de las variables de operación y de las características de la carga para obtener un producto específico. Las principales variables que se consideran en el proceso de Reformación son:

- Presión.
- Temperatura.
- Espacio Velocidad.
- Relación Hidrógeno/Hidrocarburo.
- Propiedades de la carga.
- Contaminantes de la carga.
- Tipo de Catalizador.

De estas variables dependen:

- La Actividad catalítica.
- Los Rendimientos del efluente del reactor.
- La Calidad del producto.
- La Estabilidad catalítica.

A continuación se mencionarán los efectos de estas variables sobre el proceso de Reformación de naftas:

- Presión. Al disminuir la presión del sistema, se incrementa la producción de reformado e hidrógeno, requiriendo una menor temperatura para obtener los mismos resultados; sin embargo,, aumentará la velocidad de carbonización del catalizador.

- Temperatura. Es la principal variable de operación para controlar la calidad del producto. Los catalizadores de Reformación pueden operar en un rango muy amplio (450oC. a 520oC.), pero por arriba de los 540oC. aumentará la desactivación catalítica por mayor depósito de carbono en la superficie (producido por reacciones de Desintegración) y disminuirán los rendimientos de reformado.

Al aumentar la temperatura, aumentará el número de octano, porque se producen básicamente más aromáticos.

- Espacio Velocidad. Se define como el volumen de nafta procesada dividido entre el volumen de catalizador empleado para ello. Su efecto es grande sobre la calidad del producto, ya que mientras más alto sea el espacio velocidad, menor será la calidad del producto deseado, ya que el tiempo de contacto de la carga para un mismo volumen del catalizador será menor.

Este efecto puede compensarse al incrementar la temperatura de proceso, pero a la vez, si el cambio en temperatura es muy grande, favorecerá otras reacciones.

- Relación Hidrógeno/Hidrocarburo. Se define como las moles de hidrógeno recirculadas por mol de nafta cargada a la unidad. El Hidrógeno de recirculación es necesario en

la Reformación para mantener la estabilidad del catalizador, ya que tiene el efecto de barrer del catalizador el producto de la reacción y los materiales condensables.

Un incremento en la relación Hidrógeno/Hidrocarburo moverá el Hidrógeno a través del reactor a una velocidad mayor y proporcionará más disipación del calor de las reacciones endotérmicas. Esto trae consigo un aumento en la estabilidad sin afectar mucho la calidad del producto ni sus rendimientos.

- **Propiedades de la carga.** El análisis de contenido de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, así como la realización de una destilación ASTM-D-86, se usan como base para determinar las propiedades de la carga. Estos análisis sirven para evaluar la Selectividad y Estabilidad del catalizador en el proceso, ya que por ejemplo, al tener mayor concentración de naftenos, la operación podrá realizarse bajo condiciones menos severas, pues éstos se transforman a aromáticos fácilmente.
- **Actividad catalítica.** En Reformación de naftas, se puede definir como la temperatura necesaria a condiciones preestablecidas de operación a las que hay que operar el sistema catalítico para obtener gasolinas de

alto octano.

Los factores que le pueden afectar son:

- Presión del reactor.
 - Contaminantes de la carga.
 - Tipo de catalizador.
 - La atmósfera agua/cloro.
 - Espacio Velocidad L.H.S.V.
 - Relación Hidrógeno/Hidrocarburo.
- Contaminantes. Los catalizadores utilizados en el proceso de Reforación de naftas son sumamente sensibles a ser envenenados por azufre debido a la tendencia de éste a formar compuestos con los metales hidrogenantes. Así mismo, la actividad catalítica decae al haber alta coquización del catalizador cuando se trabaja a altas temperaturas (Desintegración) y bajas relaciones H₂/Hc.

C A P I T U L O 4

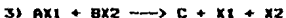
EL CATALIZADOR DE REFORMACION DE NAFTAS

EL CATALIZADOR DE REFORMACION, CONCEPTOS GENERALES.

Un Catalizador se define como aquella substancia que acelera o retarda una o varias reacciones, y que permanece sin alterarse químicamente al final de la reacción.

Un Catalizador es efectivo al aumentar la velocidad de la reacción, debido a que hace posible un mecanismo alterno, cada paso del cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado. El Catalizador puede estar formado por uno o más componentes: un diluyente y una o más substancias activas, o bien constituir todo el material por sí mismo.

Aunque el Catalizador permanece sin cambiar al final del proceso, no es indispensable que el material no tome parte en la reacción. La combinación o formación de un complejo entre el reactante y el Catalizador es una de las bases más comúnmente aceptadas para explicar la Catálisis. Por ejemplo, si tenemos la reacción: $A + B \rightarrow C$ y suponemos que está catalizada por medio de dos centros activos, X_1 y X_2 , que forman complejos con A y B, como se indica a continuación:



Mientras que X_1 y X_2 se combinan y regeneran varias veces, no se puede decir por ello que su capacidad catalítica y/o su número permanecen siempre constantes, ya que pueden intervenir venenos que los eliminan, frenando con ello la velocidad catalítica.

Dentro de la Catálisis existen tres conceptos muy importantes,

que deben considerarse al seleccionar un Catalizador para aplicarlo a un proceso determinado:

- Actividad Catalítica.
- Estabilidad Catalítica.
- Selectividad Catalítica.

Se define como Actividad Catalítica para Condiciones preestablecidas de operación, la Temperatura del catalizador necesaria para satisfacer algún requerimiento en cuanto a la calidad del producto.

La Estabilidad se define como la capacidad del catalizador para dar la misma calidad en el producto durante un periodo determinado, y operando bajo condiciones constantes.

La Selectividad de un Catalizador, es su tendencia a favorecer el incremento en la cantidad de los productos deseados, que de otra forma se obtendrían en concentraciones bajas; esto es, la Selectividad de un Catalizador se aprecia por la realización de solo ciertas reacciones químicas, que se encuentran en competencia con otras.

En la Reformaación de Naftas, como se vió anteriormente, se presentan las siguientes reacciones:

- 1) Deshidrogenación de naftenos.
- 2) Isomerización de parafinas y naftenos.
- 3) Deshidrociclización de parafinas.
- 4) Hidrodesintegración.
- 5) Desmetilación.
- 6) Desalquilación de aromáticos.

Analizando estas reacciones se observa que algunas son catalizadas por funciones ácidas, responsables de la formación de iones car-

bonio, ya sea por la separación de iones de hidruro o por la adición de protones a las ligaduras dobles (los iones carbonio son los mediadores de reacciones tales como la isomerización y la hidrodeseintegración), y otras por funciones metálicas (la función metálica es responsable de la abstracción de hidrógeno de los hidrocarburos o su adición a moléculas no saturadas). Por lo tanto, los Catalizadores para Reformación pertenecen al grupo de Catalizadores Bifuncionales.

Existen los medios para aumentar la actividad metálica, o la actividad ácida o ambas de los Catalizadores. Los objetivos primarios del desarrollo de un Catalizador para Reformación son lograr el equilibrio adecuado entre las funciones ácida y metálica, y ajustar este equilibrio y los niveles absolutos de actividad de manera que se adapten a las condiciones de la reacción. Es más común que las condiciones de operación se modifiquen para adaptarse a las características de un Catalizador dado.

La Selección del Catalizador y el grupo de condiciones de operación dependerá del énfasis que se dé a la actividad, al rendimiento, a la estabilidad o a alguna combinación específica de estos factores. Esto lo complica aún más, pero también proporciona una gran flexibilidad que permite seleccionar fórmulas específicas de Catalizadores para aplicaciones particulares.

En los Catalizadores de Reformación se pueden encontrar diferentes tipos, según su evolución en la búsqueda de mejores características. Existen Catalizadores monometálicos y bimetálicos. Los primeros contienen como metal activo al platino; los segundos se fabrican en base a combinaciones metálicas de platino-renio o platino-estaño.

Básicamente; el segundo metal tiene como objetivo dar mayor estabilidad al Catalizador en su operación, lo que representa mayores tiempos de vida y por lo tanto, menor inversión económica por concepto de Catalizador y eliminación de tiempos muertos.

Ambos tipos de Catalizadores (Monometálicos y Bimetálicos), presentan la función ácida mencionada anteriormente. Esta función está impartida por la presencia de un ácido de Lewis, que en este caso es el Cloro.

Las concentraciones de metales y cloro en los Catalizadores de reforma son de gran importancia, ya que se debe de buscar tener la máxima actividad catalítica al menor costo.

Generalmente, las concentraciones de metales oscilan en los siguientes intervalos:

Platino: 0.2 - 0.6 % peso

Renio: 0.2 - 0.4 % peso

Estaño: 0.2 - 0.4 % peso

La concentración de Cloro en el catalizador recomendada a mantener, depende mucho de la naturaleza ácida misma del Catalizador (esto es, de su soporte); en este caso, para los Catalizadores de reforma es favorable tener concentraciones de Cloro de 0.9 a 1.8 % peso del Catalizador.

Es importante hacer notar que conservar esta concentración puede ser difícil si no se toman las medidas necesarias para ello, ya que el Cloro es fácilmente arrastrado por la humedad que lleva la carga al proceso, y por lo tanto, debe reponerse constantemente durante la operación.

En planta industrial debe llevarse un control estricto de las concentraciones de agua y Cloro en las diferentes partes del sistema (carga a reactores y gas hidrógeno de recirculación), de tal manera que se mantengan relaciones agua/Cloro adecuadas para conservar estable la actividad ácida del Catalizador.

Según la experiencia, se deben mantener relaciones agua/Cloro en el sistema de aproximadamente 20 moles de agua por cada mol de Cloro, para que la concentración de Cloro en el Catalizador sea de 1.0% peso. Si cualquiera de estas dos características fundamentales de los catalizadores de reformación se ven afectadas (concentración metálica y acidez), se verán afectadas las reacciones, y por lo tanto, la calidad de las gasolinas producidas.

La siguiente tabla es un resumen de algunas características de catalizadores de reformación cuya aplicación es satisfactoria:

CATALIZADOR	DENSIDAD g/cm ³	XPESO Pt	HELOGENO XPESO Cl	XPESO DE Re o Sn
1	0.52	0.375	.9 a 1.0	0.2
2	0.56	0.600	1.0 a 1.1	---
3	0.56	0.375	1.0 a 1.1	---
4	0.77	0.250	.9 a 1.0	0.25

VENENOS PARA LOS CATALIZADORES DE REFORMACION

Un veneno es aquella sustancia que desactiva al Catalizador y que puede actuar en forma reversible o permanente. Para el Catalizador de reformación se listan:

1) AZUFRE. La concentración máxima permisible en la carga de nafta es de 0.5 ppm peso. La operación a 0.1-0.2 ppm peso en la carga es normalmente posible, y dará la seguridad de obtener el máximo de estabilidad y selectividad catalítica.

- Fuentes posibles: Hidrotratamiento inadecuado de la nafta.

- Síntomas del proceso: La contaminación de azufre en el reformado

produce una atenuación de la actividad del platino, lo que significa que las reacciones de hidrodeseintegración, catalizadas por la función ácida aumentarán en relación con las reacciones de deshidrogenación y deshidrociclización catalizadas por la función metálica. Se podrá observar: Menor producción de hidrógeno, menor pureza del hidrógeno del gas de recirculación, mayor hidrodeseintegración (mayor producción de C3 y C4), variaciones reducidas de temperatura en los lechos catalíticos, menor producción de C5+, menor actividad catalítica en casos severos y mayor nivel de coquización del catalizador.

2) NITROGENO. La concentración máxima permisible de nitrógeno en la carga de nafta es de 0.5 ppm en peso. Su presencia provoca el depósito de cloruro de amonio.

- Fuentes posibles: Hidrotratamiento inadecuado de la nafta.

- Síntomas de proceso: El nitrógeno es un veneno para la función ácida. El nitrógeno se convertirá en amoniaco. Este segundo reaccionará con el cloruro del catalizador y formará cloruro de amonio que es volátil. La reducción en la concentración de cloro provocará: Pérdida de actividad catalítica, mayor producción de hidrógeno, mayor pureza del hidrógeno, mayores caídas de temperatura en los reactores.

3) METALES. Como los efectos de la contaminación con metales en el catalizador para reformación son acumulativos e irreversibles, no debe haber niveles detectables de metales en la carga al reformador.

- Fuentes posibles: Pueden presentarse concentraciones de arsénico en la nafta virgen, o bien, plomo proveniente del reprocesamiento de gasolina con plomo fuera de especificaciones. También puede haber contaminación con hierro proveniente de la corrosión del equipo; su

presencia obstaculiza la oxidación y reducción adecuadas del Catalizador.

- Síntomas del proceso: La mayoría de los metales son venenos para la función metálica del Catalizador, reflejándose en: Pérdida grave de la diferencial de temperatura entre los reactores, pérdida de Actividad y Selectividad del Catalizador.

C A P I T U L O 5

DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION CATALITICA

EN SISTEMA SEMI-CONTINUO

DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION SEMI-CONTINUO.

La Fig. No.3-28 (pagina 31) muestra un esquema del Sistema Convencional de Reformación Semi-Continuo.

Este Sistema cuenta con una serie de reactores por los que pasan la nafta previamente hidrodesulfurada y una corriente de Hidrógeno y a través de los cuales se van presentando las reacciones propias del proceso.

Antes de entrar a cada reactor, la carga es calentada para alcanzar la Temperatura de operación adecuada (470oC. a 520oC.), ya que el balance energético total de las reacciones de la Reformación de Naftas le convierten en un proceso endotérmico.

Al salir del último reactor, la nafta, ya transformada en Gasolina (rica en Isómeros y Aromáticos) pasa a través de un cambiador de calor y un enfriador; el primero utiliza como corriente fría la línea de nafta que alimenta de carga al sistema; el segundo utiliza agua de enfriamiento.

Posteriormente, la Gasolina producida pasa al equipo de Separación de alta presión en donde el Hidrógeno se recircula comprimiéndole para que entre de nuevo al sistema, ya que el Catalizador debe trabajar dentro de una atmósfera gaseosa.

Al salir, la Gasolina pasa al sistema Estabilizador, que está formado por un recipiente en el que por diferencias de Presión (menor presión en el recipiente respecto a la presión de entrada), separa los componentes ligeros, del orden de H2, C1, C2, C3 y C4 de los componentes más pesados, C5, C6, C7, C8,.....etc.

Por la parte superior del Estabilizador salen los gases ligeros hacia un enfriador, y de allí a un recipiente donde se separan por arriba los gases ligeros, y por abajo los Hidrocarburos pesados remanentes, que se comprimen y recirculan al Estabilizador para lograr una mejor separación.

Por la parte inferior del Estabilizador salen los Hidrocarburos más pesados (C5+). Cerca de la salida se encuentra un sistema de Separación adicional que mejora la calidad de la Gasolina o Reformado Final.

En las siguientes gráficas se puede apreciar un ejemplo del comportamiento típico que a nivel industrial presenta un Sistema de Reformaación Semi-Continuos:

- Gráfica No. 5.2. En este caso se analiza la variación del Número de Octano con el Tiempo de operación.

Al iniciar el ciclo, el Catalizador presenta buena actividad, y lo refleja en el proceso, dando un número de octano de 92; sin embargo, el ciclo es corto (aproximadamente 220 días), comparado con los ciclos promedio de un año que sostiene el proceso. Esta pérdida de la actividad pudo ser causada por contaminación del Catalizador con azufre en exceso proveniente de la carga, o por problemas de operación.

- Gráfica No.5.3. Esta analiza la variación del Rendimiento de reformado C5+, Xpeso, con el Tiempo.

Esto por supuesto implica suponer una pérdida de actividad, así se podrá explicar cómo, a medida que transcurre el tiempo, los Rendimientos aumentan desde 88 hasta 98, pues ya no todas las reacciones se verán favorecidas.

- Gráfica No.5.4. Esta analiza la producción de Barril/Octano en el tiempo. Este concepto de Barril/Octano relaciona dos parámetros muy importantes: el Rendimiento y el Número de Octano de la Gasolina Producida en la siguiente forma: $BO = MO \times CS +$. De tal manera que la relación entre este concepto y cada parámetro es directa.
- Gráfica No.5.5. Esta muestra las variaciones en la Temperatura de operación del Sistema.
Cuando se inicia el Ciclo de Operación no se requieren temperaturas muy altas, debido a que el Catalizador presenta buena Actividad; conforme esta decae, se requerirán incrementos de temperatura para someterlo a condiciones más severas y obtener la respuesta deseada.
- Gráfica No.5.6. Esta muestra la representación de la Variación en la Actividad del Catalizador a lo largo de todo ciclo.

NUMERO DE OCTANO (RON) VS TIEMPO (DESACTIVACION DEL CATALIZADOR)

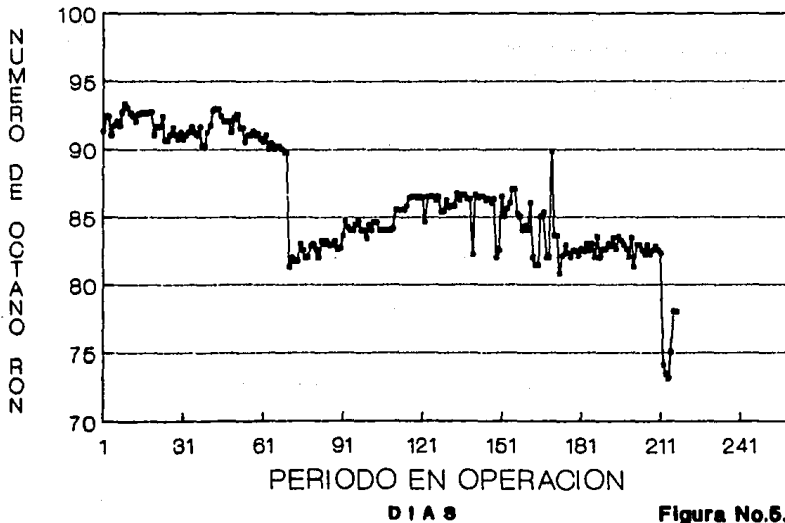


Figura No.5.2

RENDIMIENTO DE REFORMADO C5+, % peso PROCESO SEMI-CONTINUO

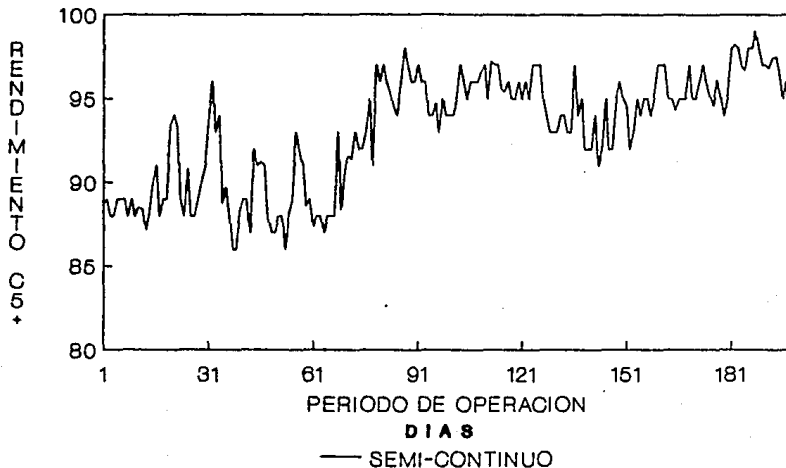


Figura No.5.3

BARRIL/OCTANO PROCESO SEMI-CONTINUO

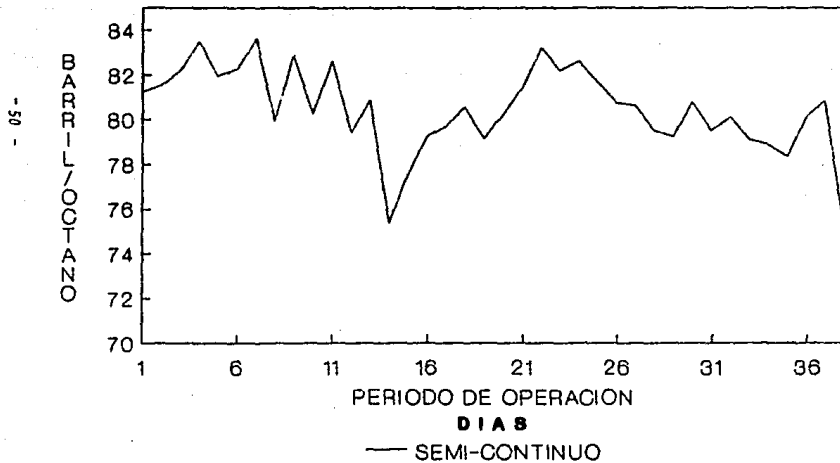


Figura No.5.4

TEMPERATURA DE OPERACION PROCESO SEMI-CONTINUO

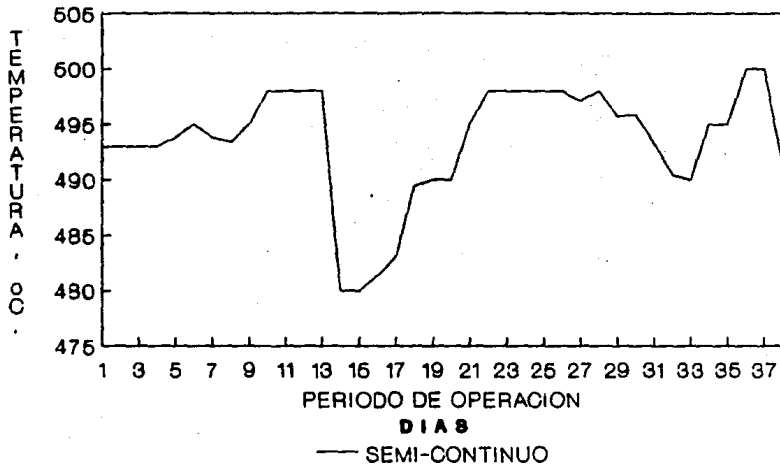


Figura No.5.5

ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR PROCESO SEMI-CONTINUO

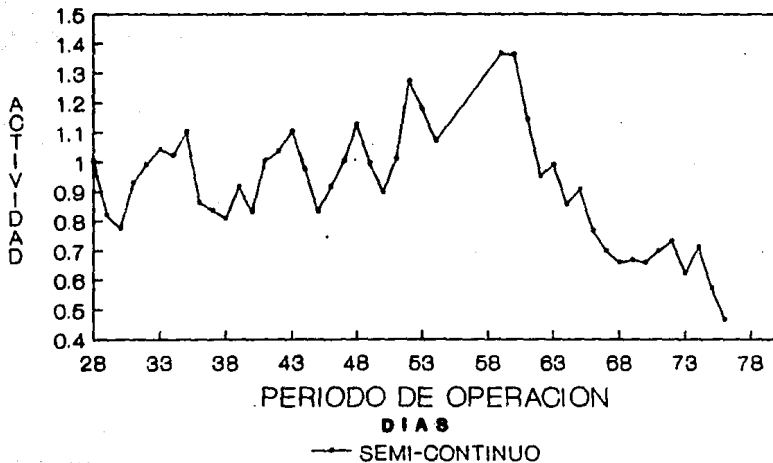


Figura No.5.6

REGENERACION DE CATALIZADORES EN EL PROCESO DE REFORMACION.

Tanto en las Unidades de Reformación de operación Semi-continua como en las de operación Continua, es necesario proceder a realizar la "Regeneración del Catalizador", ésto es, el quemado del carbón depositado en su superficie, (así como el ajuste de otros parámetros que serán descritos posteriormente) para mantener la Actividad Catalítica en niveles que sean económica y técnicamente aceptables.

Operar las Unidades Reformadoras en forma adecuada (bajo condiciones de operación estables, flujo de carga libre de contaminantes, control de la concentración de cloro en niveles adecuados en el catalizador) y realizar buenas Regeneraciones, son los parámetros fundamentales para que la vida de un catalizador sea larga y su operación satisfactoria.

PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DEL CATALIZADOR DE REFORMACION EN UNIDADES DE OPERACION EN LECHO FIJO (SISTEMA SEMI-CONTINUO).

La necesidad de regenerar el catalizador para Reformación, normalmente está determinada por uno de los siguientes parámetros:

- . Cuando se ha alcanzado la temperatura máxima del reactor.
- . Cuando se ha alcanzado el mínimo del rendimiento económico.
- . Cuando se ha alcanzado el máximo de capacidad térmica del calentador.

Estos límites son normalmente el resultado del depósito de carbón en el catalizador, lo cual es una función de la calidad de la carga y de las condiciones de operación de la unidad. Una regeneración debidamente controlada restablecerá casi en su totalidad la actividad del catalizador. La necesidad de regenerar puede también provenir de alteracio-

nes en la planta, tales como excesiva alimentación de azufre, carga con alta temperatura final de ebullición (que causa el depósito de compuestos policíclicos coquizados en la superficie del catalizador), fallas en el compresor (con la subsecuente carbonización del catalizador por disminución del hidrógeno recirculado), alteraciones graves causadas por agua o cloruro, temperaturas excesivas en el catalizador (que causan la sinterización de los metales), y contaminación con metales provenientes de la carga. Solo cuando el catalizador sea desactivado por metales o por temperaturas excesivas será imposible regenerarlo.

La Regeneración del catalizador se logra al combinar los pasos básicos de quemado de carbón, oxidación y reducción del mismo. Para las unidades que han experimentado una contaminación grave con azufre, puede ser necesario el paso de eliminación de sulfatos para recuperar totalmente la actividad del catalizador.

La Regeneración del catalizador biestático para Reformación incorpora los siguientes pasos:

- 1.- Quemado de carbón (con inyección de cloro para ajustar concentración en el catalizador a 0.9 a 1.8% peso).
- 2.- Oxidación.
- 3.- Enfriamiento (atmósfera oxidante).
- 4.- Purga con Nitrógeno.
- 5.- Reducción.
- 6.- Presulfhidración.
- 7.- Arranque.

En algunos casos, el catalizador mismo o el equipo están contaminados con cantidades excesivas de azufre. Si este fuese el caso, hay probabilidades de que se forme sulfato en el catalizador durante la regeneración. Este sulfato fomentará el crecimiento de cristaltos de platino e interferirá con el establecimiento de un nivel normal de cloruro en el catalizador. Para eliminar el exceso de azufre del catalizador, se incluye un paso de eliminación de sulfatos. La eliminación de sulfatos se logra reduciendo el azufre a ácido sulfhídrico a altas temperaturas en una atmósfera reductora.

§ Quemado de carbón. Para proceder a realizar esta etapa, será necesario que el catalizador cuente con una atmósfera libre de hidrógeno, por lo que se le somete a una corriente de nitrógeno a presiones bajas (3 a 10 Kg/cm²).

Después de establecer el flujo de nitrógeno, se procede a incrementar la temperatura del lecho catalítico hasta 400°C. Se empezará entonces a inyectar aire a velocidad inicial baja, y se irá aumentando hasta dar concentraciones de oxígeno de 0.5 moles por ciento. En este momento deberá comenzar el monitoreo de la concentración de CO₂ a la salida del sistema de reactores para confirmar el quemado de carbón. Al mismo tiempo, se empezará a inyectar HCl o un cloruro orgánico ligero en la admisión del reactor 1 a una velocidad que dé 20/1 moles de proporción de agua a cloro. El quemado de carbón habrá terminado cuando la concentración de oxígeno sea igual a la entrada y en la salida del sistema al nivel de temperatura máximo establecido (450°C.-500°C.).

8 El siguiente paso a seguir es la Oxidación del catalizador, necesaria para terminar la combustión de carbón, lograr el estado de oxidación deseado de los metales activos y mantener una dispersión total de platino sobre la superficie del catalizador. Para ello, se deberá aumentar la temperatura de admisión del reactor a 518oC. lentamente, manteniendo concentraciones de oxígeno de 8.6 a 8.8 moles por ciento en el gas circulante; si no se observó combustión residual de carbón, se procederá a aumentar la concentración de oxígeno del gas circulante a cinco por ciento mol, y se mantendrá la inyección de cloruro hasta tener una relación 20/1 moles de agua a cloruro. Se mantendrá este flujo de oxígeno durante el tiempo necesario para terminar la oxidación del catalizador. Después de la cual se suspenderá la adición de cloruro.

Como siguiente etapa se procederá a enfriar el catalizador manteniendo la concentración de oxígeno en el gas de 3.0% mol. El objetivo del enfriamiento es preparar el catalizador para una reducción. 8 Al tener 488oC. se suspende el flujo de oxígeno y se realizará una purga del gas residual introduciendo una corriente de nitrógeno. Para purgar el nitrógeno se depresurizará el sistema; la purga continuará hasta que se detecten concentraciones de oxígeno menores a 0.3 %mol.

8 Posteriormente se realizará la reducción del catalizador, en una atmósfera de hidrógeno y Temp. de 488oC. en el lecho catalítico, manteniéndolo el tiempo necesario. Después de esta etapa se bajará la Temp. hasta 378oC. como preparación para meter carga líquida o para realizar el presulfurado cuando así lo requiera el catalizador.

El presulfurado se requiere para "apasivar" el catalizador y evitar reacciones de craqueo, se obtiene añadiendo H₂S al gas Hidrógeno.

Debido a que después de una regeneración el sistema queda húmedo, se debe adicionar el cloro suficiente durante el Arranque para mantener el nivel del asiao. Durante este periodo, la temperatura de reacción debe mantenerse baja hasta que los niveles de agua y H₂S sean bajos para evitar el depósito de carbón en el catalizador. El gas hidrógeno de recirculación debe contener trazas de H₂S (una a cinco ppm mol) en el momento de meter carga líquida; si después de reducir la temperatura en los reactores a 378oC. no se tienen estos valores de H₂S, se debe adicionar el azufre necesario al sistema antes de alimentar la carga líquida para establecer este nivel de H₂S. La concentración de azufre en el catalizador deberá ser de 0.05%peso, por lo que el flujo del compuesto utilizado para la sulfuración se establecerá durante el tiempo y cantidad necesarios para ajustarle. Posteriormente, se procederá a establecer el flujo de carga adecuado, inyectando cloruros en función de la humedad en el gas de recirculación.

El máximo nivel de contaminantes en la nafta para la operación normal para catalizadores biestáticos debe ser:

. Azufre total:	0.5 ppm (peso)
. Nitrógeno total:	0.5 ppm (peso)
. Cloruros:	0.5 ppm (peso)
. Plomo:	20.0 ppb (peso)
. Arsénicos:	1.0 ppb (peso)

Manteniendo estas condiciones, la operación será satisfactoria.

§ Eliminación de sulfatos. Una excesiva contaminación de azufre interfiere con una buena regeneración, esta interferencia es mayor si es mayor la contaminación de azufre como sulfato, el cual se forma en la regeneración sobre el catalizador. El sulfato sobre el catalizador promueve que los cristales de platino crezcan y retarda severamente la actividad en el metal del catalizador, el sulfato también ocupa el lugar del cloro en la superficie del catalizador.

El sulfato y el azufre pueden ser efectivamente eliminados del catalizador, circulando hidrógeno de alta pureza a elevadas temperaturas. Las condiciones requeridas son: 510°C. de entrada al reactor, presión de 7 Kg/ca². Esta operación deberá continuarse hasta que todas las salidas del reactor muestren menos de 5 ppm de H₂S. Para dejar una atmósfera limpia, después de eliminar el sulfato deberá ser barrido el hidrógeno con nitrógeno, haciendo vacío varias veces, después se presionará la unidad con nitrógeno circulante; el catalizador podrá prepararse en este punto para la operación normal, realizando los pasos de oxidación, purga con nitrógeno, reducción, y de ser requerida la pasivación, descritos anteriormente.

C A P I T U L O 6

DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION CATALITICA EN SISTEMA
CON REGENERACION CONTINUA

DESCRIPCION DEL SISTEMA DE REFORMACION CON REGENERACION
CATALITICA CONTINUA

Este proceso se basa en el empleo de dos sistemas:

- 1o. El sistema de reacción con catalizador en lecho fluidizado.
- 2o. El sistema de regeneración con flujo también continuo del catalizador. De hecho, la diferencia principal entre el sistema continuo y el semi-continuo radica en la presencia de este sistema, que mantiene al catalizador en condiciones de alta actividad (perdida en el lecho catalítico por la severidad en la operación). La figura No.6.1 representa el sistema de Reformaación Continua.

La Regeneración del catalizador y su activación constan básicamente de cuatro operaciones:

- 1) Quemado de carbón: el Catalizador entra al regenerador con una concentración de carbón aproximada de 5% peso; se somete a una corriente gaseosa con concentraciones de oxígeno de 8.8 a 1.3% mol diluido en nitrógeno, y a temperaturas de 477oC. durante el tiempo necesario para reducir el contenido de carbón hasta 0.85% peso.
- 2) Oxidación del metal y ajuste de la concentración de cloro en el catalizador: Esta etapa es necesaria para que el metal adquiera una distribución cristalina favorable para tener altos niveles de actividad. El cloro se ajusta para dar la acidez adecuada al catalizador.
- 3) Remoción del exceso de humedad. El catalizador debe estar seco, ya

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA.

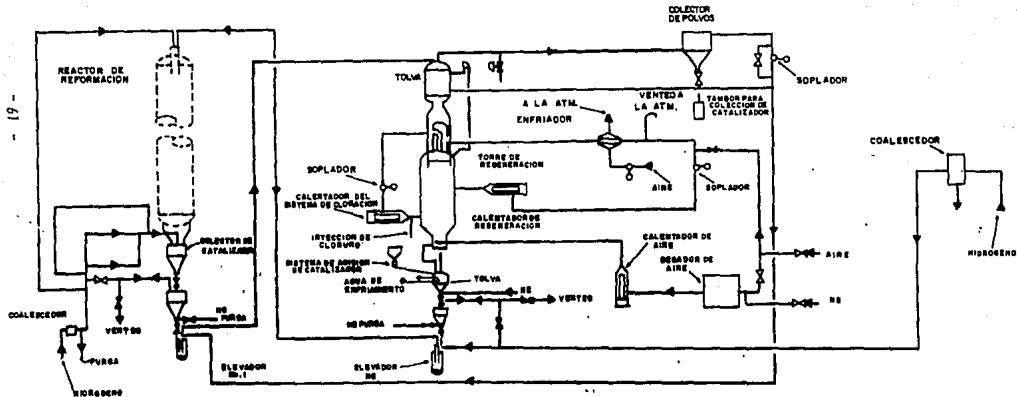


FIGURA No. 6.1

que la humedad arrastra al cloro y afecta la estructura cristalina.

- 4) Reducción del metal. Esta operación se realiza para dejar al metal en su estado elemental o activo.

El diseño de la torre de regeneración es similar a la del sistema de reacción en el hecho de que el catalizador fluye descendente a través de un ánulo, en una atmósfera gaseosa (mezcla oxígeno-nitrógeno que fluye desde el exterior hacia el interior de dicho ánulo).

Entrando por el domo de la torre, el catalizador llega a la zona de regeneración. La torre consiste de dos secciones: la sección superior contiene dos regiones verticales anulares y la sección de fondo, que es reducida en diámetro es completamente abierta para el flujo de catalizador.

El espacio anular exterior de la sección superior está formado por la pared del recipiente y la malla cilíndrica exterior. Durante la regeneración normal, esta región distribuye uniformemente alrededor del espacio anular el calor, la circulación de gases de las zonas de clorinación y regeneración. El anillo exterior se divide en dos zonas iguales (superior e inferior), por medio de un baffle localizado en la mitad de la malla. La zona superior se llama zona de Regeneración y la inferior zona de Clorinación o Cloración. La circulación de gas de Regeneración entra al anillo exterior a través de una boquilla que está a la mitad de la zona superior, y la circulación de gas de cloración, entra a través de una boquilla que está a la mitad de la zona inferior. El baffle se encarga de que la mayor parte del gas de regeneración sea confinado a la zona superior y que la mayor parte del

gas de cloración sea confinado a la sección inferior. Ambos gases salen del anillo exterior a través de la malla exterior y fluyen radialmente hacia el interior del anillo interior.

El anillo interior de la sección de arriba está formado por la malla exterior y la malla cilíndrica interior. Durante la transportación normal de catalizador, esta región contiene la cama de carbón (catalizador con carbón). El gas de regeneración fluye a través de catalizador en la zona superior y el gas de cloración fluye a través del catalizador en la zona inferior. Ambos gases fluyen horizontal y radialmente hacia el centro de la torre de regeneración y salen del anillo interior a través de la malla interior. Las figuras No.6.2y6.3 muestran dos esquemas que representan una torre de regeneración del sistema continuo. Las boquillas de salida para los gases de regeneración y cloración están ambas en el techo de la torre. La boquilla de salida del gas de regeneración, conecta con el domo de la torre. El gas de regeneración de la zona superior fluye hacia arriba dentro de la malla interior y sale de la torre hacia la succión del soplador de regeneración. Por otro lado, la boquilla de salida del gas de cloración, se extiende por un tubo que cuelga hacia abajo en el interior de la malla central y termina en el techo de la zona de cloración; una campana que está hasta abajo de este tubo está de tal forma que previene un flujo cruzado entre los gases de la zona de cloración y los de la zona de regeneración, excepto para una cierta cantidad del gas de cloración el cual fluye hacia arriba a la zona de regeneración. El gas de cloración de la zona inferior fluye hacia arriba dentro del

TORRE REGENERADORA

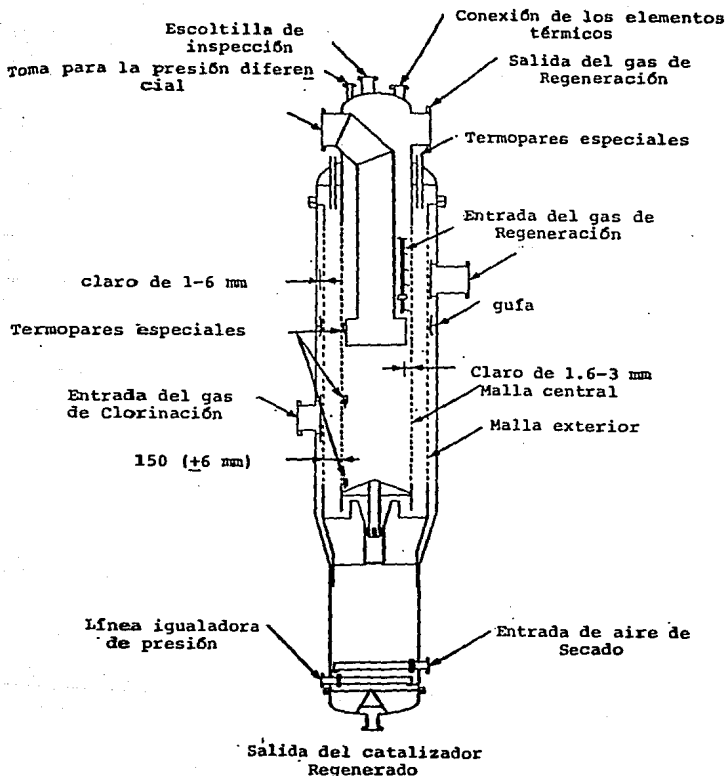
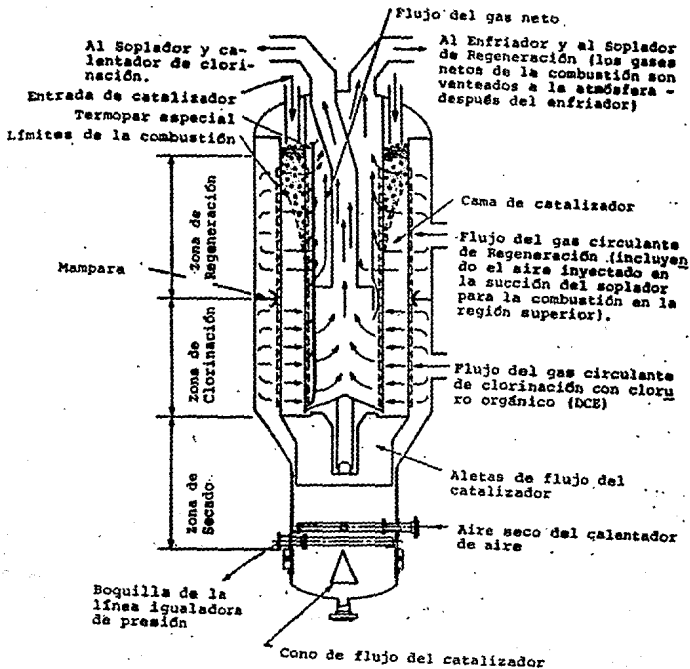


DIAGRAMA ESQUEMATICO DE FLUJO DE LA TORRE
REGENERADORA



tubo de extensión y sale de la torre hacia la succión del soplador de cloración.

La sección del fondo de la torre de regeneración es la zona de secado. Durante la transportación normal de catalizador, esta zona está llena de catalizador. El aire para el secado durante la regeneración entra a la zona a través de un distribuidor de aire que está en el fondo y fluye hacia arriba a través de la cama de catalizador, pasa a través de la zona de cloración y sale por la zona de regeneración.

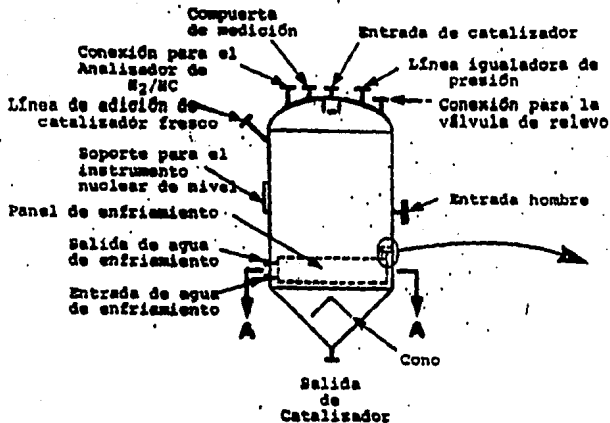
Las superficies en contacto con el catalizador circulante en toda la torre de regeneración, deben estar pulidas para minimizar su atrición. Todo el flujo de catalizador en la torre de regeneración debe ser uniforme para asegurar su perfecta regeneración.

El catalizador entra a la torre de regeneración desde el separador de finos, figura 6.3, a través de cuatro tubos, los cuales le distribuyen alrededor del anillo formado entre las mallas interior y exterior. El catalizador llena completamente este anillo.

Cuando el catalizador es descargado del fondo de la torre de Regeneración hacia la tolva de balance, figura No.6.4, por medio de la tolva de control de flujo, figura No.6.5, la cama de catalizador cae y más catalizador fluye hacia la torre desde el separador, figura No.6.6.

Hay instalados termopares a lo largo de la malla interior de la torre y miden las temperaturas de la cama de catalizador y la tempera-

TOLVA DE BALANCE



Panel de enfriamiento



Oreja soldada al recipiente

Oreja soldada al panel de enfriamiento

Detalle

Figura No. 6.4

ZONA DE REDUCCION Y PRIMER REACTOR

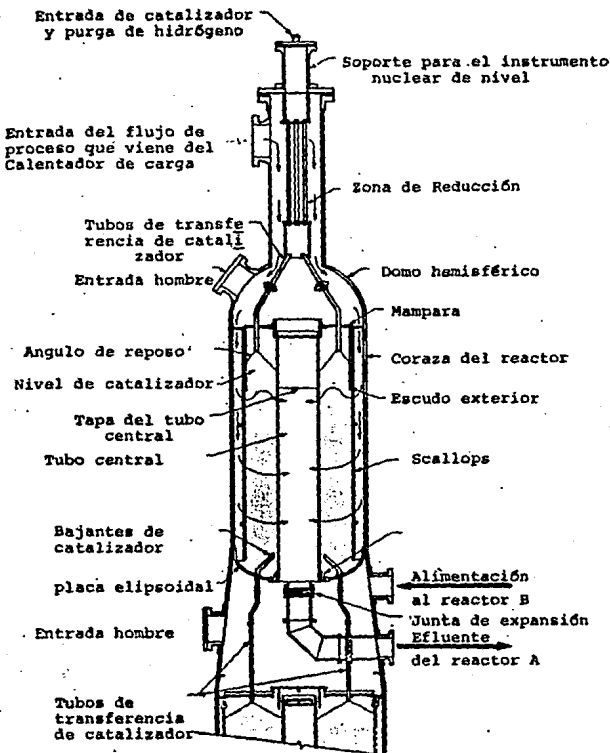
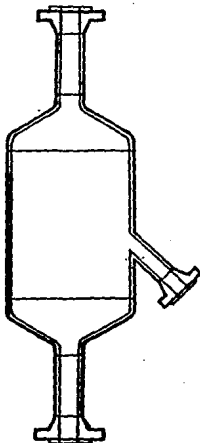


Figura No. 5.11

TOLVA DE CONTROL DE FLUJO

**Entrada de catalizador
(0-1 minuto)**



**Toma de Muestra
de catalizador
regenerado**

**Salida de Catalizador
(0-5 minutos)**

Figura No. 6.5

SEPARADOR

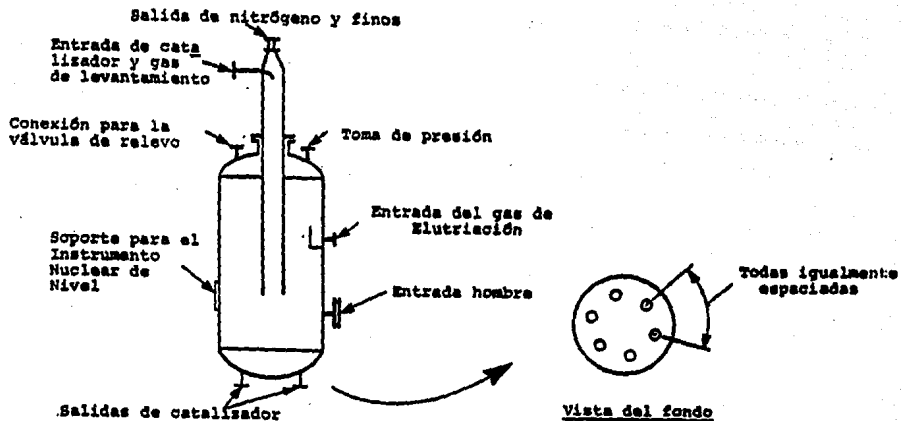


Figura No. 6.6

tura con que salen los gases de cloración de la cama de catalizador.

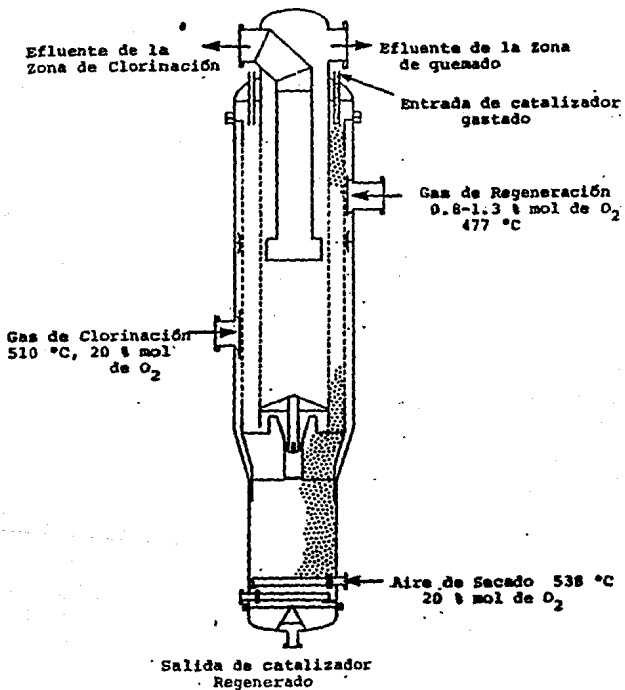
En la figura No.6.7, se presenta un esquema de la torre regeneradora incluyendo los valores correspondientes a las condiciones de operación bajo las cuales se realizan las etapas de oxidación, cloración y secado.

Al salir de la torre regeneradora, el catalizador continúa su trayecto en el proceso por los siguientes equipos:

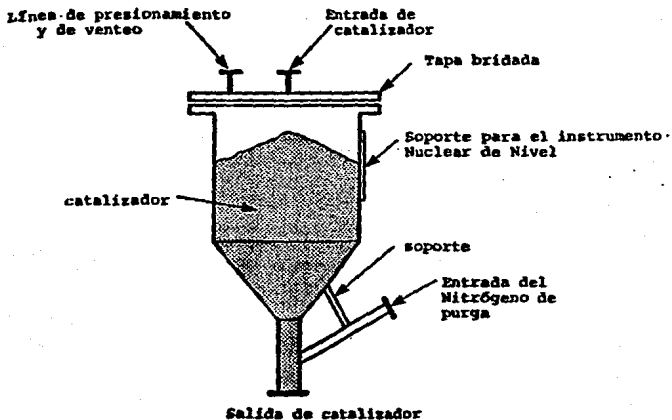
1.- Tolva de retención. Es un recipiente cilíndrico con fondo en forma de cono. Tiene una boquilla de entrada en el centro de la tapa y una boquilla de salida en el fondo del cono. Tiene otras dos boquillas para gas. Una en la tapa es para ventear la tolva y también para presionar con hidrógeno. La otra en el fondo, es para purgar con nitrógeno. La tolva a la salida del regenerador se usa para purgar el oxígeno del catalizador regenerado con nitrógeno antes de que sea presionado y transportado a la zona de reducción con hidrógeno. La tolva de retención sirve como medio amortiguador para aislar atmósferas de oxígeno e hidrocarburos, resultando con ésto, un sistema seguro. Lo más importante en la operación y control de las tolvas de retención, es la seguridad del sistema. En la figura No. 6.8 se muestra una tolva de retención de catalizador.

2.- Tanque de venteo. Cada sistema de tolva de retención contiene dos

CONDICIONES DE OPERACION DE LA TORRE
REGENERADORA



TOLVAS DE RETENCION DE CATALIZADOR



OBSERVACIONES:

- 1) Ajuste el equipo radioactivo de nivel para asegurar que se vacíe completamente el colector de catalizador.
- 2) Verifique el espesor de la pared del recipiente para el equipo radioactivo de nivel.

Figura No. 6.8

tambores de venteo. Son de forma cilíndrica con fondo cónico, figura No.6.9. El propósito de un tambor de venteo, es separar el gas de los finos o catalizador. Esto previene daño o taponamiento de los medidores de flujo de los tambores de venteo.

3.- Elevador. Se utiliza para la transferencia del catalizador hacia la zona de reducción. Está diseñado para contener una carga de catalizador de la tolva de retención. Su función es fluidizarlo y transportarlo usando un gas de levantamiento (en este caso hidrógeno). Ver figura No.6.10.

El recipiente es cilíndrico con tapa bridada y fondo ondeado. La boquilla de entrada está instalada en la tapa bridada. La boquilla de salida del catalizador es el tubo interior de dos tubos concéntricos que atraviesan el centro de la tapa. El tubo exterior se extiende hasta el fondo tangencial del recipiente. La porción superior se extiende varias pulgadas fuera del recipiente hasta una junta bridada con el tubo interior. El tubo interior, que es el tubo de levantamiento de catalizador, se extiende dentro del recipiente una corta distancia abajo de donde termina el tubo exterior. La boquilla de entrada del gas de levantamiento está ubicada en la porción externa del tubo exterior.

El gas de levantamiento fluye a través del anillo formado entre los dos tubos y fluidiza el catalizador al cambiar la dirección del flujo hacia afuera del elevador a través del tubo central. El catalizador fluidizado y gas de levantamiento fluyen hacia afuera del elevador a través del tubo de levantamiento y

TANQUE DE VENTEO

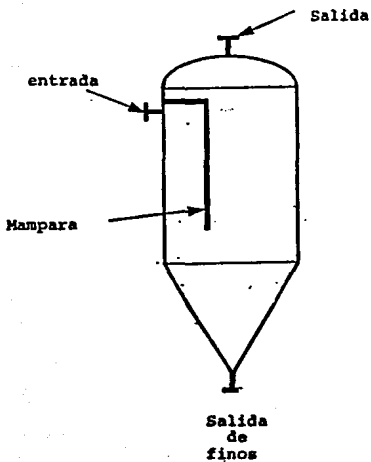


Figura No. 6.9

ELEVADORES DE CATALIZADOR

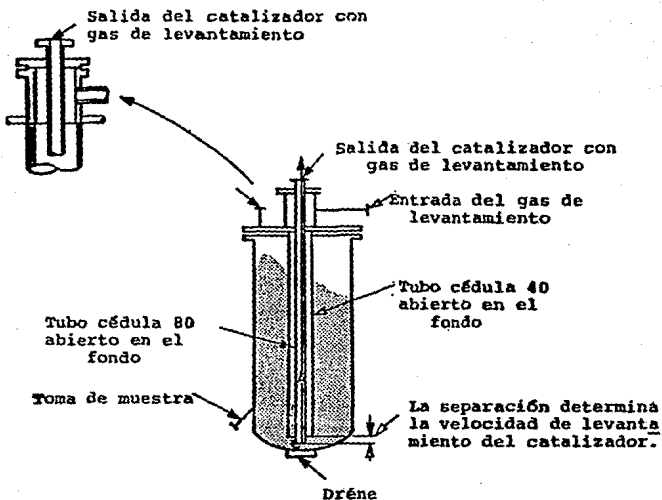


Figura No. 6.10

llegan hasta la zona de reducción del catalizador regenerado.

Al final de la línea de transporte, antes de la entrada al sistema de reactores, el catalizador es reducido en una atmósfera de hidrógeno y a una temperatura de 510°C. Al entrar al sistema de reacción, comienzan a realizarse las reacciones propias del proceso.

En el reactor, el catalizador fluye descendente por los espacios centrales, indicados en la figura No.6.11 y a través de él circula la carga combinada con hidrógeno en forma radial pasando por el lecho catalítico. La carga entra a través de placas perforadas que forman las paredes de los espacios, con orificios de diámetro menor al del catalizador, fluye radialmente atravesando el lecho catalítico y sale por el conducto central del reactor para ser llevada al calentador para ajustar la temperatura promedio de reacción, ya que en el proceso hay pérdida de temperatura por la naturaleza predominantemente endotérmica de las reacciones.

La carga caliente entra de nuevo al segundo reactor y repite el ciclo anterior a través del sistema de reactores (cuatro reactores generalmente). A la salida del último reactor, la carga pasa a la zona de estabilización, donde se separan los hidrocarburos ligeros y el gas hidrógeno; el catalizador sale del sistema de reacción y entra a un nuevo tren de transporte formado por:

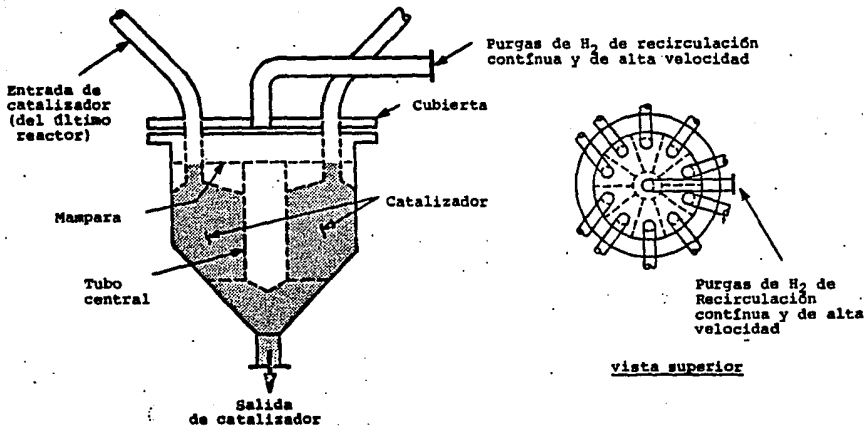
1.- Colector. Es un recipiente cilíndrico con fondo en forma cónica dimensionado para contener suficiente catalizador para llenar la tolva de retención que está a continuación. Ver figu-

ra No.6.12. Este colector está conectado al fondo del último reactor por 12 tubos para el flujo de catalizador igualmente espaciados. El catalizador es retirado por una boquilla que está en el fondo de la sección cónica. Se tiene una boquilla en el centro de la tapa para el gas de purga. Una pequeña cantidad de gas del separador de reformadora llega hacia el colector y proporciona un sello de gas entre el colector y el reactor. Esto previene de los vapores de hidrocarburos durante la colección y que vayan a condensar en el colector. Las líneas de gas de purga tienen un enchufado con vapor para calentarlo, antes de que entre al colector debido a que los vapores de hidrocarburos podrían ser condensados por el gas de purga frío. Durante la transferencia de catalizador a la tolva de retención, se introduce una purga de alta velocidad para detener el flujo del mismo hacia el colector desde el reactor. Después de que el colector de catalizador es vaciado hacia la tolva de retención, la purga de alta velocidad se suspende y más catalizador cae desde el reactor para llenar el colector.

2.- Tolva de retención. En este caso, se utiliza para purgar los vapores de hidrocarburos del catalizador antes de que éste caiga en el Elevador que le impulsará hasta el Separador de finos.

Como se mencionó anteriormente, el objetivo de este equipo es el dar seguridad en la operación del sistema, evitando la mezcla de atmósferas gaseosas diferentes (oxígeno e hidrógeno) que puedan reaccionar y causar explosiones.

COLECTOR DE CATALIZADOR



OBSERVACIONES:

- 1) El tubo central es cerrado en la parte superior y abierto en el fondo.
- 2) Las mamparas dividen el recipiente en compartimientos de igual volumen y proporcionan una distribución uniforme de catalizador en los reactores.
- 3) Las purgas expulsan los hidrocarburos de la entrada de catalizador.

3.- Elevador. En este caso, el catalizador entra al elevador en una atmósfera de nitrógeno, por medio de la cual fluirá hasta encontrar el sistema de separación de finos antes de la entrada al sistema de regeneración.

4.- Separador. Es un recipiente cilíndrico diseñado para proporcionar un suministro de catalizador gastado libre de finos para la torre de regeneración. También sirve como un segundo amortiguador, secundario a la tolva de retención para aislar atmósferas de oxígeno e hidrógeno. Ver figura No.6.6.

La línea de levantamiento de catalizador entra a través de la parte superior de la tolva y se extiende hacia abajo dentro de un tubo interno. La terminación superior del tubo interno es la boquilla de salida del gas. El tubo interno está diseñado para mantener suficiente velocidad en el gas de elutriación o separación para remover los finos del catalizador transportado. Una boquilla lateral de la tolva por arriba del nivel normal de catalizador, es la entrada del gas de elutriación, el cual fluye directamente de la descarga del soplador de gas de levantamiento. En el fondo de la tolva, hay 4 boquillas equidistantes para proporcionar flujo uniforme de catalizador a la torre de regeneración.

Durante la transferencia normal, el catalizador fluidizado es llevado al separador por el nitrógeno de levantamiento que está fluyendo a través de la línea.

Una vez dentro del tubo interno, la velocidad del catalizador disminuye, porque este es más grande y porque el flujo descendente de catalizador se encuentra con el flujo ascendente del gas de elutriación. El catalizador cae al fondo del separador; la mayoría de los finos, al ser más ligeros y pequeños, son llevados hacia arriba por el gas y abandonan la tolva a través de la terminación superior del tubo interno.

Todo el tiempo el separador se mantiene constantemente a una presión ligeramente más alta que la torre de regeneración para que pueda establecerse el flujo.

5.- Colector de Polvos. Proporciona el medio para separar astillas y finos del nitrógeno circulante. Los finos y el nitrógeno entran por un lado del colector. Una placa con una plantilla separa el gas de entrada del de salida. Las plantillas actúan como filtros para capturar las astillas y los finos. Un flujo inverso de nitrógeno a través de las plantillas hace que caigan aquellos al fondo del colector de polvo. Estos se retiran por la parte inferior y pueden ser recibidos en un tambor. Ver figura No.6.13.

6.- Tolva de control de flujo. La circulación de catalizador se controla por medio de este sistema. Es un cilindro pequeño con fondo y domo en forma cónica. El tamaño es igual a aproximadamente $1/60$ de la tasa de circulación de diseño. Ver figura No.6.5.

7.- Tolva de Balance. Tiene una capacidad de balance del catalizador

COLECTOR DE POLVOS

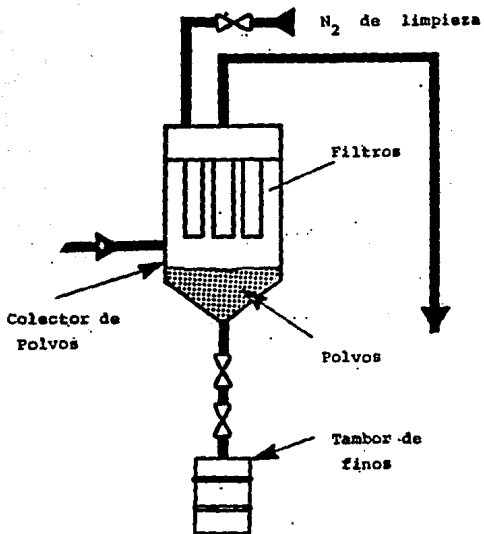


Figura No. 6.13

regenerado, entre la sección de regeneración y los reactores de Reformación. También enfría el catalizador oxidado caliente que sale de la zona de secado de la torre de regeneración. Además, actúa como un amortiguador extra, al lado de la tolva de retención a la salida del regenerador, para aislar atmósferas de oxígeno e hidrocarburos.

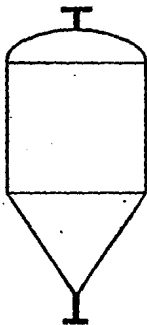
La tolva de balance es un recipiente cilíndrico vertical con fondo en forma de cono. La boquilla de entrada de catalizador está en el centro del domo. La boquilla de salida del mismo está en el fondo del cono. Para mantener el flujo de catalizador que entra y sale de la tolva suave y uniforme, una campana de flujo está montada abajo de la boquilla de entrada y un cono está montado arriba de la boquilla de salida. La tolva es completamente abierta, excepto por un panel de serpentines de agua para enfriar el catalizador porque las válvulas en la sección de transporte no están diseñadas para trabajar en caliente.

Su nivel se registra en forma computarizada, pero también puede medirlo cualquier operador al observar una compuerta que tiene en el domo para tal efecto. Cuando es necesario, se agrega catalizador fresco al sistema a través de un embudo de carga y una tolva conectada a la tolva de balance. Ver figuras No.6.14 y 6.15.

- B.- Secadores de Aire. Los sistemas de regeneración continua del catalizador de Reformación están diseñados para aire seco, 5ppm H₂O como máximo a la zona de secado. En los secadores se usa alúmina para absorber la humedad.

TOLVA DE ADICION DE CATALIZADOR

Entrada de catalizador



Salida de catalizador

Figura No. 6.14

EMBUDO DE ADICION DE CATALIZADOR

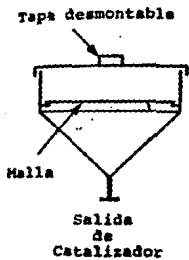


Figura No. 6.15

C A P I T U L O 7

ESTUDIO ECONOMICO COMPARATIVO DE LOS SISTEMAS DE REFORMACION CON

REGENERACION SEMI-CONTINUA Y CONTINUA

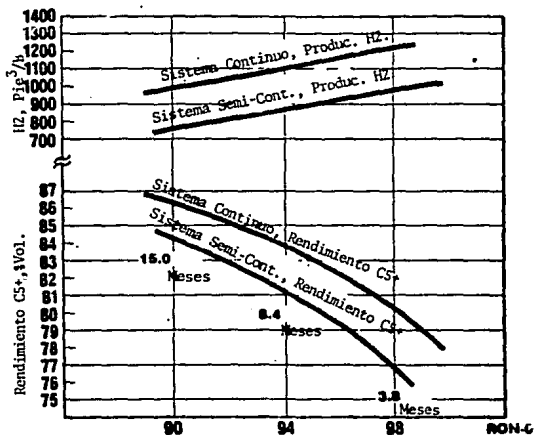
ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE LOS SISTEMAS SEMI-REGENERATIVO Y DE REGENERACION CONTINUA EN EL PROCESO DE REFORMACION DE NAFTAS.

El propósito de establecer sistemas de Reformación con regeneración continua, es permitir trabajar el sistema bajo condiciones de operación severas, que de otra forma provocarían desactivación rápida del catalizador en la búsqueda de gasolinas con alto octano.

La severidad en la operación puede presentarse al disminuir la presión del reactor, o bien por reducción de la relación hidrógeno/hidrocarburo, en la búsqueda de minimizar los costos de operación. También es importante la calidad de la carga como limitante para producir números de octano altos. Los componentes principales de una carga a reformadora son: parafinas, naftenos y aromáticos. Si las parafinas son lineales, serán más favorables las de cadena larga, ya que se podrán ciclizar e isomerizar con mayor facilidad. La concentración de naftenos es importante, ya que producirán mayor cantidad de aromáticos, que aumentan el octanaje. En la tabla No.7.50 se presentan las características en cuanto a propiedades físicas y químicas de algunas cargas para reformadora.

Por otra parte, las figuras No.7.1 a 7.4 muestran la cantidad de compuestos con más de 5 átomos de carbón, C_5^+ , %vol., que se producen con números de octano dentro de un intervalo de 90 a 98, comparativamente para los dos sistemas de Reformación estudiados, y para 4 diferentes casos en los que se presentan variaciones en las condiciones de operación para cada uno de ellos en el sist. semi-reg. (las condiciones para el proceso continuo permanecen constantes); además, en

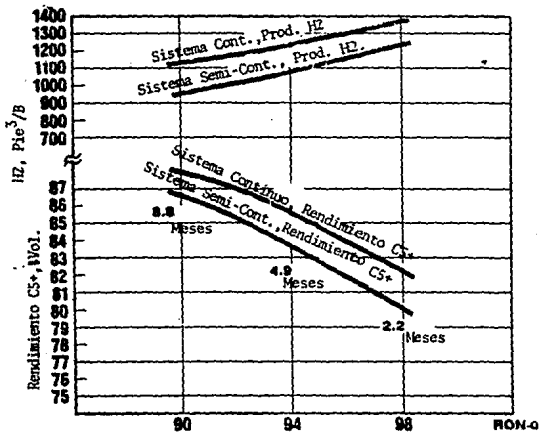
VANTAJAS DE LA REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA
 Rendimiento y Longitud de Ciclo en Sistema Semiregenerativo Vs.
 Número de Octano



RON-C	Sist. Continuo				Sist. Semi-Continuo		
	90	94	96	98	90	94	98
CS+, %Vol.	86.18	83.52	81.93	80.07	84.02	81.04	77.18
Long.Ciclo, meses					15.0	8.4	3.8
HZ, Pie³/h	993	1097	1163	1241	783	864	967

Figura No. 7.1

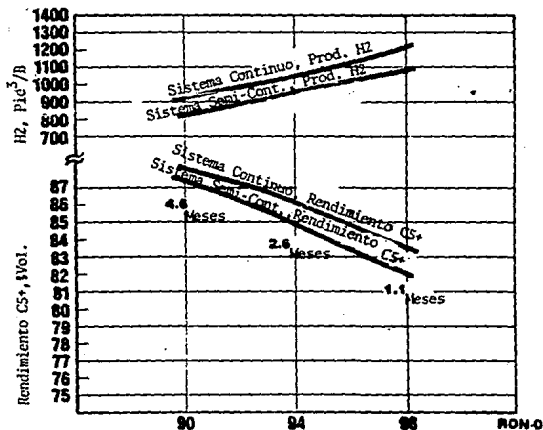
VENTAJAS DE LA REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA
 Rendimiento y Longitud de Ciclo en Sistema Semiregenerativo Vs.
 Número de Octano.



RON-O	Sistema Continuo			Sist. Semi-Continuo		
	90	94	98	90	94	98
CS+, Vol.	87.78	85.42	82.36	86.39	83.86	80.60
Long. Ciclo, meses	1121	1223	1370	8.8	4.9	2.2
HZ, Pie ³ /B				984	1086	1214

Figura No. 7.2

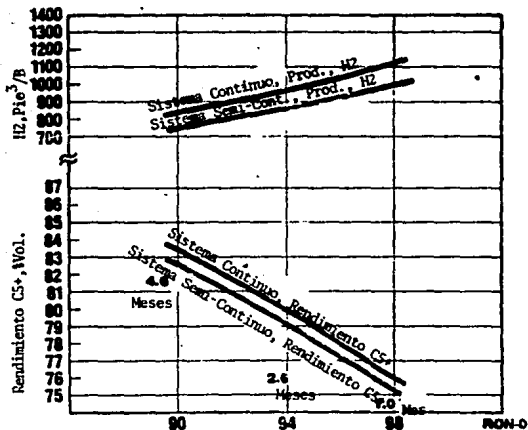
VENTAJAS DE LA REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA
 Rendimiento y Longitud de Ciclo en Sistema Semiregenerativo Vs.
 Número de Octano



RON-O	Sist. Continuo			Sist. Semi-Continuo		
	90	94	98	90	94	98
CS+, Vol.	88.32	86.10	83.24	87.23	84.92	81.96
Long. Ciclo, meses				4.6	2.6	1.1
HZ, Pie ³ /B	901	1028	893	820	938	1092

Figura No. 7.3

VENTAJAS DE LA REFORMACION CON REGENERACION CONTINUA
 Rendimiento y Longitud de Ciclo en Sistema Semiregenerativo Vs.
 Número de Octano



RON-O	Sist. Continuo			Sist. Semi-Continuo		
	90	94	98	90	94	98
CS+, %Vol.	83.78	80.70	78.68	82.86	79.41	75.34
Long. Ciclo, meses				4.6	2.6	1.0
HZ, Pie³/B	849	864	1115	756	864	1006

Figura No. 7.4

cada uno debe hacerse notar que las características de la carga son diferentes, según la tabla No.7.5. Aún bajo estas variantes, se aprecia la constante ventaja del sistema de regeneración continua sobre el tradicional sistema semi-regenerativo, dando el primero, rendimientos de gasolina mayores al segundo, comprendidos en un intervalo de 1 a 4%vol. mayor de compuestos de más de 5 átomos de carbono producidos.

Los compuestos que favorecen el incremento en el número de octano son los isómeros y los aromáticos, de tal forma que el tener cargas con mayor contenido de naftenos (para transformar a aromáticos) y de aromáticos en sí, así como de isómeros, favorecerá la calidad del producto final.

En las curvas (de las figuras No.7.1a7.4), pueden apreciarse las longitudes de los ciclos de vida para el catalizador operando en sistema semi-regenerativo y para octanos constantes específicos (ésto es, los tiempos entre dos etapas de regeneración). Por supuesto, la longitud del ciclo en sistema semi-regenerativo será menor al someterlo a condiciones de operación más severas para obtener mayores octanos. En la operación con sistema continuo, también se trabaja bajo condiciones de operación severas para obtener altos octanos; sin embargo, la actividad del catalizador se conserva siempre en niveles altos ya que se regenera entre intervalos cortos que no permiten que ésta decaiga (el catalizador trabajando en sistema continuo termina un ciclo aproximadamente en 11 días, tiempo en el que ha pasado a través del lecho catalítico y del reactor de regeneración), sino hasta que el catalizador cumpla con su tiempo de vida útil, que

T A B L A 7.5

	CARGA FIG. 7.1	CARGA FIG. 7.2	CARGA FIG. 7.3	CARGA FIG. 7.4
API ⁰	57.8	61.8	53.8	54.8
IBP, ⁰ F.	168	168	238	168
58 ⁰ F.	256	245	295	256
EBP, ⁰ F.	488	388	488	488
PONA, %VOL.				
PARAFINAS	66	74	63	68
NAFTENOS	22	14	21	28
AROMATICOS	12	12	16	12

dependerá de la cantidad de carbón depositado en su superficie que ya no pueda ser removido, de su resistencia mecánica para la formación de finos, de la distribución metálica y de su área superficial y volumen de poro.

Por lo anterior, puede notarse que no necesariamente un catalizador que opera en sistema continuo es mejor al que lo hace en sistema semi-continuo en cuanto a actividad, ya que el primero, aunque trabaje a condiciones más severas, recibe reactivación continua en su regeneración. Lo que sí, es importante resaltar que el catalizador para operación continua deberá tener mejores propiedades físicas para resistir el trato severo del proceso.

En las figuras No.7.1a7.4 también se puede apreciar la cantidad de hidrógeno producido para cada caso. La producción de hidrógeno para el proceso continuo es mayor a la del proceso semi-continuo al mismo número de octano, ya que la operación a baja presión favorece la producción de parafinas de alto octano con menor índice de craqueo. La producción de hidrógeno será favorable en complejos donde se requiera este elemento para ser utilizado en los procesos de Hidrotratamiento.

Considerando como ejemplo la figura No.7.1, a un número de octano constante de 90, la producción de reformado estimada para el proceso continuo es 2.2%vol. mayor que la que ofrece el sistema semi-continuo. El sistema continuo produce 210 pies cúbicos más de hidrógeno. El ciclo estimado para el proceso semi-continuo es de 15 meses. Si se deseara incrementar el octano a 98, la duración del ciclo

BARRIL-OCTANO VS. NUMERO DE OCTANO

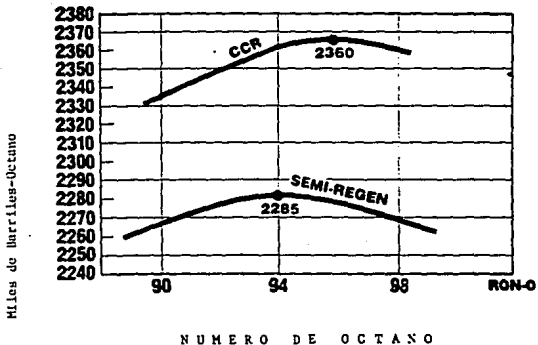


Figura No. 7.6

Condiciones de Operación:

- Temperatura=490-520 °C.
- Presión= 16.5 Kg/cm²
- Relación Hidrógeno/Hc= 6.5 mol/mol
- Espacio Velocidad LHSV= 1.6 hr⁻¹

clo del sistema semi-continuo se reduciría a 3.8 meses. A 98 de número de octano, la producción de reformado con compuestos de más de cinco átomos de carbono C_5+ , %vol. es 2.9% mayor que la producción para el sistema continuo; esto demuestra que el sistema continuo es más ventajoso que el sistema semi-continuo en cuanto a rendimientos al incrementarse la severidad en la operación.

Otra forma de comparar estos dos sistemas de Reformación, es a una producción constante de reformado C_5+ . Las curvas muestran que la producción de C_5+ es casi la misma a 94 de número de octano para el proceso continuo, mientras que para el proceso semi-continuo, para obtener esta concentración se espera un número de octano de 90.

La figura No.7.6 es la gráfica de barril-octano producidos contra un número de octano determinado, para los dos casos de Reformación (continua y semi-continua). El concepto de barril-octano es muy importante, ya que involucra parámetros básicos para el proceso en cuanto a su rendimiento económico y a la calidad técnica del producto. En el proceso, entra una determinada cantidad de carga (nafta) que será transformada por el catalizador, dando diferentes valores en rendimientos y número de octano, según la eficiencia del proceso (de la operación del sistema) y de la actividad del catalizador. Por lo tanto, un sistema de Reformación será más rentable cuando produzca mayores cantidades de gasolina (reformado) con mayores números de octano. Aunado a este concepto, deberán considerarse los gastos inherentes a la operación del proceso, que dependerán en gran manera de la severidad de éste.

En la figura No.7.6 se aprecia que la curva para el proceso continuo se encuentra localizada con ventaja respecto a la curva para el proceso semi-continuo. En ambas curvas es muy importante notar que presentan un punto máximo, que será a su vez el punto óptimo en el que se podrán obtener las mayores ventajas de cada proceso.

Para el caso de Reformaación continua, este punto corresponde a una producción de reformado de 96 octanos durante una corrida que arroja 2368 miles de barriles-octano; mientras que para el caso semi-regenerativo y para el mismo lapso de tiempo, se tendrán reformados de 94 octanos y una producción de 2285 miles barriles-octano.

Es así, que descartando por el momento el aspecto económico que implica la inversión en el equipo adecuado para cada proceso, el sistema de Reformaación continua presenta ventaja sobre el sistema semi-continuo.

Al involucrarnos con costos de estas Unidades, habrá que notar que el costo estimado para la adaptación de una Unidad de Reformaación semi-continua a operación continua es de 4.9 millones de dólares, (considerando una Unidad con capacidad para producir 20,000 B/D, por lo que la elección de este sistema deberá involucrar un estudio exhaustivo previo para el cálculo de los beneficios que arrojaría esta inversión por el valor en el incremento en el número de barriles-octano producidos, mayor producción de hidrógeno y el costo involucrado en la etapa de regeneración.

Considerando solo los beneficios que aporta el incremento en la producción de barril-octano a 0.3 dólares/barril-octano, y de la producción de hidrógeno a 2.5 dólares/1000 pie cúbico std., se puede realizar un pequeño análisis como el siguiente:

Considerando que los sistemas de ejemplo procesan 30,000 barriles de carga por día, y que el sistema continuo reporta una ventaja promedio para estos casos de 299 pies cúbicos de H2/barril de carga respecto al sistema semi-continuo:

	Unidad continua	Unidad semi-cont.	Ventajas del proceso continuo /\ dls/día	
Barril-octano óptimo* (número de octano óptimo)	2,359,584 (96)	2,285,328 (94)	74,256	22,277
Producción de H2, pies cúbicos std.	34,890,000	25,920,000	8,970,000	<u>22,425</u>
dls. totales/día				44,782

Barril-octano=(C5+Xvol.)(30,000barriles/d)*(número de octano óp.)

De acuerdo a los casos descritos en las figuras No.7.1a7.4 en los que se trata en cada una con Unidades que operan bajo condiciones diferentes en el sistema semi-continuo, se obtendrían las siguientes ganancias utilizando el proceso continuo:

- Si se predice una operación de 8.4 meses para el caso semi-continuo en la figura No.7.1, la ganancia será:

$$8.4 \text{ meses} \times 30 \text{ días} = 252 \text{ días} \\
\frac{252 \text{ días}}{\text{mes}} \times \frac{44,782 \text{ dls}}{\text{día}} = 11,264,984 \text{ dls}$$

- Para el segundo caso:

$$\frac{4.9 \text{ meses} \times 30 \text{ días}}{\text{mes}} \times \frac{44,702 \text{ dis}}{\text{día}} = 6,571,194 \text{ dis}$$

- Para los casos tres y cuatro:

$$\frac{2.6 \text{ meses} \times 30 \text{ días}}{\text{mes}} \times \frac{44,702 \text{ dis}}{\text{día}} = 3,486,756 \text{ dis}$$

Así, puede notarse que la magnitud de la ganancia económica que presente el proceso de Reformación con regeneración continua sobre el proceso de Reformación semi-continuo, depende en mucho de las condiciones bajo las cuales se opere, y de la calidad de la carga utilizada en el proceso.

A continuación se presenta una tabla comparativa para los rendimientos de componentes de las gasolinas obtenidas por los procesos continuo y semi-continuo de Reformación (tabla No.7.7).

De esta tabla puede concluirse que para una producción de gasolina de 94 octanos, en el sistema continuo, respecto al sistema semi-continuo:

- Hay mayor producción de hidrógeno.
- La producción de hidrocarburos ligeros (con uno a tres átomos de carbón) es menor.
- La producción de hidrocarburos con cuatro y cinco átomos de carbón es menor.
- La producción de hidrocarburos con seis o más átomos de carbón es mayor.

T A B L A 7.7

RENDIMIENTOS COMPARATIVOS DE GASOLINAS OBTENIDAS EN LOS PROCESOS DE REFORMACION SEMI-CONTINUO Y CONTINUO

	PROCESO CONTINUO		PROCESO SEMI-CONTINUO	
	%PESO	%VOL.	%PESO	%VOL.
HIDROGENO	2.22		1.75	
METANO	8.96		1.51	
ETANO	1.95		2.75	
PROPANO	2.75		3.73	
ISOBUTANO	1.34	1.79	1.88	2.48
n-BUTANO	2.81	2.58	2.78	3.47
ISOPENTANO	2.31	2.78	3.81	3.62
n-PENTANO	1.54	1.83	2.81	2.39
HEXANOS Y MAS PESADOS	84.92	78.92	88.74	75.83
	-----	-----	-----	-----
T O T A L	100.00	87.89	100.00	86.91

C A P I T U L O 8

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

El proceso de Refomacion de Naftas es de gran importancia dentro del sistema de refinacion del petroleo, ya que aporta grandes volúmenes de gasolina de alto número de octano, indispensable para el consumo en motores.

La importancia de disponer de gasolinas de alto número de octano se incrementa hoy en día con la necesidad de utilizar combustibles que optimicen la operacion de las maquinas de combustion de tal manera que el combustible de mayor rendimiento y produzca menor cantidad de contaminantes nocivos para la salud que se desechen a la atmosfera.

El proceso de refoamacion de naftas mediante el sistema Semi-Continuo ha trabajado hasta la fecha en Mexico con buenos resultados, sin embargo, presenta el inconveniente de requerir periodos mas o menos largos (de aproximadamente 2 a 4 semanas) para realizar la regeneracion del Catalizador, lo que implica paro de la Unidad y por consiguiente perdidas economicas y disminucion en el volumen disponible de gasolinas en el país.

El proceso de Refomacion de naftas mediante el sistema Continuo favorece la permanencia del Catalizador en operacion por periodos mas largos (3 años en promedio) respecto al sistema Semi-Continuo, y produciendo gasolinas con mayores números de octano en promedio y en forma mas permanente, de tal manera que no se requiere incrementar la carga termica al reactor para mantener el octano frecuentemente.

El costo o inversion inicial para instalar un sistema de Refomacion de naftas con regeneracion catalitica continua es mucho mayor que el requerido para la instalacion de un sistema convencional de refoamacion Semi-Continuo, debido a que el primero requiere de sistemas de control automatico de gran precision para mantener correctamente y en sincronia la velocidad de los flujos involucrados en

el proceso, así también como diferencia en el diseño interno tanto de los reactores de proceso y regeneración, cuya estructura es más compleja por el mismo sistema de flujo que presentan.

Para un futuro no lejano, México tendrá que optar por adaptar el sistema de Reformación de Naftas con Regeneración Catalítica Continua, ya que, por la problemática cada vez más importante de contaminación ambiental, habrá que contar con gasolinas de mejor calidad comparadas con las actuales.

México tiene actualmente otros grandes retos que enfrentar, como lo son el desarrollo de tecnologías propias para la síntesis de catalizadores que puedan ser utilizados en el proceso de Reformación con regeneración continua, así como el disponer de lugares propios para su producción, ya que hasta la fecha se ve en la necesidad de recurrir a empresas extranjeras para disponer de ellos, provocando así una fuga muy importante de divisas.

Al resolver la problemática del punto anterior, México podrá no solo satisfacer sus necesidades, sino tener otra fuente posible de ingresos nacionales por venta o franquicia de Catalizadores a otros países.

C A P I T U L O 9

A P E N D I C E

A P E N D I C E

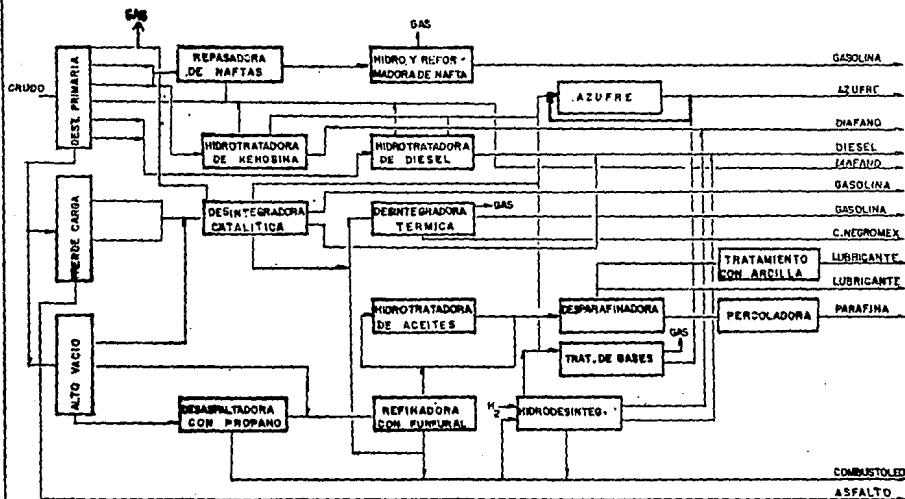
- . ANEXO 1: Esquema General de Refinación del Petróleo.

- . ANEXO 2: Analisis de la Gasolina producto de Reforación.

- . ANEXO 3: Programa para la realización de balances de materia en el Procesos de Reforación de Naftas.

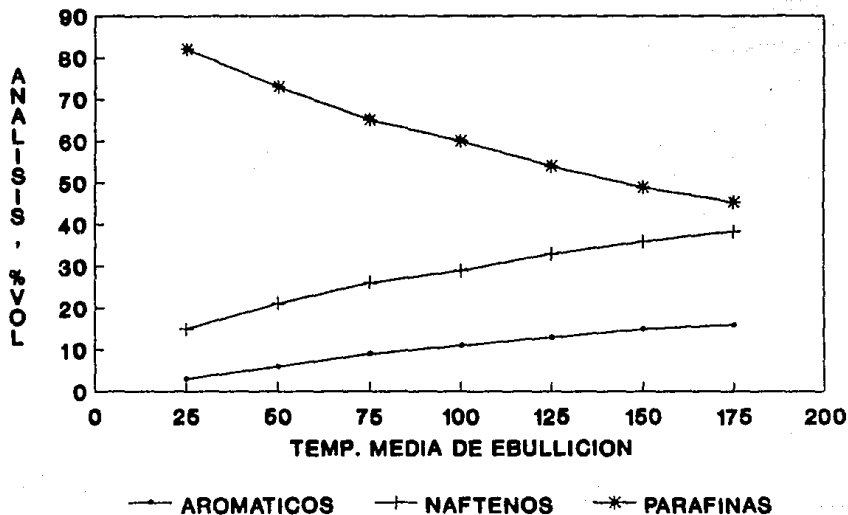
A N E X O 1

ESQUEMA DE REFINACION DEL PETROLEO



A N E X O 2

ANALISIS DE GASOLINA



A N E X O 3


```

10 PRINT "PROGRAMA PARA LA REALIZACION DE BALANCES DE MATERIA"
20 PRINT "          PARA EL PROCESO DE REFORMACION          "
30 PRINT
40 PRINT " E N T R A D A   D E   D A T O S "
50 PRINT "Corriente de Gas Hidrógeno, %mol"
60 PRINT
70 INPUT "H2=";A
80 INPUT "C1=";B
90 INPUT "C2=";C
100 INPUT "C3=";D
110 INPUT "iC4=";E
120 INPUT "nC4=";F
130 INPUT "iC5=";G
140 INPUT "nC5=";H
150 INPUT "C6=";I
160 AA=A*2
170 BB=B*16
180 CC=C*30
190 DD=D*44
200 EE=E*58
210 FF=F*58
220 GG=G*72
230 HH=H*72
240 II=I*86
250 J=(AA+BB+CC+DD+EE+FF+GG+HH+II)/100
260 PRINT "EL PESO MOLECULAR PROMEDIO DEL GAS HIDROGENO ES=";J
270 PRINT
280 INPUT "DE EL VOLUMEN DE GAS HIDROGENO PRODUCIDO EN LITROS=";K
290 INPUT "DE LA TEMPERATURA AMBIENTE PROMEDIO EN °C.=";L
300 M=273.15+L
310 N=(9.3962055*K)/M
320 O=N*J
330 PRINT "LA MASA DE GAS HIDROGENO PRODUCIDO EN GRAMOS ES=";O
340 PRINT
350 PRINT "Corriente de Gas Producto, %mol"
360 INPUT "H2=";P
370 INPUT "C1=";Q
380 INPUT "C2=";R
390 INPUT "C3=";S
400 INPUT "iC4=";T
410 INPUT "nC4=";U
420 INPUT "iC5=";V
430 INPUT "nC5=";W
440 INPUT "C6=";X
450 PP=P*2
460 QQ=Q*16
470 RR=R*30
480 SS=S*44
490 TT=T*58
500 UU=U*58
510 VV=V*72
520 WW=W*72
530 XX=X*86
540 Y=(PP+QQ+RR+SS+TT+UU+VV+WW+XX)/100
550 PRINT "EL PESO MOLECULAR PROMEDIO DEL GAS PRODUCTO ES=";Y

```

```

560 PRINT
570 REM CALCULOS DE LAS MASAS DE CADA UNO DE LOS COMPONENTES EN LOS GASES
580 REM GAS HIDROGENO
610 A1={0*AA}/(J*100)
620 A2={0*BB}/(J*100)
630 A3={0*CC}/(J*100)
640 A4={0*DD}/(J*100)
650 A5={0*EE}/(J*100)
660 A6={0*FF}/(J*100)
670 A7={0*GG}/(J*100)
680 A8={0*HH}/(J*100)
690 A9={0*II}/(J*100)
700 PRINT
710 INPUT "DE LA MASA DE GAS PRODUCTO EN GRANOS=";ZZ
720 B0={ZZ/(V*100)}
730 B1=B0*P*2
740 B2=B0*Q*16
750 B3=B0*R*30
760 B4=B0*S*44
770 B5=B0*T*58
780 B6=B0*U*58
790 B7=B0*V*72
800 B8=B0*W*72
810 b9=B0*X*86
820 PRINT
822 INPUT "DE LA MASA DE REFORMADO OBTENIDO EN GRANOS=";YY
824 PRINT
830 PRINT "CORRIENTE DE REFORMADO, PESO"
840 INPUT "C3=";D1
850 INPUT "nC4=";D2
860 INPUT "nC4=";D3
870 INPUT "nC5=";D4
880 INPUT "nC5=";D5
890 INPUT "nC6=";D6
910 MM=YY/100
920 E1=MM*D1
930 E2=MM*D2
940 E3=MM*D3
950 E4=MM*D4
960 E5=MM*D5
970 E6=MM*D6
980 PRINT
985 INPUT "DE LA MASA DE CARGA INTRODUCIDA PARA EL BALANCE=";CA
987 FT=D+ZZ+YY
988 RR=CA-FT
989 PP=100-((FT/CA)*100)
990 REM BALANCE TOTAL
1000 F1=A1+B1
1010 F2=A2+B2
1020 F3=A3+B3
1030 F4=A4+B4+E1
1040 F5=A5+B5+E2
1050 F6=A6+B6+E3
1060 F7=A7+B7+E4
1070 F8=A8+B8+E5

```

```

1080 F9=A9+B9+E6
1090 NN=F1+F2+F3+F4+F5+F6+F7+F8+F9
1100 G1=(F1/NN)*100
1110 G2=(F2/NN)*100
1120 G3=(F3/NN)*100
1130 G4=(F4/NN)*100
1140 G5=(F5/NN)*100
1150 G6=(F6/NN)*100
1160 G7=(F7/NN)*100
1170 G8=(F8/NN)*100
1180 G9=(F9/NN)*100
1190 PRINT
1200 PRINT "....."
1205 PRINT "  Los resultados del balance en % peso son:"
1210 PRINT "H2=";G1
1220 PRINT "C1=";G2
1230 PRINT "C2=";G3
1240 PRINT "C3=";G4
1250 PRINT "C4=";G5
1260 PRINT "C4=";G6
1270 PRINT "C5=";G7
1280 PRINT "C5=";G8
1290 PRINT "C6=";G9
1291 AM=G2+G3+G4+G5+G6
1292 PRINT "LA PRODUCCION DE C1-C4 ES=";AM
1293 AF=G7+G8+G9
1294 PRINT "LA PRODUCCION DE C5=";AF
1295 PRINT "PERDIDAS CALCULADAS EN GRAMOS=";RR
1296 PRINT "%DE PERDIDAS=";PP
1298 PRINT "....."
1300 PRINT
1310 INPUT "DESEA REALIZAR OTRO BALANCE, SI=1, NO=0";LL
1320 IF LL=1 THEN 10 ELSE 1500
1500 END

```

C A P I T U L O 10

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Manual e entrenamiento de la Sección de Regeneración continua del Catalizador de Reformación.
1988
- 2.- The Petroleum Handbook.
Shell International Petroleum Company Limited.
London 1966.
- 3.- Conversión de Sistemas de Reformación Semi-Continuo a Continuo.
UOP, 1988
- 4.- Manual de Reformación de Naftas.
Procesos Semi-Continuo y Continuo.
- 5.- Análisis de Datos obtenidos en pruebas a nivel planta piloto para el proceso de Reformación de naftas Semi-Continuo.
- 6.- Kugelmon, A. M., Hydroc. Proc. Jan. 1976.
- 7.- Jenkins, J. H., Hydroc. Proc. Nov. 1980.
- 8.- Bernstein, L. et al. Oil & Gas Journal, Sept. 23, 1968.
- 9.- Sterba, M. J. et al Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15,1, 1976.
- 10.- Gates, B.C. et al Chemistry of Catalytic Processes, McGraw Hill
13. Cooper, B.J. et al Sintef Rapport, 1979.
- 11.- Stokes, M. Gary, Wear, Charles C. y Suarez W. NPRA. AM-90-10.
- 12.- Unzelman, G.H. NPRA. AM.85.24.
- 13.- Bailey, H.O. NPRA. AM.85.57.
- 14.- Hayes, J.C. 3,806447 U.S. Patent, UOP, 1974.
- 15.- Greenwood, A.R., 3652231 U.S. Patent, UOP, 1975.