13
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"

PROCESOS CATALITICOS EN LA REFINACION DEL PETROLEO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS DE LICENCIATURA

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

GUILLERMINA GONZALEZ DIAZ

MEXICO, D. F. 1992

INDICE

INTRODUCCION

La refinación del petróleo constituye una de las principales ramas de la ingeniería química. La industria petrolífera utiliza la mayoría de las operaciones unitarias de la ingeniería química y gran parte de la modernización de esta industria durante las últimas décadas puede ser atribuida a la adopción de los principios de la ingeniería.

México cuenta con grandes reservas de petróleo, ésta es razón por la cual es importante el aprovechamiento y adecuado procesamiento que se le dé al crudo. Las demandas actuales de energéticos crean la necesidad de adoptar procesos industriales para convertir catalíticamente fracciones pesadas de petróleo en componentes más ligeros, que son las fuentes energéticas y petroquímicos más deseables. Que los procesos se llamen desintegración, reformación, hidrotratamiento, hidrodesintegración, etc., esto no es lo importante. Lo sobresaliente es de que se trata siempre de una u otra forma de una reducción de peso molecular sin llegar a metano, que normalmente se efectúa mediante procesos catalíticos.

Las plantas modernas exigen catalizadores de gran actividad para aumentar el rendimiento de productos ligeros y que son fuente de un alto contenido energético, un ejemplo que precisa lo anterior lo constituyen las plantas catalíticas de desintegración de gasóleos tipo fluido en donde originalmente se usaron catalizadores amorfos que

producían cantidades considerables de CO en los gases de emisión, actualmente hay una gran variedad de catalizadores sintéticos que algunos incrementan la producción de gases licuados y gasolina, otros efectúan una combustión completa disminuyendo las emisiones de CO a la atmósfera.

Debido a que PEMEX adquiere catalizadores nacionales y algunos extranjeros de elevado precio, reviste gran importancia la buena utilización de éstos en las unidades donde se emplean. Haciendo un análisis de las variables que están involucradas en los procesos mismos y teniendo los conocimientos que se requieren sobre catálisis, nos ayuda a obtener condiciones de operación estables, logrando un mejor aprovechamiento de los recursos y una mayor eficiencia en la obtención de los productos deseados.

El precio de los catalizadores es por sí sólo elevado, si a esto se le agrega que se necesitan grandes cantidades de reposición de éstos para la operación continua de las unidades y aunado que no todos son producidos en el país, el costo de los catalizadores se ve evidentemente incrementado. Si los ingenieros vinculados directamente con la operación, tienen los conceptos básicos que intervienen en la catálisis de el proceso de desintegración catalítica, podrán manejar correctamente las variables involucradas en el proceso, logrando el adecuado comportamiento de los catalizadores, esto se logra con la oportuna intervención

para dictar las instrucciones necesarias en la actividad correctiva en el caso de que exista algún problema, para corregir la anomalía y así el proceso siga en operación estable además de obtener los productos en las condiciones deseadas, se dan casos que en las plantas de proceso no tienen buenos resultados con los catalizadores, pudiendo deberse esto a diferencias ajenas al catalizador empleado, es necesario también considerar: fallas de operación al no realizarse ésta en las condiciones correctas que exige el proceso, calidad de la carga e inclusive un diseño deficiente de la planta. Para el caso del profesionista encargado de la ingeniería básica, reviste gran importancia que éste tenga el conocimiento de las propiedades del catalizador, las condiciones que se requieren para que el proceso se lleve a cabo y así sea generado un diseño eficiente de la planta.

Después de expuesto lo anterior, es evidente la necesidad de enmarcar los puntos de apoyo sobre catálisis, para el caso particular de los procesos catalíticos en la refinación del petróleo, que debe tener el profesionista dedicado al aspecto práctico de la catálisis. También se tiene el requerimiento de elevar la capacidad de procesamiento del petróleo, para asegurar un eficiente abasto de los derivados del mismo en el mercado.

Hasta ahora las tecnologías existentes para los

diferentes procesos, que en esta tesis son sujetos de estudio, todas son propiedad de las empresas que los desarrollaron, las cuales las ofrecen bajo licencia. Sin embargo, la tecnología necesaria para modificar las unidades existentes es más de procedimientos de operación y control de la unidad, que de cambios mecánicos. Las nuevas unidades pueden resultar de menor costo si se les incorporan los transplantes que son posibles de hacerse y las ventajas económicas de los cambios son realmente benéficos teniendo como resultado: el requerimiento de recipientes más pequeños y consumos menores de catalizador. De esto se deriva una gran necesidad de la cabal comprensión e interrelación de las variables, con ésto se verá aumentada la eficiencia en la operación de los procesos, disminuyendo los costos de operación.

Entre los aspectos que deben ser cuidados se encuentra la rentabilidad, como es consabido el aspecto económico es uno de los factores más importantes, si es que no el más relevante, otro aspecto relevante es el de disminuir y controlar el índice de "contaminación ambiental" y las estrictas normas gubernamentales de control, han obligado a las instituciones estatales y privadas a emprender las operaciones necesarias para el cumplimiento de este objetivo y por supuesto Petróleos Mexicanos tiene que encausar su mayor esfuerzo para el respeto de las normas ecológicas.

Se han planteado las razones que sustentan la búsqueda de un mejor aprovechamiento de los recursos con los que se cuenta.

Ahora bien, el objetivo principal del trabajo es hacer un planteamiento general de los diferentes procesos catalíticos que existen en la refinación del petróleo, seleccionando uno de acuerdo a su representatividad e importancia para trabajar con él.

Como objetivo secundario se pretende establecer los puntos de apoyo sobre catálisis y la relevancia de los efectos de las variables involucradas en el proceso elegido con el fin de que sea de utilidad a los profesionistas que se dedicarán al empleo práctico de éstos en las plantas, diseños, investigaciones, etc.

Para el logro de éstos objetivos se cuenta con una vasta información tanto bibliográfica, operativa y de experiencias. Debido a que sería inoperante anexar tal cantidad de información, de ésta se selecciona la más importante y se hace una planteamiento de lo más sobresaliente del proceso de Desintegración catalítica de Gasóleos porque es el que reviste mayor significado actualmente en México, por los productos que aporta para la satisfacción de las necesidades. Se presentan también datos de varias plantas del sistema porque representan muy buenos ejemplos. De acuerdo a los

resultados obtenidos se elaboran las conclusiones que pretenden ser una guía en el desempeño práctico de las personas interesadas. Esta tesis no es un manual ya que no es un trabajo específico de una unidad, tampoco el propósito es dar instrucciones detalladas para la operación, puesto que éstas se dan para cada planta específica, pero si es una aportación ya que transmitirá a los ingenieros del proceso y a los supervisores de las unidades, la información necesaria para el mejoramiento de la operación de los catalizadores, adecuado manejo y control de las unidades FCC.

De aquí que el trabajo se presenta desglosado en capítulos para un mayor entendimiento del mismo. Comenzando con el capítulo de Generalidades que proporciona los conceptos básicos, que van introduciendo al lector en el tema de refinación. Aclarados los aspectos elementales y una vez definidos, el segundo capítulo hace una descripción de los procesos catalíticos de refinación del petróleo dando los aspectos generales de los mismos, así como también la presentación de esquemas y características de los procesos, además en el mismo se selecciona el proceso que será sujeto a un estudio más detallado siendo éste el de Desintegración Catalítica de lecho fluidizado de gasóleos.

En el capítulo tres se hace una descripción más a detalle de la planta Desintegradora Catalítica de la Refinería de Cd. Madero, además se da el mecanismo de

reacción más probable. Siendo el cuarto capítulo un análisis comparativo del comportamiento de dos catalizadores en la unidad estudiada, para que al tratar el quinto capítulo sea mejor comprendida la intervención de las variables en el proceso siendo que se muestra la información de manera concreta.

Para el proceso específico seleccionado se dan las características de una herramienta muy útil del proceso, el catalizador de desintegración con sus características principales del mismo, también habla de las aportaciones del hidrotratamiento.

Los resultados son una síntesis representativa en operación estable. Primeramente se presentan: el análisis, condiciones de operación, rendimientos obtenidos y el control de calidad de los productos, seguidamente se dan las especificaciones del catalizador que actualmente se usa, posteriormente se establecen los rendimientos logrados con tres diferentes catalizadores en etapas diferentes para la misma unidad, con el fin de ilustrar la evaluación del catalizador a través del tiempo, todo ésto se obtuvo con los datos de la Refinería de Cd. Madero.

Para ejemplificar en forma práctica los efectos del hidrotratamiento de las cargas se presentan los datos comparativos de rendimiento, calidad de la gasolina y

contenido de azufre de los productos, éstos son de la Refinería de Salina Cruz, aunque también se encuentra la comparación del mejoramiento de la carga de una planta piloto, lo anterior con el fin de dar una visión de los resultados del hidrotratamiento.

Las conclusiones se han preparado a partir del análisis de los capítulos antecesores a éste y para finalizar la tesis, se presentan una serie de anexos con el objetivo de aclarar dudas y proporcionar información útil pero condensada que contribuya a la cabal comprensión de los conceptos, además de apoyar la información que se presenta a los largo del trabajo.

CAPITULO I

GENERALIDADES

La fuente natural más abundante de hidrocarburos saturados es el petróleo. La palabra PETROLEO (del latín "Petroleum": "Petra": piedra y "Oleum": aceite) significa aceite de piedra.

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, siendo estos últimos una combinación de Carbono e Hidrógeno. Al analizar petróleo de diversas procedencias, se encontró que su composición es de 76% a 86% de Carbono y de 24% a 14% de hidrógeno.

En ocasiones puede contener algunas impurezas mezcladas, como Oxígeno, Azufre y Nitrógeno; también se han encontrado vestigios de compuestos de Hierro, Níquel, Vanadio y otros metales.

En general, puede decirse que, según análisis de petróleo de distintos orígenes, la fórmula de los hidrocarburos saturados es:

C_nH_{2n+2} de la serie de 1 metano (CH_4) e hidrocarburos de tipo nafténico.

No se sabe con precisión como se formó el petróleo en el subsuelo. Estudios recientes de laboratorio, con análisis de rocas petrolíferas de campos productores, parecen confirmar un origen orgánico, ya que se han encontrado en ellas

ciertas propiedades ópticas, que sólo se localizan en la materia orgánica. Por otro lado el contenido de Nitrógeno y otras sustancias en el petróleo, sólo puede proceder de sustancias orgánicas; también lo confirma el hecho de que la mayor parte de los yacimientos en el mundo se localizan en lugares que fueron ocupados por lagos y mares hace millones de años.

El petróleo se encuentra en el subsuelo, impregnado en formaciones de tipo arenoso y calcáreo; asume los tres estados físicos de la materia, según su composición, temperatura y presión a que se encuentre. En estado sólido o líquido, por lo general su densidad es menor que la del agua. El gas puede hallarse solo o mezclado dentro de un mismo yacimiento.

Usualmente, se encuentra en el subsuelo encima de una capa de agua y en la parte superior aparece el gas, dependiendo de la presión de saturación del yacimiento. El líquido oleoso es de color variable desde el ámbar al negro algunas variedades rojas, pardas o anaranjadas suelen parecer verdosas por reflexión.

El petróleo no se encuentra distribuido uniformemente en las capas del subsuelo; es necesario que se presenten cuatro condiciones para dar lugar a un yacimiento donde se acumule petróleo y gas:

1) Deben existir rocas generadoras en la que la materia orgánica contenida se haya transformado en petróleo debido al efecto de la presión y temperatura.
2) Una roca almacenadora, que debe ser permeable en forma tal que bajo presión, el petróleo pueda moverse a través de sus poros de tamaño microscópico.
3) Una roca impermeable, que evita que el petróleo escape a la superficie.
4) El yacimiento debe tener forma de " trampa ", es decir que las rocas impermeables se encuentran dispuestas de tal manera que el petróleo no pueda moverse hacia los lados.

Las rocas almacenadoras en que se ha encontrado petróleo son de muy diversas edades geológicas, que incluyen:

EDAD GEOLOGICA	EPOCAS
PALEOZOICO	Cámbrico
	Ordovícico
	Silúrico
	Devónico
	Carbonífero
	Pérmico
MEZOZOICO	Triásico
	Jurásico
	Cretácico
CENOZOICO	

A través de las rocas se perfora un pozo hasta alcanzar la capa ocupada por el petróleo; a veces está tan comprimido que brota con fuerza, aunque algunas veces su extracción es mediante equipo de bombeo, conduciéndose mediante tuberías a las refinerías de petróleo cuyas instalaciones son un prodigio de la química y de la ingeniería.

El uso predominante de los productos del petróleo ha sido como fuente de energía. En la actualidad el crudo en el mundo es la fuente de aproximadamente una tercera parte de todos los productos químicos y por otro lado del total del crudo procesado, el 79% de éste se destina a combustibles, un 14% a otros productos y sólo el 7% a petroquímica.

Además de los numerosos productos que pueden separarse del petróleo se puede actualmente obtener a partir de ellos un gran número de sustancias mediante procesos químicos. La desintegración de distintas fracciones del petróleo da lugar a la formación de nuevas sustancias que por hidrogenación, cloración, polimerización, sulfonación y otros procesos pueden transformarse en muchos otros compuestos.

Tiene el petróleo toda una gama de aplicación entre las que se encuentran: energéticos, lubricantes, pavimentación, recubridores, solventes de pintura, aislantes eléctricos,

recubridores de cera, etc., sólo por nombrar algunos.

Para la selección de los procesos de refinación, éstos son escogidos, arreglados e interrelacionados de acuerdo a el mercado, los servicios de refinación y los productos a elaborar. La mayoría de las refinerías son flexibles; ésto es, que se tratan de administrar para sacarles el mejor provecho en cuanto a las alternativas de operación que son necesarias para su mantenimiento y capacidad productiva, en la figura 1.1 se presenta el diagrama de flujo de una refinería moderna.

Un factor controlante y significativo en la refinación, es el tipo de crudo que se usará en la corrida. Una clasificación de los crudos es de acuerdo a el contenido de pesados, éste depende de los contenidos relativos de tres hidrocarburos básicos: parafinas, naftenos y aromáticos.

Cerca del 85% de todos los crudos caen en las tres siguientes clasificaciones:

1. Base asfáltica, contiene varias parafinas y residuo primario asfáltico (Predominantemente aromáticos condensados). El contenido de azufre, oxígeno y nitrógeno son con frecuencia relativamente altos. Las fracciones ligeras e intermedias tienen un alto porcentaje de naftenos. Estos crudos son particularmente aprovechados

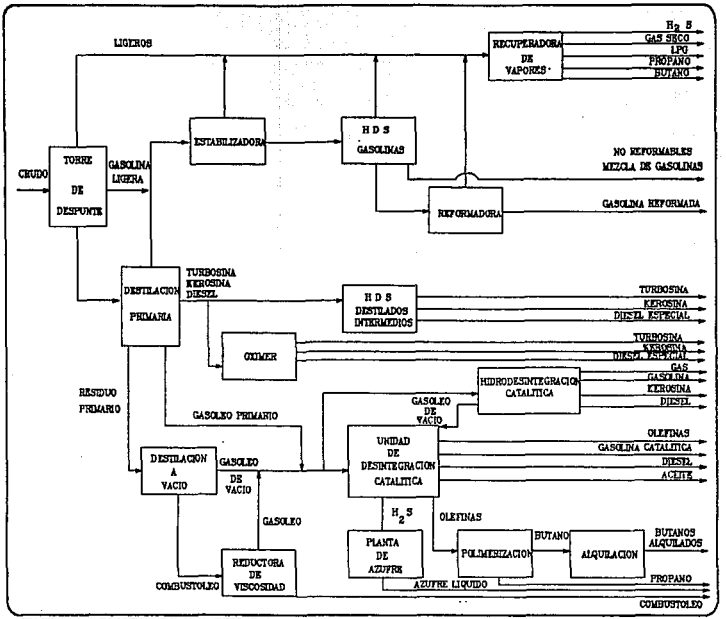


FIGURA 1.1. ESQUEMA DE UNA REFINERIA

para producir: gasolina de alta calidad, aceite-lubricantes de máquinas y asfalto.

2. Base parafínica, casi no contiene materiales asfálticos, son buenas fuentes de: parafinas, aceites lubricantes de calidad y kerosina.
3. Base mezcla, contiene considerables cantidades de ambos (base asfáltica y base parafínica). Todos los productos se pueden obtener debido a la mezcla de las dos clases.

De las variaciones de las fracciones de hidrocarburos en los diferentes crudos, existen grandes diferencias en las propiedades generales, como se indica en la siguiente tabla:

TABLA 1.1.- PROPIEDADES GENERALES DE CRUDOS

	Base parafínica	Base asfáltica
- Gravedad API	ALTA	BAJA
- Contenido de nafta	ALTA	BAJA
- Número de octano de la nafta	BAJO	ALTA
- Olor de la nafta	DULCE	ACIDO
- Tendencia a la contaminación de la kerosina	BAJA	ALTA

PROCESOS DE REFINACION

Los procesos de refinación son tan simples como aquellos usados para separar el crudo en fracciones o procesos más complejos donde las reacciones toman lugar y la estructura de los constituyentes cambian. La refinación del petróleo consiste en obtener mezclas de hidrocarburos con rangos de destilación y características fisico-químicas apropiadas, para ser utilizadas en usos específicos, los cuales han cambiado de acuerdo a las necesidades actuales.

Es conveniente mencionar los procesos de refinación a los que es sometido el petróleo, entre los que se encuentran:

1. PROCESOS FISICOS:

- Destilación:
  - . Atmosférica
  - . De alto vacío
- Adsorción

2. PROCESOS DE CONVERSION CATALITICA:

- Alquilación
- Desintegración catalítica de gasóleos
- Desulfurización
- Hidrodesintegración de residuales

- Hidrotratamiento
- Isomerización
- Polimerización
- Reformación catalítica de naftas

3. PROCESOS DE CONVERSION TERMICA:

- Desintegración
- Coquización

4. PROCESOS DE EXTRACCION CON SOLVENTES:

- Desasfaltización
- Desparafinación
- Extracción de asfaltenos (IMPEX)
- Extracción de aromáticos (UDEX)

5. PROCESOS DE TRATAMIENTO:

- Extracción de mercaptanos (OXIMER)
- Tratamiento cáustico
- Tratamiento ácido
- Tratamiento de arcilla
- Endulzamiento por oxidación
- Eliminación de ácido sulfhídrico y remoción de gas ácido.

6. PRODUCCION DE HIDROGENO

7. PRODUCTOS MISCELANEOS

- Demetalización

La refinación inicia con la destilación del petróleo. Las fracciones usuales y más usadas en la refinación del petróleo son las siguientes:

- Gases ligeros, metano, etano y algo de propano (rango de ebullición -161 a -42 °C) usado como gas combustible de refinería y/o alimentación para los procesos petroquímicos.
- Propano (punto de ebullición -42 °C), fuente de gas licuado (LPG liquefied petroleum gas) y alimentación para procesamiento de petroquímicos.
- Butanos (rango de ebullición -11 a -0.5 °C) mezclado con gasolina para elevar su volatilidad y alimentación para las plantas petroquímicas además de ser una fuente de LPG.
- Nafta ligera (rango de ebullición, -1 a 148 °C), componente de la gasolina. Cuando es depentanizada, puede mezclarse con nafta pesada y servir como alimentación para las plantas reformadoras catalíticas.
- Nafta pesada (rango de ebullición 149 a 204 °C), alimentación de las reformadoras catalíticas, mezclada con gasóleo ligero se hace combustible de aviación.

- Kerosina (rango de ebullición 204 a 260 °C), componente de la turbosina, solvente, aceite para estufas y para iluminación.
- Gasóleo ligero (rango de ebullición 204 a 260 °C), usado como aceite combustible y diesel combustible, puede ser mezclado con aceite ligero para reducir su punto de derrame.
- Gasóleo pesado (rango de ebullición 315 a 426 °C), combinado con gasóleo de vacío es la alimentación de las plantas de desintegración catalítica.
- Gasóleo de vacío (rango de ebullición 315 a 426 °C), es alimentación a las desintegradoras catalíticas y es fuente de lubricantes.
- Residuo (rango de ebullición 594 °C y mayores) fuente de aceite pesado cuando es mezclado con gasóleos, fuente de asfaltos, ceras y combustóleos.

Las naftas son comúnmente referidas a aceites ligeros; la kerosina y los aceites ligeros son los destilados medios; los gasóleos de vacío y residuo representan el crudo reducido. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de flujo de una refinería con sus productos finales.

PROCESOS DE CONVERSION

Los procesos de conversión en la refinación del petróleo varían en su naturaleza, pero tienen dos puntos en común: producir más y mejor gasolina. Un incremento en la cantidad de gasolina de un barril de crudo se obtiene por varios procesos de desintegración tales como: desintegración térmica, desintegración catalítica e hidrodesintegración. La desintegración es usada para la producción de moléculas más pequeñas de unas más largas.

La isomerización, alcuilación y dimerización producen gasolina de un alto número de octano. La reformación catalítica mejora la calidad de la gasolina sin cambios sustanciales de cantidad de gasolina. Otro proceso de conversión como lo es el hidrotratamiento, elimina los componentes indeseables para suministrar el crudo a otros procesos de refinación.

Como ya se mencionó anteriormente la refinación del petróleo consta de varios procesos interrelacionados entre sí.

PROCESOS DE CONVERSION CATALITICA

Los procesos catalíticos en la refinación del petróleo

son: reformación catalítica, desintegración catalítica, hidrodesintegración e hidrotratamiento. Alquilación, dimerización, polimerización e isomerización son procesos también importantes, pero no tienen la misma magnitud que los procesos de desintegración.

Los procesos de desintegración catalítica están ligados con la mayor producción de gasolina de un barril de petróleo. El hidrotratamiento es principalmente para desulfurizar la alimentación de las reformadoras catalíticas y desintegradoras catalíticas, el hidrotratamiento es también usado para desulfurizar destilados medios. La reformación catalítica, alquilación, dimerización, polimerización e isomerización son procesos usados para producir gasolina de alta calidad.

H I S T O R I A

Hasta hace algunas décadas, el producto del petróleo que tenía la principal demanda era la kerosina, la cual se consumía para lámparas y estufas, desechándose las fracciones más ligeras. Al introducir el uso del gas y la electricidad disminuyó la demanda de kerosina, aunado a estos factores se dió primero la aparición del automóvil lo que condujo al gran auge de la industria automotriz, así se originó un elevado aumento de los requerimientos de gasolina para sus motores,

lo que ha provocado que se traten de obtener cantidades mayores de gasolina que la contenida en forma natural en el crudo, esto conllevó a elevar la capacidad de procesamiento de crudo.

La creciente demanda de gasolina ha obligado a recurrir a un método por el que, algunas de las moléculas más pesadas, de elevado punto de ebullición, comprendidas dentro de los límites del gasóleo (se considera hasta el destilado de 426 °C), se transformen en otras más ligeras con límites de la gasolina. Cuando las fracciones más altas se calientan bajo presión, las moléculas grandes se "rompen" en otras más pequeñas disminuyendo el punto de ebullición de éstas últimas. Este proceso se llama " desintegración " y mediante él se obtiene gasolina principalmente en vez de gasóleo que es menos volátil.

En un principio la obtención de combustibles ligeros a partir de hidrocarburos pesados se lograba con procesos térmicos (Proceso Dubbs ®). Entre algunos de los inconvenientes que éste presentaba se encuentran los siguientes:

- Bajos rendimientos en la obtención de los productos deseados con respecto a la carga fresca alimentada.
- La operación del proceso térmico no era continua, sino que se trabajaba por lotes, siendo además corridas cortas.

- Alta formación de carbón en los fluxes de los calentadores en períodos pequeños.
- Después de cada corrida era necesario darles mantenimiento con quemado de carbón.
- La planta trabajaba en condiciones de operación severas, (temperaturas de 371 °C y presiones de 3.5 a 24.8 kg/cm²).
- Los productos obtenidos eran de baja calidad.

Para superar estas deficiencias en las plantas, se inició la investigación y utilización de catalizadores a nivel industrial. A partir de la década de 1940, se demostró la importancia comercial del uso del primer catalizador, (Arcilla de Bentonita activada con Ácido), para la desintegración catalítica de gasóleos, marcándose de inmediato grandes diferencias entre los procesos que emplean el catalizador y los convencionales, en cuanto a rendimiento y calidad de los productos principalmente.

De ahí la razón por la cual se hiciera hincapié en el pleno perfeccionamiento del catalizador, que se empezó a utilizar en los procesos de refinación y posteriormente en los procesos de petroquímica. En la actualidad las plantas "desintegradoras térmicas" han sido adaptadas para convertirse en "reductoras de viscosidad" (Visbreaking).

La gasolina es un producto principal, el cual los refinadores hacen y venden en mayor volumen. ésta se define

como un combustible derivado del petróleo diseñado para uso en motores: reciprocantes y de combustión interna. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos de cuatro tipos básicamente, los cuales difieren en sus propiedades de acuerdo a el número de átomos de carbono e hidrógeno en la molécula y en los arreglos de los átomos. Los cuatro tipos básicos de hidrocarburos son:

- parafinas,
- olefinas,
- naftenos y
- arómaticos.

Hay cantidades menores de otros compuestos como lo son: azufre, oxígeno y nitrógeno, la gasolina es la fracción de escala de ebullición del n-pentano (C_5) 221 °C (punto real de ebullición), también se denomina "gasolina desbutanizada" o "gasolina estabilizada" y es de 10 libras de presión Reid de vapor. La presión Reid de vapor es una prueba de laboratorio en la que se mide la presión de vapor de una nafta (gasolina generalmente) a 38 °C, es importante para determinar las características de ignición de combustibles para motores, así como para la seguridad de transporte y almacenamiento, también para conocer la tendencia a la formación de vapores en sistemas de gasolina.

Cerca de la mitad de la gasolina que se produce en la

actualidad procede de la desintegración de los aceites pesados.

Las gasolinas obtenidas en el proceso de desintegración difieren de la gasolina natural en que contienen olefina, así como compuestos aromáticos.

Las distintas variedades de gasolina se diferencian por su: volatilidad, densidad, propiedades " antidetonantes", etc.

ésta última característica es en la actualidad de gran importancia, especialmente tratándose de gasolina de aviación o para motores de alta relación de compresión. Una mezcla de vapor de gasolina y aire arde con violencia casi explosiva en el cilindro del motor de combustión interna; la expansión de los productos gaseosos por efecto de la elevada temperatura alcanzada mueve el émbolo, transmitiéndose ésta fuerza a las ruedas de un automóvil o a la hélice de un aeroplano.

Para comparar la propiedad antidetonante de las distintas gasolinas, se toman como tipo dos de los componentes puros: el isooctano C_8H_{18} (2.2.4-trimetilpentano) y el heptano normal C_7H_{16}. El isooctano que difícilmente se hace detonar, tiene así excelentes propiedades antidetonantes, recibe un número de octano de 100 mientras

que el heptano normal carece de ellas, puesto que al quemarse en un motor de explosión detona fácilmente, recibe el número de octano de 0. El porcentaje de octano en una mezcla sintética de octano y heptano que tenga la misma propiedad antidetonante que la gasolina de que se trate, es el número de octano de ésta. En las gasolinas para automóviles, este número oscila entre 71 y 87 MON en NOVA Y MAGNASIN respectivamente el caso de México.

La gasolina se valora principalmente en términos del número de octano, siendo conveniente aclarar acerca de la expresión el número de octano. Resumiendo los diferentes tipos de números de octano se definen como sigue:

1) Research Method (A.S.T.M. D 908 - 47 T)
2) Motor Method (A.S.T.M. D 357 - 47)
3) Loan - mixture Rating (A.S.T.M. D 614 - 48)
4) Supercharge Method (A.S.T.M. D 909 - 48)

Estas pruebas se corren todas en el motor patrón CFR, pero bajo distintas condiciones con la excepción del método supercharge. Los métodos Reseach y Motor son de importancia primordial en las consideraciones de las propiedades de los combustibles, además de ser los utilizados como patrones en la actualidad.

El número de octano research (Research Octane Number

RON) se determina según las características de detonación de la gasolina, en un motor tipo CFR (Cooperative Fuel Research) mediante un ensayo estándar de laboratorio (Manual ASTM de métodos de pruebas de motores). Tanto el ensayo para detectar el RON y el MON (Motor Octane Number, número de octano Motor) emplean el mismo motor, pero a la máquina deben hacérsele ciertos ajustes para satisfacer los requisitos específicos, en cada prueba, se usan además diversas variables de operación. Por ejemplo, en el ensayo Research la velocidad del motor es de 600 rpm y la mayor parte de los otros métodos utilizan una velocidad de 900 rpm, la temperatura de la camisa es de 100 °C y las principales diferencias se refieren a la temperatura de la mezcla y al avance de la chispa.

Generalmente para la misma muestra de gasolina el RON suele ser más alto que el MON. Las diferencias más marcadas entre uno y otro ocurren cuando la muestra de gasolina contiene grandes cantidades de olefinas y aromáticos.

El número de octano de (en) carretera de una gasolina se determina en automóviles especialmente equipados para ese fin y bajo condiciones reales de tránsito por carretera. Este ensayo es la mejor forma de determinar las características de detonación de la gasolina, se ha observado que el número de octano en carretera se correlaciona más estrechamente con el MON que con el RON.

Como un ejemplo, Riegel de la Dupont, se dió cuenta de: Automóviles 1970 con transmisión automática:

Octano en la carretera = 0.208 RON + 0.792 MON + 4.01

El método Research es aceptado como una mejor guía de la calidad antidetonante de los combustibles cuando los vehículos son operados bajo condiciones no tan severas asociadas con velocidades menores. La diferencia entre el MON y el RON de un combustible dado sin plomo, se conoce como su susceptibilidad, por ejemplo la gasolina de alto contenido de olefinas es muy susceptible.

El número de octano aumenta agregando sustancias , la más ampliamente usada es el tetraetilo de plomo, $Pb(C_2H_5)_4$, que se obtiene tratando una aleación de sodio-plomo con cloruro de etilo:

$$4Na\,Pb + 4\,C_2H_5Cl \text{ ------ } Pb\,(C_2H_5)_4 + 4\,Na\,Cl + 3\,Pb \quad ...(1)$$

Ya que en la explosión queda libre plomo metálico que destruye los contactos de ignición, se añade también a la gasolina algo de bromuro de etileno, $C_2H_4Br_2$ (etileno + bromo), que proporciona el bromo suficiente para convertir el plomo en bromuro de plomo (unos 50 cm^3 por 100 litros de gasolina).

El tetraetilo de plomo es sumamente venenoso y es

absorbido por la piel, de ahí las restricciones que se les ha impuesto hasta llegar a su eliminación de las gasolinas.

Otro antidetonante mejor que el tetraetilo de plomo es el tetracarbonilo de hierro, $Fe(CO)_4$, pero es más perjudicial para los cilindros del motor que quedan pronto inutilizados.

Para fines especiales (combustibles para aviación de hélice) es necesario utilizar gasolina de un número de octano de 100, que se obtiene mezclando hidrocarburos naturales por mencionar una forma.

El isooctano se obtiene combinando el isobutano con el isobutileno en presencia del ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico concentrados. El número de octano 100 considerado teóricamente como máximo ha sido recientemente superado. El neohexano, formado por combinación del isobutano y el etileno, altamente susceptible a el tetraetilo de plomo, tienen un número de octano de 114 y el "triptano", 2.2.3 trimetil-butano, obtenido catalíticamente a partir de hidrocarburos saturados, tiene un poder antidetonante 1.5 veces el del isooctano.

CAPITULO II

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS CATALITICOS USADOS EN LA REFINACION DEL PETROLEO

En este capítulo se hará una descripción general de los procesos catalíticos en la refinación del petróleo, siendo éstos presentados en el orden siguiente:

- Alquilación,
- Desintegración catalítica de gasóleos,
- Desulfurización,
- Hidrodesintegración de residuales,
- Hidrotratamiento de hidrocarburos,
- Isomerización,
- Oxidación de mercaptanos,
- Polimerización,
- Reformación catalítica de naftas y
- Recuperación de azufre.

ALQUILACION

El desarrollo de la alquilación en el procesamiento del petróleo en la década de los 30's y durante la Segunda Guerra Mundial, fue dirigido hacia la producción de la mezcla de alto número de octano para abastecer la gasolina para aviación. El proceso de ácido sulfúrico fue introducido en 1938, el de alquilación con ácido fluorhídrico en diciembre de 1942. La gran comercialización tuvo lugar durante la Guerra para la satisfacción de las necesidades militares.

A mediados de los años 50's, la demanda de la gasolina de aviación disminuyó y los requerimientos de calidad de la gasolina para vehículos se incrementó, por lo que el producto de alquilado se destinó para este servicio. Los licenciadores trabajaron en el diseño del proceso de alquilación, para el cambio en la producción de combustible de aviación a gasolina para vehículos. Las nuevas plantas fueron diseñadas para emplear: propileno y butilenos, en lugar del butano-butileno formalmente usado; algunas unidades han sido construidas específicamente para alquilar propileno. Recientemente la isomerización del n-butano ha sido utilizada para producir isobutano adicional para la alimentación de las unidades de alquilación. Las unidades de fraccionamiento de las dos operaciones sugeridas se enlazan en un diseño común.

La reacción de alquilación es practicada en la refinación del petróleo, es la unión de una olefina (etileno, propileno,butilenos y amilenos) con isobutano mediante reacciones de adición de los hidrocarburos para que se encuentren el producto ubicados en el rango de las gasolinas. Las olefinas alimentadas son provenientes de los gases producidos en las unidades de desintegración catalítica. El isobutano es recobrado de los gases refinados o producidos por la isomerización catalítica del butano.

La alquilación químicamente puede ser llevada a cabo como una reacción: térmica, térmica-catalítica o catalítica.

En la alquilación térmica-catalítica, el etileno o propileno es combinado con isobutano de 51 a 232 °C y de 21 a 70 kg/cm² en presencia de un catalizador metal haluro, tal como el cloruro de aluminio. Las condiciones son menos severas en la alquilación catalítica. Las olefinas (C_3,C_4 y C_5) son combinadas con isobutano en la presencia de un catalizador ácido (ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico) a bajas: temperaturas y presiones (-1 a 37 °C y 1 a 10.5 kg/cm²). La producción de alquilados, basados en la alimentación de olefinas, están en el rango de 60 a 160 °C dependiendo del peso molecular de la olefina. Debutanizada la gasolina de alquilación ésta tiene un rango de 90 a 95 octanos y puede llegar a obtener gasolina de 100 octanos.

Entre los procesos que ofrecen las compañías licenciadoras se encuentran:

- Alquilación con ácido sulfúrico (Kellogg Co.)
- Alquilación con cloruro de aluminio (Phillips Petroleum Co.)
- Alquilación con ácido fluorhídrico (Phillips Petroleum Co.)
- Alquilación con ácido fluorhídrico (UOP)
- Alquilación con efluente de refrigeración (Stratford Graham Engineering Corp.)

Dos de las unidades de alquilación catalítica que están en servicio en México, utilizan el proceso Phillips que produce isooctano a partir de la alquilación del butileno con isobutano en presencia de ácido fluorhídrico anhidro como catalizador.

Por lo que a continuación se va a describir más ampliamente. La característica escencial de éstos procesos se muestra en el diagrama de flujo de la figura 2.1. Con variaciones mínimas este diseño puede ser usado con diferentes variedades de alimentación para producir gasolina o gasavión.

La alimentación líquida seca conteniendo olefinas e isobutano es cargada para que se combine en el reactor asentador de diseño exclusivo de Phillips. Este diseño usa el principio de la diferencia entre gravedades, para que exista la circulación de HF a través del enfriador para que entre en contacto con la gran cantidad de hidrocarburo dispersado en la tubería del reactor. La fase hidrocarburo que es obtenida en el asentador se alimenta a la torre fraccionadora principal en la que se efectúa la separación de LPG, propano producido, isobutano recirculado, n-butano y alquilado. Las pequeñas cantidades de HF son eliminadas del propano producido, en la pequeña torre despojadora.

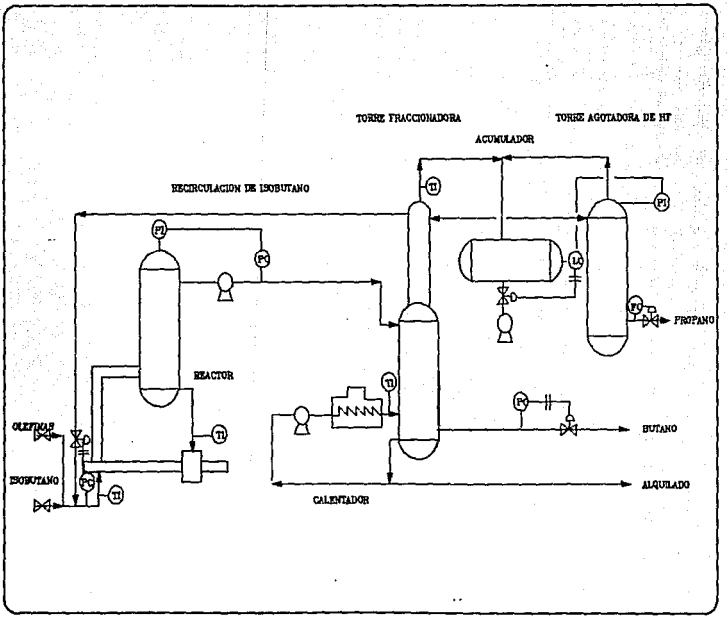


FIGURA 2.1. ESQUEMA DEL PROCESO DE ALQUILACION CATALITICA CON HF ANHIDRO COMO CATALIZADOR

TABLA 2.1. RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ALQULACION A PARTIR DE PROPILENO Y BUTILENO, MEZCLADOS COMO ALIMENTACION

Alimentación, líq.%Vol.	
Propileno	24.6
Propano	12.5
Butileno	30.3
Isobutano	21.8
n-butano	9.5
Pentenos	-
Isopentano	1.3
Pesados	-
Total	100.0
Por barril de olefina convertida	
Alquilado producido(barril)	1.755
Isobutano consumido(barril)	1.175
Propiedades del alquilado estabilizado:	
Gravedad, o API	71.1
PVR, psi	6-7
Destilación ASTM, oF	
10%	170
50%	215
70%	221
90%	253
TFE	290

DESINTEGRACION CATALITICA DE GASOLEOS

La desintegración catalítica es un proceso de refinación utilizado en la conversión de un amplio rango de destilados y fracciones pesadas de petróleo, para la producción de productos de menor peso molecular, sin que se llegue a metano, obteniéndose gases licuados, gasolina y destilados intermedios. El catalizador puede estar en un lecho: fijo, movible o fluidizado. La primera planta de desintegración catalítica fue de lecho fijo, sin embargo ahora la mayoría de los procesos se efectúa en lecho fluidizado. La actividad natural o sintética del catalizador compuesto principalmente de sílice/alúmina o sílice/magnesia son empleados en forma: esférica, extruída o microesférica. Para catalizadores de similares: composiciones y grado de desintegración, se han obtenido mejores resultados con los catalizadores sinteticos, porque éstos producen gasolina de menor golpeteo en los motores de los vehículos.

Los recientes logros en la fabricación y tratamiento de catalizadores, ha dado a éstos mayor: tiempo de vida, selectividad y calidad de los productos obtenidos.

Usualmente la preparación de la alimentación (eliminación de sales y asfaltos pesados) se puede obtener de: coquización, propano de asfaltado,extracción de furfural, destilación a vacío, reductora de viscosidad, desintegración

térmica e hidrodesulfurización.

Las principales variables de proceso son: temperatura, presión diferencial, relación catalizador-aceite (relación del peso de catalizador por hora que entra al reactor por el peso del aceite cargado por hora), espacio velocidad (peso o volumen del aceite cargado por hora, por peso o volumen de catalizador en la zona de reacción). Hay gran flexibilidad en la distribución y calidad de los productos. El incremento de conversión puede obtenerse por:

1) Temperatura más alta en el reactor.
2) Presión más alta.
3) Espacio velocidad más bajo.
4) Relación catalizador-aceite más alto.
5) Dispersión de la carga.
6) % de recirculación.
7) Actividad del catalizador.

Actualmente la reacción de desintegración se lleva a cabo en el elevador de carga debido a la alta actividad de los catalizadores sintéticos.

La fase densa en el reactor desaparece ya que de existir daría un mayor tiempo de residencia y se desintegrarían los hidrocarburos hasta hidrógeno, dióxido de carbono, agua y carbón. Los nuevos proyectos tienden a eliminar la placa

perforada y prolongar el elevador de carga hasta las piernas de los ciclones para controlar el tiempo de residencia. El recipiente será sólo un tanque flash para separar los vapores de agua e hidrocarburos del catalizador.

Debido a el crecimiento de las instalaciones de desintegradoras catalíticas se ha convertido en el proceso más importante en las refinerías.

Algunos de los procesos que ofrecen las compañías licenciadoras para la desintegración catalítica de gasóleos son:

- Modelo IV desintegración catalítica de lecho fluidizado (Esso Research and Engineering Co.)
- Airlift TCC (Mobil Oil Corp.)
- Flexicracking (Esso Research and Engineering Co.)
- Desintegración catalítica de lecho fluidizado (Gulf Research & Development Corp.)
- Desintegración catalítica de lecho fluidizado (Texaco Development Corp.)
- Desintegración catalítica de lecho fluidizado (Universal Oil Products)
- Desintegración catalítica de lecho fluidizado, Orthoflow (Kellogg Co.)
- Houdriflow (Houdry Div. of Air Products and Chemical Inc.)
- Desintegración Ultracat (Standard Oil Co.)

- Desintegración de aceite pesado, HOC (Kellogg Co.)
- Desintegración catalítica de lecho fluidizado, Ultra-Orthoflow (Kellogg Co.)

A continuación se describe el proceso patentado por la firma licenciadora Kellogg Co., que en la actualidad es el más moderno en lo que se refiere a desintegración catalítica de lecho fluido, Ultra-Orthoflow. México cuenta con este proceso, su función es desintegrar gasóleos de vacío y el gasóleo pesado primario, con el objeto de obtener productos: de menor peso molecular, de mejor calidad y de mayor valor en el mercado. Las condiciones de operación y el diseño pueden variarse para una mayor producción de: gasolina de alto número de octano, olefinas ligeras para alquilación o alimentación de plantas petroquímicas y aceites diesel. Esta planta consta de las siguientes secciones: desintegración, fraccionamiento, tratamiento y estabilización, pero sólo se va a describir las sección de desintegración catalítica.

La compañía Kellogg para mejorar el diseño, incorpora el sistema reactor elevado en la alimentación, que es inyectada por una multiboquilla. Como características del diseño son: la excelente fluidización y control de la temperatura, porque el flujo de sólidos es totalmente vertical.

El diagrama de flujo de la figura 2.2 muestra las características del diseño de este proceso para maximizar la

producción de gasolinas con un catalizador zeolítico. La alimentación fresca es introducida a un elevador vertical externo mediante la inyección múltiple en la dirección del flujo del catalizador. Los ciclones son provistos de una salida elevada para efectuar una efectiva separación del catalizador contenido en los hidrocarburos, para evitar la redesintegración de la gasolina.

La forma del regenerador, un diseño único y la operación supone la pequeña posibilidad de que exista carbón en los productos, así la recuperación de productos líquidos es mayor.

El contenido de carbón en el catalizador regenerado es de 0.1 a 0.05% peso, siendo mejorados con la combustión completa de CO para el control de emisión del mismo.

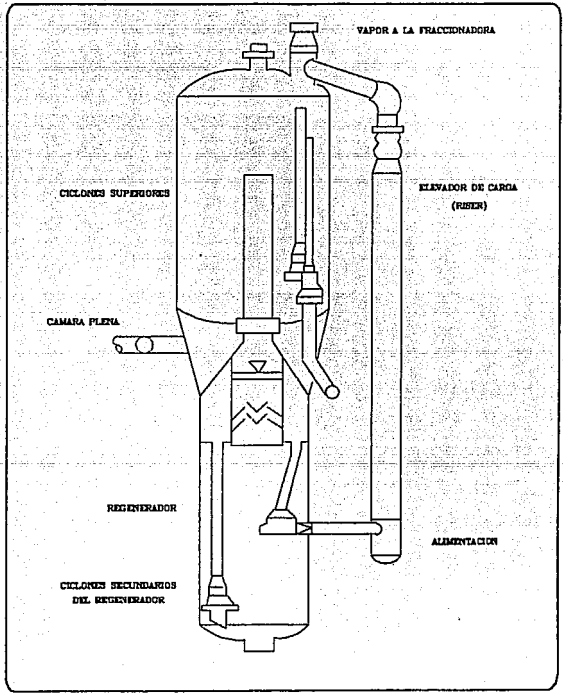


FIGURA 2.2. ESQUEMA DEL REACTOR DE DESINTEGRACION CATALITICA, ULTRA–ORTOFLOW.

TABLA 2.2.- RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA DE GASOLEOS

Conversión, % Vol	81.0
C_5 - 230 °C gasolina, % Vol	64.1
Butano-butileno, % Vol	18.4
Propano-propileno, % Vol	10.7
Aceite cíclico ligero, % Vol	14.0
Aceite decantado, % Vol	5.0
C_2 y más ligeros, % peso (incluyendo H_2S)	4.4
Número de octano:	
Research (RON)	91-93
Motor (MON)	80-82

DESULFURIZACION CATALITICA

Inicialmente los procesos de desulfurización fueron similares a los de tratamiento con arcilla pero utilizados bajo condiciones de operación más severas. La bauxita fue utilizada como catalizador de desulfurización de naftas y destilados ligeros, pero los destilados medios y pesados son tratados con dificultad y un producto inestable es obtenido.

El proceso generalmente opera a baja presión y con temperaturas en el rango de 371 °C . El esfuerzo principal es para desintegrar el enlace carbón-azufre, pero algunos hidrocarburos son también desintegrados.

Este tipo de procesos se comienza a eliminar en pro de la desulfurización empleando el principio de tratamiento con hidrógeno debido a que es menor el costo del catalizador, a su simplicidad y a que en otros procesos se producen considerables cantidades de hidrógeno. Actualmente este proceso es usado para mejorar situaciones aisladas en refinación y en las refinerías ha desaparecido casi por completo. El proceso es comúnmente conocido como "Desulfurización Catalítica PERCO".

Las compañías licenciadoras ofrecen para este proceso.

- Desulfurización cicloversión (Phillips Petroleum Co.)

- Desulfurización catalítica Gray (Gray Process Corp.)

Se procede a continuación a describir el proceso de Desulfurización catalítica PERCO, del cual se encontraba una planta aún de la Phillips Petroleum Co. en la actual desaparecida refinería de Azcapotzalco en México. Aunque además estas plantas constan de un refraccionamiento de gasolina para la eliminación del ácido sulfhídrico y compuestos ligeros formados, sólo se describirá el proceso de desulfurización, en la figura 2.3 se muestra el diagrama de flujo.

Es un proceso catalítico continuo de lecho fijo para desulfurizar: gasolina, kerosina y otras fracciones ligeras. En este proceso la alimentación generalmente es gasolina primaria y gasolina proveniente de la planta reductora de viscosidad.

Estas desulfurizadoras emplean Bauxita como catalizador, éste puede ser regenerado opcionalmente con aire y vapor a 648 °C.

Algunas unidades usan reactores simples y el catalizador gastado se desecha. La alimentación se vaporiza y se pasa por el lecho catalítico entre 343 y 454 °C, con presiones arriba de 3.5 kg/cm². Todos los compuestos de azufre excepto los cíclicos pueden ser descompuestos formando ácido

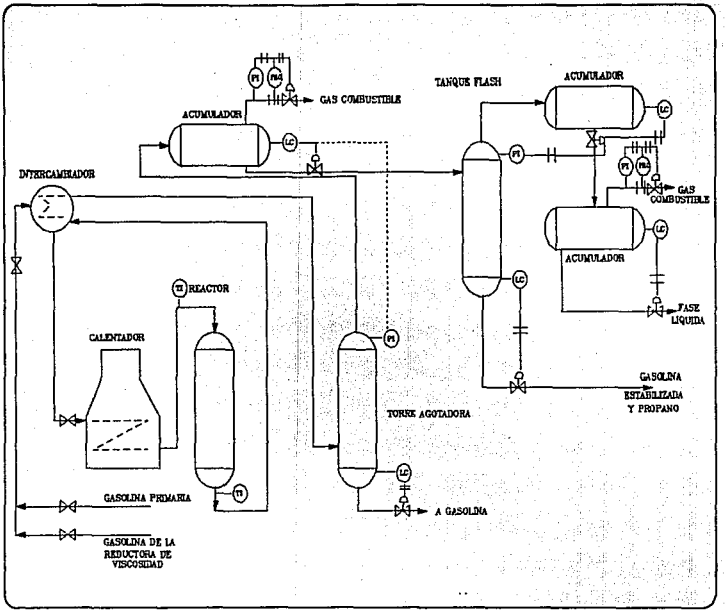


FIGURA 2.3. ESQUEMA DEL PROCESO DE DESULFURACION CATALITICA, PERCO.

sulfhídrico y disulfuros. La pérdida de productos es de 0.5 a 2.0 %. Los productos ligeros son casi completamente desulfurizados, en tanto que la gasolina desintegrada pesada se desulfuriza entre el 40 y 60% .

Productos:

Gasolina estabilizada

Gas combustible

Butano

HIDRODESINTEGRACION CATALITICA DE RESIDUALES

La hidrodesintegración catalítica es tal vez el avance más significativo en la tecnología de la refinación del petróleo en los últimos años. Es un proceso eficiente que trabaja a altas temperaturas, es un método catalítico de conversión de: destilados medios o materiales residuales pesados (fondos de torres de alto vacío) a gasolinas de alto número de octano, carga de reformadoras, turbosinas y/o aceite combustible de alto grado.

La hidrodesintegración catalítica es un proceso muy diferente a la desintegración catalítica, ya que la carga de las desintegradoras catalíticas son gasóleos vírgenes, en tanto que la alimentación de las hidrodesintegradoras

generalmente consiste en gasóleos derivados de unidades de: desintegración y coquización, o bien cargas más pesadas como es el asfalto, proveniente de los fondos de las torres de alto vacío.

Comúnmente la hidrodesintegración complementa la desintegración catalítica en lugar de reemplazarla en los diseños de las nuevas refinerías que están en construcción. La justificación para el uso de la hidrodesintegración es el relativo beneficio económico de producción de gasolina a partir de residuales pesados, la adición de estas unidades a las refinerías incrementa el volumen de gasolina producida al mismo tiempo que reduce los residuales negros de bajo valor económico.

Algunos de los progresos del proceso que mencionan los licenciadores son:

1. Mejor balance de producción de gasolinas y destilados.
2. Mejoramiento de la calidad de gasolinas en: número de octano y sensibilidad.
3. Mayor producción de gasolina.
4. Reducción en la producción de residuales pesados como el combustóleo.
5. Complementa a la desintegración catalítica.

Químicamente se puede observar como una combinación de:

desintegración, hidrogenación e isomerización. Es también una operación de tratamiento, desde el hidrógeno combinado hasta la eliminación de los contaminantes en la alimentación, tales como: azufre, nitrógeno, etc. El catalizador para este proceso puede ser a base de alúmina en conjunción con un agente de hidrogenación como el platino, níquel, molibdeno u óxido de tungsteno.

Los procesos comerciales de hidrodesintegración son operados con temperaturas entre 204 y 426 °C, presiones de 7 a 141 kg/cm², el consumo de hidrógeno depende de: la alimentación y el catalizador empleado.

El flujo del proceso consiste escencialmente de la mezcla de hidrógeno y alimentación, entonces se calienta y se pone en contacto con el catalizador en el reactor de lecho fijo a la presión parcial del hidrógeno especificada.

Entre los procesos que ofrecen las compañías licenciadoras se encuentran:

- H-Oil (Hydrocarbon Research Inc. y Texaco Development Corp.
- HC Unibon (Universal Oil Petroleum Inc.)
- Hydesintegración (Exxon Research and Engineering Co.)
- Hidroconversión (Linde AG)
- Hidrodesintegración (Institut Francais du Pétrole)

- Hidrodesintegración (BP International Ltd.)
- Isodesintegración (Chevron Research Co.)
- Isomax (Chevron Research Co.)
- Hidrodesintegración catalítica Esso (Esso Research and Development Co.)
- Lomax (Universal Oil Products Co. and Chevron Research Co.)
- Hidrodesintegración (M.W. Kellogg Co.)
- L.C. Fining (C-E Lummus)
- Pyrotol (Air Products and Chemical, Inc.)
- Unidesintegración (Union Oil Co. of Calif.)

En México se tiene el proceso H-Oil en la refinería de Salamanca, que a continuación se describe:

El H-Oil es un proceso de hidrodesintegración diseñado para transformar residuos de alto vacío, asfalto y extracción a fracciones más ligeras y más valiosas. El proceso incluye: desulfuración, demetalización, desnitrificación y una gran flexibilidad de la conversión.

Se aplica principalmente en la conversión de todo tipo de alimentación a productos destilables ligeros y crudos sintéticos: desulfurización y demetalización de otros residuales para servir de alimentación a FCC o a unidades coquizadoras, o para venderlos como aceite combustible con bajo contenido de azufre.

Las operaciones pueden ser variadas para las alimentaciones típicas: residuo atmosférico y de vacío principalmente mezlca en diferentes proporciones de residuos de vacío y atmosférico y una mezcla de residuo de vacío, atmosférico y extractos. No hay limitación en el contenido de metales en la alimentación como azufre o nitrógeno. Económicamente se puede mejorar alimentando residuo de vacío.

En todos los casos el lecho del reactor es usado para suministrar un flujo mayor del líquido para aumentar el lecho catalítico. El sistema asegura una distribución uniforme del líquido, a través del catalizador.

El diagrama de flujo de la figura 2.4 muestra la operación utilizando recirculación de fondos de vacío para convertir el 90 a 97.5% del residuo en materiales destilados. La operación con recirculación de fondos de vacío se derivó del proceso H Coal que fue desarrollado y sucesivamente probado con residuo de vacío en una planta piloto para el proceso H-Oil.

Las condiciones de operación se encuentran en el rango de 71 a 282 y de 399 a 454 °C con requerimientos de hidrógeno de 300 a 2000 pcs por barril de alimentación. Las condiciones exactas dependen de la carga y del producto que se desee obtener.

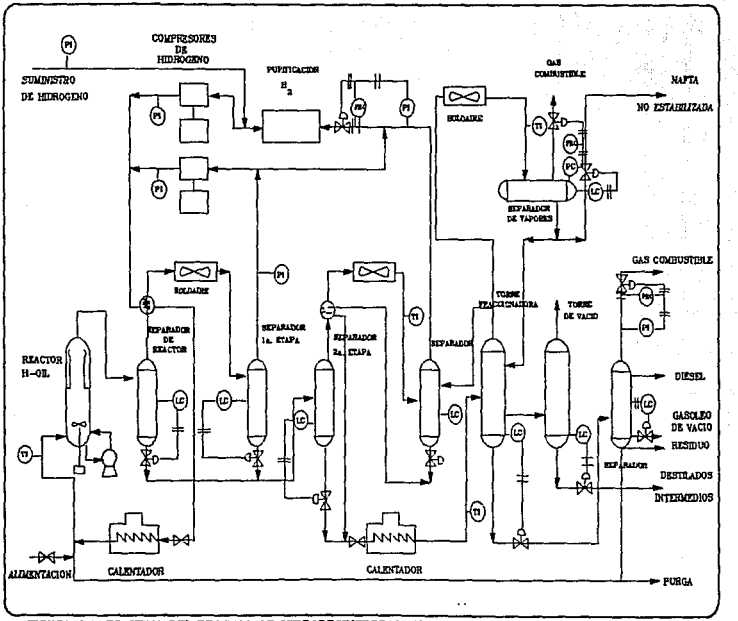


FIGURA 2.4. ESQUEMA DEL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACION DE RESIDUALES, H-OIL.

TABLA 2.4.- RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE HIDRODESINTEGRACION DE RESIDUALES

	%peso	%vol.	° API	S,% peso	N,ppm
Alimentación	100	100	6.5	4.4	0.35
Productos					
H_2S	3.2				
NH_3	0.2				
C_1-C_2	5.2				
C_3-204 °C	18.3	26.0	64	0.20	150
204-343 °C	26.0	31.0	33	0.86	670
343-523 °C	38.2	41.4	18	1.90	3070
523 °C	10.7	10.0	-3	3.24	7210
C4-523 °C	82.5	98.4	33	1.19	1666
Consumo de Hidrógeno pcs/barril					1,240

HIDROTRATAMIENTOS DE HIDROCARBUROS

El hidrotratamiento es un proceso útil en la purificación de fracciones de petróleo, éste se conoció hasta principios de 1930's y se desarrolló hasta mediados de los 1950's.

Las funciones del hidrotratamiento son: la remoción de compuestos de azufre y nitrógeno además de otras impurezas; la saturación con hidrógeno de olefinas y/o aromáticos y el endulzamiento de la hidrodesintegración.

El proceso desulfuriza, hidrogena y mejora la calidad de un amplio rango de corrientes de hidrocarburos. Este proceso reduce la cantidad de azufre de naftas hasta los niveles requeridos por las reformadoras que utilizan catalizador bimetálico. También puede ser usado para elevar la cantidad de materiales insaturados tales como desintegrados y para remover escencialmente todo el azufre, nitrógeno e impurezas olefínicas. Util en el endulzamiento y mejoramiento del color, estabilidad, calidades de combustión de kerosina, turbosina y combustible para aviones. Recientemente puede ser usado para producir diesel y turbosina de destilados procesados con alto contenido de aromáticos. La severidad del tratamiento depende de las propiedades de la alimentación y los requerimientos de calidad de los productos.

Los rendimientos son mejorados eliminando los problemas de: depósito de desechos causados por los mercaptanos, fenoles y tiofenoles; corrosión por azufre y se reducen ácidos orgánicos. El tratamiento con hidrógeno también ayuda a la recuperación de azufre y subsecuentemente reduce la contaminación del aire producida por los gases ácidos de azufre.

El catalizador más común para este proceso es el de cobalto molibdeno soportado en alúmina. La regeneración se lleva a cabo de 371 a 649 °C usando aire con vapor o gas combustible.

La vida del catalizador es de 2 a 5 años. Estos catalizadores se envenenan con carbón, azufre, nitrógeno y polímeros.

La alimentación es mezclada con la recirculación y el suministro de hidrógeno (de 50 a 90% mol de hidrógeno reformado y calentándose de 294 a 454 °C), se alimenta a el reactor de lecho fijo de 3.5 a 106 kg/cm². La variable espacio velocidad depende de las necesidades del proceso y varía entre 0.5 y 2.0 (volumen de carga por volumen de catalizador por hora).

El efluente es enfriado, separado de la recirculación del gas y se despoja del H_2S y ligeros.

La temperatura, el espacio velocidad, la presión parcial del hidrógeno influyen basicamente en el tratamiento. El consumo de hidrógeno para el tratamiento es generalmente menor de 200 pcs por barril de carga.

Por mencionar algunos de los procesos de las firmas licenciadoras, se tienen:

- Arosat (C-E Lummus)
- Hidrodesulfuración de destilados y mejoramiento del punto de humo (Institute Francais du Pétrole)
- Hidrotratamiento DFG (C-E Lummus)
- Aceites duotratados (ARCO Petroleum Products Co.)
- Ferrofining (British Petroleum International Ltd)
- Hidrodesulfuración de combustibles (Institute Francais du Petrole)
- GO-fining (Exxon Research and Engineering Co.)
- Gulfining (Gulf Research and Development Co.)
- Gulfinishing (Gulf Research and Development Co.)
- HGO-HDS (ARCO Petroleum Products Co.)
- Hidrogenación de naftas de pirólisis (MPN) (Engelhard Industries)
- Hidrotratamiento (Shell Development Co.)
- Hydrofining (British Petroleum International Ltd)
- Hydrofining (Exxon Research and Engineering Co.)
- Hydrogen finishing (Texaco Development Corp.)
- Hydrotratamiento de gasolina de pirólisis (Shell Develop-

ment Co.)

- RCD Unibon (Universal Oil Petroleum)
- Hidrotratamiento de desulfurización de residuos atmosférico y residuo de vacío desulfurizado (RDS y VRDS) (Chevron Research Co.)
- Resid HDS (Gulf Research and Development Co.)
- Residfining (Exxon Research and Engineering Co.)
- Mejoramiento del punto de humo (SPI) (Shell Development Co.)

ISOMERIZACION

Las aplicaciones actuales de la isomerización en la refinación del petróleo son las de proveer alimentación adicional a las unidades de alquilación o fracciones de alto número de octano para la mezcla de gasolinas. Directamente para cadenas parafínicas (n-butano, n-pentano, n-hexano) son convertidas a su respectivo isocompuesto mediante un proceso catalítico.

Altos rendimientos volumétricos (de 95 % o mayores) y de 40 a 60 % de conversión por paso son características de la reacción.

El catalizador (cloruro de aluminio, platino o metales nobles), el cual puede o no ser regenerable es empleado con

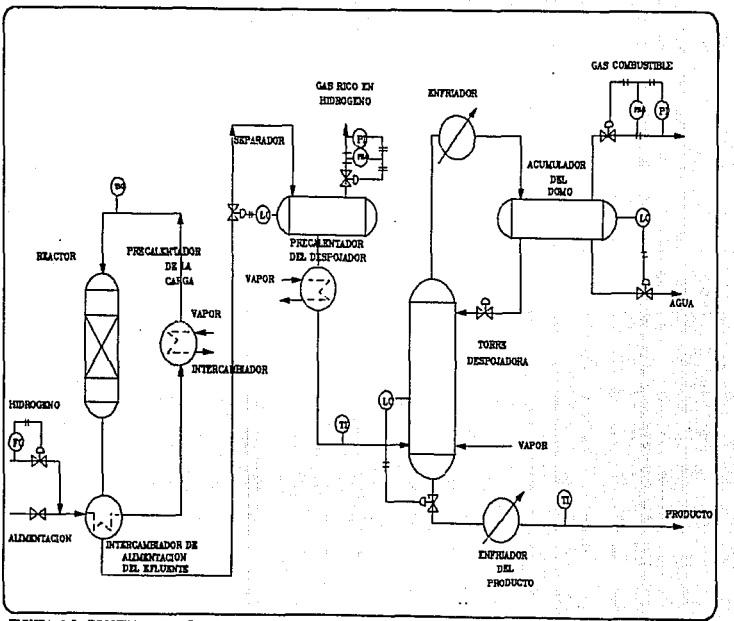


FIGURA 2.6. ESQUEMA DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO, HYDROFINING.

varios soportes en el lecho fijo o el líquido de contacto.

Las condiciones de operación de la reacción varían en un amplio rango dependiendo del proceso en particular y de la carga, de 37 a 482 °C y 10.6 a 70.6 kg/cm². El tiempo de residencia en el reactor es de 10 a 40 min. Los costos de operación varían de 30 a 50 centavos de dólar por barril.

El desarrollo de los procesos de isomerización con altas selectividades y conversiones es muy importante para la producción de combustibles de elevado número de octano para motores sin la incorporación de aditivos ambientalmente indeseables como el tetraetilo de plomo.

Entre algunos procesos de isomerización de los licenciadores se encuentran:

- Isomerate (Union Oil Co.)
- Isomate (Standard Oil Co..)
- Iso-Kel (M.W. Kellog Co.)
- PENEX (Universal Oil Products)
- Pentafining (Engelhard Industries Inc.)
- Butamer (Universal Oil Products)
- Butomerate (Union Oil Co.)
- Isomerización catalítica (Philips Petroleum Co.)
- Isomerización fase-líquida (Shell Development Co.)
- Hysomer y TIP (Proceso de isomerización total)(Union

Carbide Corp.).

Para ilustrar este proceso a continuación se describirá el Hysomer and TIP, correspondiente a el diagrama de flujo de la figura 2.6.

La firma licenciadora es Union Carbide Corp. Engineering Products and Process, y se aplica para elevar el número de octano (tanto Research como Motor) de fracciones de gasolina ligera.

En un proceso de hidroisomerización el cual se lleva a cabo en fase vapor, el reactor contiene el catalizador en un lecho fijo, el catalizador es de función dual que consiste de un metal noble soportado en una zeolita base.

Las especificaciones de la carga no son estrictas. La ejecusión óptima se puede obtener con hidrotratamiento de la carga C_5/C_6 con más de 10 ppm de azufre y 30 ppm de agua, sin embargo si la alimentación contiene arriba de 100 ppm de azufre, agua de saturación y un porcentaje pequeño de C_7 y aromáticos, o 15 % de naftenos puede ser procesado.

El proceso Hysomer puede ser integrado a una reformadora catalítica, obteniendo un ahorro sustancial de equipo.

Las condiciones de operación para este proceso catalítico, Hysomer son:

Temperatura, °C	232 - 287
Presión, kg/cm²	14 - 35.3
Espacio velocidad, vol/vol/h	1 - 3
Relación hidrógeno - hidrocarburo	1 - 4

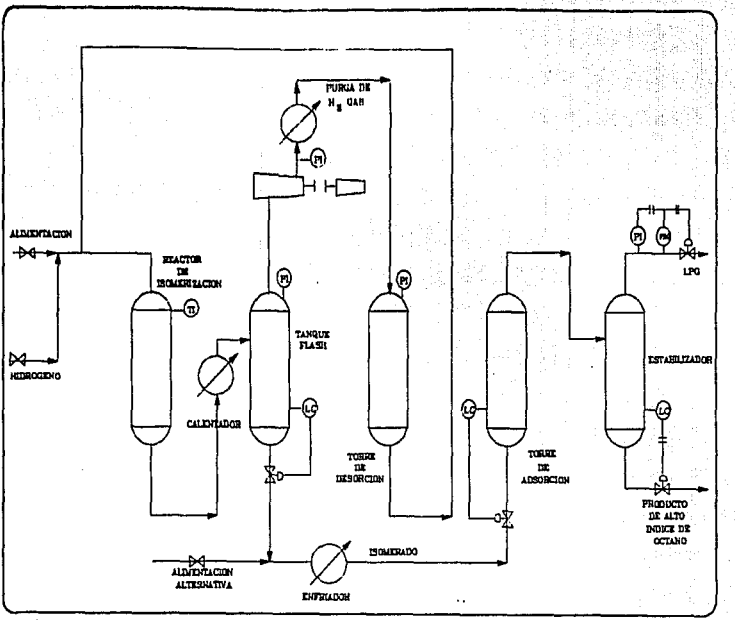


FIGURA 2.6. ESQUEMA DEL PROCESO DE ISOMERIZACION CATALITICA, HYSOMER Y TIP.
(PROCESO DE ISOMERIZACION TOTAL)

TABLA 2.6.- RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ISOMERIZACION CATALITICA

	Alimentación	PRODUCTO
Gravedad, °API	90	91
Destilación ASTM, °C		
TIE	32	--
TFE	65	--
Número de octano		
Research, claro	73.2	90.7
Sensibilidad, claro	----	2.0
C_5^+, rendimiento, %peso	----	97.0
Composición, % peso		
Butanos	.7	2.8
Isopentano	29.3	72
n-pentano	44.6	2.0
2,2 Dimetilbutano	0.6	5.5
2,3 Dimetilbutano	1.8	2.5
Metilpentenos	13.9	13.4
n-hexano	6.7	0.1
C_5/C_6 cíclicos	2.4	1.8

OXIDACION DE MERCAPTANOS

Es un proceso de endulzamiento desarrollado para convertir los mercaptanos a disulfuros por oxidación, es un tratamiento caústico con regeneración de sosa en presencia de un catalizador para el tratamiento de turbosina y/o querosina, proveniente de las plantas primarias en las diferentes refinerias.

Las instalación de dicha planta OXIMER, trae consigo un ahorro sustancial en el tratamiento de turbosina y/o querosina, puesto que estará sustituyendo a una planta de desulfurización de destilados intermedios; ya que los disulfuros reducen la susceptibilidad al tetraetilo de plomo de las corrientes de gasolina. Recientemente se ha tratado de darle mayor utilidad en la remoción de mercaptanos.

Este proceso es una combinación de procesos para la extracción de mercaptanos, endulzamiento de gasolina, turbosina y querosina. El proceso puede también operarse en forma aislada para la separación de los mercaptanos, ésto depende de los requerimientos de los productos.

El proceso OXIMER es de tecnología mexicana ya que fue desarrollado por el IMP, la aplicación de éste es para endulzar turbosina, kerosina y destilados medios, eliminando los ácidos nafténicos, H_2S y los mercaptanos, esta planta

consta de un tratamiento con sosa, de tal forma que el producto cumpla con las especificaciones en cuanto al contenido de mercaptanos.

La principal ventaja de este proceso es que puede efectuar una función dual: extracción de los mercaptanos y la conversión de los mercaptanos remanentes a disulfuros.

El proceso incluye dos secciones: Sección de prelavado en donde los ácidos nafténicos y ácido sulfhídrico contenidos en la carga, se extraen de la misma y la sección de oxidación, en la cual los mercaptanos se transforman a mercapturos y posteriormente a disulfuros orgánicos.

A continuación se describe la sección de oxidación que se ilustra en la figura 2.7 :

La turbosina o querosina proveniente del prelavado, se mezcla con sosa de recirculación de 19°Bé (14 % peso) conteniendo catalizador IMP de ftalocianina de cobalto sulfonada. A dicha mezcla se le inyecta una corriente de aire a control de flujo y se alimenta al mezclador de endulzamiento, donde los mercaptanos se transforman a mercapturos y pasan a la solución de sosa; inmediatamente se efectúa la reacción de oxidación catalítica de los mercapturos disueltos en la solución de sosa a disulfuros, regenerándose automáticamente la sosa, ya que los disulfuros

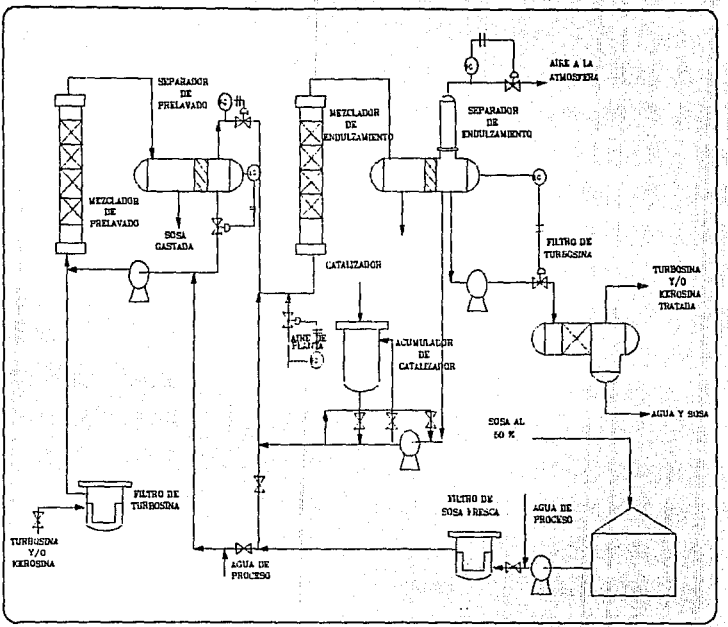


FIGURA 2.7 ESQUEMA DEL PROCESO OXIMER PARA TRATAMIENTO DE TURBOSINA Y/O KEROSINA

son insolubles en la solución de sosa y éstos se incorporan a la turbosina o querosina.

El efluente del mezclador estático pasa al separador de endulzamiento, en donde la sosa se extrae por el fondo y se recircula para mezclarse nuevamente con la turbosina o querosina dentro de especificaciones que se extrae como fase ligera del separador, pasa al filtro de arena eliminándole la sosa arrastrada.

El exceso de aire contaminado con trazas de disulfuros, se extrae a control de presión de este recipiente y se envía a la atmósfera.

El catalizador para el proceso OXIMER, es básicamente una sal de cobalto, insoluble en aceite, no corrosivo, se puede usar disuelto en solución caústica o sobre un soporte sólido conveniente, el costo del catalizador es menor cuando el catalizador es usado en forma sólida.

POLIMERIZACION

La polimerización es un proceso de conversión catalítica de gases de olefinas a productos líquidos de condensación, la alimentación consiste de propilenos y butilenos de las operaciones de desintegración, pueden ser una alimentación

mezclada para la producción de gasolina u olefinas selectivas para tetrámero y otros productos especiales. La alimentación es generalmente lavada con solución caústica y agua para remover los compuestos de azufre y nitrógeno.

La corriente de alimentación rica en olefinas se pone en contacto con el catalizador (ácido fosfórico, pirofosfato) de 149 a 218 °C y de 10.6 a 85 kg/cm², dependiendo de la alimentación y los productos que se deseen obtener. La reacción es exotérmica y la temperatura es regulada con un intercambiador. El sistema de estabilización y/o fraccionamiento separa a los saturados y los gases que no reaccionaron del producto. La conversión de 90 a 97 % de olefinas es obtenida. Es posible operar la planta para producir gasolina polimerizada y ésta se obtiene con un número de octano Research entre 93 y 99.

La tendencia actual en la operación de estas plantas es para la utilización de butilenos para alquilación, más que para la polimerización, debido a la superioridad de isoparafinas sobre olefinas.

Entre los procesos que tienen las firmas licenciadoras están:

- Polimerización California (Chevron Research Co.)
- Condensación de ácido fofórico sólido (Universal Oil

Products Co.)

- Polimerización ácida (Chevron Research Co.)

En la figura 2.8 se presenta el diagrama de flujo del proceso de polimerización que a continuación se describe:

La compañía licenciadora es Chevron Reesearch Co., y se aplica para la conversión de C_3 y/o C_4 a olefinas.

La carga es polimerizada entre reactores que están cargados con pentóxido de fósforo como catalizador; los productos obtenidos en la reacción son alimentados a un sistema de fraccionamiento, donde se separan el polímero ligero y el polímero pesado del tetrámero (dodecileno).

Las condiciones de reacción son: temperatura entre 149 y 204 °C, presión de 10.6 a 42 kg/cm². Es posible tener 90 % a 95 % de conversión de olefinas y rendimientos de 93 (propileno) a 99 (butileno).

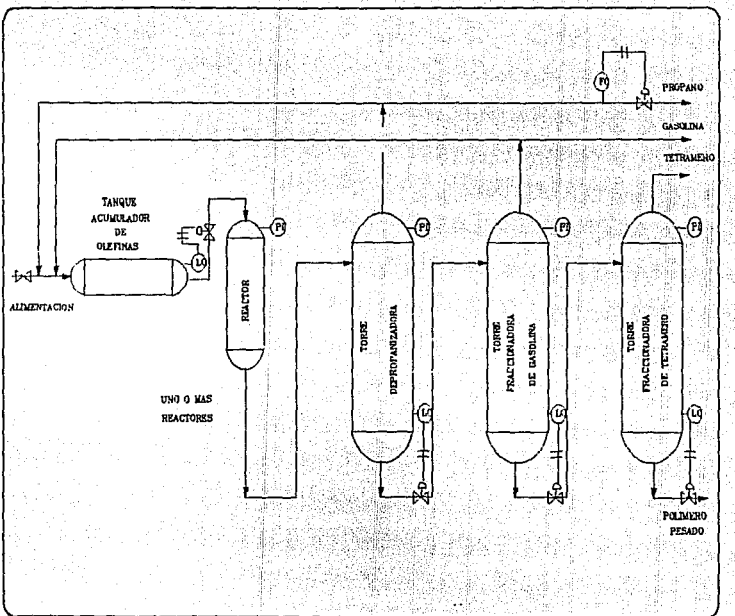


FIGURA 2.8. ESQUEMA DEL PROCESO DE POLIMERIZACION CATALITICA.

TABLA 2.8.- CARACTERISTICAS DE LAS ALIMENTACIONES TIPICAS

	Tetrámero	Polímero Ligero	Polímero Pesado
Peso específico, 20/4 °C	0.722	0.720	0.878
°API	50.9	64.0	28.9
Azufre	0.019	0.008	0.065
Temp. Inflamación °C	60	----	94
Indice de octano	89.2	71.6	----
TIE, °C	175	53	275
TFE, °C	248	197	390

REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS

Es un proceso catalítico para elevar el número de octano de: naftas y productos de las unidades de desintegración catalítica o térmica, el producto es usado como combustible de automotores o de aviación, también para uso en las plantas de petroquímica o como fuente de hidrocarburos aromáticos. En este proceso la volatilidad es incrementada y el contenido de azufre es reducido.

La nafta de carga a las unidades de reformación típicamente contienen parafinas de seis a once átomos de carbono, compuestos nafténicos y aromáticos. Cuando el reformado es requerido como combustible para motores la alimentación, incluye un rango completo de hidrocarburos del C_6 a C_{11}, con lo que se logre aumentar grandemente la cantidad de gasolina producida, si es requerido producir aromáticos entonces la nafta a procesar contiene un rango más específico de hidrocarburos (C_6 a C_8).

La reformación catalítica se hace para rearreglar las moleculas de tal forma que el producto esté en el rango de ebullición de la gasolina, y darle así una alta calidad antidetonante. Los subproductos del proceso son hidrógeno de alta pureza, el cual es empleado en el hidrotratamiento de diferentes cortes de hidrocarburos (incluyendo la carga a la plata); gas (metano y etano) empleado como combustible y gas

(propano y butano) el cual se comercializa como gas LP.

El catalizador generalmente usado en la reformación catalítica es bimetálico, los cuales son de función dual, la superficie debe tener un carácter metálico y un ácido, este último es el responsable de la formación de iones carbonio y el otro de la abstracción del hidrógeno de los hidrocarburos. Un catalizador utilizado actualmente es el Pt/Re. Los catalizadores bimetálicos han demostrado mejor actividad, estabilidad y selectividad que los catalizadores hechos únicamente con platino, siendo posible aumentar la carga y obtener números de octano más altos, así como también mayores rendimientos líquidos, la unidades se trabajan a menor presión y se tienen corridas más larges. Operacionalmente, la actividad del catalizador se mantiene durante un largo periodo mediante un adecuado balance de humedad y cloruros presentes en el sistema, así como manteniendo niveles bajos de contaminantes presentes en la carga.

La composición de la alimentación, su pretratamiento, la selectividad del catalizador y la severidad de las condiciones de operación, (presión, temperatura, espacio velocidad y relación de recirculación de hidrógeno) determinan la distribución de los productos.

Las condiciones de operación varían en los rangos de 482 a 538 °C, en referencia a la temperatura de entrada a los

reactores, 0.7 a 5.0 v/h/u (espacio velocidad) y de 3 a 10 moles de gas por mol de nafta, la recirculación de gas depende del tipo de proceso y del catalizador empleado.

La operación de reformación comercialmente surgió en la 2a. Guerra Mundial, para la producción de: componentes de aviación de alto octano y químicos para emplearlos en la obtención de explosivos.

Entre los procesos que presentan las firmas licencladoras se localizan:

- Catforming (Atlantic Refining Co.)
- Houdriforming (Houdry Process and Chemical Co.)
- Platforming (Universal Oil Products Co.)
- Platinum Reforming (PR) (Socony Mobil Oil Co.)
- Hydroforming (Esso Research Co. Standar Oil Co. and M.W. Kellog Co.)
- Powerforming (Esso Research Co.)
- Ultraforming (Standar Oil Co.)
- Hiperforming (Union Oil Co. of California)
- Thermofor Catalytic Reforming (TCR) (Secony Mobil Oil Co.)
- Fluid Hydroforming (M.W. Kellog Co.)
- Iso Plus Houdriforming (Houdry Process and Chemical Co.)
- Rexforming (Universal Oil Co.)
- Reformación catalítica y Magnaforming (Engelhard Corp.)
- Reformación catalítica de naftas (IMP)

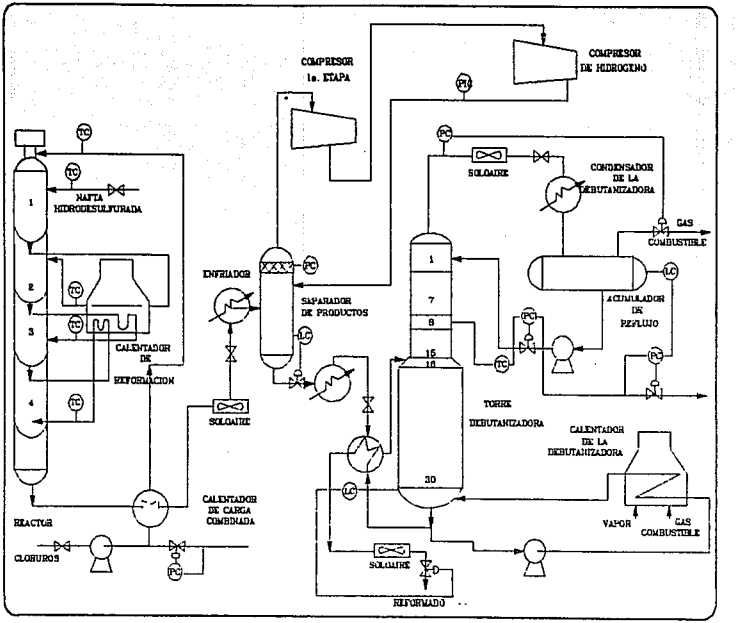


FIGURA 2.9. ESQUEMA DEL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS, IMP.

En la figura 2.9 se muestra el diagrama de flujo del proceso de Reformación Catalítica y de naftas que a continuación se describe:

Este proceso trabaja con licencia del Instituto Mexicano del Petróleo.

La carga es la nafta proveniente de: hidrodesintegración, hidrotratamiento catalítico y naftas de coquizadoras que pueden ser aprovechadas. El rango de ebullición de la alimentación está entre 70 y 216 °C máximo, puede ser fijada a las condiciones requeridas por la refinería.

La reformación catalítica se basa en el uso de un amplio rango de catalizadores para obtener la variedad deseada de productos y los requerimientos de operación. La serie de catalizadores de platino es recomendable para condiciones de severidad bajas. La serie de catalizadores bimetálicos proporciona mayor actividad y estabilidad, usándose en unidades donde se requieren severidades altas en la operación obteniéndose así corridas más largas.

La carga al reactor se mezcla con una corriente de hidrógeno de recirculación, la mezcla calentada es la alimentación de los reactores de reformación. Hay calentadores entre cada uno de los reactores para suministrar el calor necesario de las reacciones endotérmicas. Después

del intercambio de calor, el efluente del último reactor entra al separador de baja presión y se separa el gas rico en hidrógeno condensado de los hidrocarburos.

El exceso de hidrógeno se suministra a las unidades de hidrotratamiento y se usa también como gas combustible.

El cloro y el condensado se inyectan antes y despues respectivamente, del cambiador de la carga combinada para mantener el balance cloro-agua del catalizador. El cloro generalmente está en forma de un cloruro orgánico tal como el dicloruro de propileno (PDC) diluido con reformado que se almacena en el tanque. Del mismo modo, condensado o alcohol ya sea metílico o isobutílico se almacena para ser inyectados al sistema. Las inyecciones de cloro y agua son bombeadas por corrientes separadas.

El efluente del reactor 1, es recalentado en la segunda celda del calentador de reformación y fluye a través del reactor 2 de reformación, de la misma forma que fluyó en el reactor 1. Similarmente el efluente del reactor 2 de reformación se calienta en la tercer celda y el efluente del reactor 3, también es calentado en la cuarta celda del calentador de reformación antes de que fluya a los reactores 3 y 4 respectivamente. La temperatura del reactor es de 500 °C y a presión de 14 Kg/cm².

Todo el calor proporcionado a la carga del reactor se consume; por lo que el material de salida tiene una temperatura menor a la de entrada. El efluente del último reactor libera un poco de calor en el cambiador de carga combinada. El efluente sale del cambiador fluye al condensador de productos, soloaire. Una vez condensado va al separador de baja presión. En este separador el efluente es separado en dos fases. La fase gas parte se mezcla con la carga combinada para alimentarse al reactor 1 y la otra parte se manda a un compresor que aumenta un poco más la presión, la corriente de salida se divide una parte se regresa al separador de productos y la mayor parte se manda a las plantas de hidrotratamiento.

La fase líquida del tanque flash va a un precalentador de carga a la torre desbutanizadora elevando así la temperatura de la corriente, para posteriormente pasar al calentador de carga a la torre ya con la temperatura de 260 °C entra a la torre se efectúa una separación de fases, la fase gas sale pasa a un soloaire y a un segundo condensador de la desbutanizadora y va al tanque acumulador de reflujo donde se bombea el líquido a la torre y el gas se va como gas combustible a almacenamiento. La fase líquida se bombea al calentador de fondos de la butanizadora y se incorpora como alimentación a la torre, la otra parte de la fase líquida se pasa por un intercambiador, cede calor y se va a un soloaire enviándose posteriormente a tanques este

reformado.

Los rendimientos de este proceso son:

Alimentación	
Rango de ebullición, °C	128 - 204
Composición, % Vol.	
Parafinas	55.0
Naftenos	34.4
Aromáticos	10.6

TABLA 2.9.- RENDIMIENTOS DE LA REFORMACION CATALITICA A TRES DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION

Presión (promedio) del reactor, kg/cm²	177	121	66
Número de octano RON	100	100	100
Productos.			
H_2, % peso	2.5	2.8	3.1
C_1, % peso	1.3	1.1	0.7
C_2, % peso	2.8	2.0	1.3
C_3, % peso	4.2	3.1	2.0
i C_4, % Vol.	3.0	2.2	1.4
n C_4, % Vol.	4.1	3.0	2.0
C_5, % Vol.	78.9	81.5	84.0
C_5, % peso	83.7	87.0	90.3

RECUPERACION DE AZUFRE

Se utiliza el proceso Claus, para recuperar azufre a partir del ácido sulfhídrico que se obtiene en la regeneración de amina de los procesos de desulfurización de gases o líquidos.

El ácido sulfhídrico es parcialmente oxidado en una caldereta, donde además es aprovechado el calor de combustión para producir vapor. Los gases obtenidos, son pasados a través de una cama de catalizador (alúmina) donde se produce azufre. El azufre es separado por condensación y se recibe en una fosa, de donde es embarcado en forma líquida por los consumidores, o se bombea a un patio especial para que se enfrie y se solidifique.

En la figura 2.10 se muestra un diagrama de flujo típico del proceso de recuperación de azufre.

La compañía Amoco Production Co. licencia a este proceso, éste es usado convencionalmente en la recuperación de azufre, en éste el gas ácido es quemado en el horno. El proceso Claus es aplicado en corrientes que contienen aproximadamente del 2-20 % mol de ácido sulfhídrico. Otros componentes en el gas alimentado pueden incluir dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros, nitrógeno, etc.

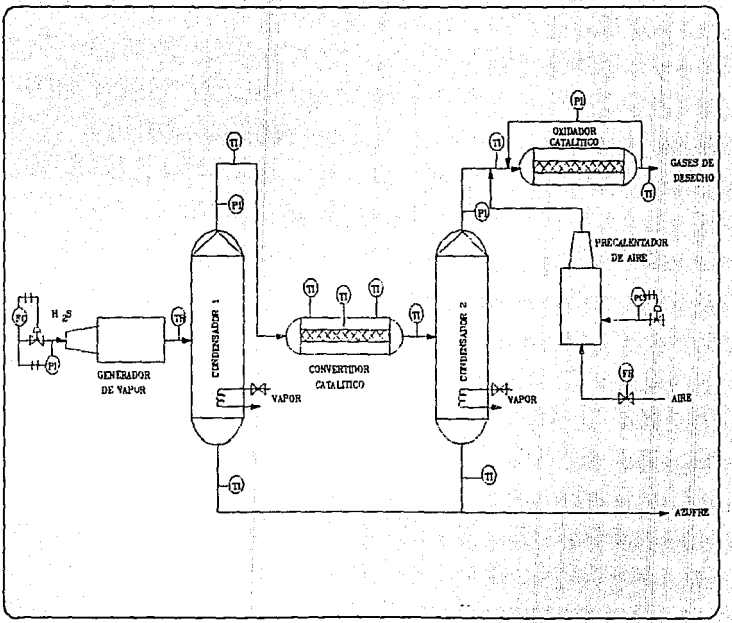


FIGURA 2.10. ESQUEMA DEL PROCESO DE RECUPERACION DE AZUFRE.

La corriente alimentada a el proceso es una mezcla de gas ácido y aire. El gas ácido (que puede provenir del sistema convencional de amina o de otra fuente) es dividido en dos partes, una es alimentada a el quemador y la otra se alimenta a el reactor catalítico. El aire se alimenta a el quemador para convertir la mayor parte de el ácido sulfhídrico o dióxido de azufre. Una corriente de recirculación de azufre líquido es: bombeada a el quemador y mezclada con aire en el mismo horno (caldereta).

El porcentaje de azufre recuperado es determinado principalmente por: el contenido de H_2S de la entrada de alimentación ácido, el equilibrio termodinámico en el reactor y las condiciones de operación del condensador. Los valores típicos están en el rango de 70 a 90 % .

TABLA 2.10.- SELECTIVIDAD TIPICA DEL PROCESO CLAUS DE RECUPERACION DE AZUFRE

	% de H_2S a la entrada Azufre básico
H_2S a SO_2	5.24
COS a CS_2	0.06
Otros	4.80
Pérdidas totales	11.10
A fosa	88.90

Es posible obtener altas recuperaciones cuando sea requerido, modificando las condiciones de operación del condensador o adicionanado otros equipos en la unidad básica.

SELECCION DEL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA DE LECHO FLUIDIZADO (FCC) DE GASOLEOS

El sistema actual de refinación mexicano, consta de seis refinerías y dos más enclavadas en complejos petroquímicos, las cuales se encuentran distribuidas estratégicamente en el territorio nacional. Con esta infraestructura de procesamiento, México está procesando actualmente una mezcla de crudos de 29.4 °API, con 35 % de crudo Maya pesado y en consecuencia una mezcla más pesada que el cruco que se proceza en Estados Unidos y aún más pesada todavía en comparación con las mezclas que procesan en Europa y Japón; éstas últimas más ligeras igual que el crudo Istmo mexicano. El procesamiento de crudo Maya pesado en México es natural para un país explotador del mismo, porque abate el costo de la materia e incrementa la productividad, ya que se libera crudo Istmo de mayor valor para el mercado internacional. Si se procesara solamente crudo ligero en las plantas, el rendimiento calculado de residuales sería del orden del 20 % .

Nosotros deberíamos procesar más crudo Maya, pero con

esto se verían afectados los rendimientos básicamente de productos destilados, siendo necesario cambiar la estructura productora de residuales (hydrocracking), así como también los procesos de coque, flexicoque, teniéndose la necesidad de modificar desde las plantas primarias y consecuentemente se tiene que alterar la metalurgia de los equipos como: calentadores, los fondos de las torres atmosféricas y de vacío, los circuitos de fondos de las mismas torres de vacío. Siendo una metalurgia con mayor contenido de cromo, básicamente estos cambios son estrictamente aleaciones y no recubrimientos.

Un criterio muy importante en la selección del proceso se deriva a partir de lo que se quiere obtener y actualmente se quieren obtener los productos de mayor valor agregado, en este momento un producto de alto valor agregado y de mayor consumo en el mercado es la gasolina.

La desintegración catalítica tiene como objetivo principal la conversión de gasóleo a gasolina, mediante este proceso se obtiene un alto rendimiento de este producto con un alto número de octano de la misma sin la consecuente producción de gasóleo pesado de bajo valor agregado.

Viendo la refinación desde el punto de vista de material procesado, la desintegración catalítica de gasóleos es uno de los más relevantes, ya que transforma grandes volúmenes de

materia prima provenientes del gasóleo pesado atmosférico, el gasóleo ligero de vacío y el gasóleo pesado de vacío, así como los gasóleos obtenidos en la planta reductora de viscosidad, además la desintegración catalítica es también el proceso que más catalizador consuma, de todos los procesos de refinación, aproximadamente 9,000 toneladas/año. Actualmente el sistema de refinación trabajó con una planta de desintegración catalítica de gasóleos en cada refinería, aunque en las refinerías de Minatitlán y Salamanca hay dos plantas de este proceso (una FCC y TCC). Por lo que México cuenta con 8 plantas en total de este tipo, siendo las tecnologías de éstas últimas las siguientes:

- 4 "FCCU" Orthoflow, M. W. Kellog Co.
- 2 "TCC" Thermofor, Mobil Oil Co.
- 1 "FCCU" Modelo IV, Esso Research and Engimineering Co.
- 1 "FCCU" Universal Oil Products.

La capacidad instalada de este proceso en México es de 227,000 barriles/día de carga y capacidad promedio de proceso de 210,000 barriles/día de carga, se estima que entre el 35 y 40 % del total de gasolina producida proviene de este proceso.

Las fracciones ligeras que se encuentran en el rango de ebullición de 200 a 340 °C son materia prima para plantas de desintegración catalítica, básicamente para obtener

olefinas ligeras, etileno y propileno. Para los residuos primarios deben de usarse técnicas de preparación de la alimentación para eliminar sales y asfáltos antes de las operaciones de desintegración catalítica.

Las fracciones con rango de ebullición de 350-500 °C son hicarburos denominados comúnmente gasóleos y su desintegración es la que se efectúa en las plantas "FCCU" (Fluid Catalytic Cracking Units).

No hay ningún proceso que a partir de gasóleo produzca más gasolina que el de desintegración de gasóleos tipo fluido, estas plantas fueron diseñadas para producir gasolina de alto octano lo que no quiere decir que no tengan estas unidades gran flexibilidad y versatilidad en las condiciones de operación, de tal forma que se puede variar el grado de la desintegración para obtener más o menos de un producto específico. De estas plantas se obtiene una gama de productos que va desde el gas seco hasta hidrocarburos pesados, aunque su función principal es para obtener gasolina, también se obtienen otros productos como gas seco (algo de metano, etano y etileno), cantidades importantes de gases licuados (propano-propileno y butano-butileno), en algunas catalíticas la nafta pesada del rango de la kerosina (220 °C - 300 °C), aceite cíclico ligero (destilado en el rango del diesel, este aceite es materia prima para la obtención del diesel; sin embargo, para producirlo hay que

hidrodesulfurar el aceite y saturar las olefinas con hidrógeno), diluente para el combustóleo, aceite decantado que se emplea para la fabricación de negro de humo o como combustóleo y fondos (subproducto que se trata de disminuir). Una herramienta con la que se cuenta para dirigir la reacción es el tipo de catalizador.

La desintegración catalítica representa el más grande paso que haya dado la industria del petróleo en los procesos de refinación, este proceso es utilizado en la fabricación de gasolinas para automóviles principalmente, en la actualidad es una de las más grandes industrias y permite este proceso producir combustible de alta calidad sin pérdida en la producción.

Antes de las Desintegradoras Catalíticas Tipo Fluido (FCC,Fluid Catalytic Cracking), existieron las Desintegradoras Catalíticas Thermofor (TCC Thermofor Catalytic Cracking), pero las FCC's demostraron que proporcionaban principalmente:

- mayores rendimientos,
- menores costos de mantenimiento,
- mayor facilidad en su puesta en marcha,
- operación más estable,
- corridas más largas y
- mayor rendimiento de productos ligeros,

entre las ventajas más relevantes. Actualmente no todas las TCC's han dejado de operar, algunas han sido convertidas a FCC, se les han hecho modificaciones a las plantas y en éstas se utilizan también catalizadores de la nueva generación (catalizadores zeolíticos).

Aunque los rendimientos dependen de varios factores como lo son: calidad de la carga, precalentamiento de la carga, condiciones de operación, entre otros, la tabla 2.11 muestra una distribución típica de rendimientos de gasóleos de desintegración catalítica.

TABLA 2.11.- DISTRIBUCION TIPICA DE RENDIMIENTOS DE GASOLEOS DE DESINTEGRACION

Rendimiento gasóleo total	16.5 % peso
Producto	% peso
Hidrógeno	0.1
Metano	1.3
Etileno	0.6
Etano	1.9
Propileno	2.7
Propano	2.3
Butilenos	4.0
Butanos	3.6
Gas licuado	12.6
Gasolina	60.0
Aceite cíclico	17.5
Residuo catalítico	6.0

Cuando el crudo era barato las refinerías tenían baja capacidad de desintegración, por lo que no les interesaba la producción de gasóleos. Sin embargo ahora a los procesos de desintegración se investigan para incrementar la capacidad de procesamiento y hacerles las modificaciones que redituen grandes beneficios económicos.

Otra de las importantes razones por las que es necesario estudiar la desintegración catalítica, es porque las unidades FCC generalmente son las que más contribuyen al volumen total de contaminantes atmosféricos, por lo que también se ha trabajado en la eliminación de las emisiones de SO_2, SO_3, NO_x y CO de las chimeneas.

Hay una tendencia universal hacia la eliminación de los compuestos de plomo en las gasolinas. Por lo que los refinadores necesitan aumentar el número de octano Research (RON) de muchas de las gasolinas con otras formas alternas que no sean adicionando el tetraetilo de plomo como anteriormente se usaba, es importante resaltar el número de octano de la gasolina de desintegración porque se llega a obtener de 91 RON que casi cumple con la normatividad de la gasolina Magna-Sin.

Las cualidades superiores de la gasolina obtenida en la desintegración compensan con creces la alta inversión y los altos costos de operación de la desintegración

catalítica, lo que ha hecho que éste sea un proceso importante actualmente y dominante en lo futuro.

Además el desarrollo de los métodos de aplicación y manejo de catalizadores en la producción de gasolina, ha llegado a ser fundamentalmente sobresaliente para toda la industria química así como también para la industria del petróleo. El proceso tiene una amplia variedad de nuevas técnicas de ingeniería desarrolladas específicamente para plantas de desintegración, siendo éstas el resultado del perfeccionamiento de la destilación y de la desintegración térmica del crudo.

En los párrafos anteriores, se ha expuesto ampliamente la gran relevancia del proceso de Desintegración Catalítica de Lecho Fluidizado de gasóleos, por lo que éste se encuentra ubicado como una de los principales procesos en todas las refinerías.

CAPITULO III

DESCRIPCION DEL PROCESO CATALITICO SELECCIONADO

DESCRIPCION DE LA FCC DE LA REFINERIA DE CD. MADERO

El proceso que será descrito a continuación es el de la unidad de Desintegración Catalítica Tipo fluido (FCC) Modelo IV de la refinería de Madero licenciada por la Esso Research and Engineering Co., con capacidad de procesamiento de 43,000 barriles/día de carga, siendo la de mayor capacidad de todo el sistema.

Este tipo de proceso como ya se mencioné anteriormente tiene como función la desintegración de los gasóleos de vacío y el gasóleo pesado primario, con el objeto de obtener productos de: menor peso molecular, mejor calidad y mayor demanda en el mercado. Este proceso consta de varias secciones las cuales son:

- Desintegración Catalítica Fluida,
- Fraccionamiento Primario,
- Recuperación de Gases,
- Tratamiento con Dietanolamina,
- Tratamiento Cáustico,
- Eliminación de aguas ácidas y sosa gastada,
- Caldera para el aprovechamiento del calor de combustión,
- Compresión,
- Carbonatadora.

Los productos que se obtienen son: gas seco, gasolina

debutanizada, nafta pesada, aceite cíclico ligero, aceite cíclico pesado, mezcla propano-propileno, mezcla butano-butileno, combustible gaseoso, ácido sulfhídrico y alquitrán catalítico.

Procederemos a describir únicamente la sección de desintegración de gasóleos, que corresponde al diagrama del flujo de la figura 3.1, siendo ésta la sección más importante.

La sección del Reactor-Regenerador a su vez se subdivide en:

- Reactor
  1) elevador de carga (riser)
  2) reacción
  3) zona de agotamiento
  4) placa perforada
  5) ciclones
  6) cámara "anticoking"
  7) cámara plena
  8) línea de transferencia
  9) rejilla

- Regenerador
  1) línea de transferencia
  2) cámara plena

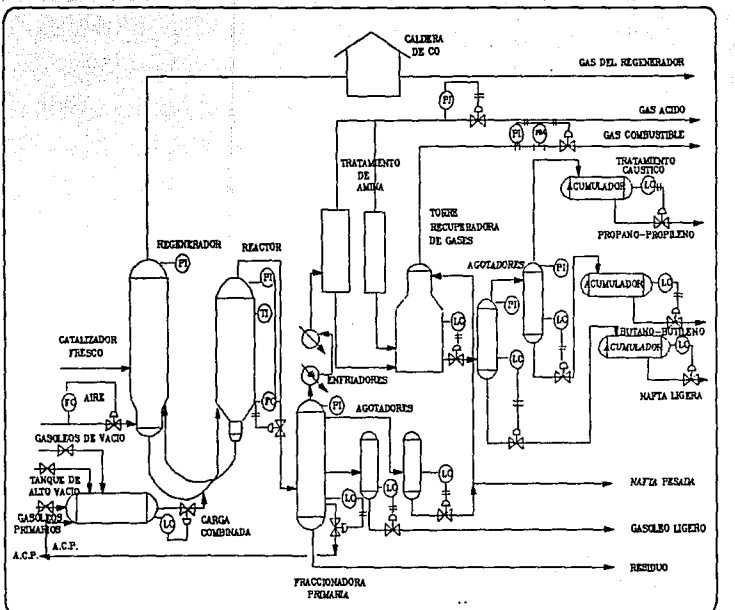


FIGURA 3.1. ESQUEMA DE LA PLANTA FCC DE LA REFINERIA DE CD. MADERO

3) ciclones primarios

4) ciclones secundarios

5) regeneración

6) placa perforada

7) horno entrada de aire

8) elevador de carga

9) pozo de derrame

- "U" de catalizador regenerado

1) válvulas hidráulicas

2) inyección de vapor

3) "blast steam".

La carga al reactor, precalentada a 218 °C y 0.68 kg/cm² entra antes del elevador de carga mediante las boquillas distribuidas uniformemente, esta alimentación es atomizada con vapor para dar 1 % peso de vapor con respecto a la carga.

En el elevador de carga entran en contacto íntimo el hidrocarburo y el catalizador regenerado llevándose a cabo la desintegración catalítica, por lo cual se debe mantener una relación de catalizador-aceite de 8 y una velocidad del catalizador de 23 ton/min lo que proporciona condiciones óptimas de operación y conversión.

La mezcla de productos de reacción, catalizador y vapor chocan en una placa (mesa invertida), para separar en la

placa perforada los productos de reacción y vapor de agua que flashean hacia el domo del recipiente y el catalizador baja al fondo del mismo hacia la zona de agotamiento.

Por un lado los hidrocarburos que van al domo pasan por los 13 ciclones primarios, los cuales separan las partículas de catalizador arrastradas en los hidrocarburos, el catalizador es recuperado mediante las piernas de los ciclones y depositado en la placa perforada.

Los ciclones descargan a los hidrocarburos en la cámara plena y de ahí el conjunto de gases van como carga a la torre fraccionadora a través de la línea de transferencia. En esta cámara plena se tienen 5 válvulas de relevo a la atmósfera.

La cámara "anticoking" tiene una serie de válvulas conectadas a la zona de vaporización y su función es el amortiguamiento de presiones súbitas.

Por el lado contrario el catalizador gastado (con depósito de carbón e hidrocarburos) pasa a la zona de agotamiento donde hay 17 niveles de bafles y en la parte inferior unos inyectores de vapor de agotamiento, todo lo anterior es con el fin de eliminar todo el hidrocarburo del catalizador gastado que va al regenerador mediante la "U" de gastado.

3) ciclones primarios

4) ciclones secundarios

5) regeneración

6) placa perforada

7) horno entrada de aire

8) elevador de carga

9) pozo de derrame

- "U" de catalizador regenerado

1) válvulas hidráulicas

2) inyección de vapor

3) "blast steam".

La carga al reactor, precalentada a 218 °C y 0.68 kg/cm² entra antes del elevador de carga mediante las boquillas distribuidas uniformemente, esta alimentación es atomizada con vapor para dar 1 % peso de vapor con respecto a la carga.

En el elevador de carga entran en contacto íntimo el hidrocarburo y el catalizador regenerado llevándose a cabo la desintegración catalítica, por lo cual se debe mantener una relación de catalizador-aceite de 8 y una velocidad del catalizador de 23 ton/min lo que proporciona condiciones óptimas de operación y conversión.

La mezcla de productos de reacción, catalizador y vapor chocan en una placa (mesa invertida), para separar en la

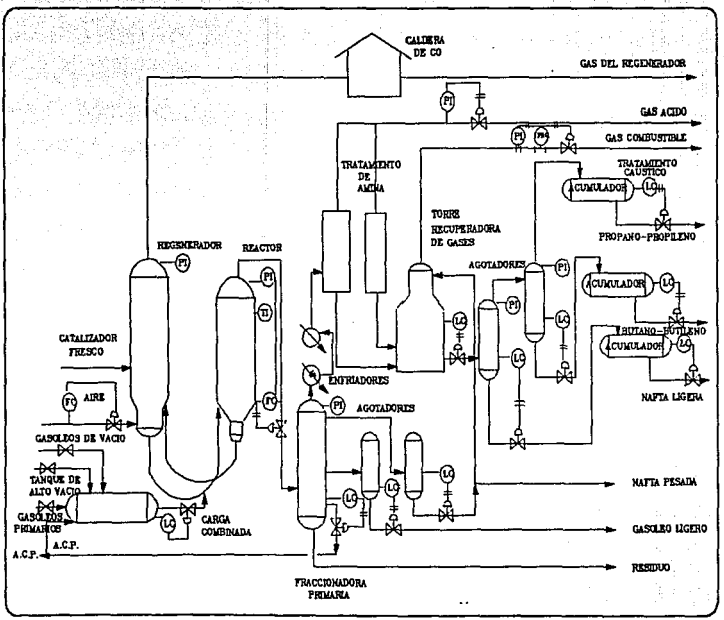


FIGURA 3.1. ESQUEMA DE LA PLANTA FCC DE LA REFINERIA DE CD. MADERO

placa perforada los productos de reacción y vapor de agua que flashean hacia el domo del recipiente y el catalizador baja al fondo del mismo hacia la zona de agotamiento.

Por un lado los hidrocarburos que van al domo pasan por los 13 ciclones primarios, los cuales separan las partículas de catalizador arrastradas en los hidrocarburos, el catalizador es recuperado mediante las piernas de los ciclones y depositado en la placa perforada.

Los ciclones descargan a los hidrocarburos en la cámara plena y de ahí el conjunto de gases van como carga a la torre fraccionadora a través de la línea de transferencia. En esta cámara plena se tienen 5 válvulas de relevo a la atmósfera.

La cámara "anticoking" tiene una serie de válvulas conectadas a la zona de vaporización y su función es el amortiguamiento de presiones súbitas.

Por el lado contrario el catalizador gastado (con depósito de carbón e hidrocarburos) pasa a la zona de agotamiento donde hay 17 niveles de bafles y en la parte inferior unos inyectores de vapor de agotamiento, todo lo anterior es con el fin de eliminar todo el hidrocarburo del catalizador gastado que va al regenerador mediante la "U" de gastado.

El flujo de catalizador gastado del reactor hacia el regenerador se dá con la variación de la densidad del catalizador mediante la inyección de vapor a lo largo de la "U".

El catalizador gastado entra al regenerador de la fase densa, sobre la placa perforada. En este punto se inyecta por debajo de la placa perforada para soportar la cama de catalizador y a su vez para el quemado de carbón en el catalizador.

La distribución de aire a la placa perforada es mediante un hongo o balón donde su interior se inyecta el aire y sale de éste en forma uniforme.

En el extremo opuesto a la entrada de catalizador gastado a la placa perforada se localiza el pozo de derrame en el cual el catalizador sin carbón cae al tener una altura determinada de catalizador, éste va hacia al reactor a través de la "U" de regenerado y al igual que la "U" hasta la entrada al levantador de carga. De esta forma se completa el ciclo reactor-regenerador.

Es de hacer notar que el regenerador tiene sus entradas de catalizador fresco a la altura de la placa perforada, esta reposición es de 6 ton/dia, así como una serie de termómetros que nos dan un perfil de temperaturas a lo largo del

recipiente.

En la parte superior del regenerador se tienen 26 ciclones, 13 son ciclones primarios y 13 son ciclones secundarios, los cuales recuperan los finos del catalizador arrastrados en los gases de combustión, ésto es con la finalidad de disminuir la contaminación ambiental por sólidos en suspensión.

La cámara plena es el domo del recipiente por el cual salen los gases de combustión a la línea de transferencia, en ésta se localizan 2 válvulas hidráulicas que tienen como función controlar la presión diferencial entre el reactor-regenerador (más alta en el reactor), ésto con el fin de ayudar a la circulación del catalizador en el sistema reactor-regenerador.

La sección reactor-regenerador tiene su sistema de protección, el cual consiste principalmente en dos válvulas hidráulicas localizadas cada una en las "U"'s de catalizador regenerado y gastado.

Su acción es de dos posiciones, su principal objetivo es evitar que el hidrocarburo llegue al regenerador, ésto es para eliminar el triángulo del fuego (combustible, aire y fuente de ignición). Lo que se puede regenerar por la inversión de la presión diferencial del sistema, provocando

que se invierta la circulación del catalizador.

MECANISMO DE REACCION DE LA DESINTEGRACION CATALITICA

Después de haber descrito el proceso de desintegración, ahora pasaremos a el problema de determinar la naturaleza del mecanismo de reacción, la dificultad radica en la problemática de describir y probar las precisas características ácidas de los enlaces de sílice-alúmina que tienen los catalizadores amorfos. Sin embargo, el uso de zeolitas (silicatos cristalinos de alúmina), en los modernos catalizadores de desintegración han mejorado los métodos fundamentales de investigación ya que ahora es posible usar la cristalografía y otros sistemas para determinar la naturaleza de los enlaces químicos.

La desintegración catalítica posiblemente, empieza con las olefinas. La olefina puede recibir un átomo de una parafina y así convertirse en un "ión carbonio" (parafina deficiente en electrones de hidrógeno) a tiempo que la parafina se trunca en ión carbonio. Una vez que la mezcla resultante de la reacción hay iones carbonio, éstos pueden reaccionar de diferentes maneras, ya sea desintegrando los enlaces β en los átomos de carbono deficientes en hidrógeno para formar una olefina más pequeña y otro ión carbonio o provocando isomerización o mutación de los enlaces

olefínicos. Al mismo tiempo se produce una gran transferencia de hidrógeno, especialmente en las reacciones provocadas por catalizadores zeolíticos.

El mecanismo simplificado de reacción, para explicar la desintegración por iones carbonio se indica a continuación:

I

$$C_{16}H_{34} + C_3H_7^+ \longrightarrow C_3H_{11}-\overset{H}{\overset{|}{C}}^+-C_{10}H_{21}+C_3H_8$$

n-Hexadecano Ión carbonio Ión carbonio

II

$$C_8H_{11}-CH-CH_3 \xrightarrow{\quad} C_8H_{10} \longrightarrow C_8H_{11}-CH=CH_2+CH_2^+-C_8H_{17}$$

Desintegración β a H_2^+ Hepteno -1 Ión prim carbonio

III

$$CH_3^+-C_8H_{17} \longrightarrow CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}^+-C_7H_{15} \longrightarrow CH_3-CH=CH_2+CH_2^+-C_7H_{11}$$

2a.mutación Propileno

$$\longrightarrow CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}^+-C_7H_{15} \longrightarrow CH_3-C^+=CH_2+CH_2^+-C^+H_7$$

3a.mutación Isobutileno Ión carbonio

Hay que notar que la posición del átomo de hidrógeno

deficiente en electrones, siempre cambia a una posición secundaria o terciaria en el ión carbonio. Por lo que la desintegración no puede continuar en cadenas de más de 3 ó 4 átomos de carbono.

Esto explica los altos rendimientos de olefinas C_3-C_4 e isobutanos en la desintegración catalítica.

CAPITULO IV

ANALISIS COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE DOS CATALIZADORES

En este capitulo se muestran los datos de un estudio comparativo realizado a una planta de desintegración catalítica del sistema, el planteamiento se realizó haciendo la comparación de dos catalizadores para la misma unidad, en condiciones de operación similares y en tiempos diferentes. Siendo que el primer catalizador (A) se empleo durante un año y el segundo (B) se uso por tres meses, los valores son datos promedio mensual. Esto es para reafirmar la aseveración de que el catalizador es una herramienta muy útil en la selectividad de los productos.

La información se presenta en forma concreta, comenzando con las tablas de rendimientos, especificaciones y condiciones de operación promedio de los periodos en los que se utilizó el catalizador en la unidad, así como también se cuenta con una serie de gráficas que dan la variación del comportamiento y de las variables del proceso de desintegración catalítica. Los datos hablan por sí mismos aunque si es necesario una explicación e interpretación de los mismos por lo que en el siguiente capítulo y en las conclusiones se establece con un poco más de detalle.

COMPARACION TABULAR

TABLA 4.1.- COMPARACION DE RENDIMIENTOS QUE SE OBTUVIERON CON EL EMPLEO DE LOS CATALIZADORES A Y B EN LA MISMA UNIDAD EN DIFERENTES PERIODOS

RENDIMIENTOS	UNIDAD	CATALIZADOR A	CATALIZADOR B
- Conversión a gasolina 430 °F (221 °C)	% Vol.	----	menor
- Indice de octano RON		89.3	90.2
- Conversión Total líquida	% Vol.	107.0	105.0
- Conversión a 221 °C	% Vol.	70.0	69.0
- Propileno	% Vol.	6.8	6.0
- Contenido de Olefinas en C_3-$C_3^=$(propano-propileno)	% Vol.	76.0	70.0
- Contenido de Olefinas en C_4-$C_4^=$(butano-butileno)	% Vol.	48.0	46.0
- Nafta pesada y aceite cíclico ligero	%	----	+20.0
- Pérdidas de catalizador	ton/día	4.0	6.0
- Contenido de carbón en catalizador regenerado	% peso	----	0.4
- Circulación de catalizador	ton/min	16.5	19.0
- Relación H_2 a coque	% peso	6.7	7.0
- Contenido de A y S (agua y sedimentos en el fondo de la torre fraccionadora	% Vol.	1.0	2.0
- Estabilidad en la operación de la planta		mayor	menor

TABLA 4.2.- TABLA COMPARATIVA DE CONTENIDO DE METALES NIQUEL Y VANADIO EN:

	CATALIZADOR A METALES			CATALIZADOR B METALES		
MES	Ni	V	SUMA	Ni	V	SUMA
OCTUBRE	487	2390	2877	591	3277	3868
NOVIEMBRE	917	3662	4579	700	3830	4530
DICIEMBRE	576	3550	3826	563	3480	4043
ENERO	447	2385	2832	499	3200	3699
FEBRERO	446	2382	2828	399	2474	2873
MARZO	460	2720	3180	405	2517	2922

TABLA 4.3.- ESPECIFICACIONES DE CATALIZADOR

CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR		ESPECIFICACION CLIENTE	CATALIZADOR A	CATALIZADOR B
Microactividad % Vol. ASTM-D-390780		*	78.85	79.0
Area superficial m^2/g		*	200-250	150
Volumen de poro cm^3/g		*	0.20-0.4	0.38
Densidad aparente g/cm^3		0.7-0.9	0.85-0.98	0.72
Composición peso máximo				
% Aluminio	Al_2O_3	*	48-55	44
% Sodio	Na	0.6	0.4-1.0	0.33
% Fierro	Fe	0.2-0.5	0.2-0.7	0.4
ppm Vanadio	V	100	100	0
ppm Niquel	Ni	100	100	0
ppm Cobre	Cu	30	30	0
ppm Antimonio	Sb	10	10	0
Tamaño de partículas % peso				
0-20 micrones		1-4	1-4	1-4
0-40 micrones		16-18	10-18	16-18
0-80 micrones		66-70	55-70	66-70
> 80 micrones		34 max.	N.D.	N.D.
Indice máximo de contaminación		*	2500	6450
Indice de atrición		*	0.5-1.0	3.7

TABLA 4.3.- ESPECIFICACIONES DE CATALIZADORES (continuación)

% zeolitas	*	N.D.	N.D.
Reposición de catalizador			
lb./bl. procesado	*	0.27	0.20
Grado	*	medio	medio

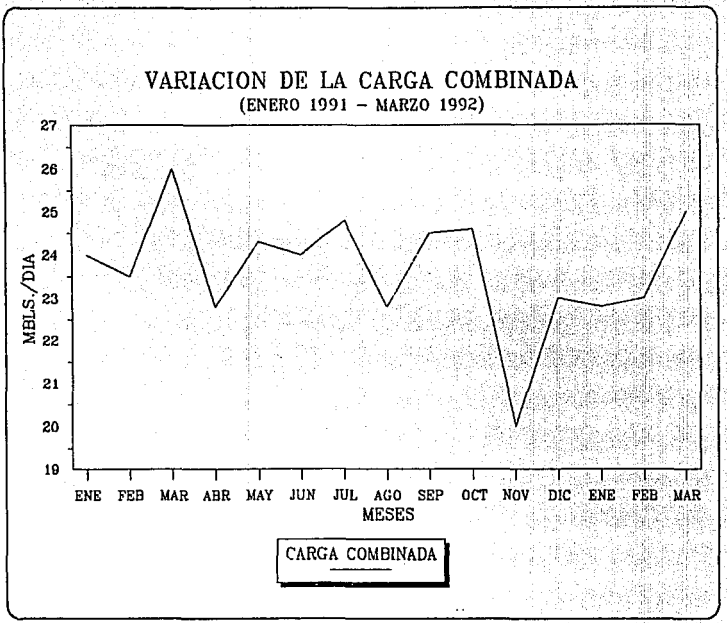
(*) Fuera de especificación.

N.D. No disponible.

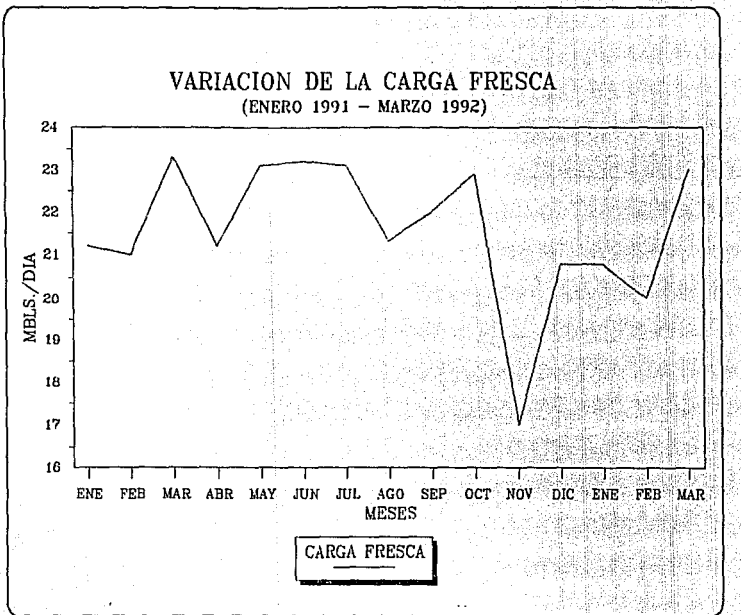
TABLA 4.4.- CONDICIONES DE OPERACION

CONDICIONES DE OPERACION	ESPECIFICACIONES CLIENTE	CATALIZADOR A	CATALIZADOR B
Carga de diseño (Mb./dia)	24.0	24.0	24.0
C.F.R.	1.15	1.15	N.D.
Temperatura de precalentamiento (°C)	240	240	245
Temperatura de regenerador (°C)	640	663	670
% de C.R.C.	0.3	0.33	
Peso especifico de la carga	0.913	0.922	0.920

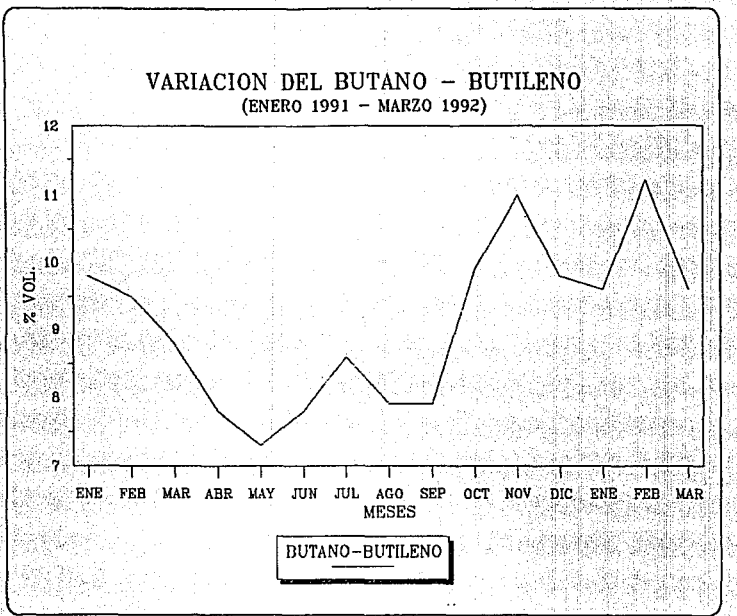
N.D. No disponible.


VARIACION DE LA CARGA COMBINADA
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
MBLS./DIA
27
26
25
24
23
22
21
20
19
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
CARGA COMBINADA

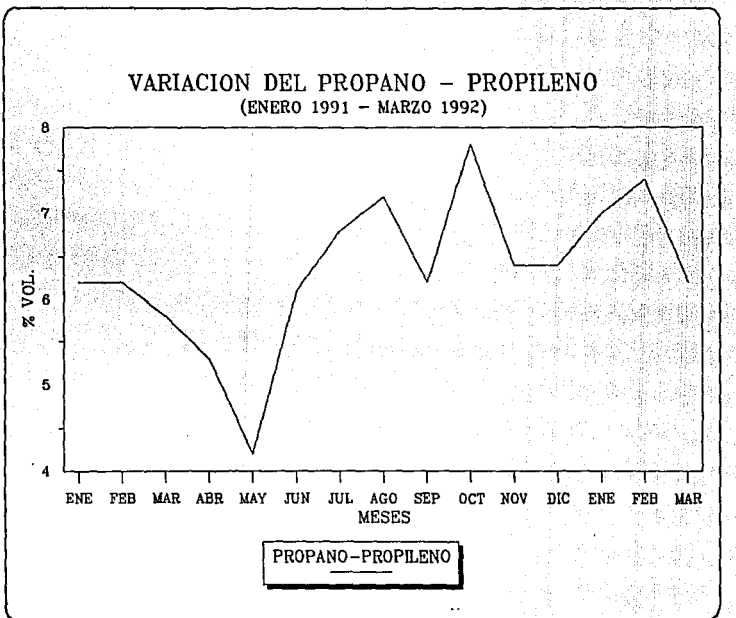
GRAFICA 4.1.


VARIACION DE LA CARGA FRESCA
(ENERO 1991 – MARZO 1992)
MBLS./DIA
24
23
22
21
20
19
18
17
16
ENE
FEB
MAR
ABR
MAY
JUN
JUL
AGO
SEP
OCT
NOV
DIC
ENE
FEB
MAR
MESES
CARGA FRESCA

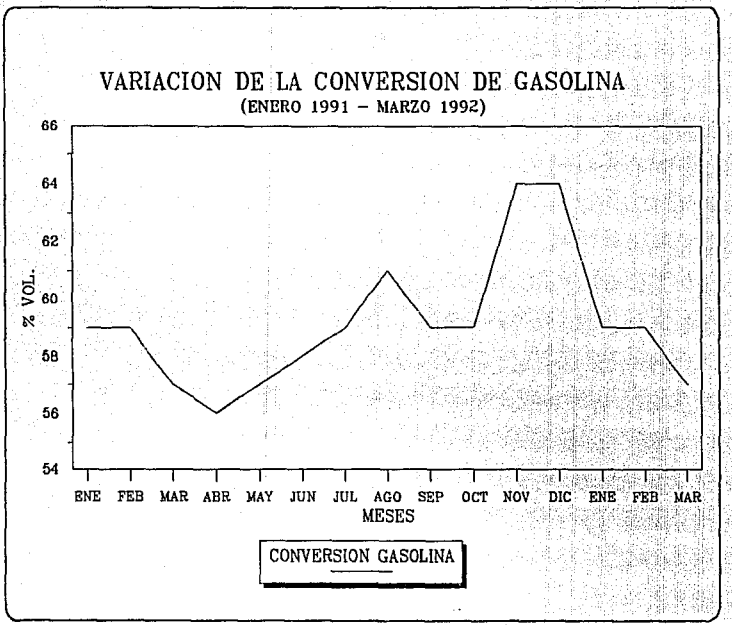
GRAFICA 4.2.


VARIACION DEL BUTANO - BUTILENO
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
12
11
10
9
8
7
% VOL.
ENE
FEB
MAR
ABR
MAY
JUN
JUL
AGO
SEP
OCT
NOV
DIC
ENE
FEB
MAR
MESES
BUTANO-BUTILENO

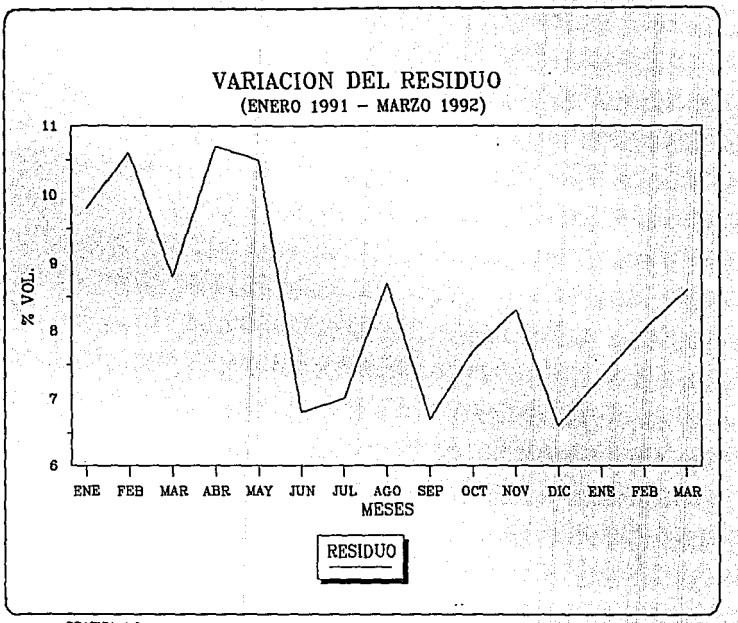
GRAFICA 4.3.


VARIACION DEL PROPANO - PROPILENO
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% VOL.
8
7
6
5
4
ENE
FEB
MAR
ABR
MAY
JUN
JUL
AGO
SEP
OCT
NOV
DIC
ENE
FEB
MAR
MESES
PROPANO-PROPILENO

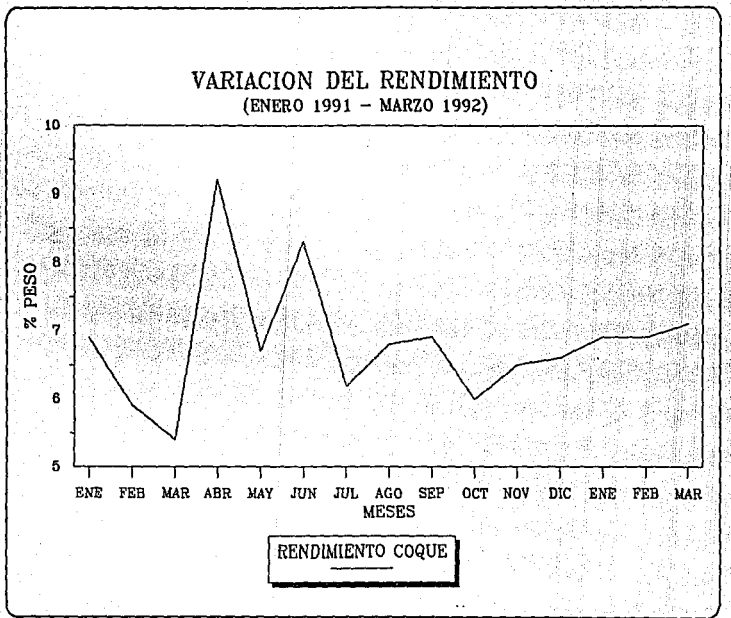
GRAFICA 4.4


VARIACION DE LA CONVERSION DE GASOLINA
(ENERO 1991 – MARZO 1992)
66
64
62
60
58
56
54
% VOL.
ENE
FEB
MAR
ABR
MAY
JUN
JUL
AGO
SEP
OCT
NOV
DIC
ENE
FEB
MAR
MESES
CONVERSION GASOLINA

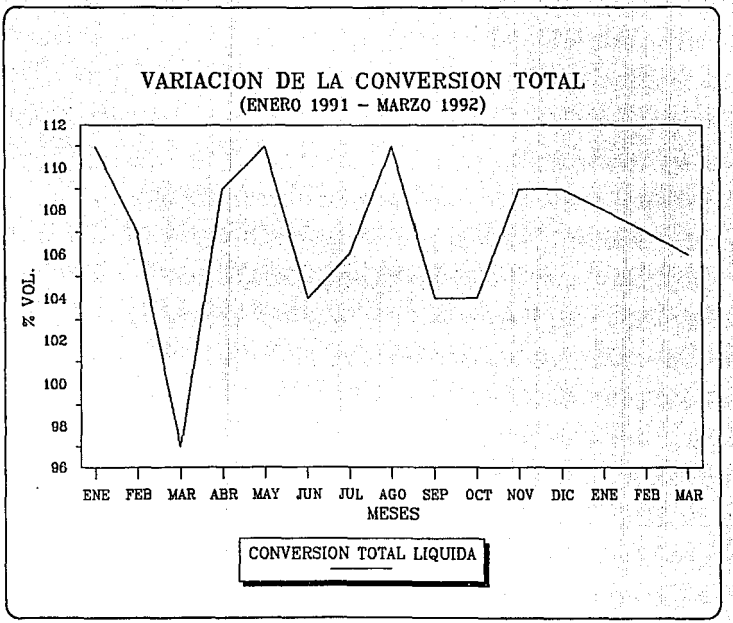
GRAFICA 4.5.


VARIACION DEL RESIDUO
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% VOL.
11
10
9
8
7
6
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
RESIDUO

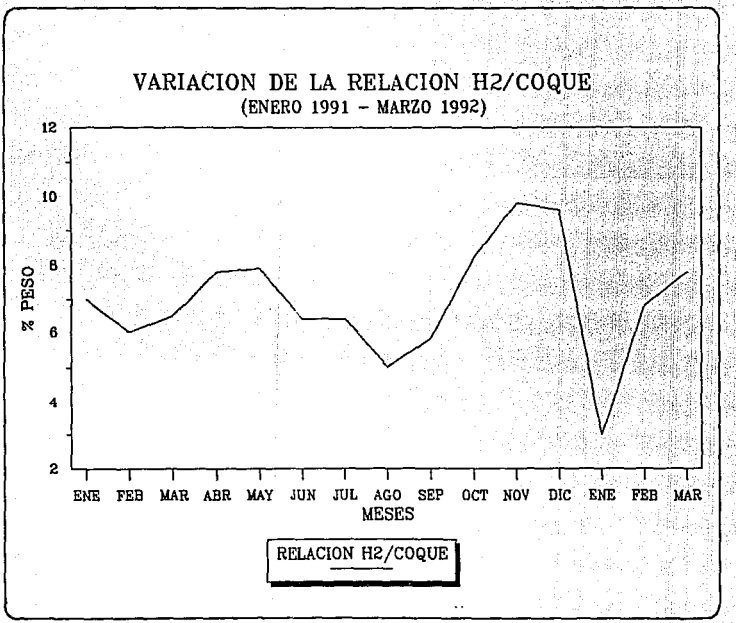
GRAFICA 4.6.


VARIACION DEL RENDIMIENTO
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% PESO
10
9
8
7
6
5
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
RENDIMIENTO COQUE

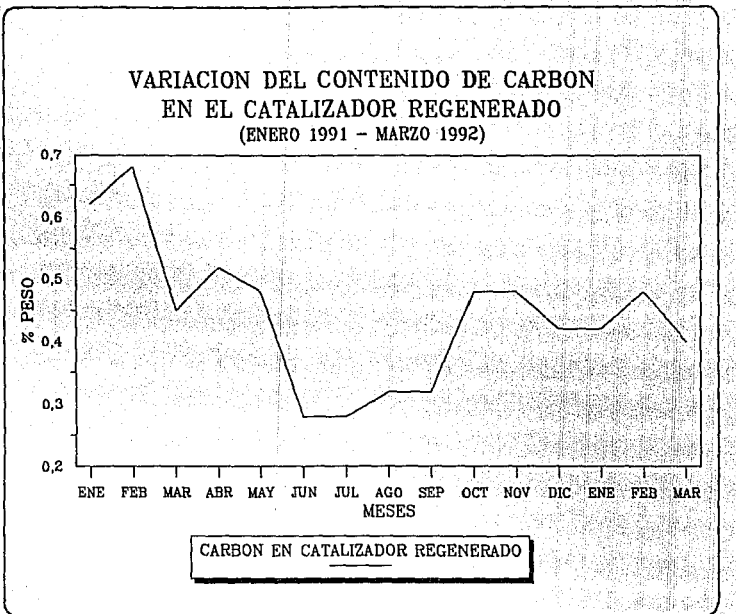
GRAFICA 4.7.


VARIACION DE LA CONVERSION TOTAL
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% VOL.
112
110
108
106
104
102
100
98
96
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
CONVERSION TOTAL LIQUIDA

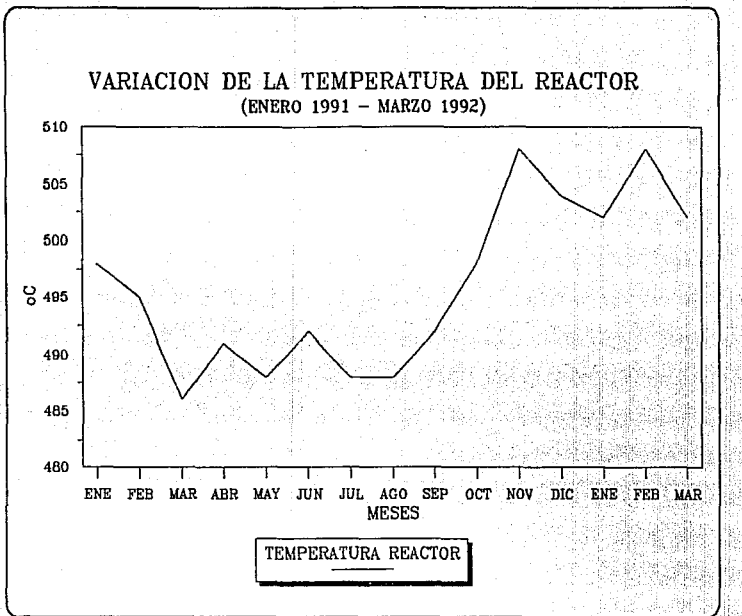
GRAFICA 4.8.


VARIACION DE LA RELACION H2/COQUE
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% PESO
12
10
8
6
4
2
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
RELACION H2/COQUE

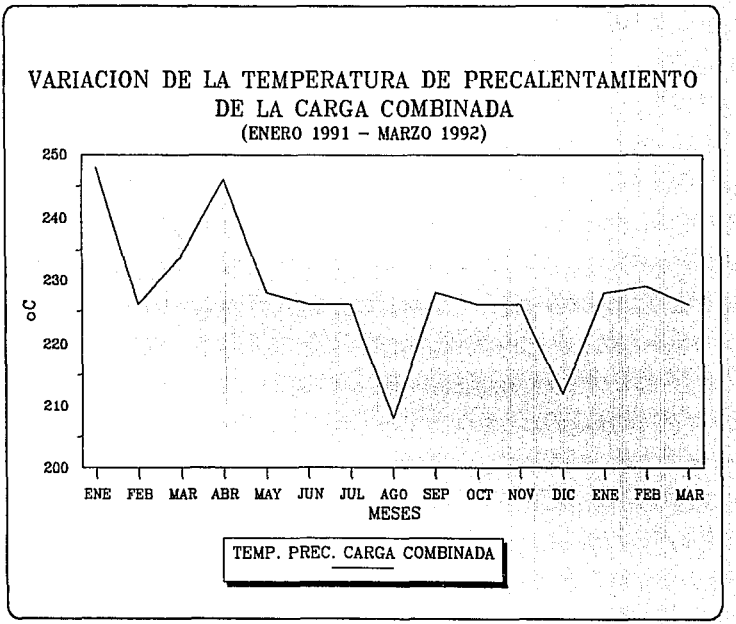
GRAFICA 4.9.


VARIACION DEL CONTENIDO DE CARBON
EN EL CATALIZADOR REGENERADO
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
% PESO
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
CARBON EN CATALIZADOR REGENERADO

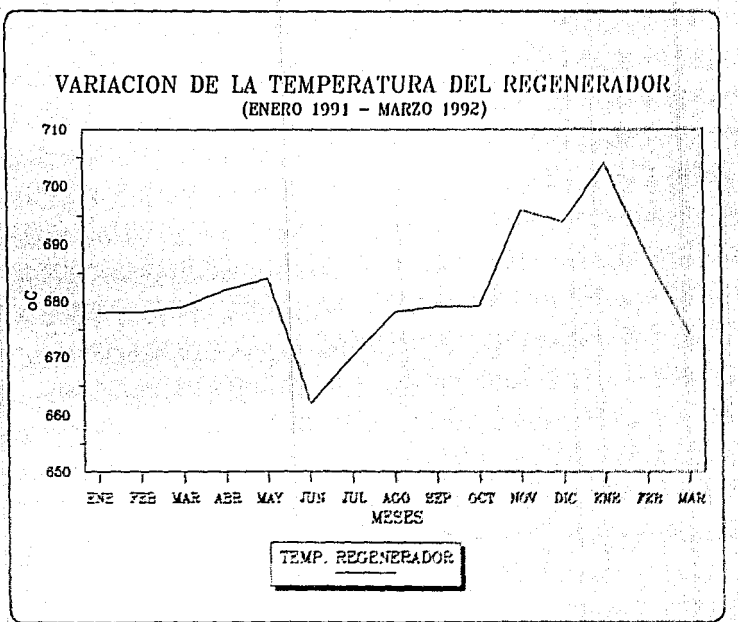
GRAFICA 4.10.


VARIACION DE LA TEMPERATURA DEL REACTOR
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
510
505
500
495
490
485
480
oC
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
TEMPERATURA REACTOR

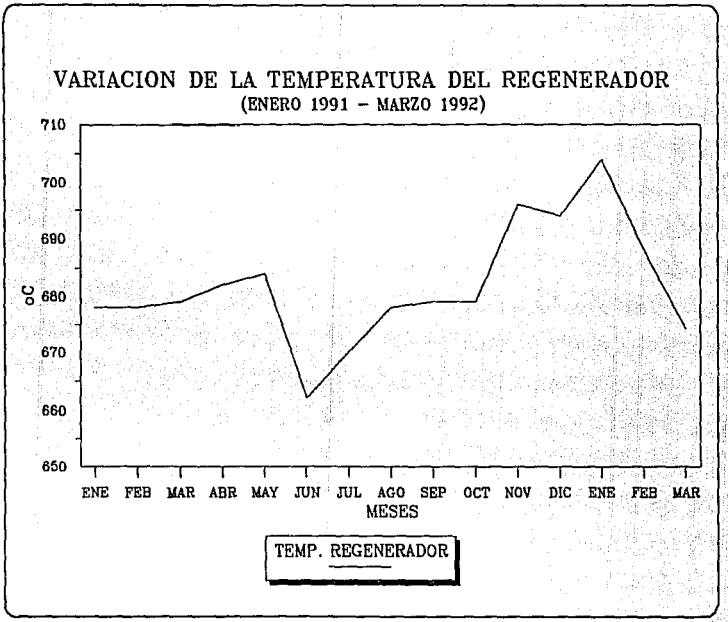
GRAFICA 4.11.


VARIACION DE LA TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO
DE LA CARGA COMBINADA
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
250
240
230
220
210
200
oC
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
TEMP. PREC. CARGA COMBINADA

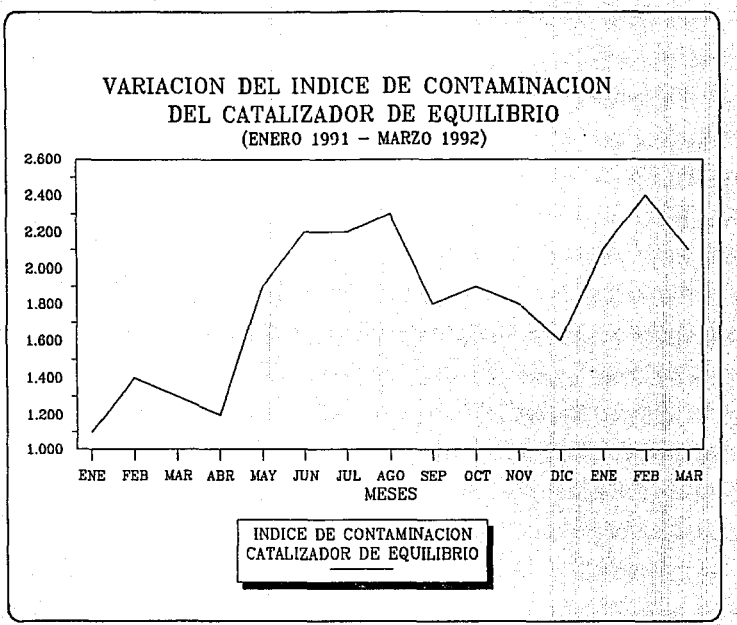
GRAFICA 4.12.


VARIACION DE LA TEMPERATURA DEL REGENERADOR
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
710
700
690
680
670
660
650
oC
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
TEMP. REGENERADOR

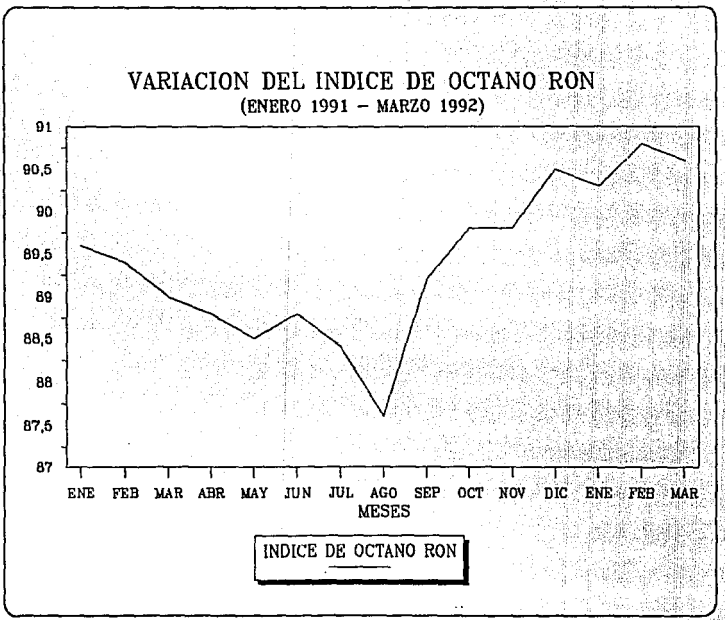
GRAFICA 4.13.


VARIACION DE LA TEMPERATURA DEL REGENERADOR
(ENERO 1991 - MARZO 1992)
710
700
690
680
670
660
650
oC
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
TEMP. REGENERADOR

GRAFICA 4.13.


VARIACION DEL INDICE DE CONTAMINACION
DEL CATALIZADOR DE EQUILIBRIO
(ENERO 1991 – MARZO 1992)
2.600
2.400
2.200
2.000
1.800
1.600
1.400
1.200
1.000
ENE FEB MAR ABR MAY JUN JUL AGO SEP OCT NOV DIC ENE FEB MAR
MESES
INDICE DE CONTAMINACION
CATALIZADOR DE EQUILIBRIO

GRAFICA 4.14.


VARIACION DEL INDICE DE OCTANO RON
(ENERO 1991 – MARZO 1992)
91
90,5
90
89,5
89
88,5
88
87,5
87
ENE
FEB
MAR
ABR
MAY
JUN
JUL
AGO
SEP
OCT
NOV
DIC
ENE
FEB
MAR
MESES
INDICE DE OCTANO RON

GRAFICA 4.15.

CAPITULO V

VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA TIPO FLUIDO

" F C C "

EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACION

La desintegración catalítica tipo fluido es un sistema de equilibrios (equilibrio de temperaturas, presión y químico). De aquí que sea un proceso complejo, debido a la interacción entre las variables.

Como éste ha sido un proceso largamente estudiado debido a los beneficios económicos que aporta, se ha recopilado y condensado el efecto de las variables de operación en base a la experiencia obtenida en las plantas de procesamiento, se ha hecho ésto para aportar una información amplia y concreta.

Las variables de operación de las unidades FCC se clasifican en independientes y dependientes. Las independientes son las que se controlan directamente por lo general mediante un regulador medidor. Las variables dependientes son aquellas que cambian a consecuencia de un cambio de una variable independiente.

A continuación se dan algunos ejemplos de ambas clases de variables de operación:

A.- variables independientes:

- temperatura del reactor,
- régimen de carga fresca,

- régimen de recirculación o relación de carga combinada (CFR),
- temperatura de precalentamiento de la carga,
- espacio velocidad,
- actividad del catalizador.

B.- variables dependientes:

- relación catalizador-aceite,
- temperatura del regenerador,
- régimen de aire de combustión,
- conversión.

Variables independientes

La mejor forma de entender la interrelación de las variables de operación de un sistema de desintegración catalítica tipo fluido es estudiándolas en una planta piloto. Debido a que las variables se pueden cambiar sin tener que depender del equilibrio térmico (por ejemplo, usando reactores isotérmicos).

Temperatura del reactor

En un estudio se muestra el efecto de la temperatura

del reactor sobre los rendimientos de producto con un incremento en la temperatura de reacción original:

- aumento en: la conversión, la relación catalizador-aceite, la temperatura del regenerador, la producción de LPG, la producción de gasolina, la producción de carbón, el octano de gasolina, el aire requerido para la regeneración.
- disminución en: la producción de aceite cíclico ligero y decantado.

Como una regla general, por 4 °C de aumento en la temperatura de reacción, se tiene un incremento de 1 % en la conversión.

Las limitantes para el incremento de la temperatura de reacción son:

- baja presión diferencial en las válvulas,
- sobredesintegración de la carga,
- deficiencia de aire,
- deficiencia en el manejo de gases.

Relación de recirculación (CFR)

El CFR está definido como el cociente entre la carga

total al reactor y la carga fresca. Su valor de diseño para máxima producción de gasolina es 1.05.

$$CFR = \frac{\text{Carga al reactor}}{\text{Carga fresca}} = \frac{BPD}{BPD}$$

Antes de la introducción comercial de los catalizadores zeolíticos, la recirculación era una variable mucho más importante que ahora. ésto es porque dado la alta actividad de los catalizadores nuevos con éstos es posible obtener muy alto régimen de conversión con menores de relaciones de recirculación (tiempo de reacción mayor entre el catalizador y el aceite) y la baja actividad, ahora se obtiene con alta actividad y bajo régimen de recirculación.

Con los catalizadores zeolíticos, además, también se obtienen los beneficios de la selectividad.

La recirculación se practica para aumentar el rendimiento de productos deseables, como gasolina. Antes de la aparición de los catalizadores zeolíticos se usaban altas relaciones de recirculación. En la práctica, esas altas relaciones hacían las veces de alta actividad catalítica.

Regresando al reactor los productos más difíciles de desintegrar la severidad de operación del reactor se podía

disminuir para evitar la redesintegración de los componentes más fáciles de desintegrar que contenía la carga fresca. Una de las desventajas de la recirculación es que se reduce la capacidad de tratamiento de carga fresca.

Con la innovación de los catalizadores zeolíticos, la alta actividad de éstos permitieron manejar altos volúmenes de carga fresca disminuyendo considerablemente la recirculación de productos pesados, la alta actividad sustituyó la gran necesidad de recircular.

Los siguientes cambios de rendimiento se observaron en una planta piloto con catalizador sintético, cuando la relación de carga combinada se incrementó, por lo que un aumento de CFR origina:

- elevación de: la conversión, la producción de gasolina, la producción de gas húmedo, el aire requerido para la regeneración;
- disminución en: la producción de ACL y decantado.

Entre las limitaciones que se presentan son:

- debe considerarse que el aumento en la recirculación resta capacidad de procesamiento de carga fresca al reactor, por lo que sólo es recomendable cuando no se dispone de toda la carga fresca para operar la unidad a máxima carga;

- su efecto respecto al aumento en la producción de gasolina es apreciable sólo a valores superiores al 10 %. La recirculación de lodos al reactor origina un considerable aumento en la producción de carbón y gas. Por lo que su principal uso es como control de la temperatura del regenerador cuando se trabaja con cargas que generan poco carbón (cargas ligeras).

Temperatura de precalentamiento

La temperatura de precalentamiento de la carga al reactor puede ser usada como auxiliar en el control de la temperatura de reacción. Si la circulación del catalizador es un factor limitante en el transporte del calor del regenerador al reactor un incremento en la temperatura de precalentamiento permitirá un aumento en la temperatura de reacción y con ello un aumento en la conversión.

Debido a que la reacción de desintegración es endotérmica, ésta requiere de calor externo, como es el precalentar la carga antes de que ésta ingrese al reactor y la otra fuente la proporciona el calor que tiene el catalizador regenerado cuando regresa al reactor.

La carga se puede calentar por intercambio térmico con corrientes calientes de productos, o mediante termopermuta y

un calentador de fuego directo; casi todas las nuevas desintegradoras tienen su propio precalentador.

Sin embargo, una temperatura de precalentamiento baja es lo deseable, ya que da por resultado altas relaciones de catalizador-aceite y con ello una gran producción de gasolina.

Para las unidades con limitaciones de aire en la regeneración, tener una alta temperatura de precalentamiento reduce los requerimientos de aire a temperatura de reacción constante, pero baja conversión.

Actividad del catalizador

La actividad del catalizador está determinada por: el tipo de éste, el régimen de adición de catalizador fresco, la eficiencia de regeneración de la unidad y la contaminación de la carga fresca.

Una actividad alta en el catalizador de equilibrio da lugar a:

- alta: Conversión, producción de gasolina, producción de carbón, requerimiento de aire para la regeneración;
- baja: Producción de gas seco y húmedo.

La actividad óptima del catalizador de equilibrio para cada unidad, depende de la producción deseada. Cuando se requiere alta producción de gasolina se observan los mejores resultados con actividades de 66 a 72 MAT (microactividad Davison).

Cuando se requiere mayor producción de destilados (LCO ó HCO) los valores más recomendables de microactividad son alrededor de 64-65 MAT.

Cuando se manejan cargas muy pesadas con alto contenido de carbón (Condradson o Ransbottom), debe disminuirse la actividad para controlar el aumento en la producción de carbón (adicionar catalizador de equilibrio).

Si disminuye la producción de gasolina y gas licuado debe aumentar la actividad del catalizador de equilibrio mediante adición e inclusive hacer sangrado de catalizador para mantener la actividad.

Régimen de carga fresca y calidad de la carga

Un aumento en la cantidad de carga fresca al reactor disminuye ligeramente la conversión (puntual), las principales limitaciones para el aumento de carga fresca

suelen ser:

- deficiencia en el aire de regeneración,
- limitaciones en el manejo de gases en la sección de ligeros,
- bajas presiones diferenciales en la válvulas.

La calidad de la carga es variable que no puede ser ajustada en la unidad catalítica, pero sí en la planta preparadora de carga a la FCC.

Una carga desulfurada incrementa los rendimientos a gas húmedo y gasolina, disminuye la producción de gas seco. La calidad de la carga depende del crudo que se procese en la refinería.

Una carga con muchos metales originará, envenenamiento rápido del catalizador, dando lugar a la alta producción de gas seco.

Variables dependientes

Relación catalizador-aceite (C/O)

Se define como kilogramo de catalizador circulante dividido entre los kilogramos de carga total alimentada al

reactor. La variable C/O permite con mayor facilidad determinar el tipo y grado de la desintegración.

Una relación C/O "baja" da una conversión baja, un aumento en la temperatura de reacción, aumenta la circulación de catalizador y por lo tanto, la relación C/O, con la cual aumenta la conversión.

Una relación C/O "alta" aumenta la selectividad (más gasolina y menos gas seco), ésta relación se obtiene manteniendo baja la temperatura de la carga precalentada, los valores recomendados son de 8 y 9.

Temperatura del regenerador

La función del regenerador en la unidad de desintegración catalítica es la de remover carbón del catalizador en una cantidad equivalente a la que se va formando en el reactor.

Debe hacerse notar que sólo el carbón del catalizador que es depositado sobre el mismo durante un tiempo dado es el removido y no el porciento total de carbón existente en el catalizador en circulación.

La reacción de regeneración es similar a cualquier

reacción de combustión común. Mientras mayor sea la cantidad de oxígeno presente, más rápida será la combustión del material que se quema. Sin embargo para una temperatura dada habrá un contenido de oxígeno determinado arriba del cual cualquier aumento de oxígeno tendrá muy poco efecto sobre el quemado de carbón.

La velocidad de quemado es una función lineal de la temperatura de combustión y del aumento que se haga en esta temperatura.

La velocidad de quemado aumenta cuando el tiempo de residencia aumenta, también ésta es acelerada cuando el % peso de carbón presente sobre el catalizador se mantiene en valores altos. Este factor es usualmente expresado en términos de % de carbón sobre catalizador regenerado. La combustión en el regenerador puede efectuarse a temperaturas abajo de 440 °C. Usualmente se trabaja en el rango de 440 °C a 660 °C. Para una alta velocidad de quemado es recomendable que se suministre un exceso de aire de 5 a 10 % sobre la cantidad necesaria para el grado deseado de combustión, ésto corresponde aproximadamente al 2% de oxígeno en el flujo de gases de regeneración, aunque debe evitarse un exceso de más de un 10% de aire, para prevenir el (after burning) sobrequemado.

Durante la operación normal deberá mantenerse un 0.7 %

en peso de carbón en el catalizador gastado, mientras que los límites para el catalizador regenerado se mantendrán entre 0.1 a 0.25 % en peso de carbón.

Las siguientes reacciones toman lugar cuando ocurre la combustión en el regenerador.

$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 173{,}900$ BTU/Lb mol de carbón quemado

$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 47{,}500$ BTU/Lb mol de carbón quemado

$H + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 101{,}900$ BTU/Lb mol de hidrógeno quemado

En la operación normal el calor total de la regeneración deberá estar cerca de 15,400 BTU/Lb de carbón quemado.

Un análisis típico del flujo de gas de combustión es el siguiente:

GAS	% VOL
CO_2	16.6
CO	4.0
O_2	< 0.2
N_2	79.2
CO_2 + CO	20.6

El sobrequemado generalmente es definido como la combustión de monóxido de carbono en los gases de

regeneración. Una vez iniciado presenta el efecto de "bola de nieve" y alcanza altas temperaturas las que puedan causar daños considerables a los ciclones y posiblemente a otro equipo adyacente, aunque el "after burning" no está completamente entendido, podemos partir de experiencias previas pensando que es promovido por los siguientes factores:

- altas temperaturas en el regenerador,
- altos porcentajes de carbón sobre el catalizador,
- la presencia de una gran cantidad de partículas finas de catalizador (análisis granulométrico),
- la presencia simultánea de grandes cantidades de oxígeno y monóxido de carbono.

Aire de regeneración

El aire para la regeneración debe ser suficiente para asegurar que el contenido de carbón en el catalizador regenerado tenga valores de 0.2 % en peso.

En operación normal es aquella en que se tenga un exceso de oxígeno en los gases de combustión de 0.2 % y una relación de CO_2 + CO en 20 % mol.

Conversión

La conversión es una medida de la cantidad de carga fresca que se convierte en gasolina y productos ligeros (líquidos), se calcula en la siguiente forma:

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Carga fresca [BPD]} - \text{Aceite cíclico ligero [BPD]}}{\text{Carga fresca [BPD]}}$$

El valor de diseño varía para cada unidad y para este caso tenemos que es de 75 %. El valor de corte de gasolina para el cual se calcula la conversión es de 221 °C de temperatura final de ebullición (TFE) aunque puede ser calculada a cualquier valor de TFE de gasolina haciendo referencia a ello para poder hacer comparaciones.

EL EFECTO DE LA CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima que se carga a las desintegradoras catalíticas puede tener grandes variaciones en su composición. Los factores que determinan la calidad de la carga son los tipos y cantidades de hidrocarburos, así como las impurezas presentes en ella. La calidad de la carga, a su vez, determina la cantidad y calidad de los productos a obtener en estas unidades.

Los hidrocarburos que contiene la materia prima son: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Las olefinas raramente aparecen en la carga a desintegradoras catalíticas.

Las impurezas más importantes que tienen los gasóleos destinados a la desintegración son: nitrógeno, azufre y metales pesados (tales como hierro, vanadio, níquel y cobre). El níquel es el más molesto pero no el más prevaleciente, a veces la carga también contiene sodio y otros metales alcalinos tales como calcio y potasio, pero estos metales casi siempre proceden de la contaminación con agua: por ejemplo, cuando en la fraccionadora principal hay fugas de agua de los tubos del generador de vapor. En la carga procedente de unidades de crudo es muy raro que haya cantidades apreciables de sales, ya que siempre se remueven en las operaciones de desalado.

EFECTO DE LOS HIDROCARBUROS

Las clases de los hidrocarburos y sus correspondientes porcentajes en las unidades determinan en gran medida su rendimiento. Las cargas que contienen isoparafinas, además producen gran cantidad de gasolina ligera, de alto octano.

Los regímenes de desintegración de los hidrocarburos

dependen de la clase de hidrocarburos y del tamaño de la molécula.

Los regímenes relativos de desintegración para las diversas clases de hidrocarburos, son los siguientes (el más rápido es el de las olefinas).

1. Olefinas
2. Naftenos e isoparafinas
3. Parafinas
4. Aromáticos

Con los hidrocarburos, mientas más alto es el peso molecular más fácil es la desintegración. En la conversión de hidrocarburos el factor limitante suele ser la formación de carbón en el catalizador y ésta es función del tipo de carga.

Olefinas

Las olefinas no suelen ser componentes naturales de la mayoría de los crudos, pero si aparecen en la carga a desintegradoras, en los gasóleos de desintegración térmica, tales como los obtenidos por coquización de residuo de crudo.

Las olefinas generalmente se desintegran y rinden

grandes cantidades de propileno, butileno y butano; pero la polimerización y la ciclización de las olefinas también puede ocurrir y conducir a la alta producción de carbón y aceites cíclicos pesados.

Naftenos

De los naftenos se obtiene gran cantidad de gasolina de alto octano y dicha gasolina es de punto de ebullición más alta que la obtenida de cargas parafínicas, hay también notables cantidades de aromáticos, además se encuentra algunos aromáticos.

Parafinas normales

Los productos principales que se obtienen de la desintegración de parafinas normales son propileno, butenos, butanos y gasolina ligera. ésta se compone de hidrocarburos C_6 y C_7 principalmente.

Aromáticos

Los aromáticos son difíciles de desintegrar, la desintegración principal ocurre por el desprendimiento de

las cadenas laterales. Sin embargo, algunos de los aromáticos se convierten casi totalmente en carbón.

La desintegración secundaria en las cadenas laterales rinden productos parecidos a los que se obtienen de las parafinas y de las olefinas. El benceno y los aromáticos de anillo sencillo son deseables componentes de la gasolina, dado su alto índice de octano. Los diaromáticos quedan dentro de la escala de ebullición del aceite cíclico ligero (ACL) o del aceite diesel. Y los triaromáticos y más pesados quedan dentro de la del combustóleo o del combustible para barcos.

Los rendimientos totales a partir de cargas aromáticas son:

- bajos para gas y gasolina,
- altos para aceites cíclicos aromáticos y carbón.

EL EFECTO DE LOS CONTAMINANTES

Los contaminantes que contiene la carga proceden del crudo o de las operaciones de tratamiento. Los metales por ejemplo, son contaminantes naturales del crudo, pero el hierro puede proceder de torres y tuberías a causa de la corrosión y la erosión. los compuestos de sodio suelen

provenir de la inyección de vapor o de las fugas del agua de repuesto en generadores de vapor.

Los contaminantes de la carga influyen en la operación de las unidades, porque contribuyen temporal o permanentemente a la desactivación de los catalizadores para desintegración, ya que les altera la selectividad, les reducen la estabilidad o aparecen en los productos como contaminantes indeseables.

Metales alcalinos

El sodio, el litio y el potasio, en menor grado el bario y el calcio promueven la desactivación de los catalizadores. Estos metales además contribuyen a la inestabilidad estructural del catalizador porque se unen a él y forman compuestos que se funden a menor temperatura.

El sodio es el metal alcalino más común, daña al catalizador porque le neutraliza los puntos ácidos activos y reduce su estabilidad. Afortunadamente muy raras veces se encuentra sodio en las cargas.

Metales pesados

Los metales pesados tales como el hierro, el vanadio, el níquel y el cobre se encuentran en mínimas cantidades (trazas) en el petróleo crudo. El grueso de esos metales se queda en los aceites residuales, tales como los productos de fondo de destiladoras al vacío. Dichos metales son catalizadores también, ya que catalizan la deshidrogenación de los hidrocarburos y la condensación de los aromáticos. Por eso ocasionan mayor producción de hidrógeno y carbón, por ende menor rendimiento de gasolina.

Los metales de la carga de desintegración se depositan íntegramente en el catalizador. El níquel y el cobre suelen considerarse los más fuertes de los catalizadores deshidrogenadores.

Nitrógeno

El nitrógeno envenena temporalmente el catalizador porque le neutraliza los puntos ácidos, sin embargo, el nitrógeno se le quema en el regenerador y así se restaura su actividad. De ahí que el nitrógeno no cause daños permanentes, si se remueve debidamente de la carga.

Azufre

Los compuestos de azufre aparecen en las cargas de las desintegradoras catalíticas en cantidades de 0.2 a 5.0 % peso. El azufre probablemente sulfura los metales de los catalizadores de desintegración o por consiguiente tiende a activar los metales. El azufre aparece también en los productos de la desintegración en los cuales es indeseable.

CAPITULO VI

CATALIZADOR DE DESINTEGRACION CATALITICA TIPO FLUIDO

(FCC)

GENERALIDADES

En la desintegración catalítica, el catalizador fresco y el recientemente regenerado son totalmente activos. En operación el carbón generado en el proceso se deposita rápidamente en el catalizador obstruyendo los sitios activos de éste, causando una desactivación progresiva y requiriendo regeneración frecuente quemando el carbón.

Los primeros reactores de desintegración catalítica fueron reactores de lecho fijo con sal molten callente circulando en tubos dentro de la cama para suministrar algo de calor de reacción y complementando con el calor proveniente del quemado de carbón que se depositó durante el proceso.

La principal diferencia entre los procesos de desintegración catalítica es el método de manejo del catalizador más bien que la elección del mismo. La elección del manejo de catalizador está dictado por las características de éste:

1) proceso de lecho fluidizado,

2) proceso de lecho móvil,

3) proceso de lecho fijo.

Para el procesamiento en lecho fluidizado el catalizador

está en forma de: polvo y microesferas con estabilidad para resistir temperaturas de 468 a 523 °C y presiones de 0.56 a 0.76 kg/cm².

La relación volumen de catalizador-aceite está en el rango de 5 a 1 y 30 a 1 para los diferentes procesos, aunque la mayoría de los procesos son operados de 10 a 1.

Para los procesos de lecho móvil el catalizador está en forma de cuentas de 1/8 de pulgada con una relación volumen de catalizador-aceite en el rango 4 a 1 y de 7 a 1. Ya en el proceso el catalizador entra a contra corriente con el aceite vaporizado y hacen contacto, el catalizador gastado abandona al reactor por el fondo y se manda al regenerador. Pero con el manejo mecánico se presenta la atrición aún con los catalizadores más duros, la temperatura de operación está alrededor de 500 °C y el tiempo de contacto entre catalizador y aceite aproximadamente de 5 min.

Para la operación de lecho fijo (no muy usado) el catalizador está en forma de pellets. Los primeros reactores de desintegración catalítica fueron reactores de lecho fijo son sal molten caliente, circulaba ésta en tubos dentro de la cama para suministrar algo de calor de reacción quemando el carbón depositado en el catalizador dentro del proceso, la temperatura de operación fue de 450 °C o un poco más alta, el tiempo de contacto entre el catalizador y

el aceite es de 10 minutos antes de la regeneración.

No hay unidades de desintegración catalítica de lecho fijo operando actualmente, el mayor porcentaje de aceite procesado es desintegrado en unidades catalíticas fluidizadas.

En el sistema de catalizador fluidizado, los catalizadores pulverizados son usados como un líquido, como un resultado de una película de gas o vapor, rodeando la partícula el total del aceite líquido es inyectado a el catalizador caliente del regenerador y movido en el reactor. El catalizador es así activado y una gran parte de la desintegración toma lugar en el tubo de transferencia en el reactor. Como un resultado en muchas unidades, el tubo de transferencia ha sido alargado y ampliado para producir un tubo vertical (riser) donde la mayoría de la desintegración ocurre, con ésto el tamaño del reactor de lecho fluidizado del reactor se ha visto reducido. Para las grandes relaciones catalizador-aceite de éstas unidades, la mayor parte del calor requerido es suministrado por el catalizador caliente proveniente del regenerador. La carga es inyectada como un líquido, el catalizador caliente provee el calor de vaporización y la desintegración, la temperatura de operación en éstas unidades está entre 500 a 550 °C, teniendo un tiempo de residencia del catalizador y la carga es menor de un minuto o dos.

REGENERACION DEL CATALIZADOR

En todas las regeneraciones de desintegración catalítica, el vapor es usado para purificar el catalizador de hidrocarburos y así éstos últimos pueden ser recobrados para que no sean quemados durante la regeneración, por lo que el catalizador requiere ser bastante estable al vapor de alta temperatura.

La velocidad a la cual el carbón es quemado de el catalizador es considerablemente más lenta que la velocidad de desintegración, desde su inicio este proceso ha regenerado el catalizador, por lo cual el desarrollo de las técnicas de regeneración ha dominado. éstas incluyen maneras de involucrar el calor de la regeneración en el proceso. Como ya se ha mencionado anteriormente el tipo de lecho más utilizado en la desintegración catalítica es el fluidizado, por lo que en lo subsecuente será al que se referirá este estudio.

En los regeneradores de catalizador fluidizado la temperatura está entre 600 a 650 °C aunque muy pocas unidades trabajan a 700 °C, lo que incrementa la capacidad de quemado, la presión de operación ha sido aumentada lo que ayuda a la rapidez del quemado de carbón, debido al movimiento constante del catalizador no es posible que éste se funda en

el regenerador.

La regeneración en todos los tipos de unidades tiene ciertos rasgos comunes, el carbón es removido del catalizador como CO. Los gases de CO producidos se mandan a la caldera donde se queman para generar vapor.

En ninguno de los sistemas de regeneración el carbón es removido por completo del catalizador, aunque el remanente del carbón se encuentra en pocas porciones encontrándose en rangos de 0.2 a 0.4 % peso.

Los compuestos de azufre son más rápidamente absorbidos por el catalizador que los hidrocarburos, por lo que éste contiene un porcentaje más alto de azufre que de carbón. El azufre en el catalizador se quema a SO_2 y éstos gases se descargan en su mayoría a la atmósfera, de ahí la conveniencia de desulfurizar la carga de las desintegradoras.

CATALIZADOR DE DESINTEGRACION

Con mínimas excepciones todos los catalizadores de desintegración comerciales son basados en combinaciones de sílice-alúmina de un tipo u otro. A grueso modo pueden ser divididos en tres clases:

1) los alúminosilicatos naturales, tratados con ácido,
2) los amorfos, combinaciones de sílice-alúmina,
3) los cristalinos, combinaciones de sílice-alúmina sintéticas.

Todos ellos son ácidos a alta temperatura y su actividad es atribuida a esta acidez; no está hasta el momento bien definida si es acidez Lewis o Bronsted ó ambas.

El catalizador de desintegración inicial fue la arcilla de mentonita tratada con ácido, estas arcillas son alumino silicatos hidrotratados conteniendo algo de iones base intercambiables (tipo zeolita), este fue ampliamente usado pero tuvo dos debilidades como: el contenido de hierro en la matriz de el cristal, oxidaba el azufre de la carga provocando la desactivación del catalizador, catalizando la formación de carbón e hidrógeno además, fueron sensibles a las temperaturas de alta regeneración. Otros aluminosilicatos tratados con ácido son: Lallo, site y Kaolinite, estas tres arcillas fueron procesadas para extraer más de la mitad de alúmina y algo de hierro con ella adicionándosele después algo de alúmina.

Los catalizadores amorfos son combinaciones de sílice-alúmina que contienen del 10-15 % hasta 20-30 % de alúmina, según sea el catalizador de alta o baja alúmina, para éstos fue necesario remover todos los iones metales alcalinos para

obtener resistencia a la temperatura y estabilidad con el vapor la inconveniencia es que daban bajos rendimientos de productos deseables y menor conversión por paso, pero proporcionaban mejor calidad del producto.

El crédito del descubrimiento del extraordinario efecto catalítico de las zeolitas en la desintegración fue para Charles Plank y Ed Rosinsky.

Las zeolitas, especificamente faujasitas "X" y "Y" demostraron una gran actividad catalítica por lo que rápidamente fueron incorporadas a los catalizadores comerciales, éstos han evolucionado paulatinamente, de tal suerte que se ha ido orientado su desarrollo hacia los requerimientos y necesidades de la industria.

Así aparecen los catalizadores adicionados con tierras raras (REY) diseñados para mejorar la resistencia a las desactivación térmica e hidrotérmica; los catalizadores ultraestables adicionados con tierras raras, concebidos para la producción de octano y alta conversión; el empleo de matrices activas para mejorar la conversión de fracciones residuales; el uso de matrices especiales para mejorar la tolerancia a los metales, etc.

Para mejorar el octano de la gasolina FCC puede lograrse con el empleo de zeolitas estereoselectivas, pueden

utilizarse integradas al catalizador o en forma separada, adicionándolas al sistema de reacción en una proporción adecuada a los objetivos de la unidad.

Las zeolitas estereoselectivas mejoran el número de octano de la gasolina FCC mediante la desintegración selectiva de las moléculas lineales de bajo octano contenidas en esa fracción. Ello lleva a la disminución del rendimiento de gasolina, el cual puede ser recuperado por polimerización y alquilación de las olefinas (propileno y butilenos) producto de la desintegración.

La faujasita mineral natural y los tamices moleculares sintéticos X y Y, tienen una característica común, la estructura cristalina, para formar un catalizador muy activo por lo que se reemplazan los iones base-intercambiables por iones de tierras raras y de amonio.

Los pequeños cristales del tamiz molecular procesado se suspenden en una matriz de otro material teniendo de 8 a 10 % peso de catalizador, cada proveedor de catalizador tiene su particular método de procesamiento y matriz usada. La matriz de sílice-alúmina puede ser de baja o alta alúmina.

Los tamices moleculares son formados por un tratamiento hidrotérmico de una composición de sílice-alúmina altamente alcalina.

Los catalizadores zeolíticos tienen cuatro características que los diferencian de los catalizadores amorfos:

- son más activos,
- las gasolinas producidas contienen un gran porcentaje de parafinas e hidrocarburos aromáticos que las gasolinas de los amorfos,
- dan una mejor selectividad de productos,
- es posible obtener mayor conversión por paso sin sobredesintegración.

TABLA 6.1.- EVOLUCION DE LOS CATALIZADORES PARA DESINTEGRACION CATALITICA EN LECHO FLUIDIZADO

Comparación de rendimientos

	Arcilla acidulada	Alta alúmina	Zeolitas REY	Zeolitas USY
Temperatura, °C	523	523	520	520
Rel. Cat./Aceite	8.0	5.0	5.0	5.0
CFR	1.6	1.5	1.2	1.1
Gas seco, % peso	9.0	6.3	5.3	4.3
Propanos, % peso	8.0	8.7	8.3	7.9
Butanos, % peso	14.0	16.2	14.4	12.6
Gasolina, a 220 °C	48.0	56.4	62.3	58.5
RONC	93.7	93.6	90.8	93.4
MONC	79.8	81.0	78.3	81.2

La evaluación del catalizador se hace por métodos de laboratorio, siguiendo: la actividad del mismo, si ésta es estable, incrementa o decrementa; pruebas de estabilidad al vapor y calor; entre las características más importantes, la calidad y la distribución del producto se determinan bajo condiciones de operación controladas cuidadosamente.

VENENOS

Los contaminantes que contiene la carga proceden del crudo o de las operaciones de tratamiento. Los metales, por ejemplo, son contaminantes naturales del crudo. Pero el hierro puede proceder de torres y tuberías, a causa de corrosión y erosión; los compuestos de sodio suelen provenir de la inyección de vapor o de las fugas del agua de repuesto en los generadores de vapor como se mencionó anteriormente.

Los contaminantes de la carga influencian la operación de desintegración catalítica porque contribuyen, temporal o permanentemente a la desactivación de los catalizadores ya que les alteran la selectividad, les reducen la estabilidad, o aparecen en los productos como contaminantes indeseables.

El sodio, litio, potasio y en menor grado el bario y el calcio, promueven la desactivación de los catalizadores, estos metales además contribuyen a la inestabilidad

estructural del catalizador porque se unen a él y forman compuestos que se funden a menor temperatura. De éstos el sodio es el más común, daña el catalizador porque le neutraliza los puntos ácidos activos y le reduce la estabilidad, muy raras veces el sodio se encuentra en las cargas, si éste está presente es por los aditivos del agua de calderas o del vapor que se usa en la unidad catalítica o por contaminación con agua, ocurrida durante los tratamientos previos.

Los metales pesados tales como el hierro, el vanadio, el níquel y el cobre se encuentran en mínimas cantidades (trazas) en el petróleo, la mayor parte de los metales se queda en los aceites residuales, tales como los productos de fondos de las destiladoras de vacío, una porción va a dar al gasóleo por volatización de los compuestos que contienen los metales. Los metales a su vez son catalizadores también que actuan en la deshidrogenación de los hidrocarburos y la condensación de los aromáticos, contribuyen a la formación de carbón e hidrógeno pero sacrifican la producción de gasolina, ésto es en el procesamiento y en la regeneración catalizan la combustión a CO_2 más que la de CO liberando así cantidades innecesarias de calor en la regeneración, ésto es lo que se ha llamado post combustión.

El vanadio es un agente deshidrogenante pero menos poderoso que el níquel, se considera que su actividad es ¼ de

la actividad del níquel, el vanadio también forma mezclas eutécticas con la zeolita y con la alúmina de la matriz, destruyendo la estructura y restando actividad catalítica, este contaminante puede controlarse mediante la demetalización de la carga, el empleo de trampas de vanadio en al unidad FCC o con el uso de pasivadores de metales.

El níquel es un poderoso catalizador de deshidrogenación que puede orientar la selectividad a la producción de hidrógeno y carbón, ocasionando problemas tanto en el manejo de gases como en el balance térmico de la unidad, el efecto del níquel puede controlarse mediante el uso de aditivos pasivadores de metales.

El cobre tiene un efecto similar al níquel, pero su concentración en la carga es mucho menor.

La actividad del hierro como catalizador de deshidrogenación se cuantifica de 1/14 a 1/6 tan fuerte como el níquel o el cobre, éstos dos últimos se consideran los más fuertes catalizadores deshidrogenadores, además de actuar como catalizador el hierro es también un agente oxidante que estimula la conversión de CO en CO_2 en el regenerador principalmente en la fase diluida, promovida por los compuestos de hierro y también el hierro magnético, afortunadamente éste no promueve la deshidrogenación de la carga en el reactor, ese efecto lo producen los compuestos de

hierro y como ya se ha mencionado son los catalizadores más débiles para estimular la deshidrogenación.

El nitrógeno envenena temporalmente el catalizador debido a que neutraliza los puntos ácidos, pero cuando se quema adecuadamente en el regenerador restaura su actividad del catalizador.

El azufre sulfura los metales de los catalizadores de desintegración y por consiguiente tiende a activarlos, el crudo mexicano que actualmente se refina contiene considerables cantidades de este elemento.

En algunos casos el hidrotratamiento de la carga no es tan sólo recomendable sino imperativo. ésto es particularmente cierto en unidades que manejan cargas con alto contenido de contaminantes (azufre, nitrógeno y metales) que afectan tanto la calidad como los rendimientos de productos valiosos y con las cuales además, no es posible cumplir con las regulaciones ambientales vigentes.

Mediante el hidrotratamiento las cargas aumentan su carácter parafínico y con ello su potencial de producción de destilados valiosos, el número de octano, el MON, de la gasolina tiende a aumentar, el azufre de los productos disminuye notablemente así como las emisiones de óxidos de nitrógeno y de azufre a la atmósfera.

Así mismo, el índice de contaminación del catalizador tiende a disminuir con lo que los rendimientos de gas seco y gas ácido se decrementan, permitiendo mayor flexibilidad de operación, ya sea para aumentar la carga al proceso o incrementar la temperatura de reacción. Además en virtud del menor índice de contaminación, la reposición de catalizador fresco necesaria para mantener el mismo nivel de actividad en el sistema es menor.

El hidrotratamiento sin embargo, tiene un costo y requiere de una planta adicional. La conveniencia de instalar éste proceso depende tanto del balance económico reportado como del interés por lograr un medio ambiente menos contaminado.

Los problemas de ampollamiento y corrosión en los equipos de separación se disminuye en virtud de las menores concentraciones de hidrógeno y ácido sulfhídrico en los productos, alargando los tiempos de las corridas y disminuyendo los costos de mantenimiento.

La conversión total se incrementa debido a que la carga es más fácil de desintegrar. Se produce más gasolina con bajo contenido de azufre, asimismo el aceite cíclico se puede usar como diesel de mayor calidad debido a que mejoran sus propiedades. Igualmente el contenido de azufre del aceite cíclico y del residuo catalítico es menor se logran

combustibles menos dañinos al medio ambiente, motivo principal para considerar la importancia del hidrotratamiento de los gasóleos de carga a las unidades FCC; ya que día a día se requieren combustibles menos contaminantes que deterioren la calidad del medio ambiente.

Para establecer un índice de calidad de una carga, con respecto al contenido de metales se calcula en base al valor equivalente de níquel, la fórmula para obtener el promedio basado en los metales que contiene la carga, es la siguiente:

$$\text{Equivalente de Ni} = \text{Ni} + \frac{V}{4.8} + \frac{Cu}{1.23} + \frac{Fe}{7.1} \text{ los metales en ppm.}$$

Es muy aconsejable vigilar el contenido de metales de la carga, un aumento súbito de los metales puede provocar un repentino incremento de producción de gas y carbón. Los metales de la carga se depositan íntegramente en el catalizador y se ha encontrado que los metales recién depositados son más activos que los que han estado sometidos a reducción y oxidación alternas en el regenerador y en el reactor de la unidad catalítica. Los catalizadores zeolíticos son más susceptibles a la contaminación metálica que los amorfos.

El nitrógeno envenena temporalmente el catalizador

porque le neutraliza los puntos ácidos, pero el nitrógeno se le quema al catalizador en el regenerador para restaurarle su actividad al mismo, por lo que el nitrógeno no causa daños permanentes, si es removido debidamente de la carga, lo que se ha mencionado en capítulos anteriores.

Los compuestos de azufre aparecen en las cargas en cantidades variables pero están alrededor de 0.2 a 5 % peso, el azufre probablemente sulfura los metales de los catalizadores lo que tiende a activar los metales, el azufre también aparece en los productos lo que es indeseable. Los compuestos de azufre que contiene el catalizador se queman en el regenerador, los cuales se convierten en SO_2 y SO_3 que son contaminantes atmosféricos.

Actualmente hay una tendencia para usar los catalizadores selectivos al carbón, éste es una parte importante del producto de la unidad de desintegración ya que provee el calor requerido para mantener el balance de calor de este proceso endotérmico y el carbón lo provee más barato y más eficiente que otras fuentes alternas de combustible líquido tales como aceite antorcha o combustible de refinería, por otro lado el exceso de carbón producido en el proceso representa pérdidas de productos potenciales de alto valor y una carga adicional de calor en la capacidad de combustión del regenerador.

UNA CLASIFICACION SIMPLE DE LOS CATALIZADORES DE DESINTEGRACION.

Se tienen tres clases que son las siguientes:

Clase 1 .- Alumino-silicatos naturales tratados con ácido y semisintéticos (ya en desuso).

Estos presentan las siguientes características:

- presentación como: fluido, microesferas y pellets,
- el contenido de alúmina varía de 18 a 51 % peso de Al_2O_3,
- la densidad aparente es de 0.47 a 0.8,
- con área superficial de 90 a 300 m^2g/m,
- el volumen de poro de 0.27 a 0.7 cm^3g/m.

Clase 2 .- Sílice-alúmina sintética amorfa incluyendo sílice-magnesia (en desuso actualmente)

- la presentación comercial es como: fluido, tabletas y esferas,
- el contenido de alúmina varía de 13 a 28 % peso, el de magnesia es de hasta 27.5 % peso,
- la densidad aparente es de 0.4 a 0.62,
- con área superficial de 280 hasta 520 m^2g/m,
- el volumen de poro 0.61 a 0.9 cm^3g/m.

Clase 3 .- Combinaciones Sílice-alúmina sintética cristalina.

- la presentación es como: fluido, esferas y pellets,
- contenido de alúmina del 28 al 56 % peso,
- con densidad aparente de 0.4 hasta 0.98,
- el área superficial varía de 150 a 600 m^2g/m,
- volumen de poro de 0.2 a 0.88 cm^3g/m,
- además contiene tierras raras (Reo),
- el tipo de tamiz molecular es "y" de matriz semisintética o (US) ultra estable.

CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR

Como actualmente los catalizadores semisintéticos son muy usados en México daremos algunas características más específicas de ellos para las unidades de Desintegración Catalítica Tipo Fluido (FCC) del sistema de refinación.

Los catalizadores semisintéticos frescos comúnmente tienen el siguiente análisis, en % peso máximo:

Aluminio	Al_2O_3		28 - 62
Sodio	Na		0.2- 1
Fierro	Fe		0.2-0.7
Vanadio	V	ppm	0 á 100

(Continuación)

Níquel	Ni	ppm	0 ó 100
Cobre	Cu	ppm	0 ó 30
Antimonio	Sb	ppm	0 ó 10

Así mismo como las características:

Microactividad	% vol	70 - 78
Area superficial	m^2/g	120 -300
Volumen de poro	cc/g	0.2-0.45
Densidad aparente	g/ml	0.69-1.0

Tamaño en partículas	% en peso
0 - 20 micrones	1 - 6
0 - 40 micrones	8 - 22
0 - 80 micrones	53 - 75
> 80 micrones	34 - 42 max.

Indice de atrición	0.5-1.3
% de zeolitas	30 - 35 max.
Grado	grueso y medio

* Estos valores van a depender de la unidad que esté trabajando.

En cuanto a condiciones de operación se refiere, los valores oscilan entre:

CFR	1.05 - 1.2
Temperatura de precalentamiento de la carga (°C)	240 - 495
Temperatura de reacción (°C)	495 - 520
Temperatura del regenerador (°C)	617 - 680
% CRC	0.16 - 0.22
Peso específico de la carga	0.888-0.922

Dando los siguiente rendimientos:

Indice de octano	RON	91 -93.5
Propano - propileno	% vol	6.19-12.24
Butano - butileno	% vol	5.11-9.99
Gas licuado total	% vol	19.9-31.67
Gasolina (C_5 a 221 °C)	% vol	60.5-70.73
Aceite cíclico	% vol	15.18-23.3
Residuo catalítico	% vol	2.5 -7.41
Carbón	% peso	4.33-7.73
Conversión total líquida	% vol	104.6-113.9
Conversión a 221 °C	% vol	75 - 89
Fondos	% vol	5 - 8.8

RESULTADOS

Se trabajará con los datos de la desintegradora de la refinería de Cd. Madero, es una planta de Desintegración Catalítica Tipo Fluido Modelo IV de la Esso Research and Engineering Co.

La comparación de los resultados se hace a una carga constante, por lo que es una condición fija de la carga, por ende la variación de los rendimientos depende del tipo de catalizador empleado. Fijemos ahora la calidad de la carga mediante el análisis PONA:

Parafinas	% Vol.	35
Olefinas	% Vol.	25
Naftenos	% Vol.	15
Aromáticos	% Vol.	25

TABLA I.- CONDICIONES DE OPERACION (REACTOR-REGENERADOR)

Carga de diseño	(MBD)	51
Relación catalizador - aceite		8
Circulación de catalizador	(Ton/min)	27
Carbón producido	(Kg/hr)	17607
Temperatura de carga al reactor	(oC)	350
Temperatura de reacción	(oC)	500
Presión en el reactor	(Kg/cm2)	2.0
Temperatura fase densa regenerador	(oC)	677
Presión en el regenerador	(kg/cm2)	2.1
Aire total al regenerador	(ft3/min)	90000
Reposición de catalizador fresco	lb/b carga fresca	0.21

TABLA II.- RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA DE GASOLEOS

Indice de octano	MON	91.5
Propano - propileno	(% vol)	6.0
Butano - butileno	(% vol)	12.5
Gas licuado total	(% vol)	18.5
Gasolina (C5 a 221 °C)	(% vol)	59
Aceite cíclico	(% vol)	20.4
Residuo catalítico	(% vol)	6.0
Carbón	(% peso)	
Conversión total líquida	(% vol)	
Conversión a 221 °C	(% vol)	74.6

TABLA III.- CONTROL DE CALIDAD.

Peso específico de la carga	(20/4 °C)	0.912
Carbón en el catalizador regenerado	(%peso)	0.22
Densidad aparente prom. (ABD)	(g/cm^3)	0.78
PVR gasolina catalítica	(Lb/in^2)	8.0
TIE gasolina catalítica	(°C)	36
TFE gasolina catalítica	(°C)	220

TABLA IV.- ESPECIFICACIONES DEL CATALIZADOR (ACTUALMENTE USADO)

Microactividad		75-86
Area superficial	(m^2/g)	180-200
Volumen de poro	(cm^3/g)	0.32-0.38
Densidad aparente	(g/cm^3)	0.75-0.81
Composición	(peso max.)	
% Aluminio	Al_2O_3	29.5 -32.5
% Sodio	Na	0.4-0.6
% Fierro	Fe	100
ppm Vanadio	V	100
ppm Niquel	Ni	30
ppm Cobre	Cu	10
ppm Antimonio	Sb	
Tamaño partículas	(% peso)	
0 - 20 microns		1-5
0 - 40 microns		12-22
0 - 80 microns		60-75
> - 80 microns		35-40
Indice de atrición		10
Indice de contaminación		-
% de Zeolitas		-
Reposición de catalizador Lb/b procesado		0.25
Grado		medio

TABLA V.- RENDIMIENTOS DON TRES CATALIZADORES DIFERENTES

	CATALIZADORES AMORFOS		CATALIZADORES ZEOLITICOS 1a.GENERACION		CATALIZADORES ZEOLITICOS ULTIMA GENERACION	
CARGAS	(B/D)	(%VOL)	(B/D)	(%VOL)	(B/D)	(%VOL)
Carga fresca	25 680	71.4	35 000	100.0	46 000	93.4
Recirculación	10 270	28.6	0	0.0	3 200	6.5
Carga combinada	35 950	100.0	35 000	100.0	49 200	100.0
(1) CFR	1.39		1.0		1.06	
*PRODUCTOS						
$C_3C_3^=$	2 029	7.2	2 415	6.2	3 450	7.5
$C_4C_4^=$	2 722	9.7	5 180	13.3	5 750	12.5
Gasolina	11 453	40.8	21 035	54.1	27 600	60
(2) ACL +N.P.	7 241	25.8	6 650	17.2	9 200	20
Residuo	4 622	16.5	3 570	9.2	-	-
OTROS DATOS						
(3) Carbón	7.5		3.9		3.3	
Temp. reactor	488.0		506.0		502.0	
(4) Indice de octano	87.0		92.0		91.5	
Año	1960		1975		1991	

* Rendimiento

(1) Relación de carga combinada a carga fresca

(2) ACL + N.P. = Aceite cíclico ligero y nafta pesada

(3) % peso

(4) MON

Para el efecto del tratamiento de la carga antes de que ingrese a la unidad FCC se analiza el caso de la planta desintegradora de la Refinería de Salina Cruz, modelo.

TABLA VI.- CAMBIO DE RENDIMIENTO DE PRODUCTOS

PRODUCTO	CARGA HIDROTRATADA	CARGA SIN HIDROTRATAR
Gas seco, m^3/d.	299,000	274,000
Gas ácido, m^3/d.	41,000	21,000
Gas LP, barriles/d.	7,767	8,995
Propileno, barriles/d.	1,934	2,346
Butilenos, barriles/d.	2,040	2,501
Gasolina	27,312	27,763
Aceite cíclico ligero	8,813	9,322
Aceite decantado	8,525	6,691

TABLA VII.- COMPARACION DE RENDIMIENTOS

RENDIMIENTO	CARGA HIDROTRATADA	CARGA SIN HIDROTRATAR
Conversión total, % Vol.	66.6	63.7
Gasolina, % Vol.	57.9	56.9
Gas LP, % Vol.	18.7	16.2
Aceite cíclico ligero, % Vol.	19.4	18.4
Residuo catalítico, % Vol.	13.9	17.8

CONCLUSIONES

Gran parte de los productos químicos del petróleo se preparan por la conversión de materias primas mediante reacciones químicas, dichas reacciones generalmente requieren catalizadores y éstos suelen ser sólidos. Puesto que las temperaturas deben ser altas para que las velocidades sean rápidas, el fluido reaccionante está en fase gaseosa en la mayoría de los casos.

El proceso se selecciona de acuerdo con lo que se quiere obtener, los productos de mayor valor agregado, como la gasolina y además es de gran consumo para el país. Las desintegradoras catalíticas de lecho fluidizado fueron diseñadas para producir gasolina, lo que no quiere decir que no tengan flexibilidad y versatilidad en las condiciones de operación, de tal forma que sea posible orientar la desintegración, ya sea para la obtención de más o menos gases licuados olefínicos (que son materia prima para otros procesos petroquímicos como, por ejemplo las plantas de polimerización del tetrámero de dodeceno), o para obtener más gasolina (se envía a las plantas de alquilación), el aceite cíclico ligero (destilado en el rango de diesel) y los fondos que son materiales indeseables que hay que disminuir.

El octano de la gasolina producida en estas plantas depende fundamentalmente de los factores siguientes: tipo de carga, tipo de catalizador, condiciones de operación de la unidad y de la composición y características de la propia

gasolina.

El caracter químico de la carga define el potencial de octano de la misma, siendo éste mayor cuanto más aromática es aquella, no obstante hay que considerar que entre mayor sea la aromaticidad mayor será la producción de gas y carbón. El octano es menor cuanto más parafínica es la carga, aunque su rendimiento es mayor. Las cargas de tipo nafténico balancean los efectos positivos y negativos de las cargas aromáticas y parafínicas, resultando gasolina con alto: rendimiento y octano. La curva de destilación es otro indicador valioso del potencial de octano, cargas que contengan material que destila a menos de 340 °C (cargas con diesel) tendrán un efecto negativo en el octano, permitiéndose 1 y 0.5 unidades RONC y MONC respectivamente por cada 2 % vol. de este material en la carga el cual tendría además otros efectos negativos como son menor: conversión y temperatura de regeneración.

Para dirigir la reacción una de las herramientas más valiosas es el tipo de catalizador, los catalizadores para el proceso de desintegración catalítica pueden ser preparados para lograr altos números de octano en la gasolina. ésto se hace disminuyendo los factores que promueven la producción de gasolina de bajo octano, los cuales son básicamente: la transferencia de hidrógeno y la redesintegración de la gasolina (over cracking).

Mediante las reacciones de transferencia de hidrógeno las olefinas de alto octano son convertidas en parafinas de menor octano. Estas reacciones son de carácter bimolecular por lo que los catalizadores con alta densidad de centros activos las favorecerán. Para atenuar este efecto, actualmente se usan catalizadores dealuminizados, denominados ultraestables, en los cuales la densidad de centros activos es baja pero con fuerza ácida suficiente para promover las reacciones unimoleculares de desintegración e isomerización que favorecen la producción de gasolina de alto octano. El grado de aluminación está directamente relacionado con el tamaño unitario de celda y ésta a su vez se correlaciona con el contenido de tierras raras, sodio y la actividad. El tamaño de celda de los catalizadores ultraestables varía de 24.2 a 24.5 A y entre menor sea este número, el potencial de octano es mayor; sin embargo, también la actividad es menor requiriendo por lo tanto mayor severidad en el sistema para mantener un nivel de actividad dado. La zeolita utilizada como catalizador es del tipo faujasita y la cual tiene un diámetro de apertura de poro tal que impone restricciones difusionales a las grandes moléculas constituidas del gasóleo.

ésto es accesible a los centros activos internos del catalizador, es mayor para las moléculas pequeñas, por lo que la gasolina producida tiene una alta probabilidad de continuar reaccionando, sufriendo anteriores rupturas que

originan mayor producción de gas o recombinándose entre sí, formando carbón y gas de acuerdo a las reacciones siguientes:

GASOLINA ———> GAS SECO + GAS L.P.

GASOLINA AROMATICA+GASOLINA OLEFINICA ———> CARBON+GAS L.P.

Estas reacciones además de mermar el rendimiento de gasolina, también bajan el octano.

Para disminuir la sobredesintegración es recomendable que el catalizador se diseñe de modo tal que la matriz posea una actividad moderada que permita la ruptura de las moléculas de gasóleo pero no las de gasolina; que tenga una estructura porosa que permita la difusión de gasóleo fácilmente hacia la zeolita y que los cristales de zeolita sean pequeños y estén uniformemente dispersos.

Las variables de operación que mayor impacto tienen en el octano de la gasolina son, por orden de importancia: la temperatura de reacción, la relación catalizador-aceite y la recirculación de catalizador.

El incremento de la temperatura de reacción tiene un efecto favorable tanto en el rendimiento como en el octano de la gasolina, ya que con ella, las reacciones de

desintegración a transferencia de hidrógeno aumenta. Esto es la cantidad de gasolina olefínica producida es mucho mayor a la gasolina olefínica transformada en parafinas, con lo cual el octano de la gasolina aumenta.

Por regla general para niveles de conversión altos, el contenido de aromáticos en la gasolina aumenta debido a la ruptura de los alquil-aromáticos de alto punto de ebullición que se convierten en olefinas y aromáticos que entran en el intervalo de ebullición de la gasolina, incrementando por tanto el octano.

En unidades con buena relación catalizador-aceite la eficiencia de las reacciones catalíticas es alta, minimizando las reacciones térmicas y de sobredesintegración, teniendo como resultado gasolina con alto octano. Si la relación es pobre los efectos de la desintegración térmica y la sobredesintegración será importante y la gasolina será de menor octano.

El número de octano de la gasolina está definido fundamentalmente por su composición, siendo los aromáticos y olefinas los compuestos que mayor octano aportan y los naftenos y parafinas los de menor contribución. La gasolina de FCC está constituida principalmente por olefinas (35 - 40 % vol.) y aromáticos (25 - 30 % vol.) de ahí su alto número de octano. No obstante en la fracción pesada de la gasolina,

de intervalo de ebullición de 210 - 230 °C, se encuentran compuestos aromáticos cuyos octanos son bajos por ello el número de octano de gasolina, también se puede mejorar ajustando el punto final de ebullición. El punto final de ebullición óptimo es particular para cada unidad en virtud del tipo de carga, catalizador y condiciones de operación. Asimismo, se ha observado que la adición de compuestos ligeros (isobutilenos) mejora el octano de la gasolina. El incremento de octano es de 0.15 RONC y 0.1 MONC por cada 1 psi de aumento en la presión de vapor.

Cabe mencionar que las técnicas descritas son generales y su aplicación depende principalmente de las limitaciones de cada unidad en particular.

Las exigencias de las leyes ecológicas modernas empiezan a limitar el contenido de olefinas en las gasolinas, ya restringen actualmente el contenido de benceno, en un futuro no muy lejano van a restringir el contenido de aromáticos y posteriormente el de olefinas. El comportamiento de las gasolinas modernas ya no se mide por el RON exclusivamente, sino por el promedio aritmético del RON y MON y al MON se le fija un valor mínimo. Para obtener mayor RON se tiene que cambiar la estructura molecular de la gasolina, anteriormente el octano RON se obtenía a base de muchas olefinas, sin embargo para conseguir el MON se requiere de isómeros, por lo que la nueva generación de

catalizadores, están orientados a favorecer las reacciones de isomerización y además es éste uno de los criterios de mayor importancia en la selección de catalizador.

El crudo Maya mexicano tiene un alto contenido de: azufre y metales, el aumentar la capacidad de procesamiento del mismo traería como consecuencia: la afectación de los rendimientos básicamente de los productos destilados, además se tendría que cambiar la estructura productora de: residuales, procesos de coke, flexicoke; consecuentemente también se vería modificada la metalurgia de los equipos como: calentadores, fondos de las torres atmosféricas y de las torres de vacío, aumentándoles el contenido de cromo.

Una solución al problema del azufre de la carga, es hidrodesulfurar la misma, esta operación se practica antes de que entre a la desintegradora, maxime que nuestros gasóleos tienen mucho azufre. Siendo que hoy por hoy la vida es primero, por esa razón, las gasolinas modernas (MAGNASIN) acorde con las leyes ecológicas tienen una limitante muy severa en lo que concierne al azufre, ya que los tratamientos con los que se dispone en la actualidad como son: de aminas con DEA (dietanolamina), OXIMER (IMP, oxidación de mercaptanos) no alcanzan a eliminar totalmente el contenido de azufre, de ahí la conveniencia de hidrodesulfurar la carga de tal forma que los rendimientos son mayores y se obtienen productos de mejor calidad reflejándose en las

siguientes ventajas:

1) menor formación de hidrógeno y se maneja menos gas seco,

2) menor producción de carbón y por tanto menor requerimiento de aire,

3) posibilidad de aumentar la temperatura del reactor,

4) incremento en el rendimiento de gasolina y LPG,

5) aumento en el MON porque se favoreció la isomerización y

6) disminución de la reposición de catalizador en la unidad, por lo que ya no se necesita sangrar.

ANEXO A

CRITERIOS PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES INDUSTRIALES

Una vez seleccionadas las especies activas y eventualmente el soporte, el objetivo en la preparación de catalizadores consiste en elaborar un compuesto catalítico cuyas propiedades y características satisfagan las exigencias del empleo industrial.

1. PROPIEDADES Y CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR INDUSTRIAL

Se pueden señalar las propiedades fundamentales de un catalizador:

- actividad,
- selectividad,
- estabilidad,
- regenerabilidad,
- reproductividad,
- características morfológicas,
- características mecánicas,
- características térmicas,
- originalidad y
- precio.

ACTIVIDAD

La actividad o la obtención de velocidades de reacción

elevadas, se traducen en:

- alta producción
- volumen reducido del reactor
- pequeñas cantidades de catalizador
- funcionamiento bajo condiciones de operación poco se - veras, como a temperaturas relativamente bajas, permi- tiendo operar con estabilidad y selectividad eficien - tes en una región termodinámica eventualmente más fa - vorable.

SELECTIVIDAD

La selectividad permite alcanzar rendimientos importantes del producto deseado, limitando la intervención de reacciones laterales en serie o en paralelo.

La textura del catalizador, el volumen de los poros y la distribución de diámetro de poros, deben ser los mejores optimizados para disminuir las limitaciones difusionales internas, las que en el caso de reacciones en serie, son causa de una disminución considerable de la selectividad.

ESTABILIDAD

La estabilidad se refiere a las modificaciones del catalizador con el tiempo, bajo las condiciones de operación y regeneración a las que se le somete. En efecto, sólo teóricamente el catalizador permanece inalterado en el curso de la reacción; en la práctica se tienen pérdidas de actividad, selectividad o dureza, ocasionadas por:

- el depósito de carbón por la presencia de reacciones laterales, como pueden ser la polimerización y las reacciones de transferencia de hidrógeno, entre otras;
- el ataque á los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o venenos;
- la pérdida de un componente volátil (como por ejemplo el cloro en reformación catalítica);
- el cambio de estructura cristalina del soporte que puede provocar una disminución de dureza;
- la adsorción progresiva de venenos.

Es importante hacer notar que los reactivos industriales tienen que tratarse previamente para eliminar las impurezas.

MORFOLOGIA

Las características morfológicas externas del

catalizador (forma y granulometría), deben adaptarse al proceso catalítico correspondiente. Para el lecho móvil se recomienda la forma esférica para limitar los problemas de atrición y abrasión, en un lecho fluidizado se utilizan polvos de forma esferoidal para limitar la abrasión y poseer una distribución granulométrica bien determinada, logrando así una correcta fluidización.

En un lecho fijo se pueden utilizar:

- esferas
- anillos
- pastillas
- extruidas
- granulados.

Como es natural, la forma y las dimensiones de las partículas tienen repercusión sobre las caídas de presión. La densidad de las partículas y sobre todo, la del lecho dependen igualmente de la morfología, tanto externa (forma y dimensiones de la partícula) como interna (volumen de poros).

Es preciso señalar que los catalizadores en forma esférica facilitan su manejo para el llenado y vaciado de los reactores e incluso para el tamizado, que puede ser necesario después de un cierto número de regeneraciones. Estas razones hacen que sea la forma generalmente preferida.

RESISTENCIA MECANICA

La selección del catalizador debe considerar la resistencia mecánica, que permite soportar en el lecho catalítico todos los efectos mecánicos previsibles o accidentales. La resistencia mecánica debe disminuir la atrición de los granos, ya que por el frotamiento se producen polvos finos, que pueden causar un aumento de la caída de presión en el lecho catalítico. En el caso de catalizadores en polvo destinados a los lechos fluidizados o en movimiento, se requiere de una resistencia adicional a la abrasión provocada por las paredes y a la erosión ocasionada por los fluidos.

CARACTERISTICAS TERMICAS

Conductividad térmica.

La conductividad de la masa catalítica permite, al favorecer la transferencia de calor en el caso de reacciones endodérmicas o exotérmicas, disminuir los gradientes de temperatura tanto en el interior del grano como en el lecho catalítico.

Capacidad calorífica.

En el caso de la desintegración catalítica, por ejemplo, una capacidad calorífica elevada permite al catalizador transmitir una gran energía térmica necesaria para la reacción endotérmica. Por el contrario, para catalizadores de tubos de escape de automóviles, los cuales son más eficaces a mayor temperatura, una capacidad calorífica baja resulta más reco mendable.

REGENERABILIDAD

Todo catalizador se desactiva con el transcurso del tiempo y necesita ser regenerado, debiéndose ser sometido a un tratamiento apropiado que le permita alcanzar parcial o totalmente sus propiedades iniciales. El proceso de regeneración cobra mayor importancia a medida que la vida útil del catalizador es más corta.

Los tratamientos más comunes son:

- combustión de carbón depositado en la superficie;
- barrido con gases para la desorción de venenos;
- hidrogenólisis de hidrocarburos,
- adición de nuevas sustancias (como solventes).

Es evidente que no basta que el catalizador recupere su actividad y selectividad, sino que también tiene que conservar la mayor solidez durante las regeneraciones.

REPRODUCTIBILIDAD

Propiedad que caracteriza el método de preparación, en vista de la exigencia de una cierta calidad de las cargas sucesivas de catalizador.

La preparación de un catalizador se lleva a cabo generalmente en varias etapas complejas que dependen de un número importante de parámetros difíciles de controlar simultáneamente.

Es indispensable verificar rápidamente en el laboratorio la reproductibilidad de la preparación para que la fórmula desarrollada en el laboratorio sea extrapotable a la escala piloto e industrial.

ORIGINALIDAD

El catalizador, como el proceso en el cual se utiliza, debe ser factible de explotación en el sentido jurídico del término; esto sólo puede hacerse si el catalizador es

original o si pertenece al dominio público.

PRECIO

En condiciones iguales de funcionamiento, el catalizador debe ser comparable con los catalizadores competitivos desde el punto de vista económico.

2.- CATALIZADOR IDEAL Y OPTIMO

Las propiedades y características mencionadas no son independientes unas de otras; cuando se cambia una de ellas, las otras resultan afectadas y en consecuencia el catalizador industrial nunca corresponde a un ideal.

La actividad y la reproductibilidad son propiedades siempre importantes. La selectividad, por el contrario, no tiene sentido en casos como la síntesis de amoníaco; tampoco lo tiene la conductividad térmica en la reacción isotérmica. La estabilidad se hace menos necesaria en un proceso dotado de un equipo de regeneración en continuo, siendo en este caso la regenerabilidad la variable determinante, la variable a optimizar.

La meta a alcanzar no es entonces el catalizador ideal

sino el óptimo, que se define por estudios económicos relacionando el catalizador con el conjunto del proceso.

Unicamente en los casos de sustitución, en donde las condiciones de operación están bien determinadas y el precio prácticamente fijo, la optimización económica de la fabricación puede intervenir de forma preponderante en la definición de la fórmula más apropiada.

En la práctica, los estudios de optimización económica conducen a establecer una jerarquía entre las propiedades y características deseadas, cuyo conocimiento permite orientar mejor los esfuerzos de los grupos de investigadores encargados del desarrollo del proceso de preparación.

3.- PROCEDIMIENTO EN LA PREPARACION DE CATALIZADORES

El catalizador es un sistema complejo cuyas características tienen importancia dependiendo de la especialización del observador. Es por esto que el utilizador lo examina dentro del marco de sus funciones. El ingeniero responsable de la fabricación lo considera desde otro punto de vista: un producto químico determinado por una composición y un método de preparación, para el que se han definido la naturaleza y las sales precursoras de los agentes activos, asi como las condiciones que rigen las

diversas operaciones unitarias que tienen que llevarse a cabo para prepararlo y que deben controlarse cuidadosamente para que al final del proceso de fabricación el catalizador cumpla con las especificaciones.

Estas operaciones son:

- precipitación,
- filtración,
- lavado,
- secado,
- impregnación,
- calcinación y
- activación.

Desde el punto de vista fisicoquímico se busca definir el sólido en términos de sus características:

- textura,
- distribución porosa,
- superficie específica del sólido,
- superficie de agentes activos depositados,
- densidad estructural,
- densidad de grano,
- características cristográficas (que se determina por difracción de rayos X o de electrones),
- propiedades electrónicas (niveles energéticos de elec-

trones, estados de valencia, carácter "d" para elementos o aleaciones, ya sean aisladas o en atmósfera reaccio - nante),

- características termodinámicas de la quimisorción,
- modificaciones químicas y electrónicas de la superfi - cie catalítica como:

  - estado de oxidación-reducción superficial,
  - acidez o basicidad de la superficie,
  - naturaleza de los enlaces es fase adsorbida.

Las propiedades del catalizador industrial dependen de sus características fisicoquímicas intrínsecas y del método de preparación empleado en la formación del sólido, lo que plantea una interdependencia entre las propiedades mencionadas. Dada esta complejidad, la búsqueda del catalizador óptimo constituye un trabajo experimental que se lleva en varias etapas, basado en aproximaciones sucesivas.

ELABORACION DE LAS PRIMERAS FORMULAS CATALITICAS

El procedimiento de fabricación ha de seguir las siguientes etapas:

Selección

A partir del análisis detallado de la transformación y completado por los ensayos exploratorios, para la selección de las especies catalíticas, se establece apriori, una primera jerarquía de cualidades requeridas para el catalizador buscando en las leyes de la cinética y de los fenómenos de transporte, así como en la observación industrial de transformaciones análogas.

Preparación

Partiendo de las especies activas seleccionadas se prepara en el laboratorio la primera familia de catalizadores en la cual se hacen variar algunas condiciones como son:

- naturaleza de las operaciones unitarias y
- parámetros que rigen algunas de las operaciones más importantes.

Los catalizadores de esta primera familia no son escogidos al azar, sino que se hace en base a conocimientos generales de:

- química inorgánica,
- química del estado sólido,

- experiencia en laboratorio y plantas.

Caracterización

Se seleccionan las características fisicoquímicas que deben determinarse en los diferentes catalizadores; éstas deben ser las que tengan la mayor probabilidad de explicar los resultados mediante correlaciones con las propiedades catalíticas y mecánicas o con las condiciones de preparación.

Experimentación

Los catalizadores se someten a la experimentación y los resultados obtenidos deben permitir:

- juzgar los fundamentos de las ideas concernientes al funcionamiento, la elección de las condiciones de preparación y las características fisicoquímicas;
- determinar las propiedades claves del catalizador, es decir, aquellas que son difíciles de obtener;
- precisar las operaciones unitarias de las cuales dependen en mayor grado las propiedades del catalizador;
- seleccionar las características fisicoquímicas que expliquen las variaciones de comportamiento.

Realización de objetivos

En la segunda serie de experimentos, los esfuerzos en la preparación, en la determinación del comportamiento y en el establecimiento de las características fisicoquímicas se concentran particularmente sobre los objetivos siguientes:

- establecer correlaciones entre propiedades;
- determinar características intrínsecas de sólido y condiciones de preparación (estas correlaciones sirven de base para la optimización y pueden ser posteriormente utilizadas para definir las pruebas de control de fabricación industrial);
- realizar una primera selección entre las fórmulas estudiadas con mayor profundidad;
- efectuar el estudio completo con el fin de deducir los elementos que permitan la optimización del catalizador industrial.

En esta fase de la preparación deben hacerse algunas observaciones prácticas:

- se recomienda operar tan pronto como sea posible con cargas y bajo condiciones industrialmente representativas;
- para los primeros catalizadores puede postergarse el estudio sobre estabilidad, para cuando se tengan formu -

laciones aceptables;

- se recomienda que el catalizador más aceptable sea preparado a escala piloto para juzgar su reproductibilidad;
- desde la obtención de los primeros resultados debe realizarse un estudio económico para poder juzgar la viabilidad industrial del proceso.

OPTIMIZACION DE UN PRIMER TIPO DE FORMULA CATALITICA

La optimización de un primer tipo debe considerar no sólo la preparación en sí, sino que además debe analizarse la fabricación para hacerla extrapolable a la escala industrial, sin perder de vista el factor económico.

Este estudio se concreta por medio de:

- la preparación a escala piloto de un mayor número de muestras; el examen de los resultados obtenidos permite precisar condiciones en cada una de las etapas de la operación industrial;
- estimación de precios;
- construcción de una planta de fabricación;
- producción de un lote de catalizador lo suficientemente grande como para ser representativo de la operación industrial.

La preparación industrial es el final de un trabajo largo y complejo que precisa de conocimientos. Los más extensos y complejos posibles, sobre los métodos relativos a la preparación de los catalizadores, de las propiedades catalíticas y mecánicas y de la determinación de las características fisicoquímicas.

ANEXO B

PREPARACION DE CATALIZADORES SOLIDOS INDUSTRIALES

La obtención de un catalizador, para su explotación industrial en un sistema reaccionante determinado, es un proceso que incluye diferentes etapas de desarrollo:

- selección de los agentes activos,
- establecimiento de la formulación catalítica indus - trial,
- empleo de catalizador a nivel industrial.

1. Selección de agentes activos

La selección de los agentes activos del catalizador se realiza después de una serie de análisis y especificaciones de las necesidades reales. Esto comprende, en términos generales:

1.1. Estudio detallado de la información disponible, que incluye:

- análisis de la transformación química a efectuar,
- identificación de la alimentación disponible para el reactor industrial,
- especificación del producto o de los productos de reacción en cuanto a pureza y a requerimiento de cantidad,
- análisis de la posibilidad de reacciones

secundarias, lo cual implica, entre otras cosas, el estudio de la información termodinámica del sistema y evaluación económica preliminar del catalizador industrial.

1.2. Estudio de la literatura relativa al sistema catalítico en cuestión u otros con características similares. Lo que permite establecer un repertorio de los posibles agentes catalíticos. En este sentido, no sólo la actividad de una formulación dada debe tomarse en consideración para la selección del catalizador industrial sino que existen otros criterios de gran relevancia económica, como son:

- el estudio de la estabilidad del catalizador,
- el análisis de posibles envenenamientos,
- pérdida de agentes volátiles y
- cambio de estructura.

Se cuenta con numerosas correlaciones empíricas en las cuales se relaciona, para un tipo dado de reacciones, la actividad catalítica de diferentes minerales o familias de éstos como lo son:

- alguna propiedad intrínseca del catalizador (carácter "d", distancia interatómica, etc.),
- alguna propiedad fisicoquímica del sistema reaccionan-

te (calores de absorción, etc.),

- datos que relacionan la selectividad de una sustancia dada con alguna propiedad específica.

1.3. Pruebas de laboratorio

Resulta imprescindible el efectuar ensayos experimentales con todas las sustancias que se han elegido para la formulación del catalizador industrial.

ésto puede permitir eliminar todas aquellas que, aplicando un criterio económico, no resulten suficientemente adecuadas.

2. Establecimiento de la formulación catalítica industrial.

Después de haber seleccionado los agentes activos económicamente factibles es preciso determinar sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas, tales como:

2.1. Resistencia a la erosión y al aplastamiento, para lo cual deberá tomarse en cuenta principalmente:

- la velocidad del flujo en condiciones de operación reales,

- las dimensiones del reactor y
- las dimensiones de las partículas del catalizador

2.2. Estabilidad química

Es necesario prever la posible alteración de la formulación catalítica, ya sea porque un componente del sólido intervenga en el sistema reaccionante o bien por reacción con alguna impureza existente en la mezcla reaccionante.

2.3. Estabilidad térmica

La experimentación debe orientarse hacia la determinación de los límites de temperatura de trabajo a los que puede estar sometido el catalizador, sin pérdida apreciable de sus propiedades catalíticas.

2.4. Otros factores

Finalmente deben cuantificarse factores como:

- la presencia de impurezas en la mezcla reaccionante,
- la existencia de venenos temporales o permanentes,
- la necesidad de someter el catalizador a un

proceso de regeneración periódico (lecho fijo o continuo), con el fin de restablecer, parcialmente al menos, los niveles originales de actividad catalítica.

3. Empleo de catalizador industrial

Esta última etapa en el desarrollo del proceso catalítico comprende básicamente:

- la selección y la optimización del ó de los reactores a utilizar.
- la optimización de las condiciones de operación.
- la optimización del proceso en su conjunto en función de las propiedades catalíticas y mecánicas de la formulación escogida y de las características de la reacción química.

ANEXO C

TRANSPORTADORES Y SOPORTES (PORTADORES) CATALITICOS

Los transportadores (portadores) catalíticos fueron originalmente empleados para extender o dispersar un material activo sobre éstos catalíticamente hablando, por ejemplo platino para que éste fuera usado con mayor efectividad. Inicialmente se deseaba que el transportador fuera inerte y sólo soportara el material activo, con ésta característica del material cuando la reacción se efectúa; hay un retardo o prevención de la cristalización del catalizador y así aumenta la vida útil de éste. Los portadores catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo.

Algunos transportadores no son inertes y mientras dan la apariencia de ser un soporte, actualmente forman una parte vital del catalizador. Por ejemplo cromo-alúmina podría parecer ser un catalizador de cromo sobre un transportador de alúmina. Sin embargo el cromo sobre otros transportadores no proveen las propiedades catalíticas encontradas en el cromo-alúmina, otra situación similar es encontrada en el catalizador de óxido de cobalto-óxido de molibdeno-alúmina y muchos otros más.

La diferencia entre catalizador y transportador está más difusa en el catalizador de desintegración zeolítico donde del 10 - 15 % del ión (altamente activo) intercambiable zeolítico es dispersado en una matriz amorfa de sílica-alúmina que es también un catalizador de desintegración. Si

el paladio, por ejemplo, es soportado sobre el catalizador compuesto para producir catalizadores de hidrodesintegración, pero todos los componentes son activos y contribuyen a la reacción total.

Por otra parte algunos materiales que son transportadores para catalizadores son catalizadores ellos mismos para reacciones diferentes. Por ejemplo, -alúmina, muy usada como soporte "activo" (opuesto a inerte), es un catalizador activo para la dehidratación de alcohol.

Esos hechos son la diversidad de la industria de formulación de catalizadores. La gran variedad de técnicas de depositar catalizadores sobre los transportadores están más allá del alcance de este estudio.

Hay que hacer hincapié que muchos de los soportes contienen poros relativamente pequeños (10-100 A) que pueden ser tapados durante la preparación del catalizador a menos que se haga cuidadosamente. Los poros grandes, por ejemplo, 5000 A pueden introducirseles a catalizadores por adición del material orgánico que es quemado después. Por ejemplo, 5% de almidón ó α - celulosa puede ser mezclado en un soporte dividido finamente con o sin el catalizador activo. La mezcla es tumultosa o extruida, secada y oxidada para producir un catalizador con una distribución de tamaño de poro bimodal, el poro grande del aditivo orgánico y el

poro más pequeño del soporte.

Para la selección de un soporte hay dos factores importantes:

1. Deben proveer el acceso al material catalítico activo;
2. Debe ser estable bajo las condiciones de uso y regeneración.

Generalmente se piensa de los transportadores en términos de soportes para catalizadores sólidos, pero los líquidos también pueden ser soportados.

El catalizador de pentóxido de vanadio para oxidar el SO_2 a SO_3 es líquido bajo las condiciones de operación. Otro ejemplo, catalizadores tabletados o extruidos están hechos de un material que cristaliza en láminas (platos) pueden tener una piel (pellejo) sobre ellos, en algunos casos esto puede causar limitación en la velocidad de reacción por difusión.

1. Transportadores catalíticos activos

No es posible trazar una línea definitiva entre los soportes activos e inertes. Y partiremos de la premisa que los transportadores con grandes áreas superficiales son

potencialmente menos activos.

A. Sílica Gel

La sílica gel puede ser preparado con un rango de propiedades, principalmente con variaciones en área superficial y tamaño de poro, aunque se ha propuesto como catalizador para un gran número de reacciones, no es comercialmente usado como un soporte de catalizador propiamente. Se usa regularmente como un soporte de catalizador y particularmente para catalizadores de: oxidación de vanadio, oxiclorinación e hidrogenación con metales preciosos.

Para no correr el riesgo de tapar los poros de la sílica gel con el material a ser soportado, se requiere entonces de hidrogeles de sílica purificados, éstos pueden estar compuestos con el material catalítico y secado para desarrollar la estructura interna. Los hidrogeles de sílica pueden ser preparados de la sílica coloidal comercial.

La presentación comercial de la sílica gel es:

- en forma de gránulos, microesferas y polvo,
- con ABD de 0.4 a 0.7,
- área superficial de 350 a 800 m^2 g/m

- con volumen de poro de 0.3 a 1.8 cm^3 g/m

B. Sílica Coloidal

La sílica coloidal es útil en la formulación de catalizadores como un soporte, comúnmente enlazador o ligador, las partículas individuales son esféricas y no contienen superficie interna, el área externa es cubierta con grupos de SiOH y el coloide es estabilizado usualmente con NaOH a un pH de 9 pero también puede estabilizarse con amoniaco.

Reduciendo el pH de 9 origina el cambio de sílica coloidal a sílica gel. El alcohol da también un gel, los iones fluoruro a menor pH favorecen la formación de:

```
|       |              \
Si — O — Si      de  —  SiOH
|       |              /
```

Es posible formar compuestos (iones metal) con el área del SiOH también se puede depositar Ag o Cu y otros metales por adición de Ag^+ o Cu_2^+ y un conveniente agente reductor.

Las características de la sílica coloidal comercial son:

- de 13 a 50 % de SiO_2
- de 0.1 a 0.43 % de Na_2O
- el tamaño de partícula de 7 a 25 mμ
- con área superficial de 140 (seco) a 400 (seco)

C. Sílica Diatomáceas, Tierras Diatomeas, Diatomitas o Kieselguhr.

Todos estos nombres son usados para describir el mismo producto. La sílica diatomácea es una de las fórmulas de catalizador cuyo soporte es de los más valiosos.

Puede ser una herramienta poderosa en las manos de quien entienda y conozca sus características y éstas características pueden variar la forma depósito a depósito, con las condiciones de proceso y proveedores.

Hay muchos tipos de diatomeas, así como también una gran gama de esqueletos diatómicos que hacen la sílica diatomáceas, éstas pueden estar mezcladas con pequeñas porciones de arcilla y arena, el acero y la alúmina que son remanentes se cree que son una parte escencial del esqueleto. La sílica diatomácea natural es caracterizada por tener un área superficial moderada de 10 a 80 m^2 g/m y poros relativamente grandes, 100 A ó más de diámetro. La

superficie de la sílica aparentemente tiene algunos grupos SiOH sobre ella por los que se disolverá en una solución caliente de Na_2CO_3 al 5%.

La sílica diatomácea es usada como un soporte en la fabricación del catalizador de polimerización de ácido fosfórico sólido, de cualquier modo hay pruebas de que hay reacción química entre los grupos SiOH y el ácido fosfórico.

Esta sílica es especialmente útil para la formación de catalizadores donde el producto de reacción es desorbido. Para obtener poros más grandes, la sílica se calcina con una pequeña porción de Na_2CO_3 (3 a 6 %) y no se obtiene la oxidación aún en la presencia de aire.

En la comercialización se presentan en muchos grados bajo el nombre comercial de Dically seguido de un número que indica el grado y todos son polvos, el otro nombre comercial es Celita al igual que el anterior el número indica el grado y por lo regular son polvos pero puede presentarse como pellets de 1/8 a 1/4 de pulgada.

D. Alúmina Hidratada y Alúmina Activada

En primera instancia la serie de alúmina hidratada y de alúmina activada no es lo mismo, marcar la diferencia es

cifícil.

Con el propósito de disminuir la confusión que provoca, a continuación se van a diferenciar ambas.

Hay muchas maneras de preparar la alúmina tantas como el maquilador sepa, el método físico de caracterización de catalizadores tales como difracción de rayos X, área superficial, volumen de poro, no definen la actividad catalítica de éstas.

Las alúminas son probablemente las más versátiles de los soportes de los catalizadores.

a. α-Alúmina Trihidratada

Este trihidrato es el principal constituyente de las bauxitas de Norte y Sur América, es un producto del proceso de Bayer para la purificación de bauxitas para la remosión de acero, sílica y otras impurezas, éste proceso disuelve la alúmina hidratada en NaOH para formar aluminato de sodio. Las impurezas insolubles son separadas y el aluminato es hidrolizado para dar el hidrato.

$$2Na\,AlO_2 + 4\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 2\,NaOH$$

La α Alúmina trihidratada pierde agua lentamente a 250 °C y más rápido de 400 a 500 °C formando la γ-alúmina que contiene cerca del 0.8 al 0.5 % como límite de agua, dependiendo del tamaño de partícula, velocidad de calentamiento, a vacío o no, el área superficial de la γ-alúmina es usualmente en el rango de 250 a 350 m^2 g/m. El calentamiento a altas temperaturas de una u otra durante el uso o la regeneración, origina que la alúmina pierda más agua y se obtiene la α-alúmina inactiva con la consecuente pérdida de casi toda el área superficial.

b. β-Alúmina Trihidratada

Este trihidrato es formado por la reacción de CO_2 con aluminato de sodio, hecho así es relativamente denso. Si se produce haciendo reaccionar agua con aluminio metálico es relativamente ligero el polvo y tiene un área superficial considerable también tienen una estabilidad más grande para la transformación sobre calentamiento que la forma densa.

El calentamiento rápido de la β alúmina trihidratada en aire húmedo da γ-alúmina, el calentamiento lento (<1 °C/min) de pequeñas partículas (< 10 μ) en aire seco da η-alúmina, que es otra de las alúminas interesantes, bajo calentamiento a altas temperaturas una u otra durante el uso

o regeneración, va a α alúmina y pierde su actividad.

c. α-Alúmina Monohidratada

Este hidrato es el principal constituyente de la bauxita Europea, es formado como un precipitado gelatinoso de soluciones de la sal de aluminio por álcali o amonia.

Calentando el producto alrededor de 400 °C descompone la monihidratada dando γ-alúmina. Ambas la α y β alúmina trihidratada pueden dar el α monohidratada como un intermedio a γ-alúmina.

Los diversos hidratos de alúmina tienen otros nombres: α-alúmina trihidratada es también llamada Gibbsite o Hidragillite, la β-alúmina trihidratada se llama también Bayerite y al monohidrato se le llama Böhmite.

Para las presentaciones comerciales tenemos las características siguientes:

- de 64.9 a 196 % de Al_2O_3
- de 0.02 al 2 % de Na_2O_3
- los otros porcentajes se encuentran como Al_2O_3-SiO_2, SiO_2, H_2O y TiO_2
- la presentación es en : polvo, microesfera, tabletas y

gránulos

- el ABD es de 0.45 a 1
- cuentan con un área superficial que está entre 80 y 300 m^2 g/m
- el volumen de poro es de 0.28 a 0.51 cm^3 g/m

E. α-Alúmina Monohidatada Coloidal

La alúmina coloidal o soluble es útil en la formulación de catalizadores como un soporte, componente o enlace. La α-alúmina monohidratada (AlOOH) es soluble en agua y en otros solventes que contenga grupos OH, esto se hace con el fin de que el sólido sea poroso, con fibras aproximadas a los 100 mμ de largo, con una sección rectangular de 5-6 mμ, teniendo un área superficial de 275 m^2 g/m y además es rica en grupos AlOH, tiene la ventaja de retener su area superficial a más altas temperaturas que cualquiera de las otras alúminas de área superficial alta, el calentamiento también la convierte en γ-alúmina.

Los poros es ésta estructura son de: 50 a 70 A en diámetro y el volumen de poro es de 0.5 a 0.6 cm^3 g/m, entre otras importantes características tiene que:

- la partícula trae carga positiva
- se dispersa en otros líquidos

- se forma una película, es útil para los depósitos de una película de material activo catalítico sobre un soporte liso inerte;
- es un buen enlazador
- la arcilla flocula a bajas concentraciones y dispersa a altas concentraciones
- actúa como una base con ácidos

F. "Zeolitas" Tamices Moleculares

Los compuestos conocidos como zeolitas, son los tamices moleculares que, contituyen una clase importante de adsorbentes sintéticos, son los alumino-silicatos cristalinos que se han sometido a calentamiento para eliminar agua de hidratación.

Poseen una gran porosidad y los poros (que contienen en realidad vacíos reticulares) tienen tamaños uniformes y dimensiones esencialmente moleculares. Absorben sólo moléculas pequeñas, son selectivos en los que respecta a la forma molecular y manifiestan una afinidad especial hacia moléculas insaturadas y polares. Las aberturas reticulares llegan a tener diámetros de 4 a 5 A respectivamente, si el alumino silicato se encuentra en forma de calcio o sodio.

Las propiedades útiles de las zeolitas provenientes en

su estructura cristalina la cual se caracteriza por:

a) una matriz tridimensional de SiO_4 y AlO_4^- tetraedos unidos por átomos comunes de oxígeno a sus aristas, formando una malla de cavidades uniformes que sólo permiten el paso a moléculas pequeñas que se difunden en los poros,

b) una superficie altamente polar creada por campos fuertes, tales como aquellos asociados con los cationes presentes en la malla.

Las diferentes formas cristalinas en las cuales las zeolitas se pueden sintetizar y las modificaciones de los cationes pueden diferir considerablemente en su conducta como adsobedores y como catalizadores.

Las zeolitas de tamices moleculares más importantes, disponibles en el mercado son los tipos Linde A, X y Y; la zeolita tipo A tiene un contenido de sílica más bajo y la densidad de cationes más alta, teniendo además un tamaño de poro efectivo de 3,4 o 5 A, que depende del catión positivo sea potasio (tipo 3A), sodio (tipo 4A) o calcio (tipo 5A), éstos tipos son usados principalmente como adsorbentes, del tipo A no se conoce su contraparte mineral; los tipos X y Y, se relacionan estructuralmente al raro mineral, faujasita, el cual tienen una composición química compleja en términos de cationes con-tenidos (Na^+, K^+,

MoO_4^-).

Los tipos X y Y tienen una diferencia importanta, el tipo Y tiene más sílica que el tipo X y es estructuralmente más estable, como en el caso del tipo A, ambos tienen un tamaño de cristal final aproximado a 1 ó 3 μ; el tamaño de poro está entre 8 y 9 A dependiendo del ión conte-nido sea éste calcio (tipo 10X) o sodio (tipo 13X y tipo Y).

El tamaño de poro grande de éstos materiales hacen que sean particularmente útiles como catalizadores.

Las propiedades catalíticas de las zeolitas son muy influenciadas por la relación sílica-alúmina, el tipo de cationes presentes en el enrejado cristalino y el número de sitios deficientes de cationes. Los ejemplos clásicos del uso de éstos tamices es en los catalizadores de desintegración y en hidrodesintegración.

Los tamices moleculares se emplean primordialmente en el tratamiento de gases; pero también son eficaces para desecar líquidos orgánicos. A altas temperaturas (generalmente mayores a 205 °C), la adsorción ocurre por medio de una reacción verdadera o un enlace químico.

Con las siguientes características se presentan en el mercado:

- polvo ó extruido de 1/16 ó 1/18 de pulgada
- la densidad aparente de 0.45 a 1
- área superficial de 200 a 400 m^2 g/m
- volumen de poro 0.2 a 0.45 cm^3 g/m
- temperatura máxima de operación 800 °C

2. Transportadores y soportes inertes

Los transportadores inertes tienen un área superficial relativamente pequeña y se supone que no hay interacción química entre el transportador y el catalizador, en éste tipo de catalizadores es muy importante la forma geométrica del mismo, éstos son productos de la industria refractaria siendo estables o inestables a altas temperaturas.

- se puede tener catalizadores granulados, tabletas, extruidos ó esferas de 1/4, 3/8, 1/2 y 3/4 de pulgada de diámetro
- con una densidad aparente de 0.85 a 2
- un área superficial de 0.5 a 70 m^2 g/m
- volumen de poro de 0.18 a 0.32 cm^3 g/m

ANEXO D

METODOS DE PREPARACION DE CATALIZADORES

Habiendo seleccionado el catalizador, es preciso analizar las diversas alternativas para su fabricación, en función de las materias primas y de la secuencia de operaciones unitarias necesarias para su preparación.

En el caso del catalizador de hidrodesulfuración, por ejemplo, formado por sulfuros de cobalto y molibdeno sobre alúminas deberán considerarse las fuentes de abastecimiento de cada uno de ellos. La alúmina puede provenir de sales como:

- nitrato,
- sulfato,
- alcoholatos,
- hidratos, etc.

El ión cobalto se puede obtener a partir de:

- nitrato,
- sulfato,
- acetato,
- carbonato y
- complejos amonio.

El ión molibdeno puede obtenerse a partir de:

- MoO_3,

- paramolibdato de amonio.

Una vez impregnado el catalizador, se somete a un tratamiento con H_2S.

Por otra parte las operaciones unitarias que intervienen en el proceso se puede resumir en la siguiente forma:

Precipitación,

Transformaciones Hidrotérmicas y

Separación en dos fase que puede incluir:

- decantación,
- filtración,
- lavado,
- secado,
- calcinación,
- conformación e
- impregnación.

Las diferentes operaciones necesarias para la preparación de un catalizador dan lugar, inclusive, a la siguiente clasificación:

- catalizadores másicos y soportes;
- catalizadores impregnados sobre soportes con for definida;

- catalizadores mezclados - impregnados (aglomerados), que corresponden a sólidos que pueden adoptar diferentes tamaños, formas y estructuras internas, las partículas de menor tamaño pueden estar constituidas por la agrupación de cristales. Los cristales forman una "red" compacta unida por una base sólida organizada. Los microórganos pueden ser compactos (no porosos), teniendo como superficie activa el área externa, área inferior a 1 m^2/g. En general, los microórganos poseen póros con radios de 10 a 500 A, que delimitan a su vez partículas más pequeñas no porosas.

La relación que puede establecerse entre diferentes características a nivel partícula, microórgano y gran son:

- volumen poroso,
- área superficial y
- diámetro promedio de poro.

Para un catalizador poroso ideal, teniendo una distribución monodispersa se pueden suponer los poros de geometría cilíndrica y establecer la siguiente relación:

$$S = \frac{2 V_p}{r_p}$$

donde: S es el área específica

V_p es el volumen poroso

r_p es el radio de los poros

PRECIPITACION

En la secuencia de operaciones de la preparación de un catalizador, generalmente la primera de ellas es la precipitación, o sea, la obtención de un sólido a partir de una solución líquida. las características del precipitado son definitivas para la preparación del catalizador, tanto en su aspecto químico (actividad), como en el físico (textura).

Los sólidos precipitados pueden clasificarse en la forma siguiente:

- precipitados cristalizados
- precipitados en gel:

a) hidrogeles y

b) floculados

Precipitados cristalizados

Son partículas con estructura organizada, con porosidad despreciable y de área superficial pequeña. Como ejemplos se

pueden citar:

- alúmina,
- hidrargilita,
- gibsita,
- bauxita Y
- molibdato de cobalto.

La precipitación de los cristales obedece las leyes generales de la cristalización en una solución sobresaturada, la cual consta de dos etapas:

1) Nucleación o aparición de gérmenes, que puede ser homogénea o heterogénea, seguida de una aglomeración hasta llegar al equilibrio entre el líquido y el sólido.

2) Crecimiento del cristal, proceso heterogéneo cuya velocidad depende de la sobresaturación.

El tamaño del cristal está definido por la relación de velocidades de nucleación y crecimiento. En muchos casos el crecimiento del cristal va acompañado de un tratamiento de las aguas madres que se eliminan en el lavado.

Los precipitados cristalinos, tanto en forma como en calidad, son función de:

- p H,

- naturaleza de la sal,
- agentes de precipitación y
- tiempo de curado de los cristales.

Geles

Los geles se forman mediante un proceso similar al de los precipitados cristalinos; tanto para hidrogeles como floculados, se parte de un sólo concentrado limpio, cuyas micelas de 50 a 100 A de diámetro tienen un campo eléctrico del mismo signo, lo cual impide la formación de un multisol.

Se obtiene un hidrogel mediante la reticulación química de miceles rodeadas de su doble capa de cargas electrostáticas. El tiempo de gelificación depende de la naturaleza química de las sales empleadas y de:

- concentración de las micelas,
- temperatura,
- fuerza iónica de la solución y
- pH.

Se llega a la floculación de las micelas mediante la neutralización parcial o total de las cargas, éste es un fenómeno rápido que depende de:

- concentración,
- fuerza iónica y
- pH.

Los floculados son más densos que los hidrogeles y al secarse logran una mayor aglomeración, dando lugar a una menor área superficial, en general entre menores sean los aglomerados, el área es mayor.

La diferencia entre los tipos de precipitación no es siempre muy clara, como en el caso de las zeolitas y las alúminas. En la figura D.1. se muestra el intervalo de precipitación en función del pH y el resultado obtenido.

Industrialmente las precipitaciones se llevan a cabo en forma continua o por lotes, seguidas de una operación de lavado o volatilización, con el objeto de poder eliminar los iones precursores y los que intervienen en el proceso.

TRANSFORMACIONES HIDROTERMICAS

Pueden definirse mediante tres pasos:

1) Disolución del sólido
2) Transporte del sólido
3) Precipitación o en su caso cristalización.

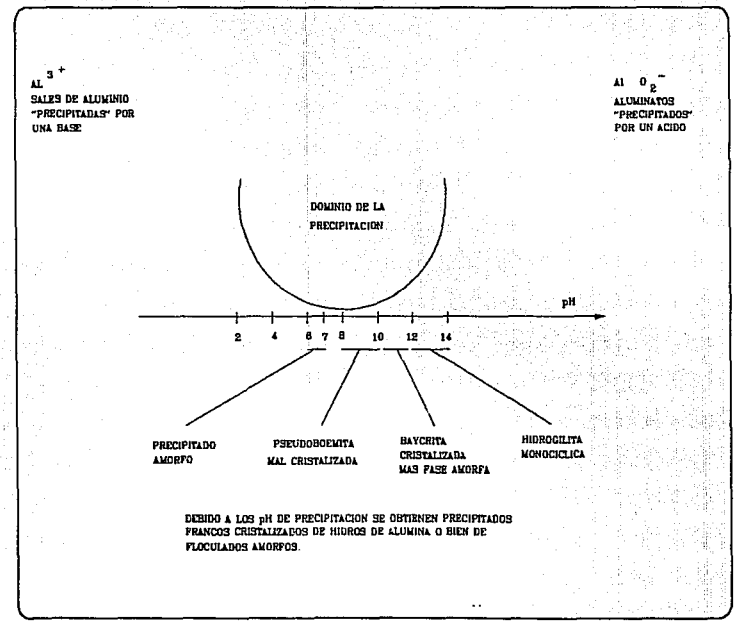


FIGURA D.1. PRECIPITACION DE ALUMINA.

Con ellas se pretenden modificar propiedades de los sólidos precipitados. Las transformaciones se efectúan a temperaturas comprendidas entre 100 ° y 300 °C, ya sea por ejemplo:

- en autoclave con atmósfera saturada de vapor de agua a temperaturas mayores a los 100 °C
- o simple "curado" a presión atmosférica a temperaturas inferiores a 100 °C.

Para ambos casos, las variables que determinan sustancialmente el proceso son:

- la temperatura,
- la presión y
- el tiempo.

El tratamiento hidrotérmico puede presentarse durante el curso de otras operaciones unitarias, como en:

- lavado,
- secado,
- conformado y
- calcinación.

Todos los tratamientos hidrotérmicos pueden provocar cambios tanto en la estructura como en al textura, por citar

un ejemplo, tenemos:

Cambio		Ejemplo	
partículas amorfas pequeñas	partículas amorfas grandes	Gel de SiO_2 madurado en seno de su precipitación.	45 atm, 200 ºC → Xerogeles de SiO_2

En el caso de transformaciones solamente texturales, el crecimiento de partículas produce un aumento en el tamaño de los poros, lo cual provoca una disminución de áreas. El proceso de las transformaciones hidrotérmicas incluye:

- disolución,
- transporte y
- precipitación.

La etapa más lenta es a menudo la disolución, la cual se puede acelerar mediante la adición de sustancias mineralizantes como ácidos o bases. la disolución puede hacerse en medio líquido, caso muy frecuente en los curados, o en medio de vapor satura de caso del procesado. Para un sólido dado, la velocidad a la que se disuelve depende de:

- pH,
- temperatura,

- presión,
- concentración y
- naturaleza de los agentes (reactivos y mineralizantes)

SEPARACION DE DOS FASES

Las operaciones de separación pueden clasificarse como:

- decantación,
- filtración,
- lavado y
- secado.

Decantación, filtración y lavado

Las operaciones de decantación, filtración y lavado son separaciones muy sencillas en precipitados cristalinos y amorfos, pero muy complicadas en precipitados floculados. Las dos primeras etapas son simples y generalmente van seguidas del lavado, que tiene tres funciones:

- eliminar las aguas madres retenidas en los poros,
- disolver por dilución ciertos iones o moléculas absorbidos o mezcladas en el sólido,
- intercambio de iones indeseables e inútiles, por otros

que se descompongan fácilmente durante la calcinación.

Secado

La operación consiste en la eliminación del agua o del solvente contenido en los poros o absorbidos físicamente en la superficie.

En el secado de cristales, la operación no presenta dificultades; en el caso de los geles, que pueden contar hasta con un 90% de agua, la dimensión de las partículas y el área superficial de las mismas deben mantenerse constantes, lo que requiere de un tratamiento especial.

Secado común. Xerogeles.

El secado común conduce a la formación de xerogeles y se realiza a temperaturas entre 100° y 200 °C; se producen transformaciones físicoquímicas y físicomecánicas que pueden llegar a modificar considerablemente la estructura del gel. Existen dos fuerzas que se oponen entre sí: las capilares, que disminuyen al aumentar el tamaño de las partículas y los enlaces químicos que aunados a las fuerzas electroestáticas tienden a conservar la estructura en su estado inicial. En la mayoría de los casos son las fuerzas capilares las que

predominan, debido a que las micelas tienen poros pequeños y al secarse se produce una contracción, que resulta más importante cuando se tienen diámetros de poros más pequeños.

Estas fuerzas pueden elevarse mediante la ecuación de Laplace:

$$P = \frac{2\sigma}{d}$$

donde: σ, es la tensión superficial, dinas/cm

d, es el diámatro de poro, cm.

Se puede observar que durante este secado sin transformación hidrotérmica, el volumen de las partículas permanece constante y el área superficial prácticamente no varía mientras que el volumen poroso siempre disminuye en forma considerable.

En el caso en que se puedan reducir las fuerzas de tensión capilar se lograría una atenuación en las modificaciones de la textura. ésto se puede producir mediante las siguientes alternativas: aumentando las dimensiones de las partículas del hidrogel mediante un proceso de curado, o sustituyendo el agua por otro líquido con menor tensión superficial (por ejemplo, alcohol etílico), lo cual conduce un aumento en el volumen poroso del xerogel.

Se puede también recurrir al empleo de agentes tensoactivos siempre y cuando se tomen las medidas necesarias para eliminar las posibles impurezas.

Secado especial. Aerogeles.

Se dispone de dos formas para impedir la acción de las fuerzas capilares, es decir, la eliminación de la tensión superficial mediante una elevación brusca de la temperatura, o bien por medio de una criodesecación, o sea, enfriar el sólido a una temperatura lo suficientemente baja para permitir una posterior sublimación del agua (liofilización).

Estas son las condiciones que permiten la obtención de un producto muy poroso y ligero que se conoce como aerogel, la formación de éste puede ser antecedida por una transformación hidrotérmica, curado o madurado, lo cual permitiría aumentar el tamaño de las micelas y con esto obtener un producto de menor área superficial.

En este proceso influyen principalmente las siguientes variables:

- presión total,
- temperatura,

- presión parcial del agua,
- tiempo y
- dimensiones del grano.

La operación puede llevarse a cabo en discontinuo o en régimen permanente, en un horno con atmósfera controlada. El secado también puede hacerse por atomización, presentando la ventaja adicional de dar simultáneamente forma a la partícula.

Calcinación

Al igual que el secado, esta operación puede llevarse a cabo antes o después de la conformación. Salvo en raras excepciones, la calcinación se realiza en presencia del aire y con ella se pretende obtener una estructura bien definida, en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica adecuadas.

Durante la calcinación se presentan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como:

- creación de textura, generalmente macroporosa, por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionados;
- modificación de textura por sinterización, es decir,

transformación de partículas o cristales pequeños aglomerados de mayor dimensión;

- modificación de la estructura por sinterización, como resultado de un transporte de materia por difusión; tal es el caso de la alúmina;

n-cúbica ——> θ-monoclínica ——> α-hexagonal

- reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de éstos que pueden producir volátiles.

Estas reacciones pueden producir cambios tanto en la textura como en estructura:

Xerogel amorfo de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ——> αAl_2O_3 (cúbica) ——> αAl_2O_3 (hexagonal)

- reacciones de síntesis térmica, con o sin compuestos volátiles, que producen modificaciones estructurales o texturales.

Debe señalarse que las descomposiciones y síntesis químicas sólo se realizan si las condiciones cinéticas y termodinámicas son favorables de un sólido amorfo se puede pasar a una estructura cristalina sólo si la exotermicidad es los suficientemente grande para compensar el cambio de

entropía.

Calcinación de un xerogel

En la calcinación ideal de un xerogel (sin descomposición, ni pérdida de materia), no se modifican ni la estructura ni el diámetro de los poros; sin embargo, un xerogel que posee una estructura definida (superficie, volumen y diámetro de poros) la puede perder especialmente por sinterización.

En la sinterización, a radio de poro constante, se tiene una evolución entorno a los puntos de contacto, siendo éstos los sitios donde se contrae el xerogel; el volumen de poro y el área superficial disminuyen provocando un aumento en la resistencia mecánica, a manera de ejemplo se pueden citar los xerogeles con enlaces covalentes (SiO_2 y $SiO_2 - Al_2O_3$) calcinados en aire seco.

En el caso de la sinterización a volumen de poro constante las propiedades mecánicas se ven frecuentemente afectadas, las partículas crecen y el número de enlaces disminuyen. Como ejemplo se puede citar el xerogel de hidróxido férrico, el cual se encuentra unido mediante enlaces iónicos y cuya calcinación se efectúa en aire seco.

Las variables que controlan el proceso de sinterización son:

- temperatura,
- tiempo,
- presencia de "impurezas" añadidas expresamente,
- promotores e inhibidores y
- atmósfera.

El empleo de promotores puede ilustrarse en la sinterización de sílice, que con la adición de un metal alcalino y llevando a cabo el proceso en presencia de vapor de agua, se abate la temperatura de operación. Para los geles iónicos, el aumento o disminución de la sinterización es el resultado del aumento o disminución en la red de los sitios vacantes iónicos (aniónicos o catiónicos) que son promotores a base de alúmina ciertos agentes como los óxidos de fierro, cromo, cobre, cobalto y molibdeno activan la sinterización, a veces con volumen de poros casi constante, pero con pérdidas en la resistencia mecánica. Por el contrario, los óxidos de vanadio, de bario y lantano lo retardan.

Calcinación de un compuesto cristalino

La operación se realiza en dos etapas consecutivas: descomposición del sólido precursor y sinterización

(cristalización del producto poroso obtenido). La descomposición es un paso decisivo, puesto que es el que genera la porosidad y la textura. Estas características son consecuencia del escape de las moléculas que forman parte de complejos o se encuentran solvatadas, o por la descomposición y oxidación de aniones. Estas nuevas estructuras se encuentran mal organizadas pero con un aumento de temperatura puedan rearreglarse progresivamente produciendo una estructura cercano a la del producto final deseado.

La segunda etapa, sinterización es análoga a la de un xerogel. Con la ayuda de diferentes métodos se puede modificar la evolución de los compuestos cristalinos durante su calcinación. Uno de ellos, se basa en la naturaleza misma del precursor. Un precursor ideal sería aquel que durante su descomposición diera lugar a la textura deseada antes de que apareciera la sinterización, ya que resulta más simple si se tiene definida la primera.

En algunos casos se efectúan dos calcinaciones: primero se produce la descomposición del precursor en polvo a bajas temperaturas, a continuación se realiza la conformación del catalizador y finalmente se lleva a cabo una segunda calcinación en donde por sinterización se busca la resistencia mecánica aceptable.

Las variables principales que determinan la velocidad de

descomposición son:

- temperatura,
- tiempo,
- diámetro de partícula,
- atmósfera y
- naturaleza y cantidad de impurezas.

La velocidad de la segunda etapa, la sinterización depende de los mismos parámetros indicados para los xerogeles. Es conveniente señalar un caso intermedio entre la calcinación ideal de un xerogel y la de un compuesto cristalino; la calcinación de la seudobohemita, en donde un gel pierde agua y se sinteriza a lo largo de la transformación, en forma simultánea.

Conformación

Los procesos por los que se da forma y tamaño a los catalizadores son de gran importancia; de ellos depende la caída de presión a través del lecho, las resistencias internas y externas a las transferencias de calor y masa y la resistencia mécanica.

Su posición en la secuencia de operaciones con respecto a la calcinación depende de si ésta última provoca cambios de

textura importantes en la textura que destruirán la forma obtenida. Si no hay modificaciones importantes en la textura es posible calcinar después de la conformación.

Pueden distinguirse dos tipos de procesos de conformación según el tamaño: obtención de microparticulas o de partículas de varios milímetros.

Obtención de partículas

Las microparticulas pueden obtenerse por los siguientes procesos:

- molienda,
- secado por atomización y
- coagulación de gotas.

Molienda

Las partículas se fragmentan como consecuencia de las colisiones entre ellas mismas o con el equipo (molinos de bolas o de martillos), obteniéndose dimensiones del orden de varias micras pero con características mecánicas deficientes.

Secado por atomización

En esta operación, el metal se seca y se conforma simultáneamente. Sólo se emplea para obtener esferas muy pequeñas en el rango de 7 a 700 μ, ya que si varían las condiciones para obtener partículas mayores o menores se tienen dificultades para la eliminación de los vapores del solvente se provoca su destrucción.

Coagulación de gotas oil drop

Ciertos precursores se pueden obtener en forma de soluciones acuosas metaestables que al pulverizarlas en un líquido caliente no miscible con el agua se obtienen esferoides por efectos de tensión superficial.

En esta forma se logra la gelificación, curado y conformación simultáneamente. Después las esferas se someten al secado, durante el cual el tamaño disminuye sin deteriorar el sistema.

Los principales parámetros son:

- temperatura,
- tiempo de contacto,
- concentración de la solución,

- pH y
- solvente (por sus características de densidad y fuerzas de tensión).

Obtención de partículas

Se parte de una granulometría inferior de 50-60 μ o de una pasta con propiedades reológicas apropiadas, es decir, de materia prima que debe tener ciertas características de fluidez y adhesividad que permitan la obtención de pastillas, extruidos o gránulos.

Pastillado

Consiste de la comprensión ente 2 punzones, el primero comprime y el segundo expulsa; para ello se requiere de un polvo con fluidez y plasticidad para favorecer la adhesividad. Si el polvo no cumple con estos requisitos se necesitarán aditivos. Los aditivos lubricantes pueden ser líquidos (agua, aceite mineral) o sólidos (talco, grafito, ácido esteárico, estearatos). También se emplean aditivos para lograr mayor adhesión (almidón, carbón activado) o bien se recurre a peptizar la superficie de los microgranos. Las variables que controlan el tipo de producto obtenido dependen del equipo (presión, frecuencia de vibración para facilitar

el avance del polvo) y del polvo usado (granulometría, cantidad y calidad de adhesivos y lubricantes).

Extrusión

Corresponde al tipo de conformación con pastas; la facilidad y la calidad de la extrusión dependen de las propiedades de éstas; en particular de:

- viscosidad tixotropial,
- estabilidad y
- homogeneidad.

La tixotropía consiste en la disminución de la viscosidad del sistema al someterse a un esfuerzo de cizallamiento, recuperando su estado inicial después de cierto tiempo (tiempo de relajación). Si el tiempo de relajación es corto la pasta puede ser extruida.

La estabilidad implica que bajo las condiciones de extrución no se produzca sedimentación dinámica del producto, lo que provocaría una exudación del solvente y/o una pasta demasiado viscosa.

Es necesario que la pasta sea homogénea para obtener una calidad constante; para lograr ésto se requiere mezclar los

componentes bajo condiciones controladas de pH, temperatura y tiempo. Un exceso del mezclado puede densificar demasiado, suprimiendo los macroporos en potencia.

Existen dos tipos de equipos de extrusión: los de prensa (para pastas viscosas) y los de tornillos (para pastas tixotrópicas) que incluyen el mezclado previo a la extrusión. En ambos casos es preciso controlar la temperatura y la adición de aglutinantes y lubricantes. Los productos son, en general, cilindros desde 0.3 hasta 10 mm de diámetro.

Granulado

Consiste en la aglomeración de un polvo mediante la humidificación progresiva en un dispositivo giratorio para formar "bolas" que deben fraguar. Generalmente se introducen gérmenes y se parte de un polvo muy fino (de 50 μ).

Las principales variables de operación son:

- velocidad de rotación,
- inclinación del equipo,
- gasto de H_2O,
- gasto de polvo y
- tipo y cantidad de aglutinantes.

Este tipo de operación tiene un bajo costo, pero se obtiene un producto con un amplio rango de granulometría, por lo que hay necesidad de tamizar; las dimensiones son del orden de 20 mm.

Otros tipos de conformación

Existen otros procesos de conformación, tales como:

- fusión (catalizadores para la síntesis de amoniaco)
- lixiviación (aleaciones Raney)

La figura D.2. ilustra la secuencia de operaciones para la preparación de un catalizador másico (óxidos de molibdeno y hierro para la oxidación de metanol a formol), la segunda corresponde a la obtención de esfera de sílice y la tercera a la del catalizador de hidrodesulfuración.

Impregnación

La impregnación consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales. Existen dos tipos: con y sin interacción de la solución en el sólido. Si el soporte no posee actividad

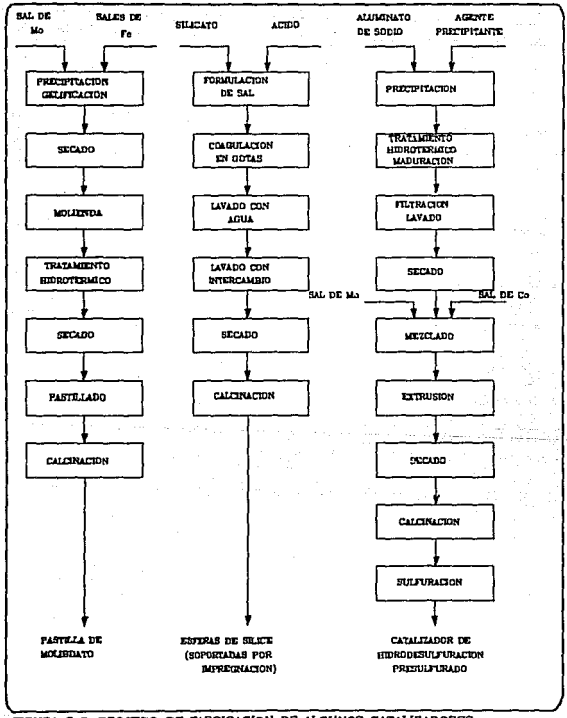


FIGURA D.2. PROCESO DE FABRICACION DE ALGUNOS CATALIZADORES.

catalítica, su función es la de presentar los agentes catalíticos, proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas.

Técnicas de impregnación sin interacción

Deben comprender:

- humidificación,
- secado y
- calcinación.

Humidificación

Las fuerzas de capilaridad provocan que la solución con las especies activas penetre en los poros, proceso que se ve detenido por los gases atrapados en los poros.

La cantidad máxima de precursor que se puede introducir en una operación depende de la solubilidad y del volumen poroso. Si se requiere de una cantidad mayor, se necesitan varias impregnaciones con secado y en ocasiones calcinado intermedio.

En ocasiones los soportes se fragmentan cuando se

humidifican como consecuencia de la tensión superficial o por aumentos locales de temperatura; se recomienda para estos casos humedecer el sólido antes con un solvente menos polar que el agua, secarlo y después impregnarlo. El tratamiento con vapor de agua puede reducir esta tendencia a la temperatura.

La humidificación puede llevarse a cabo por dos formas:

- con exceso de solución (los soportes se sumergen en la solución);
- por aspersión, en equipos rotatorios de forma cilíndrica en donde el soporte se rocía con la solución. De ésta manera se logra un mojado progresivo, con el que se reduce la fragmentación, pero menos homogéneo.

Las principales variables de operación son:

- la temperatura, con la que se aumenta la solubilidad y disminuye la viscosidad (aunque esto también se puede lograr por adición de agentes).
- el tiempo.

Secado

El secado produce la cristalización del precursor en los poros. El proceso se efectúa de una manera diferente que en los catalizadores másicos y esto se debe a la gran superficie de contacto entre el soporte y la solución.

En el caso de soportes con poros en una sola dimensión, el disolvente tiende a desaparecer por capas concéntricas a partir del exterior de la partícula, lo que puede causar una acumulación de materia en ciertos puntos. Si la porosidad es variable, los poros mayores se vacían primero por lo que la materia se concentra en los más pequeños.

Calcinación

Debido a que ya se tiene la textura y se cuenta con la resistencia mecánica, la operación en este caso resulta más sencilla que con los catalizadores másicos. Sólo se trata de obtener la estructura del último precursor antes de la activación final (reducción, sulfurización, etc.), que por lo general se lleva a cabo en el reactor. Es preciso tomar en cuenta las posibles interacciones entre soporte y precursor (a la temperatura de calcinación) ya que en algunos de éstos se descomponen (generalmente en forma exotérmica) y pueden generar un gran volumen de productos volátiles (acetatos,

citratos, oxalatos, etc.), provocando el rompimiento de las partículas. En estos casos se calcina en dos etapas, la primera lenta con poco oxígeno en los gases y la segunda de manera clásica.

Técnica de impregnación con interacción

El tipo de interacción puede ser:

- intercambio iónico,
- adsorción y
- reacción química.

Este estudio se limita al intercambio iónico, que resulta la operación más frecuente.

Intercambio iónico

El intercambio iónico es una reacción en equilibrio para iones A y B monovalentes; se puede escribir:

Az (ión de la superficie) + Bs(agente activo) ——>

As (paso a la solución) + Bz (ión fijado sobre la superficie)

En donde lo índices indican:

s : en solución

z : ligado al soporte

Estas reacciones de intercambio iónico obedecen las mismas leyes de catálisis heterogénea, se llevan a cabo en 2 reacciones consecutivas: transferencia del soluto a la superficie y reacción química. Para los sólidos porosos se tienen limitaciones difusionales externas e internas. El intercambio es en general muy rápido, especialmente en el caso ácido-base, por lo que el paso limitante es la velocidad de difusión.

Si hay menos Bs que sitios Az solamente los Az de la periferia van a ser intercambiados. Si existen iones Bs en exceso frente a los sitios Az, se alcanza la homogeneidad en poco tiempo.

Algunos ejemplos de estos tipos de intercambio son:

- zeolitas impregnadas con Ca, Cd, Ce, La;
- depósito de iones metálicos con actividad catalítica sobre resinas intercambiadoras.
- impregnación de precursores

Humidificación en intercambio iónico

Puede ser aniónico o catiónico y en general son reacciones en equilibrio. Los soportes pueden ser intercambiadores catiónicos como sílice, silicatos, o bien aniónicos como la alúmina (anfótera).

En general se puede afirmar que antes de realizar este tipo de impregnación hay que:

- asegurarse si el soporte se trata de un intercambiador aniónico o catiónico;
- asegurarse que la cantidad de iones del precursor no sea superior al número de sitios del soporte susceptibles de intercambio.

El tipo de impregnación es de especial interés cuando se opera con cantidades de precursor inferiores al número de sitios. Si Ks (coeficiente de selectividad de intercambio iónico) y Ka (constante de equilibrio son muy grandes, se tendrá que utilizar competidores que puedan descomponerse por calcinación.

Para estudiar el efecto de los competidores se recurre a la cromatografía de placa, que consiste en recubrir la placa con una capa delgada del soporte que se va a impregnar y dejando caer una gota de volumen conocido de la solución que

contenga al precursor y al competidor. El disolvente y el precursor se reparten distintamente según sea el vapor de Ka y la naturaleza del competidor.

Lavado

Esta operación se efectúa en el caso en que haya que eliminar sustancias.

Secado

El secado no tiene una incidencia notable sobre las propiedades del catalizador, ya que en general las temperaturas son demasiado bajas como para descomponer al precursor.

Calcinación

El tratamiento térmico es del mismo tipo que los ya descritos en las impregnaciones sin interacción.

Con lo expuesto ampliamente con anterioridad, se prosigue a sólo mencionar los casos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir lo

siguiente:

- eliminar el aire del portador por medio de vacío,
- poner en contacto el soporte con la solución impreg -- nante,
- eliminar el exceso de solución,
- secado,
- calcinación y
- activación.

Ejemplos

Catalizador de hidrodesulfuración

Se obtiene por mezclado y aglomeración o por impregnación sobre alúmina de superficie elevada. Al salir de la calcinación puede tener 12.2% de MoO_3, 2.5 % de CoO y 85.3% Al_2O_3, con un volumen de poro de 0.6 cm^3/g que se impregnan con 14.9 Kg de paramolibdato de amonio y 9.9 Kg de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ disueltos cada uno en el volumen necesario para dar 51 litros de solución.

La operación es complicada para realizarse en una sola etapa ya que las sales no son compatibles, es decir, la solución permanece estable por muy poco tiempo. Se hacen dos impregnaciones: primero con los 51 litros de paramolibdato,

se seca y posteriormente con la solución de nitrato de cobalto, se calcina y compacta. La activación se hace mediante sulfurización en el reactor.

Catalizador de desintegración

Otro ejemplo lo constituye la preparación del catalizador de desintegración catalítica de sílice-alúmina (SiO_2-Al_2O_3). A 25 oBé la solución de silicato de sodio se disuelve en un volumen igual de una solución de ácido sulfúrico de 23 oBé. Se obtiene de la mezcla un gel que se fractura para posteriormente se lave. El hidrogel es remojado durante 12 horas en una solución de nitrato de aluminio de una concentración adecuada para dar un aluminosilicato (SiO_2-Al_2O_3) una relación de 8 a 1. El gel obtenido se seca y calienta por 3 horas a 400 °C. Se ha notado que la Al_2O_3 es un promotor para el SiO_2, la acidez de la mezcla sería mejorada por tal promoción.

Catalizador de hidrogenación

A manera de ejemplo en la preparación de un catalizador impregnado en un portador lo representa un catalizador de níquel para hidrogenación, puede prepararse en alúmina, empapando las partículas de alúmina sometidas al vacío con

una solución de nitrato de níquel, drenando para eliminar el exceso de solución y calentando en un horno para descomponer el nitrato en óxido de níquel. La reducción del óxido a níquel metálico, se efectúa mejor con las partículas colocadas en el reactor y pasando hidrógeno a traves del equipo. La activación in situ es necesaria para prevenir la contaminación con aire y otros gases se pueden reaccionar con el níquel reactivo envenenándolo.

ANEXO E

CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LOS CATALIZADORES

La industria de procesamiento del petróleo es sin lugar a dudas, la más grande usuaria de catalizadores en la industria química. Considerando lo anterior es de relevante importancia la revisión de algunos conceptos.

Es necesario recordar un término muy importante, éste es "catálisis", debido a que la cabal comprensión de éste, nos conduce a un mejor entendimiento del tema. Ahora bien procedamos a definirlo como sigue, la catálisis es referida a la descripción de todo el proceso, en el cual la velocidad de reacción está influenciada por una sustancia (comúnmente es conocido como catalizador), que permanece químicamente inalterada al final del proceso. Aunque ésto no necesariamente asegura que el material no toma parte en la reacción, como ya se mencioné con anterioridad si es posible que el catalizador forme un compuesto intermedio con los reactivos, dicho de otra manera, la catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alterno al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de la reacción.

Entre algunas características generales de las reacciones catalíticas tenemos:

- cantidades relativamente pequeñas de catalizador se

necesitan para convertir grandes volúmenes de productos, aunque es necesario cantidades considerables de catalizador en algunos casos debido a que se procesan volúmenes enormes de cargas, para obtener el correspondiente producto final requerido,

- el equilibrio en una reacción reversible no es alterada por la presencia del catalizador, dado que el cambio de energía libre de Gibbs depende únicamente de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria seguida, el equilibrio termodinámico entre reactivos y productos no se ve modificado por la presencia del catalizador.

Se pueden clasificar convenientemente en dos grupos las reacciones catalíticas, esta división depende de como esté el catalizador y el reactivo mezclado, si forman una fase homogénea o heterogénea, la primera se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentra en la misma fase, la cual generalmente es líquida. La fase heterogénea, de uso industrial mucho más frecuente se refiere al caso en que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante. Los ejemplos más comunes son:

sólido - gas

sólido - líquido

líquido - gas

El catalizador ofrece al sistema reaccionante una trayectoria diferente par la transformación de reactivos a productos. Como se ilustra en la figura E.1.

Por la descripción puede concluirse que un catalizador disminuye la barrera energética (energía de activación) para la transformación de reactivos a productos. Dicha disminución, característica del conjunto catalizador-reacción química, puede verse afectada por diferentes factores tales como:

- formulación del catalizador,
- envenenamiento progresivo de los sitios activos de un catalizador y
- modificaciones de las propiedades físicas del catalizador.

Ahora hablemos de una forma más específica, partiendo de que un catalizador es un compuesto químico y ésta sustancia al intervenir en la reacción forma un compuesto químico intermedio con el reactivo como ya se mencionó. Este reactivo intermedio da el producto o con un segundo reactivo da el producto final. Pudiéndose éste recuperarse al final en su forma original. Para cumplir con la naturaleza catalítica el compuesto intermedio formado necesita tener una estabilidad óptima. Si éste es demasiado estable, no reaccionará lo

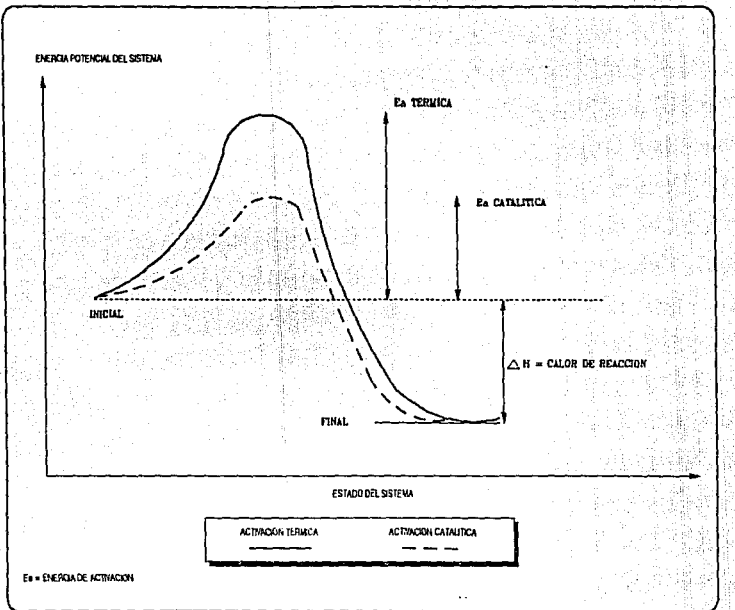


FIGURA E.1. CAMBIOS EN LA ENERGIA POTENCIAL DE UN SISTEMA EXOTERMICO.

bastante rápido para dar una velocidad de reacción adecuada. Si no es lo bastante estable, no formará otro lo bastante rápido o en concentración suficiente para proveer una velocidad de reacción útil.

Sea que se tenga líquido o vapor, un reactivo debe llegar al catalizador antes que pueda reaccionar con el catalizador. Del mismo modo el producto necesita alejarse del catalizador antes de que reaccione con otra molécula del reactivo. Ambos son procesos físicos, los cuales algunos alcanzarían controlarse por fuerzas externas, tales como: velocidad de agitación, velocidad de flujo, etc., éstos son detalles de operación específicos.

El proceso catalítico puede ser resumido por los pasos siguientes:

1.- Difusión del reactivo a el catalizador.
2.- Reacción con el catalizador (quimisorción).
3.- Reacción del compuesto intermedio para dar el producto.
4.- Desorción del producto.
5.- Difusión del producto alejándose del catalizador.

No todos estos pasos están presentes y raramente es posible seguirlos. Aún así, el catalizador usado necesita ser vigilado, ya que algún paso puede ser el controlante de la

velocidad. Por ejemplo, si (1) ó (5) es la velocidad controlante, la energía de activación será <5 Kcal/mol. Tal energía de activación sugiere que el catalizador no ha sido usado con máxima efectividad y ésta puede ser mejorada por óptimas condiciones de transferencia de masa.

En una manera esquemática para ilustrar esta idea tenemos un caso simple:

$$A + B \rightleftharpoons A \cdot X \qquad (2)\ \text{equilibrio}$$

$$B + A{\cdot}X \rightleftharpoons C \cdot X \qquad (3)\ \text{paso controlante}$$

$$C \cdot X \rightleftharpoons C + X \qquad (4)\ \text{equilibrio}$$

donde A y B son los reactivos, X es el catalizador y C es el producto.

Los pasos 2,3 y 4 comienzan la reacción química, éstos tendrán una energía de activación aproximada a 10 Kcal/mol y se puede mejorar optimizando la transferencia de masa a menos que los requerimientos de calor (endotérmico o exotérmico) sean involucrados.

En muchas reacciones catalíticas, el producto primario o inicial formado es capaz de seguir reaccionando para dar productos de reacción secundaria. Los límites de la conversión y el producto secundario mínimo formado es separado del producto inicial y se recircula el material sin

convertir junto con más reactivo. No hay reglas generales que permitan una predicción, pero usualmente el producto secundario aparecerá cuando del 20 - 50 % de conversión ha tomado lugar.

Actualmente no sólo se consideran las propiedades catalíticas y fisicomecánicas de los sólidos sino que es preciso analizar las características fisicoquímicas para poder determinar las causas de un cierto comportamiento bajo condiciones específicas. Para la interpretación de los resultados obtenidos con el empleo de catalizadores o para elaborar una hipótesis sobre el mecanismo de la reacción, es necesario conocer estas características del sólido y establecer correlaciones entre ellas y los métodos empleados para su determinación.

En la tabla E.1. se resumen las características analíticas de los catalizadores.

TABLA E.1.- CARACTERIZACION ANALITICA DE CATALIZADORES

- Análisis físicos
  - . tamaño de partícula
  - . área superficial
  - . volumen de poro
  - . resistencia a la atrición

- Análisis químicos
  - . contenido de zeolita
  - . metales
  - . carbón

Las propiedades que mayor valor tienen son:

- microactividad,
- volumen de poro,
- densidad aparente,
- análisis granulométrico,
- tamaño promedio de partícula,
- índice de contaminación,
- carbón,
- metales,
- alúmina,
- análisis especiales e
- índice de atrición,

tanto para catalizadores frescos (las características las proporciona el proveedor), como para los catalizadores de equilibrio (los cuales son catalizadores usados y regenerados pero que aún tienen actividad, su análisis se hace en laboratorio).

A continuación, se hace una breve descripción de los métodos analíticos, utilizados para la evaluación de características físicas, químicas y de comportamiento de catalizadores.

Microactividad

Básicamente se utiliza el método ASTM-D-3907-80 con ligeros cambios en las condiciones de operación y características de la carga estándar.

En esta prueba, 2 cm^3 de gasóleo son alimentados automáticamente por medio de una bomba de jeringa a través de 5 g. de catalizador empacados en un reactor de vidrio Pyrex a 482.2 °C durante 75 segundos. El producto líquido se colecta en un micro receptor graduado al mismo tiempo que el producto gaseoso se mide por desplazamiento de una solución de NaCl. El análisis del producto líquido determina la fracción convertida de la carga original cuya temperatura de ebullición sea menor de 204.4 °C permitiéndo el cálculo de la

conversión. El producto gaseoso se analiza cromatográficamente para determinar el contenido de H_2, permitiendo el cálculo del factor de producción de gas. El catalizador evaluado se descarga del reactor y se determina el contenido de carbón, que permite calcular el factor de producción correspondiente.

Análisis granulométrico

La distribución del tamaño de partícula se determina pasando 2 g. de catalizador por micromallas (0-20, 0-40 y 0-80), se expresa como porciento de catalizador retenido.

Tamaño de partícula

Es un indicativo de las propiedades de fluidización del catalizador y del funcionamiento del ciclón, además monitorea la atrición del catalizador en el sistema, esta propiedad es determinada por rayo lasser empleando un equipo microtrac, el cual mide partículas en un intervalo de 2.8 - 176 micrones.

Tamaño promedio de partícula

Es el tamaño de las partículas que contiene una muestra

de catalizador, según lo determina el punto medio (50%) de la gráfica de distribución de tamaño de partícula.

Area superficial

Area superficial o área específica del catalizador se realiza mediante la impregnación del sólido con nitrógeno, basado en el fenómeno de adsorción y se emplea un equipo Digisorb (método ASTM-D-3663). Es una medida de la superficie de contacto por gramo de catalizador, proporcionada por la estructura porosa de la zeolita y matriz. Es función de la:

- técnica de preparación,
- concentración de la zeolita y
- formulación de la matriz.

Esta propiedad es modificada por:

- efectos térmicos e hidrotérmicos y
- contaminación de metales.

Volumen de poro y distribución de volumen de poro

Es el volumen interno total por unidad de masa del catalizador, o sea es una medida de la dimensión de los poros

que conforman la partícula del catalizador. Indica la facilidad de difusión de reactivos y productos en la partícula de catalizador. Se determina por medio de intrusión de nitrógeno en equipo Digisorb método ASTM-D-3663.

Densidad aparente

Representa el peso por unidad de volumen del catalizador calcinado o de equilibrio.

Resistencia a la atrición

O índice de desgaste, es la medida de su dureza, indica la susceptibilidad de fractura de las partículas en el reactor, provocada por los choques con las paredes del reactor y de las partículas entre sí, es un indicativo de las posibles pérdidas del catalizador. Se mide introduciendo un chorro de aire en un lecho fluidizado de catalizador por un determinado lapso y enseguida se calcula el aumento del contenido de finos (partículas de 0-20 micrones).

Contenido de Zeolita

Indica el tipo y concentración del componente activo

integrado en el catalizador. Es una medida directa de la actividad del catalizador, se determina empleando difracción de rayos X (relativa a Zeolita de referencia).

Alúmina

Se determina por gravimetría mediante fusión con Na_2CO_3 y K_2CO_3 separando la sílice y determinando el aluminio como óxido.

Contenido metálico

Indica el grado de contaminantes o aditivos presentes en el catalizador. Los metales considerados en este análisis son: sodio, níquel, cobre, fierro, vanadio y titanio determinados mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica, las tierras raras se determinan por rayos X (son estabilizadores térmicos).

Indice de contaminación

Se han desarrollado varias fórmulas para determinar el grado de contaminación de un catalizador, siendo la más comunmente utilizada:

$$I.C. = 1000(\% Fe_2O_3 + 4\% V + 14\% Ni + \% Cu)$$

El cálculo de este índice permite mantener al catalizador en un nivel constante de metales mediante sustituciones o reposiciones con catalizador fresco.

Carbón

Determinación efectuada en catalizadores de equilibrio para conocer la eficiencia del regenerador, se efectúa en equipo analizador LECO-334. Una muestra de catalizador conteniendo carbón, se somete a combustión controlada para su conversión a CO_2, el cual se determina volumétricamente a través de una solución caústica.

Análisis especiales

Cuando se requiere se realizan análisis de Rayos X y Microscopia Electrónica.

ANEXO F

CATALIZADORES COMERCIALES USADOS

ANEXO F

CATALIZADORES COMERCIALES USADOS

En base a la experiencia práctica es posible limitar el número de sólidos que pueden catalizar un cierto tipo de reacción química y estos catalizadores suelen ser de acción específica.

A continuación se presenta la tabla F.1. que contiene los catalizadores para algunos procesos comerciales más conocidos.

TABLA F.1.

Proceso	Catalizadores	Venenos
Alquilación de hidrocarburos	H_2SO_4(l), HF(l), $AlCl_3$+HCl, H_3PO_4/Kieselguhr	Sustancias que reducen la acidez
Desintegración de hidrocarburos (gasóleos)	SiO_2-Al_2O_3 con estructura cristalina sintética (zeolitas)	Compuestos de nitrógeno, metales (Ni, V, Cu), acumulamiento de carbón.
Cloración de hidrocarburos	$CuCl_2$/Al_2O_3	——

Oxidación inorgánica	Pt, V_2O_5, Rh, $CuCl_2$ (HCl o Cl_2)	Arsénico, compuestos de cloro.
Oxidación orgánica (fase líquida)	$CuCl_2$(ac)+$PdCl_2$, Pd/Al_2O_3 acetatos de Co+Cu	———
Oxidación orgánica (fase gaseosa)	V_2O_5/Al_2O_3, Ag-AgO, CuO molibdato de bismuto.	———
Polimerización	$Al(C_2H_5)_3$, P_2O_5/ Kieselguhr, MoO_3 - CoO/Al_2O_3, CrO_3/ (SiO_2-Al_2O_3), $TiCl_3$-$Al(C_2H_5)_3$	H_2O, O_2, compuestos de azufre, CO, CO_2
Reformación de naftas	Pt, Pt/Re, Pt/Ir, Pt/Ge, Pt/Sn.	Azufre, nitrógeno, plomo y carbón.

ANEXO G

TIPOS DE LECHOS EN LOS PROCESOS CATALITICOS EN LA REFINACION DEL PETROLEO

Los coeficientes de transferencia de masa y de energía entre el fluido y un catalizador, dependen del flujo y la distribución geométrica del fluido y las partículas catalíticas.

En otras palabras, dependen del tipo de reactor, por ejemplo, estos coeficientes son diferentes en un sistema de lecho fijo, donde el fluido fluye alrededor de partículas estacionadas y en un lecho fluidizado, en que las partículas y el fluido están en movimiento. De ahí la importancia del conocimiento de los tipos de lechos de uso industrial, en este estudio nos enfocaremos al estudio de reactores de:

- lecho fijo
- lecho móvil
- lecho fluidizado (ó fluidificado ó fluido)
- lecho de suspensión (ó lechada ó evulado)

debido a el importante uso de éstos en los procesos de refinación del petróleo.

Los reactores químicos pueden tener una gran variedad de tamaños, formas y condiciones de operación. Uno de los más comunes es el pequeño matraz o vaso que se usa en el laboratorio químico para las reacciones en fase líquida, el otro extremo en cuanto al tamaño lo constituyen los grandes recipientes cilíndricos empleados en la industria del

petróleo, por ejemplo en la desintegración de hidrocarburos.

Los reactores se clasifican por:

- método de operación
  - . reactor por lotes o intermitente
  - . reactor de flujo continuo
- forma del reactor
  - . reactor de tanque agitado, RTA
  - . reactor ideal de flujo tubular o flujo tapón
  - . reactor intermitente con recirculación
- número de fase en el sistema
  - . homogéneo
  - . heterogéneo

Un gran número de reacciones comerciales importantes pertenecen al tipo de catálisis fluido-sólido. Entre los ejemplos más importantes están la desintegración del petróleo, la oxidación del bióxido de azufre, la síntesis de amoniaco, la deshidrogenación de buteno a butadieno y la oxidación del naftaleno oxilenos a anhidrido ftálico. En este grupo de reacciones, el catalizador sólido puede mantenerse en una posición fija mientras el fluido se mueve a través de él (reactores de lecho fijo), o las partículas del catalizador mucho más pequeñas, pueden suspenderse en la fase fluida mediante el movimiento de ella (reactores de lecho fluidizado), o bien las partículas del sólido pueden estar

en contacto de punto a punto cayendo suavemente por gravedad a través del fluido (reactor de lecho móvil).

Por lo general el fluido con que se trabaja es gas, pero en ocasiones se opera con líquido por lo que el sistema es líquido-sólido y para algunos casos de este tipo se le incorporan dispositivos para la disposición del líquido reactivo por el fondo del reactor.

1.- Reactores de lecho fijo

Los reactores de lecho fijo (o empacado) se refieren a sistemas de dos fases en los que el fluido reaccionante fluye a través de uno o más tubos empacados con partículas o gránulos catalíticos estacionarios, estos reactores se operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, gránulos compactados, cilíndricas y esféricas. En algunos casos especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho del catalizador consiste en un conjunto de capas de este material, estas mallas catalizadoras se emplean en procesos comerciales para la oxidación del acetaldehido a ácido acético.

Debido a la necesidad de eliminar o añadir calor, no es

posible usar un sólo tubo de gran diámetro empacado con el catalizador, por lo que el reactor deberá constituirse con cierto número de tubos engarzados en un solo cuerpo.

Una desventaja del método de enfriamiento de este tipo de reactores es que la rapidez de la transferencia de calor al fluido que rodea los tubos es constante a lo largo de todo el tubo pero casi siempre la mayor parte de la reacción tiene lugar cerca de la entrada del tubo, pero pueden emplearse otros medios de enfriamiento además de circular fluido alrededor del tubo del catalizador como dividir el reactor en partes, con interenfriadores entre cada una de ellas, es un procedimiento de uso común, otra posibilidad que ha trabajado satisfactoriamente para reacciones con una cantidad moderada del calor de reacción, tales como la deshidrogenación del buteno, consiste en agregar una gran cantidad de un componente inerte (vapor) a la mezcla reaccionante.

El método particular que se emplea para enfriar o calentar el reactor de lecho fijo, depende de cierto número de factores: costo de construcción, costo de operación, mantenimiento y características especiales de la reacción.

Se debe limitar la temperatura en el reactor de lecho fijo, la razón se basa en dos factores: una temperatura excesiva disminuye la actividad del catalizador y los rendimientos en el equilibrio se ven adversamente afectados

con aumentos en la temperatura.

El problema de la regeneración del catalizador para recuperar su actividad, puede ser muy serio en este caso. En la mayoría de los casos el catalizador es muy valioso para ser desechado, si la actividad del catalizador disminuye con el tiempo pueden hacerse necesarias regeneraciones muy frecuentes. El procedimiento de parar y arrancar el equipo para el cambio del catalizador puede ser una operación muy costosa, si esto se hace necesario a intervalos frecuentes, todo el proceso puede resultar antieconómico. La regeneración in situ es una forma de solventar esta dificultad, lo que requiere uno o más reactores adicionales si se requiere tener una operación continua, aumentándose el costo inicial de la instalación. Los reactores de lecho fijo de más éxito son aquellos en donde la actividad del catalizador se mantiene por mucho tiempo sin regeneración. El reactor de lecho fijo requiere un mínimo equipo auxiliar y es particularmente apropiado para unidades comerciales pequeñas.

En general se recomienda que la morfología del catalizador para este tipo de lecho sea tal que:

- las caídas de presión sean aceptables y
- las resistencias a la difusión intrapartícula no excedan de ciertos límites.

El diámetro de las partículas de catalizador puede determinarse a partir de un número adimensional que se conoce como el número de Peclet:

$$Pe = \frac{udp}{Dt}$$

donde

dp es el diámetro de las partículas de catalizador,

u es la velocidad del fluido y

Dt es el diámetro del reactor.

Los reactores de lecho fijo son más económicos de construirse en forma de un tubo de gran diámetro que en forma de un reactor multitubular, sin embargo éste último puede requerirse cuando sea necesario transferir grandes cantidades de calor hacia la parte externa del reactor, como en el caso de las reacciones altamente exotérmicas. Mientras menor sea el diámetro del tubo mayor será la proporción de superficie de transferencia de calor a la masa de reacción.

2.- Reactores de lecho móvil

En los reactores de lecho móvil (ó reactores de transporte) la concentración de la alimentación puede variar

con la posición. Los hornos inclinados o verticales y los reactores de transporte con flujos de fluido y sólido a contracorriente o con corrientes concurrentees, también en la desintegración catalítica (proceso TCC Thermofor Catalytic Cracking) en el campo de la refinación petrolera; en el dominio de la petroquímica se puede mencionar el de descomposición de dimetil-metadioxano para la síntesis del isopreno son ejemplos típicos. En estos casos, el catalizador se envenena rápidamente y debe ser regenerado. Durante la regeneración, el catalizador se calienta y sirve como vehículo para proporcionar la energía térmica necesaria para que se lleven a cabo estas transformaciones endotérmicas.

Cuando el catalizador se desactiva muy rápidamente, por depósito de carbón, por ejemplo, una parte se extrae de manera periódica o continua para ser regenerado y después vuelve a reinyectarse al lecho catalítico.

La disposición del catalizador es idéntica a la de un lecho fijo.

Los sistemas de lecho móvil no permiten alcanzar la uniformidad de temperatura de los lechos fluidizados, pero se logra en cambio un régimen continuo de la fase sólida. Esto es ventajoso en algunas operaciones, tales como la regeneración de catalizadores o adsorbentes. Por ejemplo, la regeneración del carbón adsorbente para el proceso de

hipersorción, en la separación de hidrocarburos, se ha logrado en un reactor de lecho móvil. El carbón desactivado se introduce por la parte superior del regenerador, haciéndose pasar vapor hacia arriba a través del lecho de sólidos, que se mueve lentamente para reaccionar con los hidrocarburos adsorbidos. Los sistemas de lecho móvil se emplean también para reacciones fluido-sólido no catalíticas, por ejemplo: altos hornos, hornos de cal y hornos para fundición.

Recientemente las ventajas del lecho móvil se están empleando en procesos de reformación regenerativa. Se utiliza un lecho móvil muy lento ya que las partículas de catalizador pueden permanecer en el reactor durante varias semanas. La posibilidad de regeneración fuera del reactor evita los paros frecuentes y permite la operación en condiciones más severas que las que podrían utilizarse en un lecho fijo.

3.- Reactor de lecho fluidizado

En este tipo de reactores el flujo ascendente de reactivos y productos mantiene el catalizador en suspensión, requiere el empleo de partículas pequeñas (50 a 250 μ) se desplazan de una manera que depende de la velocidad del fluido reaccionante, en contraste con el lecho fijo en donde las partículas son relativamente grandes y estacionarias.

Utilizando partículas pequeñas se garantiza una mayor accesibilidad a la superficie, obteniéndose resultados más confiables referentes a la cinética.

Se recurre a este tipo de reactores cuando se desea:

- determinar la estabilidad química y mecánica del catalizador,
- juzgar la validez de las ecuaciones de velocidad de reacción obtenidas en otros sistemas,
- establecer modelos susceptibles de extrapolarse, ya que debido a sus características puede:

  - disminuir las limitaciones funcionales
  - permitir un funcionamiento isotérmico.

Dentro de los inconvenientes se encuentra la dificultad en producir la fluidización perfecta, es decir, sin la formación de burbujas de gas en el seno del sólido fluidizado que impedirán la uniformidad en la concentración.

Para describir mejor lo que es el lecho fluidizado (ó lecho fluidificado) diremos que el fluido el cual es un gas y en las condiciones normales de operación consisten en un régimen de burbujeo, bajo estas condiciones, el gas se desplaza a través del reactor de dos maneras: como burbujas

que contienen relativamente pocas partículas de sólidos y que se mueven con más rapidez que la velocidad promedio y como fase continua "densa" o de "emulsión" en la que la concentración de partículas es alta.

Una importante ventaja del lecho fluidizado en comparación con el lecho fijo, es la posibilidad de regenerar el catalizador sin perturbar la operación del reactor. En las unidades para desintegración catalítica en lecho fluidizado, una porción de las partículas se elimina continuamente del reactor regenerándose en la unidad separada. La regeneración se efectúa quemando el carbón con aire y el catalizador reactivado se regresa continuamente al reactor. En el reactor de lecho fijo, la aproximación más cercana a la operación contínua obtenible con la vida limitada del catalizador. consiste en construir dos o más reactores idénticos y cambiar los flujos de uno a otro cuando debe regenerarse el catalizador.

Una desventaja de los reactores de lecho fluidizado es el gran tamaño del equipo que se requiere. Para no arrastrar las partículas sólidas hacia la parte superior del reactor, la velocidad del gas debe ser baja, lo que a la vez exige recipientes de gran diámetro (10-30 pies), lo que eleva el costo inicial. También hay pérdidas del catalizador debido a la fricción de las partículas, requiriéndose el empleo de un equipo colector de polvo en los gases de salida.

Las partículas de catalizador son tan pequeñas que los gradientes de concentración y temperatura resultan insignificantes, la mayor parte de reactores industriales de lecho fluidizado operan con un régimen de burbujeo, el movimiento hacia arriba de las "burbujas de gas" causa suficiente mezclado en la fase densa, por lo que la temperatura es casi uniforme en todo el reactor, siendo más fácil su control. El lecho fluidizado no posee la flexibilidad del lecho fijo para introducir o eliminar el calor.

La aplicación más frecuente de la tecnología de reactores fluidizados es la desintegración catalítica de gasóleo, un factor importante en estos reactores es la velocidad de deslizamiento o la velocidad relativa entre las partículas y el gas.

4.- Reactores de suspensión

El reactor de suspensión es también llamado reactor de lecho evulado, aquí el catalizador se mantiene en suspensión y se produce una agitación mecánica para lograr la homogeinización de la mezcla. Un ejemplo de este tipo de reactores lo constituye el de hidrogenación de benceno con níquel como catalizador. El burbujeo del gas contribuye a la

agitación y en algunos casos es lo que asegura la dispersión del catalizador. Dicho en otras palabras el reactor de suspensión es un sistema de tres fases, gas-sólido-líquido, al cual se le incorporan dispositivos para la dispersión del gas reactante en forma de burbujas por el fondo del reactor.

Los reactores de hidrodesulfuración e hidrodesintegra - ción (como el proceso H-Oil) de fracciones pesadas de petróleo, constituyen algunas de las aplicaciones industriales más comunes de este tipo de sistemas, siendo el hidrógeno (fase gaseosa) el que produce la dispersión del catalizador (fase sólida) a los cuales se les mete la carga de residuales del petróleo (fase líquida).

En mucha ocasiones los medios utilizados para producir la mezcla no son suficientes, presentándose diferencias de concentraciones que impiden la aplicación eficiente del modelo.

Las ventajas de los reactores de suspensión con respecto a las unidades de lecho fijo son similares a las de los lechos fluidizados: temperatura uniforme, fácil regeneración del catalizador, mejor control de las temperatura para reacciones altamente exotérmicas y ausencia de resitencia a la difusión en el interior de las particulas. Para catalizadores muy activos, este último factor significa que la velocidad total puede ser mucho más alta que la de los

reactores de lecho fijo.

La mayor desventaja de los reactores de suspensión es la dificultad de retener el catalizador en el recipiente. Las mallas y los otros dispositivos en las líneas de salida tienden a obstruirse o volverse inoperantes. En algunos casos el catalizador no es tan activo que no es determinante retenerlo en el reactor, como en la polimerización del etileno.

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

1.- W.L.Nelson, " Refinación de petróleos ", Ed. Reverté, --- 1958.

2.- Nelson, " Petroleum Refinery Engineering ", Mc Graw Hill, 1958.

3.- Pemex, Superintendencia de elaboración," Manual de operación de la unidad de desintegración catalítica y de concentración de gases, Modelo IV de la Refinería de Azca-- zalco, D.F.", Pemex, 1958.

4.- Pemex, Gerencia de refinerías, " Programa de entrenamiento para operadores en destilación práctica, 3a. parte ", Pemex, 1964.

5.- Pemex, Superintendencia de elaboración, " Manual de ope-- ración de la unidad de alquilación ", Pemex, 1965.

6.- Bland and Davison, " Petroleum Processing Handbook ", Mc Graw Hill, 1968.

7.- Hengstebeck, " Petroleum Processing ", Mc Graw Hill, --- 1969.

8.- IMP, Mantenimiento, " Manual de operación de la planta de dodecilbenceno de la Refinería de Azcapotzalco ", IMP, -- 1970.

9.- Thomas, " Catalitic processes and proven catalysts ", A-- cademic Press, 1970.

10.-A.H.Boas & R.C.Andrade,"Simulate Sulfur Recovery Plants", Hydrocarbon Processing, March 1971.

11.-M.C.Bryson & G.P.Huling," Gulf explores riser cracking ", Hydrocarbon Processing, May 1972.

12.-S.D.Burd Jr. & John Maziuk, " Selectoforming gasoline and

LPG ", Hydrocarbon Processing, May 1972.

13.-A.J. Ellskalns, W.P. Hettinger, etc., " Refining Process Handbook ", Hydrocarbon Processing, September 1972.

14.-W.L.Pierce, R.P.Souther & T.G.Kaufman, " Innovations in - Flexicracking ", Hydrocarbon Processing, May 1972.

15.-Stanley Gussow & George W.Higginson, " Crack with new -- zeolitic catalyst ", Hydrocarbon Processing, June 1972.

16.-C.W.Strother,W.L.Vermillion & A.J.Conner, " Riser cra--- cking gives advantages ", Hydrocarbon Processing, May -- 1972.

17.-J.J.Blazer , " Desintegración Catalítica primera parte,-- Historia y principios básicos ", Catalagrama Davison, No. 42,1973.

18.-J.A.Montgomery, "Desintegración Catalítica segunda parte, La Evolución de la Desintegración Catalítica Tipo Fluido" Catalagrama Davison, No.42, 1973.

19.-J.A.Montgomery, "Desintegración Catalítica tercera parte, El Efecto de las Variables de Operación ", Catalagrama -- Davison, No. 42, 1973.

20.-J.A.Montgomery, " Desintegración Catalítica cuarta parte, El Efecto de la Materia Prima sobre la Desintegración Catalítica Tipo Fluido ", Catalagrama Davison, No.42, 1973.

21.-J.S.Magee," Guía de Catalizadores Davison quinta parte ", Catalagrama Davison, No.42, 1973.

22.-J.J.Blazek, " Desintegración Catalítica sexta parte, nuevas tendencias en Desintegración Catalítica Tipo Fluido,- Catalagrama Davison, No.42, 1973.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

23.-C.L.Hemler & W.L.Vermillion, " New Jobs for FCC ", The -- Oil & Gas Journal, Nov 5, 1973.

24.-Davison,"Guía de Catalizadores para Craqueo Catalítico",- Catalizadores Davison, 1973.

25.-Pemex, Superintendencia de Proceso, " Manual de Operación de la Planta de Destilación No. 2 ", Pemex, 1975.

26.-Carberry, " Chemical and Catalytic Reaction Engineering " Mc Graw Hill, 1976.

27.-Pemex, Superintendencia de Elaboración, " Destilación Balance Termico ", Pemex, 1976.

28.-Pierre Bonnifay and Bernard Cha, " Maximizing aromatics " Oil and Gas Journal, January 19, 1976.

29.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 1.- Natural and associated gas ", Hy-- drocarbon Processing, May 1977.

30.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 2.- Petroleum composition and classi- fication ", Hydrocarbon Processing, June 1977.

31.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 3.- Refinery processes and Petroche-- micals: I ", Hydrocarbon Processing, July 1977.

32.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 4.- Refinery processes and Petroche-- micals: II ", Hydrocarbon Processing, August 1977.

33.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 5.- Non-hydrocarbon chemicals from -- refinery streams",Hydrocarbon Processing, September 1977.

34.-Lewis F.Hatch and Sami Matar, " From hydrocarbons to Pe-- trochemicals, Part 6.- Petrochemicals from methane ", -- Hydrocarbon Processing, October 1977.

35.-Rase, " Chemical Reactor Design for Process Plant ", Wi-- ley, 1977.

36.-W.L.Vermilion and H.J.Niclaes, " Petrochemicals from the- FCC unit ", Hydrocarbon Processing, July 1979.

37.-A.Billon, J.P.Franck and J.P.Peries, " More ways to use - hydrocracking ", Hydrocarbon Processing, May 1978.

38.-Adalbert Farkas, " What's new in catalysis ? ", Hydrocar- bon Processing, May 1978.

39.-W.J.Rossi, J.F.Mayer and B.E.Pwell, " To up hydrocracking conversion ", Hydrocarbon Processing, May 1978.

40.-John G. Sikonia, William L.Jacobs and Stanley A.Gembicki, " Hydrocrack for more distillates ", Hydrocarbon Proces-- sing, May 1978.

41.-Franck D.Hartzell, " FCCU gets a catalyst promoter " Hy-- drocarbon Processing, July 1979.

42.-J.S.Magee, R.E.Ritter and L.Rheaume, " A look at FCC ca-- talyst advances ", Hydrocarbon Processing, September --- 1979.

43.-A.A.Murcia y M.Soudek, " Add Flexibility to FCC's ", Hydrocarbon Processing, September 1979.

44.-R.P.Van Diesen and J.Caspers, " L.C.Fining up grades hea- vy crudes ", Hydrocarbon Processing, May 1979.

45.-H.J.Wernicke and W. Kreuter, " Pretreat feed for more o- lefins ", Hydrocarbon Processing, October 1979.

46.-Waddams, " Chemical from Petroleum ", Gulf Publishing --- Company, 1980.

47.-J.Smith, " Chemical Engineering Kinetics ", Mc Graw Hill, 1981.

48.-A.J. Eliskallns, W.P.Hettinger, etc., " Refining Process Handbook ", Hydrocarbon Processing, September 1982.

49.-González C.M., Sánchez G.R., Ramirez Z.A., " Análisis de- catalizadores FCC en el Instituto Mexicano del Petróleo " Rev. IMP , Vol XIV, No. 4, Octubre 1982.

50.- Jean Miquel, Martín Hernández y José Luis Herce, " Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos ", U.N.A.M, 1983

51.-Pemex, Superintendencia de Química, " Guía química para - el personal técnico ", Pemex, 1986.

52.-Alberto E.Alcaraz, " Proceso de Desintegración Catalíti-- ca, unidades Kellogg Orthoflow Modelo F; Descripción, ex- periencias, recomendaciones, cálculos y datos varios ", - Pemex, 1988.

53.-Charles C.Wear and Raymond W. Mott, " FCC Catalyst Design and Selection for Optimum Performance ", NPRA Annual Mee- ting, 1988.

54.-James J.Blazer, " Una nueva era para los catalizadores de craqueo fluido selectivos al coque ", División Técnica de la Davison, 1989.

55.-Salvador López Gutiérrez, " Análisis y diseño de reacto-- res químicos ", Curso de Ingeniería Química , U.N.A.M., - julio 1989.

56.-Enrique Vázquez Domínguez, " La refinación en Petróleos - Mexicanos", Rev. IMIQ, Año XXXI, Vol 7, enero-febrero -- 1989.

57.-José Alberto Celestinos Issacs, " La catálisis en la --- transformación de hidrocarburos", Simposium de catálisis- del 25 Aniv. del I.M.P., Mayo 1990.

58.-Guillermina González Díaz, " Evaluación Gráfica y Tabular de dos catalizadores usados en la unidad de craqueo catalítico", Informe de Servicio Social, U.N.A.M., octubre -- 1990.